



(10) **DE 10 2015 108 552 A1** 2016.09.01

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 108 552.6**

(22) Anmeldetag: **29.05.2015**

(43) Offenlegungstag: **01.09.2016**

(51) Int Cl.: **C10G 1/00 (2006.01)**

(66) Innere Priorität:

10 2015 102 819.0 27.02.2015

(71) Anmelder:

**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80686 München, DE**

(72) Erfinder:

**Hornung, Andreas, Prof. Dr., 76185 Karlsruhe,
DE; Apfelbacher, Andreas, Dr., 92224 Amberg,
DE; Ouadi, Miloud, Dr., B276JF Birmingham, GB;
Neumann, Johannes, 91217 Hersbruck, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

**NEUMANN, J. [et al.]: Production and
characterization of a new quality pyrolysis oil...
In: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,
Vol. 113, 2015, S. 137-142. – ISSN 0165-2370.
Veröffentlicht online: 2.12.2014**

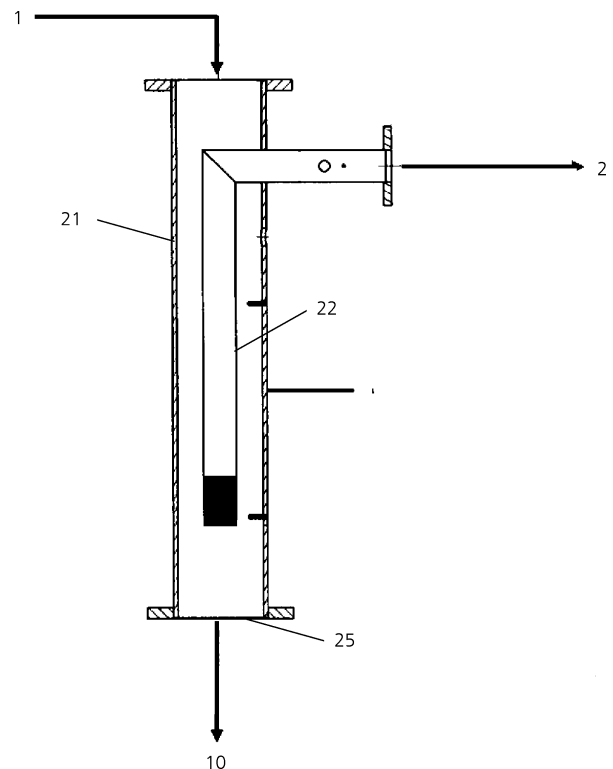
**Wikipedia, Stichwort: Radiocarbonmethode,
Version vom 14. Februar 2015. URL:
[https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=
Radiocarbonmethode&oldid=13883652](https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Radiocarbonmethode&oldid=13883652)
[abgerufen am 01.10.2015]**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Pyrolyseöl und Verfahren zu dessen Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines Pyrolyseöls beschrieben. Hierbei erfolgt zunächst eine Pyrolyse eines zu behandelnden Ausgangsmaterials in einer Pyrolysezone, in der das Ausgangsmaterials auf eine Temperatur von 250°C bis 700°C erwärmt wird und pyrolysierte Feststoffe und Pyrolysedämpfe gebildet werden. Die Pyrolysedämpfe werden dann in einer Nachkonditionierungszone bei einer Temperatur von 450°C bis 1200°C reformiert, in der die Pyrolysedämpfe mit einer Katalysatorschüttung in Kontakt gebracht werden wobei das Pyrolyseöl gebildet wird. Der Katalysator umfasst hierbei einen nach der vorstehend angegebenen Pyrolyse erhältlichen pyrolysierten Feststoff. Schließlich erfolgt die Abtrennung des Pyrolyseöls von weiteren gebildeten Pyrolyseprodukten in einer Separationseinheit. Das Pyrolyseöl weist einem Kohlenstoff-Gehalt größer 65 Gew.-%, einen Wasserstoff-Gehalt größer 5 Gew.-% und einem Sauerstoffgehalt kleiner 16 Gew.-% auf. Daneben besitzt es einem ¹⁴C-Gehalt von zumindest 0, 1 ppT und einer Säurezahl kleiner 15 mg KOH/g.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Pyrolyseöl und thermokatalytisches Verfahren zu dessen Herstellung, insbesondere aus zumindest teilweise biogenen Ausgangsmaterialien.

[0002] Eine Pyrolyse dient der thermischen Umsetzung von kohlenstoffhaltigen Ausgangsmaterialien, beispielsweise Biomasse, in flüssiges Pyrolysekonzentrat (Pyrolyseöl), festen Pyrolysekoks und Pyrolysegas als Pyrolyseprodukte und erfolgt unter Sauerstoffausschluss oder zumindest im Wesentlichen ohne Anwesenheit von Sauerstoff. Die Anteile und die Qualität der Pyrolyseprodukte sind einerseits durch die Wahl des Ausgangsmaterials (und insbesondere auch durch dessen Restfeuchte), vor allem aber durch die vorherrschenden Verfahrensbedingungen beeinflussbar. Hierbei sind insbesondere die Pyrolysetemperatur, die Verweilzeit in der Pyrolysezone und gegebenenfalls erfolgende Nachbearbeitungsschritte zu nennen.

[0003] Die Pyrolyse stellt also ein Verfahren dar, bei dem unter spezifischen Bedingungen ohne Gegenwart von Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 250 und 1050°C die vorstehend genannten Pyrolyseprodukte für ein breites Anwendungsspektrum hergestellt werden können. Bei der Pyrolyse unterscheidet man zwischen der schnellen Pyrolyse (flash und fast pyrolysis) und der langsamen Pyrolyse (slow pyrolysis), die im Wesentlichen abhängig von der Aufheizrate des eingestellten Ausgangsmaterials ist. Daneben existiert auch noch die sogenannte intermediäre Pyrolyse im mittleren Temperaturbereich bei mittleren Verweilzeiten (beispielsweise in der WO 2010/130988 A1 offenbart). Jeder dieser verschiedenen Pyrolysetypen kann auch dadurch charakterisiert werden in welchem Umfang mit dem Pyrolyseverfahren Feststoffe, Gase und Flüssigkeiten (und hier wiederum wässrige und organische Phasen) gebildet werden.

[0004] Mit der schnellen Pyrolyse werden große Mengen kondensierbarer organischer Flüssigkeiten erhalten. Diese Öle enthalten eine Vielzahl organischer Verbindungen (wie Alkohole, Zucker, Furane, Phenole, andere aromatische Verbindungen, Ketone, Carbonsäuren und Wasser). Wird ein biogenes Ausgangsmaterial eingesetzt, so gehen diese Komponenten insbesondere auf die Zersetzung der darin enthaltenen Cellulose-, Hemicellulose- und Lignin-Derivate zurück. Die gebildeten Öle sind Feststoffen überlegen, insbesondere aufgrund ihrer höheren Energiedichte und der einfacheren Lager- und Transportfähigkeit.

[0005] Allerdings haben die mittels der schnellen Pyrolyse erzeugten Pyrolyseöle den Nachteil, dass sie nicht für Kraftstoffe zum Betrieb von Kraftfahrzeugmotoren geeignet sind. Die erzeugten Pyrolyseöle weisen einen sehr hohen Sauerstoffgehalt auf, was sie instabil und anfällig gegen Alterungseffekte (wie Polymerisation) macht. Ferner sind die erhaltenen Öle sehr viskos (aufgrund eines hohen Gehalts an Oligomeren und Verbindungen mit hohen Molekulargewichten) und außerdem korrosiv (aufgrund der Anwesenheit von Säuren). Schließlich ist der Wassergehalt dieser Öle größer als 25 Gew.-%. Dies führt zu einer schlechten Mischbarkeit mit herkömmlichen Kraftstoffen wie Benzin oder Diesel, einem verminderten Heizwert und schlechten Verbrennungseigenschaften.

[0006] Die langsame Pyrolyse wird seit Jahrzehnten zur Kohleherstellung genutzt. Hier beträgt die Verweilzeit des zu pyrolysierenden Materials in der Pyrolysezone Stunden bis Tage. Es wird Ausgangsmaterial mit einem niedrigen Feuchtegehalt kleiner 25% eingesetzt, insbesondere Holz. Für andere Biomaterialien als Ausgangsstoffe ist das Verfahren nicht oder nur schlecht geeignet.

[0007] Neben der schnellen und der langsamen Pyrolyse kann die intermediäre Pyrolyse im mittleren Temperaturbereich bei mittleren Verweilzeiten verwendet werden. Die WO 2010/130988 A1 offenbart ein derartiges Verfahren, bei dem abhängig vom Partikeldurchmesser des eingesetzten Ausgangsmaterials die Verweilzeit mehrere Minuten betragen kann. Die Pyrolyse führt hier zu Produkten, bei denen der Teergehalt reduziert ist. Allerdings ist auch hier das Problem der mangelnden Eignung als Kraftstoff für Fahrzeuge gegeben.

[0008] In S. Ren et al. (RSC Adv., 2014, 4, 10731) wird ein Verfahren zur Mikrowellenpyrolyse von Pellets aus Sägespänen beschrieben, das in Gegenwart eines Katalysators erfolgt, der seinerseits aus biogenen Ausgangsmaterialien erhalten wurde. Die dabei erhaltenen Pyrolyseöle weisen allerdings hohe Gehalte an Sauerstoff auf, insbesondere in Form von Zuckern, Guajacolen und Phenolen.

[0009] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Pyrolyseöle nach dem Stand der Technik und die Verfahren zu deren Herstellung zu verbessern und insbesondere ein Verfahren anzugeben, mit dem Pyrolyseöle erhalten werden, die für den Einsatz in Kraftfahrzeugmotoren, Stationärmotoren und Gasmotoren geeignet sind. Weitere Aufgaben sind die Verbesserung der bestehenden Pyrolyseverfahren und der

damit hergestellten Pyrolyseöle im Hinblick auf Heizwert, Viskosität, Korrosivität, Sauerstoff-Gehalt, Schwefel-Gehalt und/oder Wassergehalt der Pyrolyseöle.

[0010] Zumindest eine dieser Aufgaben wird durch das Verfahren zur Herstellung eines Pyrolyseöls und das Pyrolyseöl gemäß den unabhängigen Ansprüchen gelöst. Unteransprüche, die nachfolgende Beschreibung und die Beispiele lehren vorteilhafte Weiterbildungen.

[0011] Ein Verfahren zur Herstellung eines Pyrolyseöls umfasst folgende Schritte:

A) Zunächst wird ein zu behandelndes Ausgangsmaterial einer Pyrolysezone eines Reaktors zugeführt und dort bei einer Temperatur von 250°C bis 700°C (gemessene Materialtemperatur an der inneren Oberfläche der Reaktorwand des Pyrolyseraktors) pyrolysiert, wobei die Verweilzeit des zu pyrolysierenden Materials in der Pyrolysezone 1 Sekunde bis 1 Stunde beträgt. Das am Ende der Pyrolysezone erhaltene Material wird „pyrolysiertes Material“ genannt. Das pyrolysierte Material umfasst pyrolysierte Feststoffe und Pyrolysedämpfe.

B) Zumindest die Pyrolysedämpfe werden dann einer Nachkonditionierungszone zugeführt, in der die Pyrolysedämpfe bei einer Temperatur von 450°C bis 1200°C mit einer Katalysatorschüttung in Kontakt gebracht werden, wobei (neben den nichtkondensierbaren Pyrolysegasen) das Pyrolyseöl gebildet wird. Als Katalysator wird dabei pyrolysiertes Feststoff eingesetzt, wie er aus dem vorstehend beschriebenen Verfahrensschritt A) hervorgeht. Der Katalysator kann dabei „in situ“ eingesetzt werden; es kann allerdings auch ein Katalysator zugesetzt werden, der unabhängig vom erfindungsgemäßen Verfahren erzeugt wurde und durch ein Verfahren, das den Verfahrensschritt A) umfasst, erhältlich ist.

C) Schließlich wird das Pyrolyseöl von weiteren gebildeten Pyrolyseprodukten in einer Separationseinheit abgetrennt.

[0012] Verfahrensschritt A) kann also eine schnelle Pyrolyse oder eine intermediäre Pyrolyse sein. Insbesondere wird die Temperatur dieser Pyrolyse 300°C bis 600°C und häufig 400 bis 500°C betragen. Die Verweilzeit kann – wie erläutert – grundsätzlich 1 Sekunde bis 1 Stunde betragen, insbesondere aber 5 Sekunden bis 30 Minuten und – bei Durchführung einer intermediären Pyrolyse häufig 3 Minuten bis 10 Minuten.

[0013] Unter Verweilzeit in der Pyrolysezone wird anmeldungsgemäß die mittlere Verweilzeit des Feststoffanteils verstanden, den ein Feststoffteilchen (zum Beispiel ein Pellet) vom Eintritt in die Pyrolysezone bis zum Austritt benötigt. Der Beginn der Pyrolysezone ist dabei definiert durch das Erreichen der minimalen Pyrolysetemperatur von 250°C im Pyrolysegut/Ausgangsmaterial und das Ende der Pyrolysezone bildet der Übergang zur Nachkonditionierungszone. Üblicherweise wird dies mit dem Ende eines in der Pyrolysezone verwendeten Transportmittels, zum Beispiel einer Förderschnecke, einhergehen. Ferner ist es schließlich auch so, dass das Ende der Pyrolysezone dann erreicht ist, wenn die Pyrolysedämpfe von den Feststoffen getrennt werden, um die Dämpfe durch eine aus den pyrolysierten Feststoffen gebildeten (oder herstellbaren) Katalysatorschüttung zu leiten. Die Verweilzeit in der Pyrolysezone wird dabei mittels eines Referenzverfahrens an einem maßstabgetreuen Plexiglas-Kaltmodell ermittelt (das der erfindungsgemäßen Modell bis auf die Materialien, aus denen die Pyrolysezone der thermokatalytischen Anlage gebildet ist, und die Beheizungseinrichtung nachgebildet ist (insbesondere im Hinblick etwaige Fördermittel). Als „Ausgangsmaterial“ finden Holzpellets der Größenklasse D25 mit einer Länge von 20 mm bis 30 mm Verwendung. Zunächst werden handelsübliche Holzpellets durch ein Kaltmodell geführt. Nachdem die gesamte Pyrolysezone mit Holzpellets gefüllt sind, wird eine Charge von 25 eingefärbten Holzpellets zugegeben und die Zeit jedes einzelnen der eingefärbten Pellets gemessen, die dieses vom Eintritt bis zum Austritt aus der Pyrolysezone benötigt. Die mittlere Verweilzeit kann direkt optisch gemessen werden (insbesondere, wenn dies aufgrund des Verhältnisses von Reaktordurchmesser und Pelletgröße möglich ist). Bei größeren Reaktoren (die eine rein optische Detektion nicht zulassen) oder wenn die Bereitstellung eines Plexiglasmodells zu aufwendig ist, kann die Verweilzeit auch direkt am Reaktor bestimmt werden, indem die Zeit jedes einzelnen Pellets gemessen wird, die vom Eintritt in die in den Reaktor bis zum Austritt aus der Pyrolysezone bestimmt wird und die (konstante) Durchtrittszeit durch die vor der Pyrolysezone angeordneten etwaigen weiteren Anlagenbereiche hiervon abgezogen wird. Die Mittlere Verweilzeit \bar{t} ergibt sich mit dem Quotienten aus Summe der Verweilzeiten t_i durch Anzahl der gefärbten Pellets, wobei zwei Durchläufe des genannten Referenzverfahrens erfolgen:

$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^n t_i}{n}$$

Gemäß einer Ausführungsform kann die Pyrolysezone für das erfindungsgemäße Verfahren nach Art eines mehrstufigen Schnecken- oder Drehrohrreaktors ausgebildet sein. Allgemeiner ausgedrückt weist die Pyrolysezone üblicherweise Fördermittel zum Transport des Ausgangsmaterials bzw. des Pyrolyseguts auf, wobei insbesondere Förderschnecken, Förderspiralen und/oder Bandförderer zu nennen sind.

[0014] Wesentlich für die Bildung der hochwertigen erfindungsgemäßen Pyrolyseöle ist aber nicht der Pyrolyseschritt A), der wie den vorstehenden Ausführungen zu entnehmen ist, grundsätzlich mit jeglicher schnellen oder intermediären Pyrolyse durchgeführt werden kann, sondern der Nachkonditionierungsschritt B). Dieser Nachkonditionierungsschritt wird aufgrund der Veredelung der Pyrolysedämpfe auch Reforming genannt. Das Reforming der Pyrolysedämpfe erfolgt mittels Kontaktierung mit einer Katalysatorschüttung, wobei der Katalysator mit dem vorstehenden Pyrolyseschritt A) erhältlich ist. Die Kontaktierung der Pyrolysedämpfe mit der Katalysatorschüttung kann dabei in jeglicher Form erfolgen. Die Pyrolysedämpfe können über die Katalysatorschüttung hinweg geleitet werden, die Kontaktierung kann auch in einer Wirbelschicht erfolgen, vielfach hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Pyrolysedämpfe durch die Schüttung hindurchzuleiten, da dann ein besonders intensiver Kontakt realisierbar ist. Die Nachkonditionierung bzw. das Reforming erfolgt bei einer Temperatur von 450°C bis 1200°C, insbesondere 500 bis 800°C und häufig 600 bis 700°C. Temperaturen über etwa 700 bis 750°C sind aus wirtschaftlicher Sicht häufig weniger vorteilhaft, während Temperaturen unter 500°C häufig zu qualitativ weniger hochwertigen Produkten führen. Besonders hochwertige Produkte erhält man für die meisten Ausgangsmaterialien im Temperaturfenster zwischen 650 und 750°C. Wenn der in Schritt B) eingesetzte Katalysator nicht direkt (bzw. „in situ“) im Verfahren aus dem eingesetzten Ausgangsmaterial erzeugt wird, sondern der Nachkonditionierungszone aus einer anderen Quelle zugeführt wird, so sollte der Katalysator zwischenzeitlich keinen oder allenfalls nur kurzzeitig oxidierenden Bedingungen, insbesondere in Form von Luftsauerstoff, ausgesetzt war, damit seine katalytische Aktivität nicht verringert wird.

[0015] Im Regelfall wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass die Temperatur der Nachkonditionierung in Schritt B) höher ist als die der Pyrolyse in Schritt A). Im Regelfall wird die Temperatur mindestens 50°C höher sein, häufig mindestens 100°C höher. Dies liegt darin begründet, dass in den meisten Fällen die Qualität der gebildeten Pyrolyseöle bei Durchführung der Reformierung gemäß Schritt B) bei Temperaturen oberhalb von 600°C verbessert wird, während die Pyrolyse gemäß Schritt A), allein schon aus wirtschaftlichen Gründen, häufig bei Temperaturen erfolgt, die mindestens 100°C unter diesem Wert liegen.

[0016] Mit dem vorstehend beschriebenen Verfahren können die nachfolgend noch näher beschriebenen hochwertigen Pyrolyseöle hergestellt werden und zwar in einer Qualität, wie sie bislang nach dem Stand der Technik nicht erhältlich war. Ohne hierauf beschränkt werden zu wollen, wird dies insbesondere durch die während Schritt B) erfolgende Desoxygenierung der Pyrolysedämpfe erklärt. Die erhaltenen Öle weisen einen niedrigeren Sauerstoffgehalt, einen hohen Heizwert, eine niedrige Viskosität, eine niedrige Säurezahl und einen geringen Wassergehalt auf. Ferner sind sie weitgehend unzersetzt destillierbar und weisen auch keine Alterungseffekte wie die Pyrolyseöle nach dem Stand der Technik auf.

[0017] Neben den beiden Schritten A) und B) können natürlich weitere Schritte bei dem erfindungsgemäßen Verfahren enthalten sein, insbesondere eine Vorkonditionierung, bei der das Ausgangsmaterial bereits auf eine Temperatur erwärmt wird, die unter der der Pyrolysezone des Schrittes A) liegt. Daneben können natürlich weitere Nachkonditionierungsschritte, beispielsweise Nachkonditionierungsschritte mit anderen Katalysatoren oder ohne Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen oder auch eine Hydrierung mit dem ebenfalls in der Pyrolyse erhaltenen Wasserstoffgas bzw. Synthesegas erfolgen. Ferner kann bei Ausgangsmaterialien, die zu einem erhöhten Wassergehalt im Pyrolyseöl führen, auch mittels Methoden, die dem Fachmann beispielsweise aus der Biodieselherstellung bekannt sind, der Wassergehalt des Pyrolyseöls vermindert werden. Schließlich kann auch eine Nachkonditionierung der erhaltenen Pyrolyseöle mittels einer Destillation oder einer fraktionierten Kondensation stattfinden. Durch eine zusätzliche Nachkonditionierung kann insbesondere der Sauerstoffgehalt, die Viskosität, und die Säurezahl weiter vermindert werden der Heizwert weiter erhöht werden. Wesentlich für die Qualität der erhaltenen Pyrolyseöle ist allerdings – wie bereits ausgeführt – insbesondere der Nachkonditionierungsschritt B).

[0018] Gemäß einer Ausführungsform werden in Schritt C) die erhaltenen Pyrolyseöle einer Destillationseinheit zugeführt. Häufig wird diese Destillation bei vermindertem Druck erfolgen, beispielsweise bei weniger als 200 hPa. Durch die Destillation kann im Regelfall auch der Schwefelgehalt erniedrigt werden und die Säurezahl weiter vermindert werden. Außerdem wird aufgrund der Abtrennung von Schwerölen und dergleichen ein Öl mit einer deutlich geringeren Viskosität erhalten.

[0019] Gemäß einer weiteren Ausführungsform werden die nach Schritt B) oder C) erhaltenen Pyrolyseprodukte einem Hydrierungsschritt (oder einer Hydrodeoxygenierung), insbesondere einer katalytischen Hydrierung, zugeführt. Die hierfür erforderlichen Reaktoren, Reaktionsbedingungen und Katalysatoren sind dem Fachmann bekannt. Durch die Hydrierung kann der Schwefelgehalt und die Säurezahl sehr stark vermindert werden. Auch der Sauerstoff-, der Stickstoff- und der Wasser-Gehalt werden deutlich reduziert.

[0020] Gemäß einer Ausführungsform werden als Ausgangsmaterialien zumindest teilweise biogene Materialien eingesetzt, da dann das erfindungsgemäße Verfahren seine Vorteile besonders gut ausspielen kann. Häufig wird man im Wesentlichen vollständig biogene Materialien einsetzen, insbesondere vor dem Hintergrund, biologisch basierte Kraftstoffe herzustellen. Zudem eignen sich für die Herstellung der im Verfahrensschritt B) eingesetzten Katalysatoren insbesondere die biogenen Ausgangsmaterialien. Unter biogen ist in diesem Zusammenhang zu verstehen, dass das Ausgangsmaterial im Wesentlichen „biologischen oder organischen Ursprungs“ ist. Der Begriff umfasst also keine Materialien, die chemisch-synthetischer Herkunft sind. Insbesondere umfasst der Begriff somit Ausgangsmaterialien, die im Wesentlichen von Pflanzen, Tieren oder Mikroorganismen gebildet werden.

[0021] Allerdings kann auch zur Gewinnung von hochwertigen Pyrolyseölen nicht biogenes Material eingesetzt werden, wobei ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens auch dann zum Tragen kommt, wenn diese Ausgangsmaterialien säurehaltig sind bzw. in der Pyrolyse Säure bildende Bestandteile enthalten, da durch die Nachkonditionierung des erfindungsgemäßen Verfahrens der Säuregehalt des Pyrolyseöls deutlich vermindert werden kann.

[0022] Als biogene Ausgangsmaterialien sind insbesondere zu nennen: Gärreste (insbesondere aus Biogas- und Bioethanol-Verfahren), cellulosehaltige Materialien (insbesondere Holzreste, landwirtschaftliche Reststoffe und Stroh), industrielle Biomassereststoffe (insbesondere Gärreste, Biertreber, Traubentrester Oliventrester, Nussschalen oder Kaffeereste), Altfette und für den Verzehr und die Futtermittelherstellung nicht freigegebene Tierfette, Schlempen aus dem Papierrecycling sowie Gülle-haltige Materialien und Klärschlämme. Es versteht sich von selbst, dass auch Gemische dieser Materialien als Ausgangsmaterial eingesetzt werden können oder Gemische der genannten Materialien mit weiteren biogenen Stoffen oder nicht biogenen Stoffen. Daneben können aber auch untrennbare Gemische aus biogenen und nichtbiogenen Materialien eingesetzt werden, wie dies beispielsweise im Fall von benutzten Babywindeln oder beim Papierrecycling anfallenden Spuckstoffen der Fall ist.

[0023] Schließlich können als Ausgangsmaterialien, die meist nicht als biogen zu bezeichnen sind, auch Polymere eingesetzt werden. Zu nennen sind hier insbesondere Polyacrylate, Polyurethane, Polyester, Polyolefine und Kautschuk (wie er beispielsweise in großen Mengen in Form von Altreifen anfällt). Auch hier versteht sich von selbst, dass diese Stoffe auch im Gemisch untereinander oder mit anderen Stoffen vorliegen können. Erfindungsgemäß werden allerdings keine halogenhaltigen nicht biogenen Ausgangsmaterialien und insbesondere keine chlorhaltigen nicht biogenen Ausgangsmaterialien eingesetzt. Insbesondere wird man die nicht biogenen Ausgangsmaterialien häufig mit biogenen Ausgangsmaterialien mischen, da dann in jedem Fall „in situ“ ein Katalysator erzeugt wird, mit dem die vorteilhaften erfindungsgemäßen Pyrolyseöle gebildet werden. Allerdings kann – wie bereits erwähnt – der Katalysator für das erfindungsgemäße Verfahren der Reformingzone auch aus einer anderen Quelle zugeführt werden.

[0024] Gemäß einer weiteren Ausführungsform weist das Ausgangsmaterial einen Aschegehalt von zumindest 0,5 Gew.-%, insbesondere zumindest 5 Gew.-% und häufig zumindest 8 Gew.-% auf. Der Aschegehalt wird hierbei gemäß DIN EN 14775 bestimmt, allerdings bei 815°C. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass mit steigendem Aschegehalt des eingesetzten Ausgangsmaterials auch der Aschegehalt des als Katalysator eingesetzten pyrolysierten Reststoffs steigt. Zu beachten ist, dass die keinen oder zumindest keinen signifikanten Einfluss auf den Aschegehalt des gebildeten Pyrolyseöls hat, der in jedem Fall sehr niedrig ist. Wird nun ein derartiger Katalysator eingesetzt, so wurde wiederum beobachtet, dass (zumindest bei Aschegehalten des Ausgangsmaterials von bis zu 15 Gew.%) mit steigendem Aschegehalt des Katalysators üblicherweise auch die Menge an erzeugtem Wasserstoff (der im gebildeten Pyrolysegas enthalten ist) steigt. Daneben führt ein steigender Aschegehalt im Regelfall aber auch zu einer höheren Qualität des gebildeten Pyrolyseöls, insbesondere was den Säuregehalt des Pyrolyseöls betrifft. Dementsprechend sind im Nachkonditionierungsschritt B) insbesondere dann Katalysatoren mit einem hohen Aschegehalt sinnvoll, wenn als Ausgangsmaterialien Stoffe eingesetzt werden, die einen erhöhten Gehalt an Säuren aufweisen bzw. bei der Pyrolyse einen erhöhten Anteil von Säuren bilden. Grundsätzlich ist aber auch denkbar, einen Katalysator miteinzusetzen, der aus einem Ausgangsmaterial mit einem Aschegehalt kleiner 1 Gew.-% gebildet wurde, beispielsweise wenn Ausgangsmaterialien pyrolysiert und reformiert werden, die auch ohne die Reformierung schon zu Pyrolyseölen

mit relativ geringen Säure-Gehalten führen, wie dies beispielsweise bei Papierschlämmen der Fall ist, die nur einen relativ geringen Lignocellulose-Anteil aufweisen.

[0025] Der erfindungsgemäß in Verfahrensschritt B) eingesetzte Katalysator muss aber nicht zwangsläufig mit dem Verfahrensschritt A) erzeugt sein. Er kann vielmehr auch einem derartigen Katalysator nachgebildet sein, was die katalytischen Eigenschaften, die insbesondere auch durch den Aschebestandteil hervorgerufen werden, betrifft. So kann beispielsweise Pyrolysekoks ohne Aschebestandteile auch nachträglich mit den chemischen Verbindungen die im Aschbestandteil enthalten sind versetzt werden, wobei sich der Aschebestandteil auf einen aus einem gegebenen Ausgangsmaterial in dem erfindungsgemäß nach Schritt A) erhaltenen pyrolysierten Feststoff bezieht.

[0026] Gemäß einer weiteren Ausführungsform werden die Ausgangsmaterialien so gewählt, dass zumindest eines der folgenden chemischen Elemente enthalten ist: Zink, Eisen, Platin, Rhenium, Chrom, Kupfer, Mangan, Nickel, Titan, Aluminium, Silizium. Dieses Element muss nicht in elementarer Form vorliegen, es kann auch mit ionischer Form vorliegen oder in gebundener Form (beispielsweise als oxidische Verbindung oder in Form eines Komplexes). Derartige Metalle sind beispielsweise in Gülle und dergleichen regelmäßig enthalten, etwa weil sie Spurenelemente darstellen oder in anderer Form dem Stoffkreislauf zugeführt werden, sie können aber aufgrund der spezifischen Herstellungsbedingungen, in denen bestimmte Abfallstoffe erhalten wurden, in die Abfallstoffe eingetragen sein, beispielsweise Kupfer aus Kupferkesseln. Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass insbesondere bei den vorstehenden Metallen eine hervorragende katalytische Wirkung des festen Pyrolyseprodukts als Katalysator erfolgt. Um dies zu gewährleisten, kann Biomasse, die diese Metalle nicht enthält, auch Biomasse mit hohen Metallanteilen, beispielsweise Gülle, zugesetzt werden, um eine besonders effiziente Verfahrensführung zu gewährleisten. Daneben kann aber auch – insbesondere aus Abfallmaterialien (und hier wiederum nicht biologischen Abfallmaterialien) das Metall in kleinen Mengen dem Ausgangsmaterial zugesetzt werden.

[0027] Gemäß einer Ausführungsform wird als Ausgangsmaterial ein Material mit einem Feuchtegehalt größer 10 Gew.-% eingesetzt. Es ist sogar möglich, Material mit einem Feuchtegehalt von bis zu 25 Gew.-% einzusetzen; auch Material mit einem Feuchtegehalt von bis zu 40 Gew.-% kann verwendet werden. Das erfindungsgemäße Verfahren liefert aber so viel werthaltige Pyrolyseprodukte, dass zusätzlich zu einem Betrieb der Heizmittel der erfindungsgemäßen Anlage durch thermische Nutzung der Pyrolyseprodukte eine Vortrocknung von feuchteren Ausgangsmaterialien möglich ist. Die hohen Wassergehalte sind erfindungsgemäß möglich, da im Rahmen der verwendeten mittleren Pyrolyse insbesondere durch die homogene und heterogene Wassergas-Shiftreaktion sowie das Steam Reforming Wasser aus dem Einsatzstoff verbraucht und Wasserstoff gebildet werden kann. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich nun im Regelfall insbesondere dadurch aus, dass durch die katalytische Wirksamkeit der festen Pyrolyseprodukte eben dieser Wasserstoff in verstärktem Maß gebildet wird. Demnach sind für das erfindungsgemäße Verfahren Ausgangsmaterialien mit deutlich höheren Wasser-Gehalten als nach dem Stand der Technik einsetzbar und sogar höchst sinnvoll. Im Unterschied dazu ist beispielsweise bei der langsamen Pyrolyse eine natürliche Grenze bei 25 Gew.-% Wasser gegeben, bei der Flash-Pyrolyse ist üblicherweise sogar ein Wasser-Gehalt unter 10 Gew.-% bzw. eine ausgeprägte Vortrocknung des Ausgangsmaterials vonnöten.

[0028] Da das erfindungsgemäße Verfahren seine besonderen Vorteile dann ausspielen kann, wenn die Säurezahl des gebildeten Pyrolyseöls (verglichen mit einem ohne Reforming erhaltenen Pyrolyseöls) deutlich gesenkt werden kann, wird gemäß einer weiteren Ausführungsform das Ausgangsmaterial so ausgewählt, dass dieses Säuren enthält oder während der Pyrolyse Säuren bildet. Als Säuren sind hier wiederum insbesondere Carbonsäuren zu nennen, die gegenüber anderen organischen Säuren wie phenolischen Säuren üblicherweise deutlich korrosivere Eigenschaften aufweisen. Grundsätzlich kann aber – um zu einem vorteilhaften Pyrolyseöl zu gelangen – ein Ausgangsmaterial bereitgestellt werden, das aus einer Mischung verschiedener Stoffe mit verschieden großem Säuregehalt besteht, um nicht nach Schritt B) doch zu Pyrolyseölen mit verhältnismäßig hohem Säuregehalt zu gelangen, da in Schritt B) die Säurezahl zwar deutlich vermindert wird, denn aber ein Restsäuregehalt verbleibt. Beispielsweise könnte man beispielsweise bei Gärresten und niedrigeren Reformingtemperaturen Papierschlampen oder Polyolefine zusetzen, die üblicherweise nur sehr geringe Säuregehalte aufweisen.

[0029] Gemäß einer weiteren Ausführungsform weist das Ausgangsmaterial einen Lignocellulose-Anteil auf. Dieser Lignocellulose-Anteil kann im erfindungsgemäßen Verfahren sogar bis zu 100% betragen, da die gebildeten Säuren im Wesentlichen nur intermediär vorliegen. Ist Lignocellulose im Ausgangsmaterial enthalten, so kann dessen Anteil am biogenen Anteil des Ausgangsmaterials, häufig aber am gesamten Ausgangsmaterials mehr als 5 Gew.-%, insbesondere mehr als 10 Gew.-% betragen. Da Lignocellulose während der Py-

rolyse in Schritt A) zu starker Säurebildung führt, kann nach dem Verfahren mit dem Stand der Technik bei höheren Lignocellulose-Anteilen üblicherweise kein für Krafffahrzeuge als Treibstoff geeignetes Pyrolyseöl erhalten werden. Beim vorliegenden Verfahren ist dies anders: Hier werden in jedem Fall erfindungsgemäß bei Lignocellulose-Anteilen größer 15 Gew.-% und insbesondere auch bei Anteilen größer 30 Gew.-% sehr gute Pyrolyseöle womit nach dem Stand der Technik für die oben genannten Zwecke unbrauchbare Pyrolyseöle erhalten werden.

[0030] Die Pyrolyse in dem Schritt A) kann, wie ausgeführt, mit einer Reihe unterschiedlichster Pyrolyseverfahren durchgeführt werden. Um eine besonders hohe Ausbeute an Pyrolyseöl zu erhalten, sollte aber die Pyrolyse so durchgeführt werden, dass ein Cracken der organischen Ausgangsmaterialien in möglichst kleine Bruchstücke erfolgt, da besonders langkettige Bruchstücke zur Teerbildung führen und kleine Bruchstücke eine Verminderung der Viskosität des Pyrolyseöls verursachen können. Gemäß einer Ausführungsform kann daher die Pyrolyse so erfolgen, dass die Pyrolysezone durchwandernde Material kontinuierlich durch Rückführungsmittel in den der Nachkonditionierungszone abgewandten Bereich der Pyrolysezone zurückgeführt wird. Hierbei erfolgt dann bereits in der Pyrolysezone bis zu einem gewissen Grad – allerdings aber bei im Regelfall niedrigeren Temperaturen als Schritt B) der vorliegenden Anmeldung – eine katalytische Behandlung des pyrolysierten Materials, insbesondere in Form von Crack-Prozessen. Derartige Crack-Prozesse führen zu einer verminderten Viskosität des gebildeten Pyrolyseöls. Die Rückführungsmittel können dabei insbesondere rückmischende Schneckenelemente, gegenläufige Schneckenelemente oder Rückführungsstäbe auf der Reaktorwandung der Pyrolysezone oder Rückführungshaken und dergleichen sein. Wesentlich ist hierbei insbesondere, dass mit diesen Rückführungsmitteln eine „Gegenförderbewegung“ realisierbar ist, sodass entweder ein Teilstrom der in der Pyrolysezone vorliegenden Materialströme stetig stromaufwärts geführt werden kann oder dass in einem Betrieb mit zwei Betriebszuständen zumindest in einem der beiden Betriebszustände ein stromaufwärtiger Transport des Pyrolyseproduktstroms realisierbar ist.

[0031] Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird Verfahrensschritt B) derart durchgeführt, dass die Verweilzeit der Pyrolysedämpfe in der Nachkonditionierungszone 10^{-3} Sekunden bis 3 Minuten, insbesondere 0,1 bis 20 Sekunden beträgt. Die Verweilzeit in der Nachkonditionierungszone wird hierbei wiederum mittels eines Referenzverfahrens bestimmt, wobei als zu reformierender „Pyrolysedampf“ eingefärbter Dampf Verwendung findet. Die Verweilzeit (genauer gesagt mittlere Verweilzeit) ist dann die Zeit, die zwischen Eintritt in die Katalysatorschüttung und Austritt am Ende der Katalysatorschüttung vergeht, bis sich am Ende der Katalysatorschüttung eine Färbung des austretenden Gases eingestellt hat, die einer Konzentration entspricht, die halb so groß ist, wie die der Katalysatorschüttung zugeführten eingefärbten Gases.

[0032] Die untere Grenze für die Verweilzeiten ist insbesondere deshalb relevant, weil ansonsten kein ausreichendes Reforming erfolgt. Sind dagegen die Verweilzeiten zu lange, so erfolgt ein zu weit gehendes Cracken der in den Pyrolysedämpfen enthaltenen Materialien, so dass letztlich zwar ein nochmals erhöhter Wasserstoffgehalt des Produktspektrums aber nur noch eine geringe Ausbeute an Pyrolyseöl erzielt wird.

[0033] Gemäß einer weiteren Ausführungsform erfolgt sowohl die Pyrolyse als auch die Reformierung im Wesentlichen bei Normaldruck (1013 hPa), der Druck kann aber auch darüber liegen, beispielsweise bei mehr als 200 hPa darüber oder sogar mehr als 1000 hPa darüber. Im Einzelfall können sogar Drücke vorliegen, die noch deutlich höher sind. Der Druck kann in den unterschiedlichen Bereichen allerdings auch unterschiedlich hoch ausgebildet sein, beispielsweise um einen Vorschub innerhalb des Reaktors steuern zu können. Ferner kann die Trennung der Pyrolyseprodukte bei höherem Druck erfolgen, sodass Kohlenwasserstoffe und andere organische Produkte bereits aufgrund der Druckführung vom ebenfalls gebildeten Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid abtrennbar sind.

[0034] Die vorstehend definierten Aufgaben werden (zumindest teilweise) auch durch die mit dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhältlichen Pyrolyseöle gelöst.

[0035] Ein erfindungsgemäßes Pyrolyseöl zeichnet sich durch einen Kohlenstoff-Gehalt größer oder gleich 65 Gew.-%, einen Wasserstoff-Gehalt größer oder gleich 5 Gew.-% und einen Sauerstoffgehalt kleiner oder gleich 16 Gew.-% aus. Ferner besitzt das Pyrolyseöl eine Säurezahl kleiner oder gleich 15 mg KOH/g sowie einen ^{14}C -Gehalt von zumindest 0,1 ppT (gemessen nach dem Verfahren von Libby mittels eines Zählrohrs).

[0036] Das Öl zeichnet sich also durch einen verhältnismäßig niedrigen Sauerstoffgehalt in Bezug auf den Kohlenstoff-Gehalt und einen relativ hohen Wasserstoff-Gehalt in Bezug auf den Kohlenstoff-Gehalt aus. Ferner ist die Säurezahl verhältnismäßig niedrig. Aufgrund des Einsatzes biogener Ausgangsmaterialien kann auch ein signifikanter Anteil von ^{14}C -Atomen detektiert werden. Während bei fossilen Ölen der ^{14}C -Wert 0 oder

nahezu 0 ist, liegt der ^{14}C -Wert bei rein biogenen Ausgangsmaterialien bei ca. 1 ppT. Da die erfindungsgemäßen Pyrolyseöle im Regelfall zu einem signifikanten Anteil aus biogenen Ausgangsmaterialien erhalten wurden, liegt dementsprechend auch ein signifikanter Anteil von ^{14}C -Atomen vor, der bei Pyrolyseölen, die aus rein biogenen Ausgangsmaterialien erhalten wurden, insbesondere größer 0,8 ppT und häufig auch größer 0,9 ppT ist. Bei Mischungen mit synthetischen Materialien oder bei Zugabe von fossilen Flüssigkeiten in einem Quenchprozess sind die vorstehend genannten Werte von 0,8 und 0,9 ppT entsprechend zu vermindern (wobei sich der Faktor der Verminderung durch den Anteil nicht biogener Materialien am Ausgangsmaterial beziehungsweise an zugegebenen fossilen Flüssigkeiten ergibt).

[0037] Bezüglich der erfindungsgemäß angegebenen Gewichtsanteile von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sowie anderer chemischer Elemente sei angemerkt, dass sich dieser (sofern nicht explizit anders angegeben) entsprechend den gängigen Messmethoden nur auf das Gewicht der organischen Komponenten des Pyrolyseöls und der Asche beziehen; im Pyrolyseöl enthaltenes Wasser wird dementsprechend nicht berücksichtigt.

[0038] Gemäß einer Ausführungsform weist das Pyrolyseöl eine Säurezahl < 10 mg KOH/g, insbesondere eine Säurezahl < 6 mg KOH/g auf. Derartige Pyrolyseöle werden insbesondere dann erhalten, wenn der vorstehend beschriebene Schritt B) bei Temperaturen im Bereich zwischen 600 und 750°C durchgeführt wird, bei denen im Allgemeinen hochwertigere Pyrolyseöle erhalten werden. So belegen etwa auch die Beispiele durchgängig, dass bei Reforming-Temperaturen größer 630°C Säurezahlen kleiner 6 mg KOH/g und üblicherweise sogar kleiner 5 mg KOH/g erzielt werden.

[0039] Abhängig vom Ausgangsmaterial des vorstehend beschriebenen Verfahrens kann die Zusammensetzung des Pyrolyseöls hinsichtlich der chemischen Elemente noch näher angegeben werden: Bei den meisten Ausgangsmaterialien werden Pyrolyseöle erhalten, bei denen der Sauerstoffgehalt des ("wasserfreien") Pyrolyseöls deutlich kleiner als 16 Gew.-% ist. Im Regelfall liegt der Sauerstoffgehalt bei kleiner 8 Gew.-%; lediglich in einem Beispiel (Traubentrester) wurde ein signifikant höherer Sauerstoffwert gemessen. Häufig ist der Sauerstoffgehalt auch kleiner als 5,5 Gew.-%. Das Verhältnis Sauerstoff zu Kohlenstoff (also der Quotient aus Sauerstoffanteil und Kohlenstoffanteil jeweils in Gew.-%) ist üblicherweise kleiner als 0,15 und ist üblicherweise auch kleiner als 0,12. Vielfach ist auch ein Verhältnis kleiner 0,1 festzustellen.

[0040] Das Gewichtverhältnis Wasserstoff/Kohlenstoff ist dagegen häufig größer als 0,08, insbesondere größer als 0,10 und oft auch größer als 0,11.

[0041] Im Ergebnis kann festgestellt werden, dass die meisten Pyrolyseöle, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind, einen Kohlenstoff-Gehalt größer 75 Gew.-%, einen Wasserstoff-Gehalt von 6 bis 11 Gew.-% und einen Sauerstoffgehalt von bis zu 9 Gew.-%, häufig von 3 bis 6,5 Gew.-% aufweisen. Ferner beträgt der Stickstoff-Gehalt üblicherweise 1,5 bis 4,5 Gew.-%, der im Fall von Klärschlämmen allerdings auch über 8 Gew.-% liegen kann.

[0042] Wie bereits erwähnt, zeichnet sich das Pyrolyseöl üblicherweise auch dadurch aus, dass der Wassergehalt sehr gering ist. Üblicherweise liegt der Wassergehalt kleiner 5 Gew.-% und in den meisten Fällen auch kleiner 3 Gew.-%; häufig wurden sogar Wassergehalte kleiner 2 Gew.-% detektiert. Allerdings werden beim Einsatz von Gärresten und Traubentrester als Ausgangsmaterial deutlich höhere Wassergehalte beobachtet; diese lassen sich allerdings durch ein optimiertes Phasen-Trennungsverfahren noch deutlich reduzieren. Daneben kann ein Wassergehalt von größer 10 Gew.-% oder gar größer 20% auch durch ein Verfahren wie es technisch bei der Biodieselherstellung oder Rohölförderung eingesetzt wird vermindert werden, und zwar auf die vorstehend genannten Wassergehalte kleiner 5 Gew.-% oder gar kleiner 3 Gew.-%.

[0043] Alternativ oder ergänzend zur Radiocarbonmethode kann der biogene Ursprung der Pyrolyseöle auch mittels gaschromatographischer Methoden nachvollzogen werden. In vielen Fällen können eine oder mehrere der folgenden chemischen Verbindungen mittels GC-MS in Mengen von größer 0,1 Gew.-% detektiert werden: 1H-Pyrrol, 1-Methyl-Pyridin, 2,3-Dimethyl-Pyrazin, 2,6-Dimethyl-1H-Indol, Thiophen, 2-Methyl-Thiophen, 3-Methyl-Thiophen. Daneben oder zusätzlich kann auch die Abwesenheit bestimmter Verbindungsklassen herangezogen werden. Wie bereits vorstehend erläutert, treten nach dem Stand der Technik bei Lignocellulosehaltigen Ausgangsmaterialien häufig große Anteile von Zuckern, Guajacolen und dergleichen in den Pyrolyseölen auf. Werden derartige Ausgangsmaterialien bei den erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt, so werden Pyrolyseöle erhalten, bei denen der mittels GC-MS ermittelte Gehalt von Zuckern, Guajacolen (Methoxy-Phenolen) und auch Syringolen (Dimethoxy-Phenolen) jeweils kleiner als 0,1 Gew.-% und üblicherweise auch kleiner als 0,01 Gew.-% ist.

[0044] Schließlich weisen die erhaltenen Pyrolyseöle einen relativ hohen Anteil an Benzol, Toluol und Xylole sowie Derivaten hiervon auf, der üblicherweise größer 5 Gew.-% und häufig größer 8 Gew.-% ist (mittels GC-MS ermittelt). Der Aromaten-Anteil kann in vorteilhafter Weise auch noch weiter erhöht werden, indem das erhaltene Pyrolyseöl einer Destillation unterworfen wird.

[0045] Schließlich weisen die erfindungsgemäßen Pyrolyseöle auch noch einen hohen Heizwert auf, der – unabhängig von den Ausgangsmaterialien – üblicherweise größer ist als 20 MJ/kg und vielfach auch größer ist als 30 MJ/kg.

[0046] Alle vorstehend aufgeführten charakteristischen Kenngrößen beziehen sich auf Pyrolyseöle, die keiner zusätzlichen Nachbehandlung unterworfen wurden, insbesondere keiner katalytischen Hydrierung und keiner Destillation. Die genannten Kenngrößen beziehen sich vielmehr auf Pyrolyseöle, die ausschließlich mittels des näher erläuterten Verfahrensschritts B) nachbehandelt wurden.

[0047] Die erfindungsgemäßen Pyrolyseöle zeichnen sich auch dadurch aus, dass sie zu weiten Teilen unzersetzt destillierbar sind. Die Destillierbarkeit wird mittels einer Vakuumdestillation (Glaskolbenaufbau) bei 100 hPa(abs) ermittelt. Das erfindungsgemäße Pyrolyseöl ist dabei zumindest zu 50 Gew.-%, in vielen Fällen zu zumindest 80 Gew.-% unzersetzt destillierbar. Als Rückstand verbleiben bei der Destillation der erfindungsgemäßen Pyrolyseöle Schweröl und Phenoplaste.

[0048] Durch eine zusätzliche Destillation wird insbesondere der Sauerstoffgehalt des Pyrolyseöls gesenkt, während das Gewichtverhältnis Wasserstoff/Kohlenstoff nahezu gleich bleibt. Die nach einer zusätzlichen Destillation erhaltenen Pyrolyseöle weisen daher im Regelfall eine Säurezahl < 5 mg KOH/g und (abhängig vom Ausgangsmaterial) einen Sauerstoffgehalt kleiner 8 Gew.-%).

[0049] Neben dem Pyrolyseöl wird im Pyrolysegas auch noch ein hoher Wasserstoff-Gehalt detektiert. Dieser Wasserstoff kann dazu verwendet werden, die erfindungsgemäßen Pyrolyseöle noch weiter zu veredeln und diese weiter zu deoxygenieren. Wie bereits vorstehend erwähnt wurde, ist die Bildung von Wasserstoff stark abhängig vom Aschegehalt des gebildeten Katalysators. Bei Aschegehalten von bis zu 10 Gew.-% werden im Pyrolysegas Wasserstoff-Gehalte von im Regelfall zumindest 15 Gew.-%, häufig von 20 bis 35 Gew.-% erhalten. Bei Aschegehalten größer 10 Gew.-% werden im Pyrolysegas Wasserstoff-Gehalte von im Regelfall zumindest 30 Gew.-%, häufig von 35 bis 45 Gew.-% erhalten. Das Wasserstoffgas kann unter anderem zur katalytischen Hydrierung der Pyrolyseöle und damit zur weiteren Veredelung des Pyrolysegases eingesetzt werden.

[0050] Eine katalytische Hydrierung der erfindungsgemäßen Pyrolyseöle kann, wie dem Fachmann bekannt ist, insbesondere mittels heterogener Katalyse erfolgen. Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn die Hydrierung bei deutlich erhöhtem Druck erfolgt. Durch eine zusätzliche Hydrierung wird insbesondere der Sauerstoffgehalt (und der Gehalt anderer Heteroatome, insbesondere auch der Schwefelgehalt) des Pyrolyseöls sehr stark vermindert, während das Gewichtverhältnis Wasserstoff/Kohlenstoff und der Wasserstoff-Gehalt erhöht wird. Die nach einer (zusätzlichen) Hydrierung erhaltenen Pyrolyseöle weisen daher im Regelfall eine Säurezahl < 0,1 mg KOH/g und einen Sauerstoff-Gehalt kleiner 1 Gew.-% auf. In vielen Fällen ist ferner der Kohlenstoff-Gehalt größer 80 Gew.-%, der Wasserstoff-Gehalt größer 10 Gew.-% und der Schwefel-Gehalt kleiner 0,002 Gew.-%.

[0051] Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erstmalig Pyrolyseöle hergestellt werden können, die einen sehr hohen Heizwert aufweisen, einen niedrigen Wassergehalt, eine niedrige Säurezahl, eine niedrige Viskosität, einen hohen Gehalt an Benzol, Toluol und Xylol, eine hohe thermische Stabilität, einen geringen Sauerstoffgehalt, einen geringen Gehalt an Oligophenolen, eine gute Destillierbarkeit und schließlich – aufgrund des geringen Aschegehalts von üblicherweise kleiner 0,25 Gew.-% (gemessen bei 815°C) und häufig auch von 0,2 Gew.-% oder kleiner – eine geringe Bildung von Aerosolen. Verglichen mit den Pyrolyseölen nach dem Stand der Technik ist Sauerstoff-Gehalt signifikant kleiner. Er liegt bei einem nicht hydrierten erfindungsgemäßen Pyrolyseöl im Bereich hydrierter Pyrolyseöle des Standes der Technik. Hydriert man die erfindungsgemäßen Pyrolyseöle noch zusätzlich, so kann nicht nur der Sauerstoff-Gehalt weiter verringert werden, sondern auch das Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis auf einen Wert erhöht werden, der (bei gegebenem Ausgangsmaterial) vom Stand der Technik bislang nicht erreicht wird.

[0052] Mit den erfindungsgemäßen Pyrolyseölen können aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften daher Motoren betrieben werden, die mit den Pyrolyseölen nach dem Stand der Technik nicht betrieben werden können. Beispielsweise sind hier Blockheizkraftwerke oder Zündstrahlmotoren zu nennen; generell jegliche

Motoren, wie sie für Kraftfahrzeuge und dergleichen Verwendung finden. Daneben können die Pyrolyseöle aber auch mit nichtbiogenen Kraftstoffen gemischt werden um zu teilweise aus biogenen Materialien erhaltenen Kraftstoffen zu gelangen.

[0053] Nachfolgend wird die Erfindung noch näher anhand eines beispielhaften Verfahrensablaufs beschrieben:

Ein biogenes Ausgangsmaterial wird einem als Schneckenreaktor ausgebildeten Pyrolysereaktor zugeführt. Das Ausgangsmaterial wird dabei auf eine Temperatur von 300 bis 600°C, insbesondere 400 bis 450°C aufgeheizt. Hierbei erfolgt die Pyrolyse, wobei darauf geachtet wird, dass die Pyrolyse unter Abwesenheit von Sauerstoff oder zumindest bei deutlich reduzierter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt wird. Die üblichen Verweilzeiten des zu pyrolysierenden Materials im Pyrolysereaktor betragen 3 bis 10 Minuten. Beispielsweise kann als biogenes Ausgangsmaterial Gärrest verwendet werden und 7 Minuten in der Pyrolysezone verbleiben. Die Aufheizung des Materials erfolgt in drei Zonen, wobei in der ersten Zone 200°C erreicht werden (diese zählt also noch nicht zur Pyrolysezone im Sinne der vorliegenden Erfindung, sondern ist als Vorkonditionierungszone zu verstehen), in einer zweiten Zone auf 350°C erwärmt wird und in einer dritten Zone auf 400°C erwärmt wird. Erhalten werden durch die Pyrolyse Pyrolysekoks und Pyrolysedämpfe. In Pyrolysedämpfen sind große Anteile von Carbonsäuren, Syringolen, Guajacolen und Oligophenolen enthalten.

[0054] Die im Pyrolyseschritt erhaltenen Materialien werden nun der Nachkonditionierungszone bzw. der Reformierung zugeführt. Dies kann innerhalb eines kontinuierlichen röhrenförmigen Reaktors erfolgen. Es kann aber auch ein separater Reformierungsreaktor verwendet werden. Der im Pyrolyseschritt gebildete Pyrolysekoks wird also dem Reformierungsteil des Reaktors zugeführt und dort auf 500 bis 800°C erhitzt. Die im Pyrolysereaktor gebildeten Pyrolysedämpfe werden nachfolgend durch die reaktorspezifische Konstruktion durch das heiße Bett aus Pyrolysekoks gesaugt. Die Verweilzeit beträgt dabei 1 bis 20 Sekunden. Bei den bereits vorstehend exemplarisch genannten Verfahren unter Verwendung von Gärrest kann der erzeugte Pyrolysekoks im Reformerteil auf 700°C erhitzt werden und eine Verweilzeit der Pyrolysedämpfe im Reformerteil von ca. 5 Sekunden realisiert werden. Im Koks Bett werden die Pyrolysedämpfe umgewandelt, wobei Carbonsäure zerstört und Pyrolyseteere gecrackt werden. Ferner werden Syringole und Guajacole zu Benzolkomponenten abgebaut. Das gebildete Pyrolysekondensat bildet spontan eine wässrige und eine organische Phase aus. Die organische Phase wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung als Pyrolyseöl bezeichnet. Für einen kontinuierlichen Prozess, bei dem ständig ein Ausgangsmaterial mit einem hohen Gehalt biogener Inhaltsstoffe verwendet wird, wird der während der Pyrolyse gebildete Pyrolysekoks laufend dem Reformierungsteil des Reaktors zugeführt und der dort enthaltene bereits zur Reformierung verwendete Katalysator ausgetauscht. Wie vorstehend erläutert ist es aber grundsätzlich auch denkbar, den gebildeten Pyrolysekoks längerfristig einzusetzen und nur in längeren Zeitabständen immer wieder auszutauschen.

[0055] Fig. 1 zeigt eine maßstabsgetreue Abbildung eines erfindungsgemäß eingesetzten Reformierungsreaktors, der auch eine Teilzone eines größeren Reaktors bilden kann. Der Reaktor umfasst ein größeres Rohr **21**, das vollständig mit dem während der Pyrolyse gebildeten Feststoff beziehungsweise dem Katalysator gefüllt wird. Das Rohr **21** kann beispielsweise einen Innendurchmesser von 20 cm aufweisen. Das Rohr ist am unteren Ende 25 im Regelfall verschlossen. Ist es geöffnet, so kann über dieses Ende verbrauchter Katalysator beziehungsweise Feststoff **10** ausgetragen werden. Innerhalb des Rohres **21** ist ein Innenrohr **22** mit einem deutlich geringeren Durchmesser angeordnet (beispielsweise mit einem Innendurchmesser von 7,5 cm), das am unteren Ende zur Katalysatorschüttung hin geöffnet ist. Dem Reformierungsreaktor werden nun Pyrolysedämpfe **1** und gegebenenfalls feste Pyrolyseprodukte zugeführt. Nachdem Sie durch die im Rohr **21** enthaltene erhitzte Katalysatorschüttung geleitet wurden, werden sie über das untere Ende des Innenrohrs abgeführt; die gebildeten reformierten Pyrolysedämpfe **2** können nun einer weiteren Nachbehandlung oder einer Separationseinheit zugeführt werden.

[0056] Soll eine katalytische Hydrierung des gebildeten Pyrolyseöls erfolgen, so wird das Pyrolyseöl einem Hydrierungsreaktor zugeführt, in dem eine Hydrierung unter erhöhtem Druck stattfinden kann. Exemplarisch sei eine Hydrierung mit einem geschwefelten NiMo-Al₂O₂ Katalysator bei 370°C und 140 bar Druck genannt, bei der die Katalysatorbelastung (LHSV) 0,3 h⁻¹ (30 ml/h) und die Wasserstoffzugabe 1500 l(i. N.) H₂/l Pyrolyseöl beträgt. Mit dem vorstehend näher beschriebenen Verfahren werden neben dem Pyrolyseöl (das etwa 10 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Ausgangsmaterial ausmacht) auch noch wasserstoffreiches Synthesegas (30 bis 40 Gew.-%), eine wässrige Phase (18 bis 25 Gew.-%) und Pyrolysekoks (20 bis 42 Gew.-%) erhalten.

[0057] Tabelle 1 zeigt für verschiedene Ausgangsmaterialien (in Zeile 1 ist in Klammern die Herkunft des Ausgangsmaterials angegeben) den Wasserstoff-Gehalt der nach Schritt B) erhaltenen nicht kondensierbaren Anteile des Pyrolysedampfs. In Spalte 2 ist der Ascheanteil des im Pyrolyseverfahren erhaltenen Feststoffs

angegeben, in den Spalten 3 bis 6 die Anteile an Wasserstoff, Methan, CO und CO₂ in Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der nicht kondensierbaren Anteile des Pyrolysedampfs). Daneben können weitere Kohlenwasserstoffe C_xH_y enthalten sein. Abweichend von den anmeldungsgemäß verwendeten Messverfahren wurde für Tabelle 1 die Gaszusammensetzung mit einem Gasanalysator basierend auf einem Infrarot-Photometer (CO, CO₂, CH₄) und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (H₂) gemessen.

Tabelle 1

Einsatzstoff	Ascheanteil	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO
Holzpellets (Stangenware Baywa)	0,35	17	5	40	10
Gärrest 1 (Firma Loick)	13,6	30–35	5–10	20–30	15–25
Gärrest 1 (Firma Loick)	17,9	35–40	1–5	20–30	15–25
Gärrest 1 (Firma Loick) mit Zusatzwasser	17,9	45–50	3	25–30	15
Klärschlamm 1 (E&T Aichberg GmbH)	37,9	35–37	1–2	22	10
Klärschlamm 2 (E&T Aichberg GmbH)	60	37–40	1–2	26–27	9
Stroh (Baywa)	5,1	30–35	10–15	25–30	15–20
Schweinegülle (Laubhof, Hahnbach)	35,6	41–44	1–2	30–32	14
Traubentrester (Riciarelli, Italien)	5,2 (7,0)	35–40	1–4	20–25	10–15
Oliventrester (Riciarelli, Italien)	6,3	25–30	1–2	15–20	10–15
Kaffeereste (Barocco, Cafe Zental, Amberg)	5,1	30	3	23	19
Papierschlamm (UPM Ettringen)	50	35	1–2	14	10
Mühlennebenprodukte (Baywa)	7	17–20	3	17	37
Paper Rejects (Smuffit Kappa Rejects)	8,8	29	0	12	7
Walnussschalen (Enerblu, Mexiko)	15,6	44	2	33	14
Pferdemist (Hochschule Rosenheim)	11,2	37	5	32	13
Lignin	17,9	32	11	23	15
Municipal Solid Waste (A2A, Italien)	15	36	1–2	21	12
Spuckstoffe (Firma Loick)	31	32	2	29	12

[0058] Mit dem vorstehend näher erläuterten Verfahren wurden eine ganze Reihe biogener bzw. teilweise biogener Ausgangsmaterialien getestet. Die dabei in der Beschreibung, den Ansprüchen und den Beispielen angegebenen Werte wurden dabei (sofern nicht anders angegeben) stets folgendermaßen bestimmt:

Dichte bei 15°C gemäß DIN EN ISO 12185,

kinetische Viskosität bei 40°C gemäß DIN EN ISO 3104,

Säurezahl gemäß DIN EN 14104,

Flammpunkt gemäß DIN ISO 3679,

Schwefelgehalt gemäß DIN EN ISO 20884,

Phosphorgehalt gemäß DIN EN 14107,
 Sauerstoffgehalt gemäß DIN EN 15296 (berechnet);
 Kohlenstoff-Gehalt, Wasserstoff-Gehalt und Stickstoff-Gehalt gemäß DIN EN 15104,
 Brennwert (qV, gr) gemäß DIN EN 14918,
 Heizwert (qp, led) gemäß DIN EN 14918,
 Aschegehalt gemäß DIN EN 14775, allerdings bei bei 815°C.

[0059] Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass sich (sofern nicht explizit anders angegeben) die Gehalte an Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff, Schwefel und Stickstoff entsprechend den gängigen Messmethoden nur auf das Gewicht der organischen Komponenten des Pyrolyseöls und der Asche beziehen; im Pyrolyseöl enthaltenes Wasser wird dementsprechend nicht berücksichtigt.

[0060] Den nachfolgenden Tabellen sind die verschiedenen Analyseergebnisse zu entnehmen. Hierbei zeigt Tabelle 2 für verschiedene Ausgangsmaterialien (in Zeile 1 ist in Klammern die Herkunft des Ausgangsmaterials angegeben, die Bezeichnung "wie Tab. 1" bedeutet, dass es sich um dasselbe Material wie in Tabelle 1 handelt) bei unterschiedlichen Temperaturen (und in einem Fall ohne einen Nachkonditionierungsschritt) die relevanten Kenngrößen für das erhaltene Pyrolyseöl.

[0061] Tabelle 3 zeigt für das aus Klärschlamm bei 700°C erhaltene Pyrolyseöl (vergleiche Tabelle 2, Zeile 2, Spalte 3) die Gewichtsanteile einiger signifikanter darin enthaltener organischer Bestandteile.

[0062] Tabelle 4 zeigt die Ausbeuten bei Destillation des erfindungsgemäßen Pyrolyseöls. Hierbei wird – wie vorstehend – erläutert eine Vakuumdestillation bei 100 mbar(abs) mittels eines Glasaufbaus aus Destillierbrücke, Glaskolben und Heizmantel durchgeführt. Als Einsatzstoffe dienen die Pyrolyseöle, die aus bei 500°C nachkonditioniertem (reformiertem) Klärschlamm, aus bei 700°C nachkonditioniertem „Gärrest 1“ (vergleiche Tabelle 2, Zeile 1, Spalte 8 und Zeile 2, Spalte 2) sowie aus bei 700°C nachkonditionierten Holzpellets (Stangenware Baywa).

[0063] Tabelle 5 zeigt das Ergebnis zusätzlicher Nachkonditionierungsschritte für das Pyrolyseöl, das aus bei 500°C nachkonditioniertem Klärschlamm erhalten wird (vergleiche Tabelle 2, Zeile 2, Spalte 2). Es zeigt sich, dass sowohl durch eine Hydrierung als auch durch eine Destillation der Anteil der Heteroatome (O, N, S) signifikant reduziert werden kann. Hiermit einher geht auch eine weitere signifikante Verminderung der Säurezahl sowie eine Erhöhung des Heizwerts und der Viskosität.

[0064] Das hydrierte Mitteldestillat erfüllt im Wesentlichen die Vorgaben für Dieselmotortreibstoffe gemäß EN 590 (in Klammern sind jeweils die von der genannten Norm geforderten Werte angegeben):
 Cetanzahl: 43 (≥ 51); Cetanindex: 47 (≥ 46); Dichte bei 15°C: 840 kg/m³ (820 bis 845);
 Schwefelgehalt: 19,9 mg/kg (≤ 10); Flammpunkt: 86°C (≥ 55 °C);
 Aschegehalt: < 0,005 Gew.-% ($\leq 0,01$); Wassergehalt: 55 mg/kg (≤ 200);
 Kupferkorrosion: Klasse 1 (Klasse 1); Schmierfähigkeit bei 60°C: 196 μm (≤ 460 μm);
 Viskosität bei 40°C: 2,855 mm²/s (2 bis 4,5); CFPP: -11°C (-20°C bis 0°C);
 Volumen bei 250°C: 54% V/V (< 65); Volumen bei 350°C: 92,7% V/V (≥ 85);
 95% (V/V) Rückstand: 360°C (≤ 360). Cetanzahl und Schwefelgehalt sind primär von der Hydrierleistung abhängig. Daher können mittels einer optimierten Hydrierung die die Grenzwerte nach EN 590 vollständig erreicht werden.

Tabelle 2

Einsatzstoff	Stroh (Baywa)	Trauben-trester (wie Tab. 1)	Oliven-trester (wie Tab. 1)	Oliven-trester (wie Tab. 1)	Gärrest 1 (wie Tab. 1)	Gärrest 1 (wie Tab. 1)	Gärrest 1 (wie Tab. 1)	Gärrest 2 (neue energie steinfurt GmbH)	Gärrest 3 (italien)
Reformertemperatur °C	630	700	500	700	Kein Reforming	500	700	700	700
Wassergehalt Gew.-%	1,0	13,6	2,0	1,2	26,6	28,4	20,5	5,0	2,2
Asche (815°C) Gew.-%	< 0,05	01	< 0,05	< 0,05	0,4	0,2	0,1	0,2	< 0,05
H Gew.-%	9,92	7,24	10,2	7,37	5,54	5,97	5,58	7,55	8,0
C Gew.-%	78,0	59,7	77,5	84,4	55,1	55,8	63,2	74,2	77,6
N Gew.-%	1,95	3,76	1,65	3,23	3,61	3,73	4,11	4,38	4,6
O Gew.-%	8,7	15,3	8,4	3,5	7,8	5,0	5,6	7,8	7,0
Brennwert: kJ/kg	38200	23900	38400	36800	25200	26300	28000	33200	
Heizwert kJ/kg	36000	22000	36100	35200	23400	24300	26300	31500	34000
Schwefel Gew.-%	0,42	0,28	0,22	0,27	0,88	0,88	0,84	0,99	0,6
Säurezahl (TAN) mg KOH/g	4,64	4,36	12,13	2,1	23,65	8,83	5,06	2,37	2,1

Einsatzstoff	Klär-schlamm 1 (wie Tab. 1)	Klär-schlamm 1 (wie Tab. 1)	Papier-schlamm (wie Tab. 1)	Papier-schlamm (wie Tab. 1)	Papier-schlamm (wie Tab. 1)	Paper Rejects (wie Tab. 1)	Spuck-stoffe (wie Tab. 1)	Municipal Solid Waste (wie Tab. 1)	Baby Wipes
Reformertemperatur °C	500	700	500	500	700	700	700	700	700
Wassergehalt Gew.-%	2,45	2,7	0,7	0,7	0,6	0,2	0,35	3,2	0,1
Asche (815°C) Gew.-%	< 0,05	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	< 0,05	< 0,05	0,1
H Gew.-%	10,0	6,89	8,99	8,99	7,95	7,86	10,4	7,28	8,11
C Gew.-%	74,9	74,9	81,9	81,9	84,9	84,2	80,6	81,1	87,6
N Gew.-%	5,9	8,3	1,37	1,37	1,41	0,52	1,2	1,72	0,27
O Gew.-%	7,3	6,1	6,8	6,8	4,8	7,0	6,4	6,5	3,8
Brennwert: kJ/kg	37300	34300	39200	39200	38500	40200		37000	39300
Heizwert kJ/kg	35200	32800	37300	37300	36800	38500	37100	35400	37500
Schwefel Gew.-%	1,2	0,99	0,29	0,29	0,2	0,13	0,2	0,23	0,78
Säurezahl (TAN) mg KOH/g	8,33	4,45	5,81	5,81	2,15	2,44	1,2	6,14	1,58

Tabelle 3

Säuren	0.00%
Wasser	1.7%
nicht aromatische Ketone	1.2%
Benzol, Toluol, Xylole	8.3%
Phenole	12.9%
Phenanthrene	0.3%
Indole	1.7%
Naphthaline	1.5%
Zucker	0.0%
Guajacole (Methoxyphenole)	0.0%
Syringole (Dimethoxyphenole)	0.0%

Tabelle 4

Einsatzstoff	Temperaturbereich bei 100 mbar(abs)	Ausbeute (Destillat)	Rückstand (Schweröl)
Gärrest 1	20–280°C	81 Masse-%	19 Masse-%
Klärschlamm	20–280°C	85 Masse-%	15 Masse-%
Holzpellets	20–280°C	81 Masse-%	19 Masse-%

Tabelle 5

Einsatzstoff	Klärschlamm				
	keine	Destillation	Hydrierung	1. Hydrierung 2. Destillation	
				Leichtsieder < 200°C	Mitteldestillat > 200°C
Dichte kg/m ³	960,5	911,3	811,2	731,7	840,0
Wassergehalt Gew.-%	2,45	4,81	0,0047	-	0,0055
Kin. Viskosität mm ² /s	9,26	3,00	1,46	1,46	2,85
H Gew.-%	10,0	10,6	13,6	14,4	13,4
C Gew.-%	74,9	77,6	86,0	85,6	85,8
N Gew.-%	5,9	5,6	< 0,5	< 0,5	< 0,5
O Gew.-%	7,3	4,6	0,7	< 0,01	0,5
Brennwert: kJ/kg	37300	38085	45270	-	45162
Heizwert kJ/kg	35200	35820	42529	43980	42319
Schwefel Gew.-%	1,20	0,59	0,0015	0,0004	0,002
Säurezahl (TAN) mg KOH/g	8,33	4,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1

[0065] Fig. 2 zeigt die Ergebnisse einer Versuchsreihe, mit der die Eignung der die erfindungsgemäßen Pyrolyseöle als Dieselkraftstoff bzw. als Dieselmischzusatz getestet wurde. Zu sehen sind die gegen den Kurbelwinkel (–10° bis 20°) aufgetragenen Zylinderdruckverläufe in bar. Eingesetzt wurde als erfindungsgemäßes Pyrolyseöl das nicht hydrierte Öl gemäß Tabelle 2, Zeile 1, Spalte 8 („Gärrest 1“), das aus einem Gärrest bei 700°C Reforming-Temperatur erhalten wurde. Ermittelt wurden diese Ergebnisse mit einem Dieselmotor der Marke Kubota Modell V3300. Fig. 2 zeigt nun, dass Mischungen aus dem erfindungsgemäßen Pyrolyseöl (PO) mit

Rapsmethylester (RME) (Quadrate: 75% PO – 25% RME; Rauten: 50% PO – 50% RME; Dreiecke 10% PO – 90% RME) ähnlich gute Ergebnisse liefern wie reiner Rapsmethylester (Kreise).

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 2010/130988 A1 [0003, 0007]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- S. Ren et al. (RSC Adv., 2014, 4, 10731) [0008]
- DIN EN 14775 [0024]
- DIN EN ISO 12185 [0058]
- DIN EN ISO 3104 [0058]
- DIN EN 14104 [0058]
- DIN ISO 3679 [0058]
- DIN EN ISO 20884 [0058]
- DIN EN 14107 [0058]
- DIN EN 15296 [0058]
- DIN EN 15104 [0058]
- DIN EN 14918 [0058]
- DIN EN 14918 [0058]
- DIN EN 14775 [0058]
- EN 590 [0064]
- EN 590 [0064]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Pyrolyseöls mit folgenden Schritten
A) Pyrolyse eines zu behandelnden Ausgangsmaterials im Wesentlichen unter Abwesenheit von Sauerstoff in einer Pyrolysezone, in der das Ausgangsmaterials auf eine Temperatur von 250°C bis 700°C, insbesondere 300°C bis 600°C, häufig 400 bis 500°C, erwärmt wird, wobei die Verweilzeit des zu pyrolysierenden Materials in der Pyrolysezone eine Sekunde bis eine Stunde, insbesondere 5 Sekunden bis 30 Minuten, beispielsweise 3 Minuten bis 10 Minuten, beträgt und pyrolysierte Feststoffe und Pyrolysedämpfe gebildet werden,
B) Nachkonditionierung zumindest der Pyrolysedämpfe in einer Nachkonditionierungszone, in der die Pyrolysedämpfe mit einer Katalysatorschüttung in Kontakt gebracht werden, wobei der Katalysator einen nach Verfahrensschritt A) erhältlichen pyrolysierten Feststoff umfasst oder hieraus besteht, und wobei die Nachkonditionierung bei einer Temperatur von 450°C bis 1200°C, insbesondere 500 bis 800°C, häufig 600 bis 750°C, erfolgt, und wobei das Pyrolyseöl gebildet wird,
C) Abtrennung des Pyrolyseöls von weiteren gebildeten Pyrolyseprodukten in einer Separationseinheit.
2. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Ausgangsmaterial zumindest teilweise ein biogenes Material eingesetzt wird.
3. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ausgangsmaterial ausgewählt ist aus Gärresten, insbesondere aus Biogas- und Bioethanolverfahren, cellulosehaltigen Materialien, insbesondere Holzresten, landwirtschaftlichen Reststoffen und Stroh, industriellen Biomassereststoffen, insbesondere Gärresten, Birtreber, Traubentrester, Oliventrester, Nussschalen oder Kaffeester, Altfetten oder Tierfetten, Schlemphen aus dem Papierrecycling, Gülle-haltigen Materialien und Klärschlämmen oder Gemischen hiervon.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ausgangsmaterial ausgewählt ist aus Polymeren, insbesondere aus Polyacrylaten, Polyurethanen, Polyester, Polyolefinen, Kautschuk oder aus Gemischen der genannten Polymere untereinander oder mit anderen Stoffen.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ausgangsmaterial, insbesondere für die Herstellung des in Schritt B) eingesetzten Katalysators, einen Aschegehalt gemäß DIN EN 14775 von zumindest 1 Gew.-%, insbesondere zumindest 5 Gew.-% und häufig von zumindest 8 Gew.-% aufweist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Ausgangsmaterial Säuren enthält oder so gewählt ist, dass während der Pyrolyse Säuren gebildet werden und insbesondere Lignocellulose, Acrylat-Gruppen, Urethan-Gruppen oder Ester-Gruppen enthält.
7. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Lignocellulose-Gehalt des biogenen Anteils des Ausgangsmaterials größer als 5 Gew.-%, insbesondere größer als 10 Gew.-% ist.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt B) als Katalysator frisch gebildeter pyrolysiertes Feststoff eingesetzt wird und dass der in Schritt B) eingesetzte Katalysator und das in Schritt B) gebildete Pyrolyseöl zumindest teilweise aus demselben Ausgangsmaterial erhalten wurden.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt A) die Verweilzeit des zu pyrolysierenden Materials eine Minute bis eine Stunde, insbesondere 5 Minuten bis 15 Minuten, beträgt und, dass in Schritt A) kontinuierlich oder teilkontinuierlich pyrolysiertes Material direkt in den der Nachkonditionierungszone abgewandten Bereich der Pyrolysezone zurückgeführt wird, wobei zumindest in dem der Nachkonditionierungszone abgewandten Bereich der Pyrolysezone eine Vermischung des pyrolysierten Materials mit dem Ausgangsmaterial erfolgt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt B) die Verweilzeit der Pyrolysedämpfe in der Nachkonditionierungszone von 10^{-3} Sekunden bis 3 Minuten, insbesondere 1 bis 20 Sekunden, beträgt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Pyrolyseprodukte nach Schritt B) oder Schritt C) einer katalytischen Hydrierung unterworfen werden.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass in Schritt C) eine Destillation der erhaltenen Pyrolyseöle stattfindet.

13. Pyrolyseöl, mit einem Kohlenstoff-Gehalt größer 65 Gew.-%, einem Wasserstoff-Gehalt größer 5 Gew.-% und einem Sauerstoffgehalt kleiner 16 Gew.-%, einem ^{14}C -Gehalt von zumindest 0,1 ppT und einer Säurezahl kleiner 15 mg KOH/g, insbesondere erhältlich mit dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10.

14. Pyrolyseöl nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Säurezahl kleiner 10 mg KOH/g, insbesondere kleiner 6 mg KOH/g ist.

15. Pyrolyseöl nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Sauerstoffgehalt kleiner 8 Gew.-%, insbesondere kleiner 5,5 Gew.-%.

16. Pyrolyseöl nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet**, dass das Gewichtsverhältnis Wasserstoff/Kohlenstoff größer ist als 0,08, insbesondere größer als 0,10, beispielsweise größer als 0,11.

17. Pyrolyseöl nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Wassergehalt kleiner 5 Gew.-%, insbesondere kleiner 3 Gew.-% und häufig kleiner 2 Gew.-% ist.

18. Pyrolyseöl nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest 50 Gew.-%, insbesondere zumindest 80 Gew.-% des Pyrolyseöls unzersetzt destillierbar sind.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

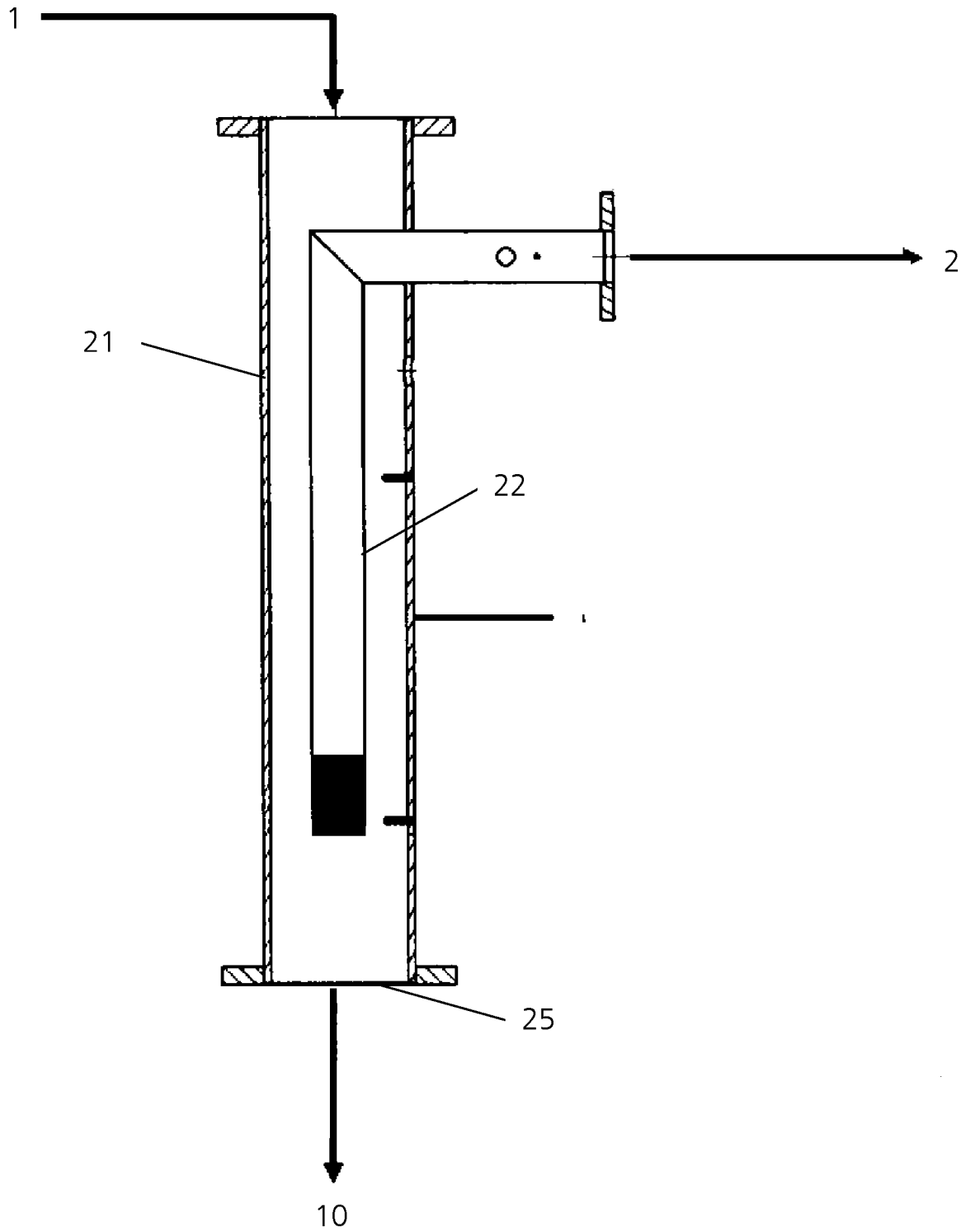


Fig. 2

