



## 2022-2 Conference Proceedings

K<sup>3</sup>/C<sup>3</sup> - Defossilizing the chemical industry -  
technological approaches & engineering concepts  
June, 23 - 24, 2022, Dresden



DGMK und Autor(en) haben alle Sorgfalt walten lassen, um vollständige und akkurate Informationen in diesem Buch zu publizieren. Der Verlag übernimmt weder Garantie noch die juristische Verantwortung oder irgendeine Haftung für die Nutzung dieser Informationen, für deren Wirtschaftlichkeit oder fehlerfreie Funktion für einen bestimmten Zweck. Die DGMK übernimmt keine Gewähr dafür, dass die beschriebenen Verfahren, Programme usw. frei von Schutzrechten Dritter sind. Die DGMK hat sich bemüht, sämtliche Rechteinhaber von Abbildungen zu ermitteln. Sollte der DGMK gegenüber dennoch der Nachweis der Rechtsinhaberschaft geführt werden, wird das branchenübliche Honorar gezahlt.

Alle Rechte vorbehalten

© DGMK e.V., Hamburg, 2022

Für Copyright in Bezug auf das verwendete Bildmaterial siehe Quellenangaben in den Abbildungsunterschriften. Abbildungen ohne Quellenangabe sind von den Autoren.

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung der DGMK unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

The work including all its parts is protected by copyright. Any use outside the narrow limits of the German Copyright Law without the consent of the DGMK is prohibited and punishable by law. This applies in particular to reproduction, translation, microfilming and storage and processing in electronic systems.

Umschlaggestaltung: DIE NEUDENKER®, Darmstadt | DGMK e.V., Hamburg

Titelfotografie: Copyright (c) 2013 isak55/Shutterstock

ISSN 1433-9013

ISBN 978-3-947716-42-5

<https://www.dgmk.de>

**INHALTSVERZEICHNIS**

Seite

<b>Microwave and Gliding Arc Plasma Pyrolysis of Methane: Comparison of the Plasma Sources</b>	<b>1</b>
<i>Kreuznacht, S., Böddeker, S., Purcel, M., Böke, M., Xia, W., Muhler, M., Awakowicz, P., von Keudell, A.</i>	
<b>Microwave and Gliding Arc Plasma Pyrolysis of Methane: Carbon Characterization</b>	<b>9</b>
<i>Purcel, M., Kreuznacht, S., Böddeker, S., Xia, W., Böke, M., Muhler, M., von Keudell, A., Awakowicz, P.</i>	
<b>From Active Catalysts to Efficient Electrolysers – Holistic and Sustainable Electrochemistry at Fraunhofer UMSICHT</b>	<b>15</b>
<i>Siegmund, D., junge Puring, K., Apfel, U.-P.</i>	
<b>Produktion von Aktivkohle aus kommunalen Rest- und Abfallhölzern mittels Schwebefestbett-Holzvergasungsverfahren</b>	<b>16</b>
<i>Hofmann A., Huber M.B., Larcher B., Greil K.H, Jäger D.</i>	
<b>Influence of the Zeolite Framework Type on the Green Synthesis of Acrylic Acid from Lactic Acid</b>	<b>24</b>
<i>Häussermann, D., Traa, Y.</i>	
<b>Synthesegaserzeugung aus Klärschlamm für die thermische Nutzung unter Ausschleusung der phosphorhaltigen Asche für die Anwendung in unterschiedlichsten Industriebereichen</b>	<b>33</b>
<i>Neagos, A., Böhning, D., Rauwolf, M., Kammler, T.</i>	
<b>Sustainable Production of Carbon-Based Raw Materials for the Chemical Industry by Power-to-X Technologies</b>	<b>41</b>
<i>Müller, T.</i>	
<b>Katalytische Depolymerisation von polyolefinhaltigen Kunststoffabfällen</b>	<b>42</b>
<i>Heymel, D., Schröter, S., Seitz, M.</i>	
<b>Chemisches Recycling von Kunststoffabfällen — Zwei Wege zur Substitution fossiler Ressourcen in der chemischen Industrie</b>	<b>50</b>
<i>Rieger, T.</i>	
<b>Energy Efficiency – Key to Defossilizing the Chemical Industry</b>	<b>58</b>
<i>Bender, M.</i>	
<b>A Business Case for Chemical Recycling? – Recommendations for Techno-Economic Assessment of Chemical Recycling Technologies</b>	<b>59</b>
<i>Voss, R., Keller, F., Lee, R.P., Graebner, M.</i>	

**Life Cycle Assessments of Environmental and Climate Impacts of Chemical Recycling Technologies – Towards a Systemic Approach for Transparency and Comparability** 60

*Keller, F., Voss, R., Lee, R.P., Graebner, M.*

**Technical and Environmental Assessment of Hydrogen Transport in Large-Scale Transmission Pipeline Networks** 61

*Tsiklios, C., Hermesmann, M., Müller, T.*

## Microwave and Gliding Arc Plasma Pyrolysis of Methane: Comparison of the Plasma Sources

Kreuznacht, S.<sup>1</sup>, Böddeker, S.<sup>2</sup>, Purcel, M.<sup>3</sup>, Böke, M.<sup>1</sup>, Xia, W.<sup>3</sup>, Muhler, M.<sup>3</sup>, Awakowicz, P.<sup>2</sup>, von Keudell, A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Chair for Experimental Physics II, Ruhr University Bochum, Germany, <sup>2</sup>Chair of Electrical Engineering and Plasma Technology, Ruhr University Bochum, Germany, <sup>3</sup>Laboratory of Industrial Chemistry, Ruhr University Bochum, Germany

### Abstract

Hydrogen is already today highly relevant for the chemical industry. In the future hydrogen could also be used as a green fuel, as energy carrier or for energy storage. However, in the face of climate change new energy efficient and greenhouse gas-free production methods are necessary for the utilization of hydrogen on larger scales. The pyrolysis of methane in a plasma is a promising production method for turquoise hydrogen.

Here, we will present a microwave plasma torch and a gliding arc plasmatron operating at atmospheric pressure in an argon-methane mixture. We will compare the two plasma sources in terms of methane conversion, energy efficiency and product selectivities. The two plasma sources are integrated in one setup. Both plasma sources are operated with the same gas supply and diagnostics ensuring good comparability between the experimental results obtained with both sources. In the microwave plasma torch a total flow rate of 60 slm and 2.45 GHz microwaves with a forward power between 600 W and 3300 W are used to sustain a plasma with a diameter of about 1.2 cm and a length of up to 60 cm. In the center temperatures of up to 4300 K are achieved. The gliding arc plasmatron is substantially smaller. Therefore, only 10 slm of total flow rate are used. However, the input power (30-330 W) is also smaller leading to a similar specific energy input per mole of methane (SEI). In the gliding arc plasmatron temperatures of up to 5500 K are achieved.

A continuous gas analyser with nondispersive infrared sensors for methane (CH<sub>4</sub>) and the two main gaseous side products ethyne (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) and ethene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) and a thermal conductivity sensor for the main product hydrogen (H<sub>2</sub>) is used to analyse the product gas stream. Additionally, solid carbon is produced as a side product. In both plasma sources the methane conversion increases with the SEI. At constant SEI the methane conversion increases with increasing methane admixture. Methane conversions of up to 65 % are achieved. At low methane admixtures, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> is the most important side product with selectivities of up to 100 %. With increasing methane admixture, the selectivity towards C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> decreases to about 40 % and solid carbon becomes the most important side product. At the same SEI and methane admixture the conversion in the gliding arc plasmatron is higher than in the microwave plasma. However, higher SEIs can be used in the microwave plasma leading to higher conversion. The selectivity towards C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> is higher in the gliding arc plasmatron while in the microwave plasma the selectivity towards solid carbon is higher.

### Introduction

Today's hydrogen production is already responsible for 1 % to 2 % of the annual global greenhouse gas emission [1,2]. Since hydrogen is often regarded as green fuel of the future, new energy efficient and greenhouse gas-free production methods are in high demand to mitigate climate change. One promising production method for turquoise hydrogen is the pyrolysis of methane in a plasma. The thermal dissociation of methane into hydrogen and solid carbon generates no direct greenhouse gas emissions. Instead, solid carbon is produced as a second valuable product. Additionally, the energy demand to produce hydrogen by thermal methane dissociation ( $\Delta H_{\text{H}_2}^0=37.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  [3]) is about eight times lower than to produce hydrogen by electrolysis of water ( $\Delta H_{\text{H}_2}^0=285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$  [3]).

Due to the high average binding energy of the C-H bonds (416 kJ mol<sup>-1</sup> [4]) in a methane molecule, high energy inputs are necessary for the dissociation of methane. The required activation energy can either be supplied by high temperatures (above 1300 K [5]) or by a

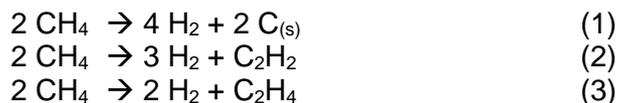
plasma. A plasma is an ionized gas containing freely moving ions and electrons. These charged particles are accelerated by electric fields, which allows heating of the plasma without direct wall contact [6,7]. Thereby, gas temperatures above 4000 K can be reached in the center of the plasma without damaging the walls of the reactor vessel. Additionally, the efficient coupling of electric fields to the electrons can be exploited for selective heating of electrons [6,8]. The electrons can then initiate chemical processes far from thermodynamic equilibrium via generation of radicals by electron collisions [6,8]. In comparison to conventional thermal reactors, plasma-based systems possess the huge advantage of short start-up times of a few seconds to minutes [9]. This advantage becomes even more important when dealing with fluctuating energy supply from renewable energies or fluctuating gas streams.

In the past, plasma sources operating at a pressure of a few mbar up to atmospheric pressure were investigated for the pyrolysis of methane. Gliding arc plasmas (GAP) and microwave plasma torches (MPT) are two examples with high performance in terms of energy efficiency and mass yield [9].

- (i) In a GAP, a high electric field strength is created by supplying a high voltage to two diverging electrodes. Free electrons are accelerated in the electric field. At the closest distance between the two electrodes the field strength is high enough to ignite a discharge leading to the formation of an arc between the two electrodes. This arc is pushed along the two electrodes by the gas flow in the reactor and the geometry of the two electrodes. This prevents erosion of the electrode surfaces by the hot arc. The simplest design is a 2D GAP, where the arc moves in one dimension along the two electrodes. A more complex design is a 3D GAP. Here, the arc rotates inside the reactor. This increases the treated volume and therefore the residence time and gas conversion in the GAP [9, 10]. For the plasma methane pyrolysis both 2D [11-15] and 3D [16,17] GAP designs have been used in the past. In 3D GAPs methane conversion is usually higher than in 2D GAPs (up to 99 % in 3D GAPs compared to up to 65 % in 2D GAPs) [17,12-15]. Another important factor for the methane conversion is the process gas composition. The highest methane conversions were achieved with a mixture of nitrogen and methane [16] or a mixture of nitrogen, CO<sub>2</sub>, methane and oxygen [17].
- (ii) In a MPT, microwaves are used to ignite and sustain the plasma. These microwaves are coupled into a microwave transparent discharge tube (usually made from quartz). The oscillating electric field of the microwaves accelerates and heats the electrons in the plasma. The energy is then transferred from the electrons via collisions to the heavier particles (ions, atoms and molecules). The process gas is injected into the discharge tube in a swirl flow to stabilize the plasma in the center of the tube and to shield the tube walls from the high gas temperatures in the center of the plasma. In this way, gas temperatures above 4000 K can be reached in the center of the plasma without damaging the walls of the discharge tube [18,19]. In the past, MPTs for the pyrolysis of methane were investigated both at atmospheric pressure [19-23] and at a pressure of a few mbar [24-27]. At reduced pressure a methane conversion of up to 96 % was achieved [24-27]. With increasing pressure, methane conversion is usually a bit lower. However, at atmospheric pressure methane conversion of up to 80 % is still possible [20,21]. The product spectrum also depends on the pressure in the MPT. At reduced pressure ethyne is the main product with a selectivity of up to 90 % [24-27]. At atmospheric pressures, the main products are hydrogen, ethyne and solid carbon [19-22]. Some groups have also reported small amounts of ethene [21]. In mixtures of argon and methane a selectivity towards ethyne of about 50 % and a selectivity towards solid carbon of about 30 % was reported [20]. Mixtures of methane and hydrogen, on the other hand, lead to a higher selectivity towards ethyne of up to 90 % [21].

Comparing these two plasma sources, the spatial extension of the MPT is at least a factor of four larger in radial direction and a factor of ten in axial direction than the GAP leading to more moderate gradients in temperature and exited species densities in the MPT when compared to the GAP.

The main expected products for the pyrolysis of methane are hydrogen, ethyne, ethene and solid carbon corresponding to the following global reactions:



Ethyne and ethene are energetically more favorable secondary products due to their higher standard enthalpies of formation of 227.4 kJ mol<sup>-1</sup> and 52.4 kJ mol<sup>-1</sup>, respectively [3]. However, the highest possible hydrogen yield can be achieved via reaction (1). The solid carbon produced in this global reaction could be used as valuable industrial product for example for the substitution of other graphite powders, as filler material, for electronic applications or as soil conditioner. However, the possible applications and therefore economic impact of the produced carbon depend on the morphology and quality of the carbon particles [23,28]. Here, we will present a common setup including a GAP and a MPT using the same gas supply, plasma diagnostics and reaction product analysis for both plasma sources. This enables the direct comparison of the two plasma sources in terms of conversion and product spectrum for the pyrolysis of methane.

## Experiment

The experimental setup consists of a common gas supply, particle separation, product gas analyser and exhaust gas handling for two different plasma sources (MPT and GAP). As process gas argon (grade 5.0) with admixtures of 2 %<sub>vol</sub> and 16 %<sub>vol</sub> of methane (grade 4.5) was used. The gas was supplied using mass flow controllers to either the MPT (total input flow rate of 60 slm) or the GAP (total input flow rate of 10 slm). The carbon particles were separated from the product gas stream using a cyclone downstream of the two plasma sources. Using a needle valve and a rotameter, about 1 slm was split off from the product gas stream and subsequently analysed using a continuous gas analyser with three nondispersive infrared channels (for methane, ethyne and ethene) and one thermal conductivity channel (for hydrogen). The continuous gas analyser was protected from any remaining carbon particles by an additional filter in front of the gas analyser. Due to the limited conductance of the gas lines from the plasma sources to the final exhaust, an overpressure of a few hundred millibar is established within the plasma.

Figure 1 shows the experimental setup of the MPT. It is a commercially available product from MUEGGE (type MA6000A-013BB). Microwaves with a frequency of 2.45 GHz and input powers of up to 6 kW are supplied via a waveguide including a circulator and a 3-stub tuner into a resonator. During the experiments, the forward and reflected power is monitored yielding the power absorbed by the plasma. The plasma is ignited in a quartz tube (26 mm inner diameter, 740 mm length) positioned on the central axis of the resonator. To ignite the plasma a tungsten tip is briefly injected into the resonator to locally enhance the electric field strength. The process gas is injected into the quartz tube via eight tangential nozzles creating a swirl flow inside the tube. A more detailed description of the used MPT can be found elsewhere [18,29,30].

The experimental setup of the second plasma source (GAP) is shown in figure 2. The design is based on the literature [17, 31]. The anode tube (7 mm inner diameter, 26 mm length) is grounded, while a negative DC-voltage (up to 10 kV and up to 600 mA) is supplied to the cathode by a power supply (Magna Powers XR 10000). During the experiments the current and voltage between the cathode and anode are monitored using an oscilloscope yielding the power absorbed by the plasma. The process gas is supplied via tangential gas inlets from the outer vessel creating a swirl flow. This pushes the arc to the central axis of the reactor and forces a rotation of the arc inside the anode tube.

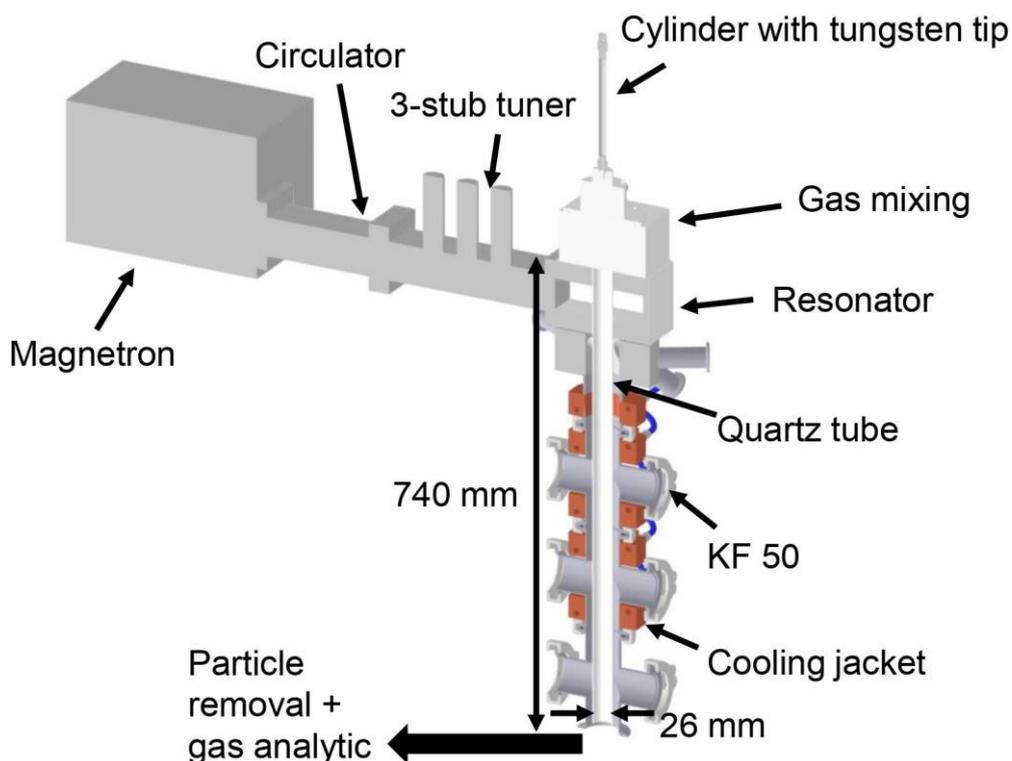


Figure 1: Experimental setup of the microwave plasma torch (MPT).

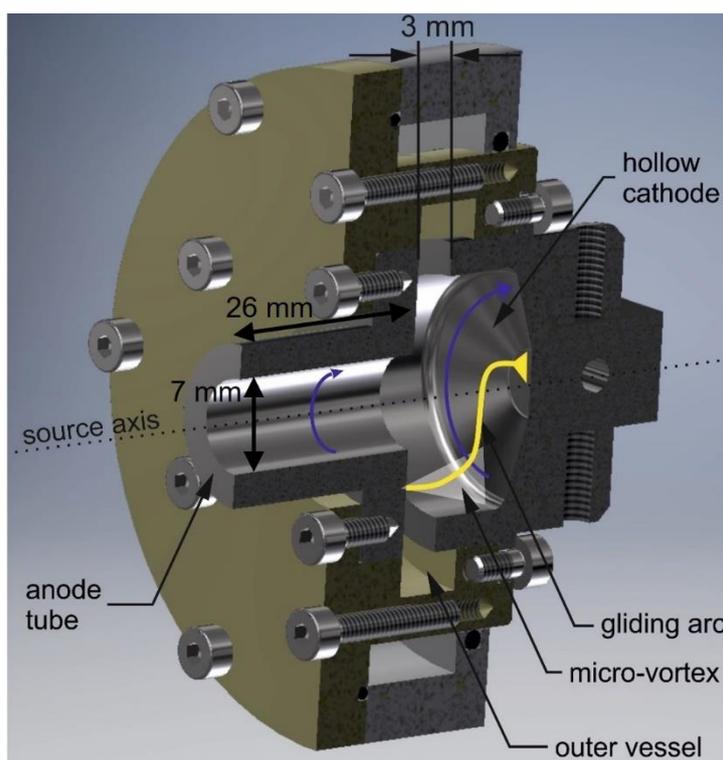


Figure 2: Experimental setup of the gliding arc plasma (GAP).

## Results and discussion

Since the main gaseous products were hydrogen and ethyne, the volumetric flow rate doubles by the conversion of methane (compare global reaction (1) and (2)). During the measurements, only the volume concentrations were measured. Therefore, this increase in volumetric flow rate has to be considered when calculating the methane conversion and product selectivities. Assuming hydrogen, ethyne and ethene are the only gaseous final products, the ratio of the total input and output flow rate can be derived from the measured volume concentrations. Additionally, the measured hydrogen volume concentration was in all calculations substituted

by the measured volume concentrations of the three hydrocarbons using the balance of hydrogen atoms before and after the plasma. This approach was chosen because the hydrocarbon volume concentrations measured by the three nondispersive infrared sensors are more accurate than the measured hydrogen concentration by the thermal conductivity sensor. Since the range of absorbed power and volumetric input flow rate differs for the two plasma sources, the results are compared on the basis of the specific energy input per input mole of methane (SEI).

Figure 3 shows the methane conversion in the two plasma sources as a function of the specific energy input. Methane conversion increases for both plasma sources linearly with increasing SEI. Increasing the methane admixture at constant SEI also leads to a higher methane conversion. This is caused by the lower volume concentration of argon and therefore smaller fraction of energy being used for the heating and excitation of argon instead of conversion of methane.

At the same SEI and methane admixture, methane conversion is about twice as high in the GAP as in the MPT leading to a larger energy efficiency in the GAP. This is caused by the different reaction zones in the two plasma sources. In both plasmas central gas temperatures above 4000 K are reached leading to the conversion of methane on timescales of a few 100 ns [5]. This is about four orders of magnitude faster than the residence time in both plasma sources leading to almost instant full methane conversion in the center of the plasma. In the GAP a hot and narrow arc rotates inside the anode tube. The rotation of the arc increases the treated volume leading to a higher methane conversion. In the MPT the plasma extends over a larger radial and axial direction. However, the plasma volume in the MPT is stationary. Therefore, a larger portion of the gas passes through the MPT without getting into the hot core of the plasma leading to a smaller methane conversion compared to the GAP.

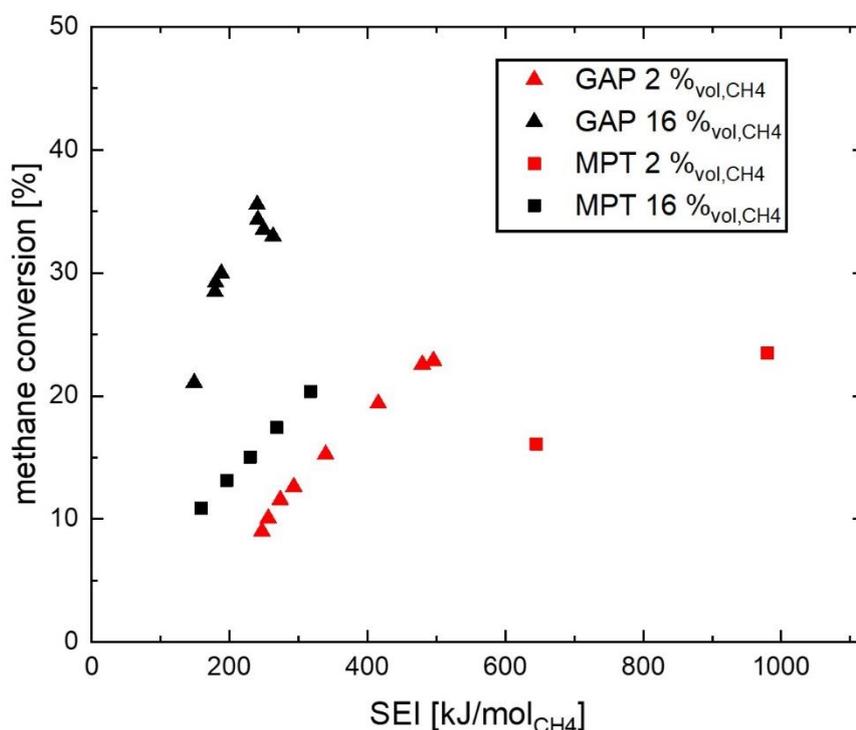


Figure 3: Methane conversion in the two plasma sources as a function of the specific energy input (SEI).

Figure 4 shows the selectivity towards hydrogen and figure 5 shows the selectivity towards ethyne as a function of the SEI for the two plasma sources. The hydrogen selectivity has been calculated on the basis of global reaction (1). However, hydrogen is also produced in both other global reactions. Therefore, the expected value for the hydrogen selectivity is between 50 % (i.e. only global reaction (3)) and 100 % (i.e. only global reaction (1)). For both plasma

sources the hydrogen selectivity increases both with increasing methane admixture and increasing SEI. The ethyne selectivity displays the exact opposite behaviour (i.e. decreases with increasing methane admixture and SEI). This indicates a transition from global reaction (2) dominating at low methane admixture and SEI towards reaction (1) becoming more important for higher methane admixture and SEI. Since the thermal pyrolysis follows the Kassel mechanism, ethyne is an intermediate product for the full dissociation of methane [5,9,32]. The last step in this reaction mechanism is the formation of solid carbon from ethyne. This last step is several orders of magnitude slower than the previous steps leading to the formation of ethyne. The timescale for this last step is on the same order of magnitude as the residence time inside the two plasma sources [5]. A larger high temperature region as a consequence of an increased SEI or methane admixture can therefore explain this transition.

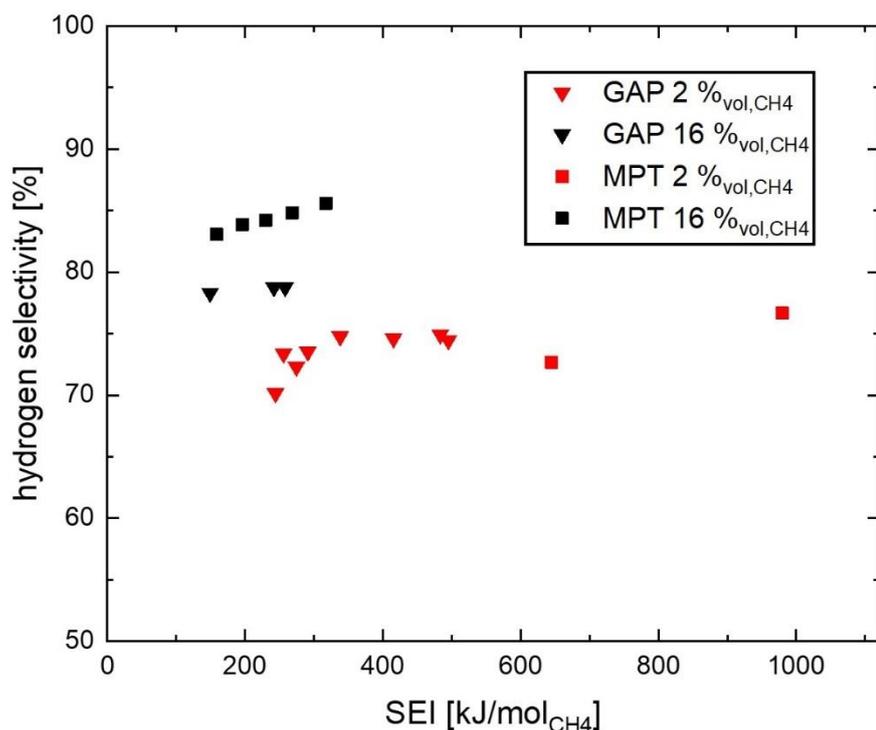


Figure 4: Hydrogen selectivity for the two plasma sources as a function of the specific energy input (SEI).

At 2 %<sub>vol</sub> methane admixture the hydrogen and ethyne selectivities in the two plasma sources are very similar. However, for higher methane admixtures the hydrogen selectivity in the MPT is higher than in the GAP, while the ethyne selectivity is lower in the MPT than in the GAP. This can again be explained by the different reaction zones and spatial temperature distributions in the two plasma sources. In the GAP a narrow and hot arc rotates inside the anode tube. The remaining gas stays below temperatures that could trigger chemical reactions. In the MPT, on the other hand, the hot volume is much larger and the temperature gradients are much smaller (about 400 K/mm in radial direction and about 40 K/mm in axial direction). Therefore, large zones with intermediate temperatures (about 2000 K) around and downstream of the hot plasma core are present in the MPT. These intermediate temperatures are necessary for the efficient completion of the last reaction step (ethyne to solid carbon) inside the volume of the reactor, since the rate constant for this last step has a maximum at 2000 K [5]. In the GAP these intermediate temperatures are missing. Here, the formation of solid carbon takes place in heterogenous reactions at the inner surface of the stainless-steel anode tube. From here the carbon particles are subsequently removed by the high gas flow or the passing arc establishing a dynamic equilibrium between particle creation and growth on the wall and particle removal. Therefore, the hydrogen and ethyne selectivity are less affected in the GAP leading to a lower hydrogen selectivity and a higher ethyne selectivity when

compared to the MPT. The different carbon particle production mechanism in the two plasma sources is supported by analysis of the produced carbon particles showing a monodisperse distribution of amorphous spherical particles for the MPT and large graphitic flakes for the GAP [33].

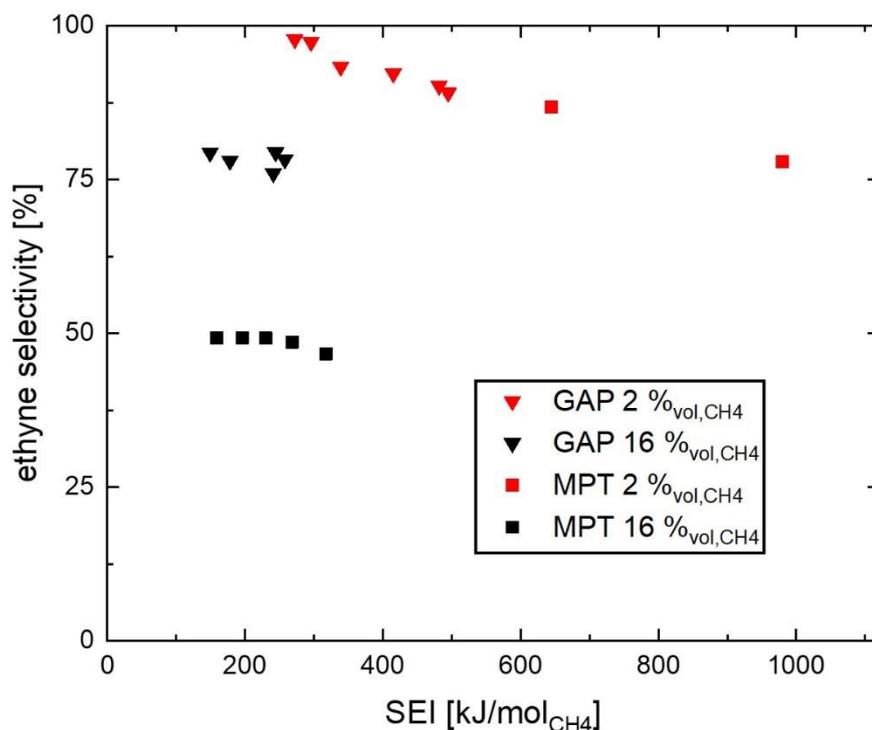


Figure 5: Ethyne selectivity for the two plasma sources as a function of the specific energy input (SEI).

## Conclusion

A common setup consisting of a MPT and a GAP has been used to compare the performance of the two plasma sources for the pyrolysis of methane in terms of conversion and product spectrum. At the same SEI and methane admixture conversion was higher in the GAP leading to a larger energy efficiency. In both plasma sources methane conversion can be increased by either increasing the SEI or the methane admixture. Analysis of the product spectrum revealed significant differences between the two plasma sources originating from the different spatial temperature distribution and resulting effective reaction volume. In the MPT the formation of solid carbon in the volume of the reactor is more effective leading to a higher hydrogen selectivity. In the GAP, on the other hand, solid carbon is mainly formed on the inner surface on the anode.

## Acknowledgement

This work is supported by the German Federal Ministry of Education and Research within 03SF0571C.

## References

- [1] International energy agency, The future of hydrogen (2019)
- [2] J. Gütschow, A. Günther, M. Pflüger, Earth System. Sci. Data, 8, 571-603 (2016)
- [3] D. R. Burgess Jr., NIST Chemistry Webbook, Thermochemical Data (2022)
- [4] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, De Gruyter, Anorganische Chemie, 322 (2014)
- [5] J. R. Fincke, R. P. Anderson, T. A. Hyde, B. A. Detering, Industrial & Engineering Chemistry Research, 41, 1425–1435 (2002)
- [6] P. Chabert, N. Braithwaite, Cambridge University Press, Physics of Radio-Frequency

- Plasmas (2011)
- [7] F. F. Chen, Springer Cham, Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion (2016)
  - [8] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, John Wiley & Sons, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing (2005)
  - [9] M. Scapinello, E. Delikonstantis, G. D. Stefanidis, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 117, 120-140 (2017)
  - [10] D. H. Lee, Y.-H. Song, K.-T. Kim, J.-O. Lee, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 33, 647-661 (2013)
  - [11] A. Indarto, J.-W. Choi, H. Lee, H. K. Song, Journal of Natural Gas Chemistry, 14, 13-21 (2005)
  - [12] A. Indarto, J.-W. Choi, H. Lee, H. K. Song, Energy, 31, 2986-2995 (2006)
  - [13] N. Rueangjitt, T. Sreethawong, S. Chavadej, H. Sekiguchi, Chemical Engineering Journal, 155, 874-880 (2009)
  - [14] N. Rueangjitt, T. Sreethawong, S. Chavadej, H. Sekiguchi, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 31, 517-534 (2011)
  - [15] S. Hu, B. Wang, Y. Lv, W. Yan, Plasma Science and Technology, 15, 555-561 (2013)
  - [16] H. Zhang, C. Du, A. Wu, Z. Bo, J. Yan, X. Li, International Journal of Hydrogen Energy, 39, 12620-12635 (2014)
  - [17] J. Slaets, M. Aghaei, S. Ceulemans, S. V. Alphen, A. Bogaerts, Green Chemistry, 22, 1366–1377 (2020)
  - [18] M. Leins, M. Walker, A. Schulz, U. Schumacher, U. Stroth, Contributions to Plasma Physics, 52, 615-628 (2012)
  - [19] M. Jasiński, D. Czyłkowski, B. Hrycak, M. Dors, J. Mizeraczyk, International Journal of Hydrogen Energy, 38, 11473-11483 (2013)
  - [20] S. I. Gritsinin, P. A. Gushchin, A. M. Davydov, E. V. Ivanov, I. A. Kossyi, M. A. Misakyan, Plasma Physics Reports, 35, 933 (2009)
  - [21] C. Shen, D. Sun, H. Yang, Journal of Natural Gas Chemistry, 20, 449-456 (2011)
  - [22] M. Jasiński, M. Dors, J. Mizeraczyk, Journal of Power Sources, 181, 41-45 (2008)
  - [23] R. Vander Wal, A. Sengupta, E. Musselman, G. Skoptsov, Journal of Carbon Research, 4, 61 (2018)
  - [24] C. Shen, Y. Sun, D. Sun, H. Yang, Science China Chemistry, 53, 231-237 (2010)
  - [25] M. Heintze, M. Magureanu Journal of Applied Physics, 92, 2276-2283 (2002)
  - [26] K. Onoe, A. Fujie, T. Yamaguchi, Y. Hatano, Fuel, 76, 281-282 (1997)
  - [27] J. Röpcke, L. Mechold, X. Duten, A. Rousseau, Journal of Physics D: Applied Physics, 34, 2336–2345 (2001)
  - [28] S. Schneider, S. Bajohr, F. Graf, T. Kolb, ChemBioEng Reviews, 7, 150-158 (2020)
  - [29] M. Leins, A. Schulz, M. Walker, U. Schumacher, U. Stroth, IEEE Transactions on Plasma Science, 36, 982-983 (2008)
  - [30] M. Leins, J. Kopecki, S. Gaiser, A. Schulz, M. Walker, U. Schumacher, U. Stroth, T. Hirth, Contributions to Plasma Physics, 54, 14-26 (2014)
  - [31] G. Trenchev, S. Kolev, W. Wang, M. Ramakers, A. Bogaerts, The Journal of Physical Chemistry C, 121, 24470-24479 (2017)
  - [32] L. S. Kassel, Journal of the American Chemical Society, 54, 3949-3961 (1932)
  - [33] M. Purcel, S. Kreuznacht, S. Böddeker, W. Xia, M. Böke, M. Muhler, A. von Keudell, P. Awakowicz, DGMK -Tagungsberichtsband (2022)

## Microwave and Gliding Arc Plasma Pyrolysis of Methane: Carbon Characterization

Purcel, M.<sup>1</sup>, Kreuznacht, S.<sup>2</sup>, Böddeker, S.<sup>3</sup>, Xia, W.<sup>1</sup>, Böke, M.<sup>2</sup>, Muhler, M.<sup>1</sup>, von Keudell, A.<sup>2</sup>, Awakovicz, P.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Industrial Chemistry, Ruhr University Bochum, Bochum, Germany

<sup>2</sup>Chair for Experimental Physics II, Ruhr University Bochum, Bochum, Germany

<sup>3</sup>Institute for Electrical Engineering and Plasma Technology, Ruhr University Bochum, Bochum, Germany

### Abstract

CO<sub>x</sub>-free production of hydrogen can be achieved by plasma-based methane pyrolysis, not only yielding hydrogen, but also solid carbon as a coupled product. Carbon samples produced by using a microwave plasma torch (MPT) and a gliding arc plasmatron (GAP) as plasma sources were collected and characterized using thermogravimetric analysis, nitrogen physisorption, elemental analysis, electron microscopy and X-ray diffraction to determine the physical and chemical properties as a function of the synthesis parameters. The obtained results were compared to the properties of commercial carbon black products to assess whether the resulting carbon materials are suitable for substituting conventional carbon blacks in applications such as batteries. When comparing the carbon materials obtained from the two different sources operated at similar methane concentration and specific energy input, significant differences in specific surface area and thermal oxidation stability were observed. The carbon sample produced by the MPT showed a high stability against oxidation similar to a commercial acetylene black and also had a similar specific surface area of 55 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, whereas the carbon obtained with the GAP showed much lower oxidation stability, even lower than commercial gas blacks combined with a three times higher specific surface area compared with the sample originating from the MPT. Carbon samples from both sources showed remarkably high phase purity and a high chemical purity concerning heteroatoms such as nitrogen, oxygen, or sulfur with a carbon content of ~98 % and 2 % hydrogen. Based on the electron microscopy results a carbon black-like morphology is present in the MPT samples, whereas the GAP samples are more flake-like. The higher chemical reactivity of the GAP samples may be due to metal doping originating from the arc erosion of the stainless-steel walls.

### Introduction

Carbon blacks are a common chemical product with a wide variety of applications like batteries, pigments or as additives in rubbers. In contrast to soot, which is produced as unwanted by-product for example by combustion engines, carbon blacks are valuable industrial products whose properties can be tailored to the applications. The commonly used methods for the production of carbon blacks often use partial oxidation of hydrocarbon feedstocks producing CO<sub>x</sub> as by-product. With the plasma-based pyrolysis of methane solid carbon and hydrogen can be produced without CO<sub>x</sub> formation, provided that electricity from renewable sources is used. The resulting carbon black-like carbon materials can have different properties depending on the plasma source and the parameters used for pyrolysis. Thus, plasma pyrolysis of methane combines hydrogen production and carbon black production and could potentially replace steam reforming and conventional carbon black production, which both cause significant CO<sub>x</sub> emissions.<sup>[1–3]</sup>

### Carbon synthesis and collection

Samples from two different plasma sources were collected and characterized. To ensure the comparability of the samples similar process parameters were chosen. The samples were prepared by pyrolyzing a gas composition of 16 % methane in argon at a similar specific energy input of 10.5 kJ L<sup>-1</sup>CH<sub>4</sub>. The two applied plasma sources were a microwave plasma torch (MPT)

and a gliding arc plasmatron (GAP).<sup>[4]</sup> In the MPT the process gas is injected tangentially into in a quartz tube, in which the plasma is ignited, creating a swirl flow inside the tube. On the other hand, the GAP uses an arc that is rotating between two electrodes. The carbon nanoparticles produced by pyrolysis were separated from the effluent stream by a cyclone (Figure 1) and collected in a glass bottle.



Figure 1. Cyclone for solid separation from the effluent stream.

After operating the setup residual carbon that was deposited on the walls of the cyclone was transferred into the glass bottle by a flow of approx. 100 L min<sup>-1</sup> of argon.

### Characterization results

Elemental analysis of the carbon samples was performed to ensure the purity of the product and to confirm that there are no heteroatoms like nitrogen, oxygen, or sulfur present. The results showed that both samples consisted of roughly 98 % carbon and 2 % hydrogen.

Transmission electron microscopy was conducted in a JOEL JEM-2800 (200 keV) instrument to investigate the morphology of the carbon materials. Figure 2 shows TEM images of the carbon sample obtained with the MPT.

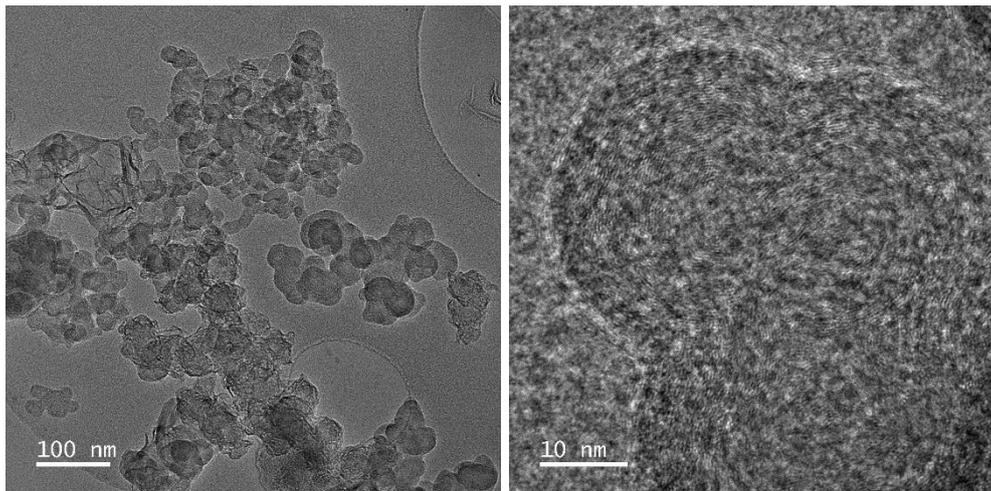


Figure 2. TEM images of carbon obtained with the microwave plasma torch.

The samples originating from the MPT showed a structure consisting of spherical amorphous primary particles with a diameter of approx. 50 nm. Figure 3 shows the TEM images of carbon samples obtained with the GAP.

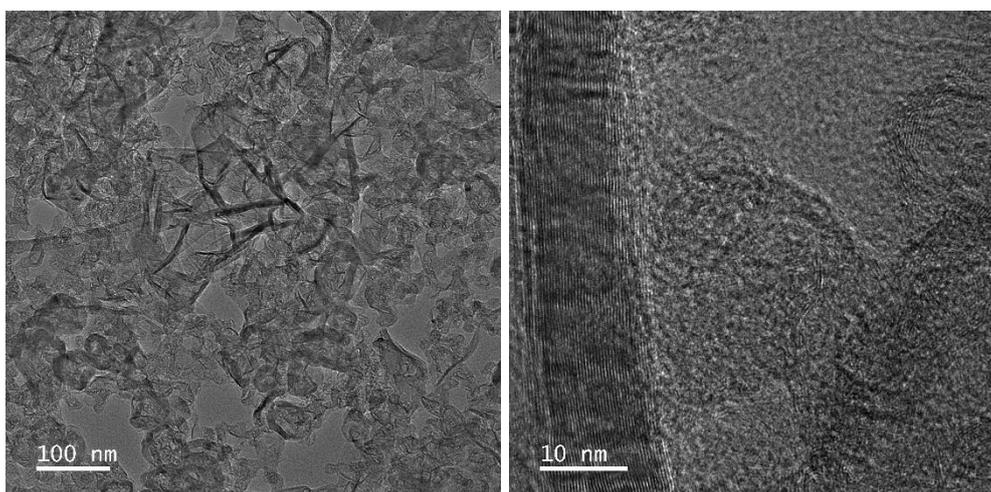


Figure 3. TEM images of carbon obtained with the GAP.

The carbon samples obtained with the GAP show a different flake-like morphology with visible graphitic fragments (Figure 3). These TEM images indicate that the two plasma sources produce different carbon materials. Carbon black-like amorphous spherical carbon particles originate from the MPT, whereas the GAP produces more flake-like carbon particles with a higher degree of graphitization.

To investigate the degree of graphitization Raman spectroscopy was used to compare the D- and G-bands of the samples. The resulting intensity ratio of the D-band and G-bands was used as an indicator for the degree of graphitization.<sup>[5]</sup> A LabRAM HR evolution from Horiba was used to measure the methane pyrolysis samples and two reference samples comprising a gas black and an acetylene black. The resulting Raman spectra are shown in Figure 4.

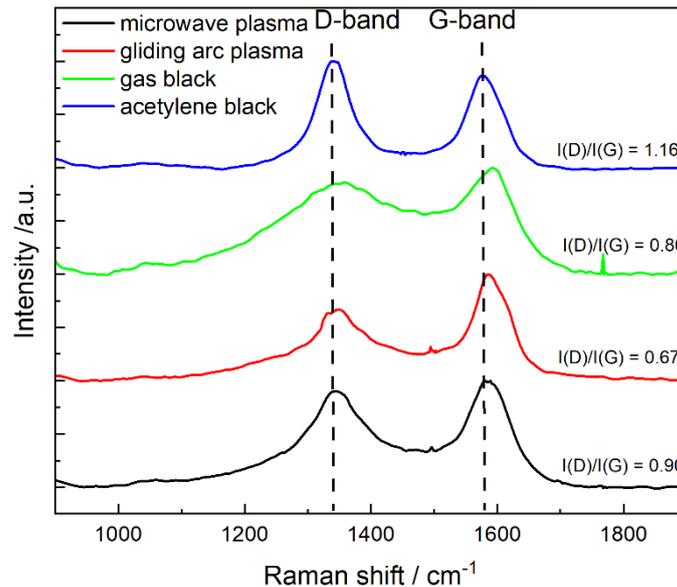


Figure 4. Raman spectra of methane pyrolysis carbon and references (acquisition time 300s, ND filter 10 %, accumulations 2, wavelength of laser 532 nm)

The Raman spectra and the ratios of the intensity of the D-band and G-band show that the GAP carbon nanoparticles have the highest degree of graphitization, since the ratio  $I(D)/I(G)$  is the lowest out of the four samples. Additionally, it can be seen that the MPT carbon nanoparticles have a lower degree of graphitization that is similar to the one of the reference gas black. The acetylene black shows the lowest degree of graphitization out of the four samples and is the only sample where the D-band is more intense than the G-band.

Physisorption of nitrogen was performed to obtain the specific surface area of the carbon materials. The MPT carbon has a surface area of  $55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , whereas the GAP carbon has a threefold higher surface area of  $163 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Both values are within the typical range of specific surface areas of carbon blacks ( $50\text{-}250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).<sup>[6,7]</sup>

Another interesting property of carbon materials is their reactivity towards oxygen. The thermal oxidation stability was investigated using thermogravimetry coupled with a mass spectrometer (TG-MS). The experiments were performed by heating the samples in a mass balance in a stream of  $100 \text{ ml min}^{-1}$  oxygen in helium (20 %  $\text{O}_2$ ,  $5 \text{ K min}^{-1}$ ,  $40\text{-}850 \text{ }^\circ\text{C}$ ) and monitoring the mass loss quantitatively as well as the effluent gas composition qualitatively). Figure 5 shows the mass loss and the DTG curve for two plasma samples and the reference materials.

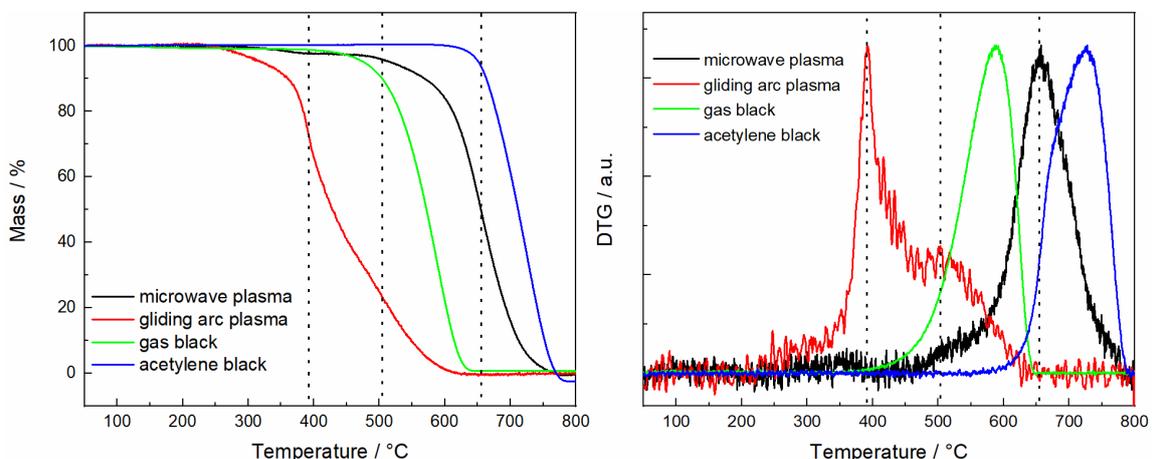


Figure 5. Mass loss and DTG curves of the plasma carbon and the reference samples.

All samples only showed fragments of carbon dioxide and carbon monoxide in the mass spectra of the effluent gas stream indicating again that the samples consist of mostly carbon with a low residual hydrogen content, since no water fragments were visible in the mass spectrum. The MPT carbon shows a maximum in mass loss at 658 °C and a minor mass loss at 506 °C, whereas the GAP carbon shows a major mass loss at 392 °C and a minor mass loss at 506 °C. These results indicate that the GAP carbon has a high reactivity towards oxygen compared with the MPT carbon, which shows a reactivity that is lower than that of a typical gas black, but higher than that of a typical acetylene black. The high reactivity of the GAP carbon sample seems to be inconsistent, since it has the higher degree of graphitization, but it also has a significantly higher surface area which could lead to a higher reactivity. Further studies are needed to elucidate the origin of the higher chemical reactivity in oxygen, which may be caused by metal doping. It is known that metals like iron originating from the GAP walls due to arc erosion can have a strong catalytic influence on the oxidation kinetics of carbon.<sup>[8,9]</sup>

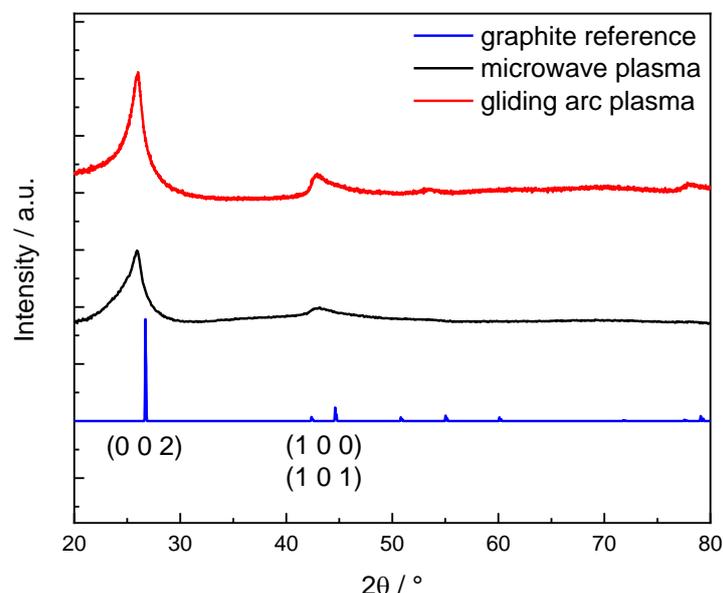


Figure 6. X-ray diffraction patterns of the plasma carbon and the reference samples.

X-ray diffraction was applied to analyze the structure of the samples. The resulting diffraction patterns (Figure 6) show the (0 0 2), (1 0 0) and (1 0 1) reflexes of graphite.<sup>[10]</sup> In the diffraction patterns of both samples no additional reflexes were found indicating the absence of crystalline impurities. Currently, ICP-MS investigations are performed to detect the presence of metal traces in the GAP carbon samples.

## Conclusion

The two plasma sources produce carbon materials with different properties. The carbon samples produced in the microwave plasma have a carbon black-like morphology and show comparable properties to a commercially available gas black in terms of degree of graphitization, specific surface area and reactivity in oxygen. The carbon samples produced with the gliding arc plasmatron show a different flake-morphology including graphitic structures and also have a significantly higher surface area and reactivity in oxygen. The differences between the MPT and GAP carbon samples are due to the conditions within the plasma, since parameters like the specific energy input and methane concentration were almost identical. One difference could be the temperature distribution. In the microwave plasma the carbon nanoparticles grow in the colder areas of the plasma, but completely in the gas phase due to homogeneous nucleation, whereas in the gliding arc plasmatron carbon nucleation seems to

occur on the exposed metal surfaces, from which carbon particles are removed by the hot rotating plasma arc and the high gas flow. This heterogeneous nucleation on the anode surface could be the cause for the higher reactivity, because the interaction with the surface combined with the elevated temperatures of the arc could lead to the doping of the GAP carbon samples with catalytically active metal atoms originating from the stainless-steel walls.

## References

- [1] R. C. Bansal, J.-B. Donnet, m.-J. Wang, *Carbon black. Science and technology*, M. Dekker, New York, Basel etc., (1993).
- [2] J. R. Fincke, R. P. Anderson, T. A. Hyde, B. A. Detering, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *41*, 1425 (2002).
- [3] R. B. Gupta (Ed.) *Hydrogen fuel. Production, transport, and storage*, Taylor & Francis; CRC, London, Boca Raton, Fla., (2009).
- [4] S. Kreuznacht, S. Böddeker, M. Purcel, M. Böke, W. Xia, M. Muhler, P. Awakovicz, A. von Keudell. DGMK -Tagungsberichtsband (2022).
- [5] A. C. Ferrari, D. M. Basko, *Nature nanotechnology*, *8*, 235 (2013).
- [6] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.) *Handbook of heterogeneous catalysis*, WILEY-VCH, Weinheim, (2008).
- [7] H. P. Boehm, *Carbon*, *32*, 759 (1994).
- [8] K. Lotz, A. Wuetscher, H. Düdler, C. Berger, C. Russo, K. Mukherjee, G. Schwaab, M. Havenith, M. Muhler, *ACS Omega*, *4*, 4448 (2019).
- [9] C. Pflieger, K. Lotz, N. Hilse, C. Berger, M. Schiemann, P. Debiagi, C. Hasse, V. Scherer, M. Muhler, *Fuel*, *287*, 119584 (2020).
- [10] Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo, *Carbon*, *45*, 1686 (2007).

## From Active Catalysts to Efficient Electrolysers – Holistic and Sustainable Electrochemistry at Fraunhofer UMSICHT

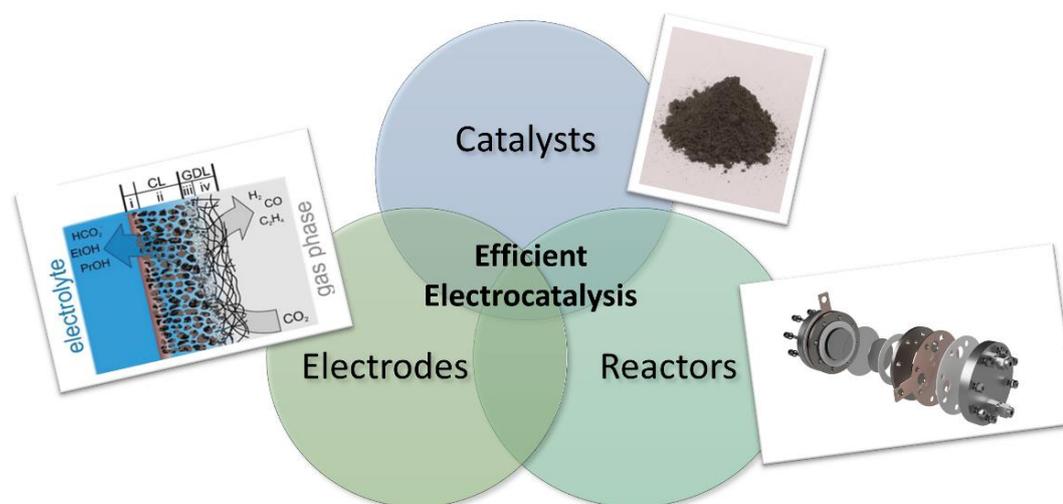
Siegmund, D.<sup>1,2</sup>, junge Puring, K.<sup>1</sup>, Apfel, U.-P.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Fraunhofer Institute for Environmental, Safety and Energy Technology UMSICHT

<sup>2</sup>Ruhr University Bochum

### Abstract

The growing global demand for environmentally friendly technologies to circumvent the anthropogenic climate change has led to increasing interests in electrolysis technologies. When driven by renewable energies, electrolysis can become a game-changing technology for futures energy storage applications and the production of industrially important commodity and fine chemicals. These encouraging perspectives triggered enormous efforts for designing electrocatalysts, especially for the production of hydrogen and the reduction of CO<sub>2</sub>. However, an industrially relevant electrolyser can only be achieved in a perfect interaction of the innovative catalyst with the components of an electrode and the electrolyser. We are convinced that meaningful progress requires a holistic view of an electrolysis cell and the synergetic work of engineers and chemistry from academia and industry to advance the technology. Herein, we present our state-of-the-art progress in designing functional electrodes for electrocatalytic conversions while at the same time emphasizing the necessary steps to achieve an electrocatalytic process with an industrial potential.



## **Produktion von Aktivkohle aus kommunalen Rest- und Abfallhölzern mittels Schwebefestbett-Holzvergasungsverfahren**

A. Hofmann<sup>1</sup>, M. B. Huber<sup>2</sup>, B. Larcher<sup>3</sup>, K. H. Greil<sup>4</sup>, D. Jäger<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Josef Ressel Centre for production of activated carbon from municipal residues, Department for Environmental-, Energy and Process Engineering, Management Center Innsbruck, AUT; <sup>2</sup>Syncraft Engineering GmbH, Schwaz, AUT; <sup>3</sup>Innsbrucker Kommunalbetriebe AG, Innsbruck, AUT;

<sup>4</sup>Stadtwerke Schwaz GmbH, Schwaz, AUT; <sup>5</sup>Gemeindewerke Telfs GmbH, Telfs, AUT

### **Kurzfassung**

Holzgaskraftwerke werden in erster Linie zur Bereitstellung erneuerbarer Energie eingesetzt. Bei der thermochemischen Vergasung von Holz bzw. holzartigen Rohstoffen fällt Vergaserkohle an, ein Nebenprodukt das vorwiegend aus den Aschekomponenten und einem hohen Kohlenstoffgehalt besteht. Die Qualität dieser Kohle wird durch das Vergasungsverfahren selbst, aber auch dem eingesetzten Rohstoff beeinflusst. Zeigt die Vergaserkohle eine hohe Qualität, so kann dieses Nebenprodukt als Zusatzstoff zur Güllebehandlung (Geruchsreduzierung), als Bodenverbesserer oder zur Stabilisierung biologischer Prozesse (Biogas- und Faulgasprozesse) eingesetzt werden.

Die Vergaserkohle aus dem Schwebefestbett-Vergasungsverfahren der Fa. Syncraft GmbH ist in der Lage, die Premium-Qualität des Europäischen Biochar-Zertifikats zu erreichen und zeigt somit bereits ein sehr hohes Nutzungspotential. Um dieses Nebenprodukt einer weiteren Wertsteigerung zuzuführen, wurde für die Dauer von fünf Jahren das Forschungszentrum „Josef-Ressel-Zentrum zur Gewinnung von Aktivkohle aus kommunalen Reststoffen“ gegründet. Dieses Zentrum ist eine Kooperation des Studiengangs Umwelt-, Verfahrens- und Energietechnik des MCI Innsbruck mit den Stadtwerken der drei Tiroler Gemeinden Innsbruck, Schwaz und Telfs. Das Hauptziel des Forschungszentrums ist die Nutzung von heimischen Holzreststoffen (wie unbehandeltes Altholz, Baumschnitt etc.) zur Erzeugung von Strom, Wärme und Aktivkohle mithilfe des Schwebefestbettvergasungsverfahrens. Die Aktivkohle soll hauptsächlich in den kommunalen Kläranlagen für verschiedene Anwendungen, wie z.B. Schlammstabilisierung in der anaeroben Phase, Verbesserung der Schlammentwässerung sowie als Adsorptionsmittel für die vierte Reinigungsstufe zur Entfernung von Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser, eingesetzt werden. Zusätzlich werden auch andere Einsatzgebiete, wie die Anwendung der Pulveraktivkohle in der „grünen Infrastruktur“ des urbanen Raums, untersucht - einerseits zur Verbesserung der Nährstoff- und Wasserversorgung der Pflanzen und andererseits auch als Adsorptionsmittel für Schadstoffe aus Verkehrsflächen, wie Öl, Kraftstoff und Schwermetalle.

Übergeordnetes Ziel der Entwicklungen ist es, lokale Ressourcen für die Erzeugung von Energie und einem wertvollen Nebenprodukt zu nutzen, das vor Ort genutzt wird, um einen geschlossenen Stoffkreislauf in den beteiligten Kommunen zu schaffen.

### **Einleitung**

Das Department Umwelt-, Verfahrens- und Energietechnik des Management Center Innsbruck (MCI) ist seit mehr als 15 Jahren auf dem Gebiet der Holzvergasung tätig. Das zentrale Produkt dieser F&E-Aktivitäten ist das 2008 patentierte Schwebefestbett-Vergasungsverfahren. Dieses Verfahren wurde von der Firma SynCraft, eines Spin-offs des MCI, zur Marktreife weiterentwickelt. Bis heute wurden bereits mehr als zehn kommerzielle Holzgaskraftwerke erfolgreich in Betrieb genommen.

Der Vergasungsprozess liefert in erster Linie erneuerbare Energie, wobei als Nebenprodukt pulverförmige Holzkohle entsteht. Das Hauptziel dieses Projekts ist die Qualitätsverbesserung dieses Nebenprodukts, d.h. das Erreichen einer Funktionalisierung des erhaltenen Holzkohlepulvers. Daher wird der Vergasungsprozess im Detail untersucht, um das Wissen

über das Zusammenspiel von Prozessparametern und die Eigenschaften der zu vertiefen. Neben der In-situ-Funktionalisierung, d. h. der Funktionalisierung durch Anpassung der Vergasungsprozessparameter, werden die Untersuchungen die Ex-situ-Funktionalisierung durch Behandlung der Holzkohle in einem nachgeschalteten Reaktor umfassen. Mit diesen Verfahren soll nicht nur die spezifische Oberfläche der Aktivkohle vergrößert, sondern auch physikalische Eigenschaften wie Polarität oder Benetzungseigenschaften verbessert werden. Die produzierten Holzkohlen werden hinsichtlich ihrer Eignung für verschiedene Anwendungen, hauptsächlich im Bereich der Abwasserreinigung, charakterisiert. Basierend auf den Laboruntersuchungen werden die vielversprechendsten Aktivkohlen für Testläufe direkt an den Kläranlagen der teilnehmenden Stadtwerke verwendet, um die Wirkung der funktionalisierten Aktivkohle auf die Schlammstabilität, auf die Faulgas-Produktionsrate und -qualität sowie auf die Entfernung von Mikroverunreinigungen (schwer abbaubare Rückstände von Pestiziden, Bioziden und Arzneimitteln) im Abwasserstrom zu quantifizieren.

Die Stadtwerke als Projektpartner im Josef-Ressel-Zentrum profitieren nicht nur von der Energiegewinnung aus den lokalen Restholzressourcen, das als Ausgangsmaterial für den Vergasungsprozess verwendet wird, sondern auch von der Gewinnung des wertvollen Nebenprodukts Aktivkohle zur direkte Verwendung in der kommunalen Abwasserbehandlung.

## Hintergrund

### Alt- und Resthölzer im kommunalen Umfeld

Die Popularität des Rohstoffes Holz nimmt stark zu und damit auch die Menge an Altholz. In Österreich fallen jährlich rund 1,22 Mio. t Altholz und 4,22 Mio. t Restholz an, in Tirol sind es jährlich ca. 60.000 t Altholz [1]. Der größte Teil des Altholzes wird zur Herstellung von Span- und Faserplatten oder zur thermischen Verwertung verwendet. Für die Verwertung von Altholz im Schwebefestbett-Vergasungsverfahren sind die physikalischen Eigenschaften wie Größe/Form des Inputmaterials sowie die mechanische Stabilität entscheidend. Zu den Eigenschaften von Altholz in der thermochemischen Vergasung gibt es kaum Literatur oder Forschungsergebnisse. Vor allem chemische Veränderungen oder die Veränderung von Festigkeitseigenschaften durch den Alterungsprozess werden in der Literatur nicht näher betrachtet. Es besteht daher großer Bedarf, die besagten Eigenschaften von Alt- und Resthölzern zu analysieren. Die zweite Hauptquelle für Restholz in Kommunen ist Baum- und Strauchschnitt. Ganze Bäume oder größere Äste eignen sich für die Hackschnitzelproduktion, meist besteht bereits eine Nutzung in den Kommunen. Kleinere Zweige und Strauchschnitt sind dafür nicht geeignet, daher wird dieses Material meist als Strukturmaterial in Kompostieranlagen verwendet. Trotzdem ist noch ein Überschuss dieses Materials vorhanden und bietet somit ein gewisses Potential für den Einsatz zur gekoppelten Energie- und Aktivkohleherstellung. Auch hier ist aber über das Vergasungsverhalten kaum etwas bekannt. Die Problematik liegt hier vor allem in der geringen Stückgröße und in der Zusammensetzung des Materials, da es nicht nur holzige Substanz enthält sondern auch einen hohen Anteil an Blattwerk und anderen Pflanzenteilen enthält.

### Schwebefestbett-Vergasung und Produktion von Pulverkohle

Das Schwebefestbett-Vergasungsverfahren ist ein zweistufiges Vergasungsverfahren, wobei die Pyrolyse vom eigentlichen Vergasungsschritt getrennt ist. Der Vergasungsschritt findet in einem Schwebefestbett-Reaktor (SBR) statt [2]. Das Verfahren ist ein autothermer Prozess, d.h. die für die Pyrolyse und die Vergasung benötigte Wärme wird durch gezielte Oxidation mit Umgebungsluft erzeugt. Nach dem SBR wird der verbleibende Kohlestaub in einem Heißgasfilter (zylindrische Filterkerzen aus Keramik) vom Produktgasstrom getrennt. Das Produktgas wird in einem Eigenkondensatwäscher von Verunreinigungen (hauptsächlich Ammoniak) gereinigt und anschließend in einem Gasmotor verwertet. Die pulverförmige Kohle wird am Heißgasfilter ausgetragen. Aus Sicherheits- und Handhabungsgründen wird die Holzkohle mit Wasser vermischt. Abbildung 1 zeigt das Anlagenschema des Schwebefestbett-Vergasungsverfahrens (©Synkraft Engineering):

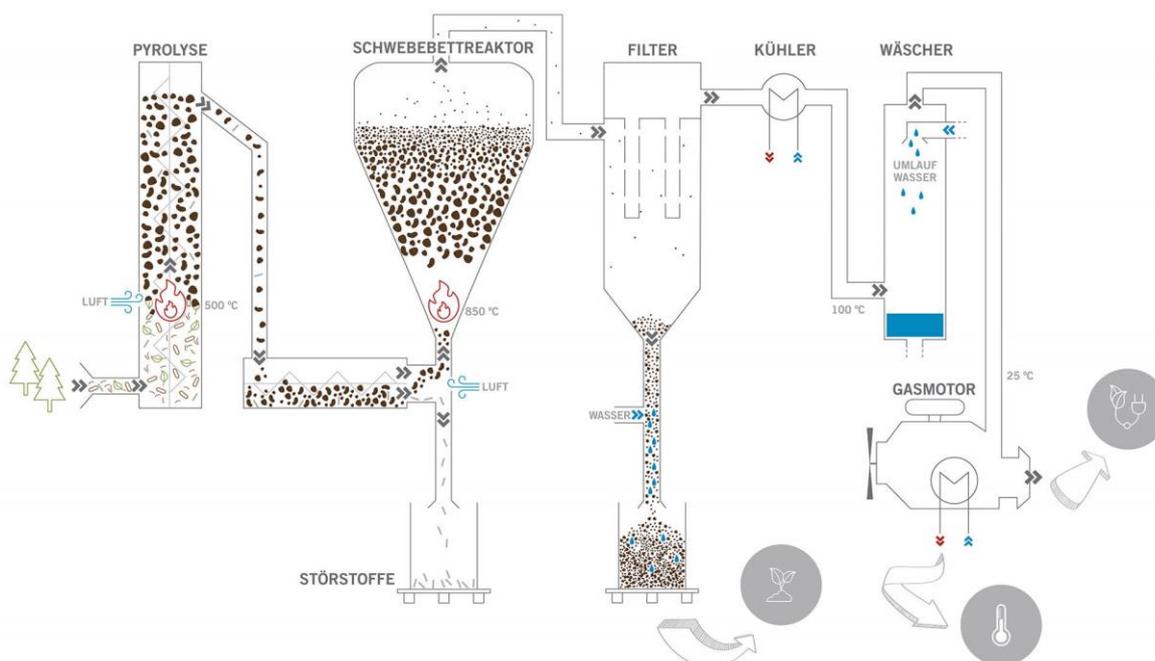


Abbildung 1: Anlagenschema des Schwebefestbettvergasungsverfahrens

Die angefeuchtete Kohle zeigt immer noch ein pulvriges Fließverhalten, jedoch ist die Menge an luftgetragenen Partikeln minimiert. Im Standardbetrieb mit naturbelassenen Hackschnitzeln entspricht die Qualität der Holzkohle den Anforderungen von „Premium biochar“ des European Biochar Certificate [3]. Die hochwertige Vergaserkohle weist dennoch eine geringe spezifische Oberfläche auf. Um den Wert dieses Nebenprodukts zu steigern, ist die Weiterverarbeitung zu Aktivkohle (AC) eines der Hauptziele der Forschungsaktivitäten im Josef-Ressel-Zentrum.

#### Aktivierung bzw. Funktionalisierung der Pulverkohle

Das Prinzip der Kohleaktivierung ist nicht neu und wird großtechnisch durchgeführt. Die Herausforderung liegt in den Tonnagen, die in den jeweiligen Einheiten verarbeitet werden. Der Großteil der am Markt befindlichen Aktivkohle wird aus fossiler Kohle hergestellt, welche durch Drehrohröfen bei einem Mindestdurchsatz von 10.000 t/a aktiviert wird. Mit einer kommerziellen Schwebefestbett-Holzvergasungsanlage werden nur rund 400 t/a an Holzkohle produziert. Somit kann die etablierte Drehrohröfen-Aktivierungstechnologie, die in der kommerziellen AC-Produktion verwendet wird, aufgrund der hohen spezifischen Aktivierungskosten nicht angewendet werden. Daher müssen Konzepte entwickelt werden, die eine ökologische und tragfähige Aktivierung im „kleinen Maßstab“ ermöglichen. Obwohl die technische Machbarkeit bereits vor Jahrzehnten nachgewiesen wurde [4], haben sich nur wenige Forschungsgruppen mit Vergaserkohle als Ausgangsstoff für die Aktivierung beschäftigt. [5] und [6] bieten Zusammenfassungen zum Stand der Technik von Anlagen zur thermochemischen Umwandlung von Biomasse, wobei der Schwerpunkt auf der Produktion von Kohle als Vorstufe für Aktivkohle liegt. Die direkte Herstellung von kohlenstoffhaltigen Adsorptionsmitteln aus land- und forstwirtschaftlichen Rohstoffen wurde in [7] und [8] beschrieben. Durch bestimmte Methoden zur Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Kohle kann auch eine Funktionalisierung erreicht werden: durch chemische Imprägnierung (z.B. mit Zinkchlorid, Phosphorsäure oder Natriumsalzen) können die funktionellen Gruppen an der Oberfläche der Aktivkohle modifiziert werden, um so ein spezifischeres Adsorptionsverhalten zu erreichen. Eine Literaturübersicht zu den Methoden und Wirkungen der chemischen Imprägnierung findet sich in [9] und [10].

#### Verwendung von Aktivkohle in Abwasserreinigungsanlagen

In den letzten Jahrzehnten hat Aktivkohle aus Biomasse, insbesondere aus landwirtschaftlichen Reststoffen und Holz, im Bereich der Abwasserreinigung an Bedeutung gewonnen. Eine Zusammenfassung von Untersuchungen zur Aktivkohleherstellung zu diesem Zweck findet sich in [11]. In kommunalen Abwasserreinigungsanlagen (ARA) sind die

häufigsten Anwendungen der Einsatz als Adsorptionsmittel zur Vorbehandlung hochbelasteter Abwässer und die Entfernung von Mikroverunreinigungen in der 4. Reinigungsstufe. Pulveraktivkohle (PAC) kann Abwässer mit einem CSB >60.000 mg/L behandeln, einschließlich toxischer VOC-Konzentrationen von >1.000 mg/L, wodurch bestimmte toxische Chemikalien deutlich unter die Nachweisgrenze reduziert werden [12]. Für die 4. Reinigungsstufe in Kläranlagen sind die üblichen Alternativen zur Entfernung von Mikroverunreinigungen die Ozonung, die Verwendung von granulierter Aktivkohle (GAC) und die Verwendung von pulverisierter Aktivkohle (PAC). Die schweizerische Gesetzgebung verlangt eine Eliminationseffizienz von 80%, bezogen auf die Zuflusskonzentration. Insbesondere PAC zeigt ein großes Potenzial, um die Anforderungen zu erfüllen [13]. Neben der Entfernung von Schadstoffen zeigt der Einsatz von AC in Kläranlagen weitere positive Effekte wie die Stabilisierung anaerober Prozesse und die Steigerung der Methanproduktion [14]. Auch positive Effekte auf das Entwässerungsverhalten von Klärschlamm werden von [15] beschrieben. Dennoch besteht auf diesem Gebiet ein großer Forschungsbedarf, insbesondere beim Einsatz von lokal produzierter Aktivkohle biogenen Ursprungs.

## Projektdesign und Methodik

Das Hauptziel dieses Forschungsvorhabens ist die Aktivierung bzw. Funktionalisierung von Pulverholzkohle, die als hochwertiges Nebenprodukt der Energieerzeugung aus lokal verfügbaren Ressourcen hergestellt wird. Daher wird der Vergasungsprozess detailliert untersucht, um das Wissen über das Zusammenspiel von Prozessparametern und den Eigenschaften des Nebenprodukts zu erweitern. Neben der In-situ-Aktivierung, also der Aktivierung durch Anpassung der Vergasungsprozessparameter, umfassen die Untersuchungen die Ex-situ-Aktivierung durch Behandlung der Holzkohle in einem nachgeschalteten Reaktor. Mit diesen Verfahren soll nicht nur die spezifische Oberfläche der Aktivkohle vergrößert, sondern auch physikalische Eigenschaften wie Polarität oder Benetzungseigenschaften verbessert werden. Die produzierten Holzkohlen werden hinsichtlich ihrer Eignung für verschiedene Anwendungen, hauptsächlich in Kläranlagen, charakterisiert. Basierend auf den Laboruntersuchungen werden die vielversprechendsten Aktivkohlen für Testläufe direkt an den Kläranlagen der teilnehmenden Stadtwerke verwendet, um die Wirkung der funktionalisierten Aktivkohle auf die Schlammstabilität, auf die Faulgas-Produktionsrate und -qualität sowie auf die Entfernung von Mikroverunreinigungen im Abwasser zu quantifizieren. Abbildung 2 zeigt den Gesamtansatz des Forschungsprogramms:

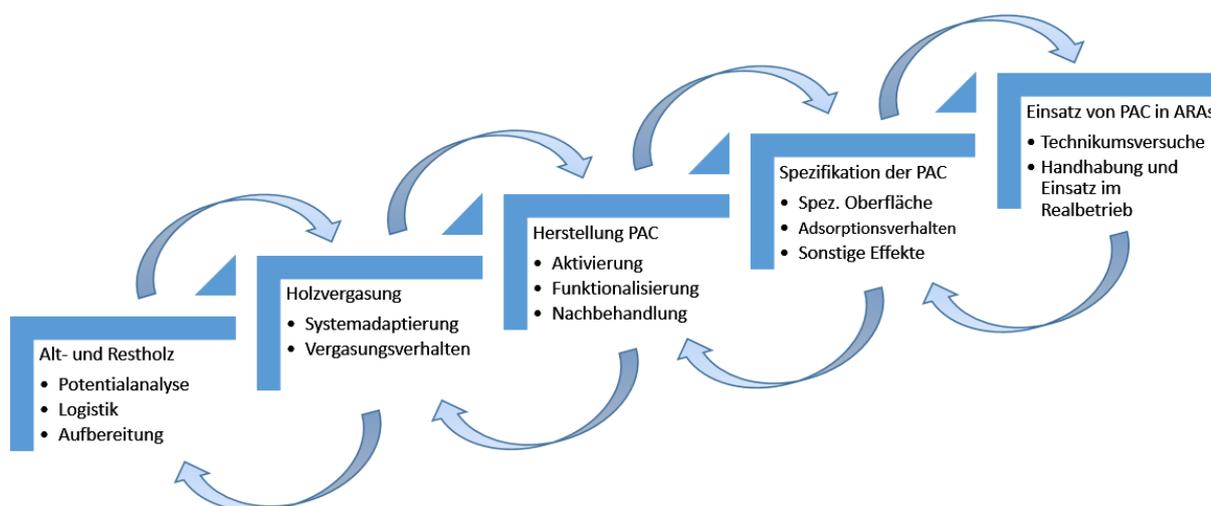


Abbildung 2: Gesamtansatz des Forschungsprogramms zur Herstellung von Pulveraktivkohle aus kommunalen Reststoffen

## Alt- und Restholzressourcen

Im Fokus der Untersuchungen stehen die Altholz- und Restholzressourcen der beteiligten Gemeinden Innsbruck, Schwaz und Telfs. Nicht nur die Mengenpotentiale sowie die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Ressourcen sind hierbei von Interesse, auch die bestehenden Prozesse zur Aufbereitung der Ressourcen werden analysiert, um die Potenziale für die Vergasung/Holzkohleproduktion in den Regionen zu ermitteln. Die verwertbaren Altholzfraktionen werden hinsichtlich Korngrößenverteilung, Elementarzusammensetzung, Brennstoffcharakteristik (Wasser, Asche und Flüchtige Bestandteile) und Heizwert analysiert. Das Vergasungsverhalten wird mittels TGA/DSC-Standard-Charakterisierungsverfahren bewertet, welches am MCI entwickelt wurde (SOP: MCI-FC-TGA-2017\_v3). Für die Aufbereitung als Rohstoff für die Vergasung sollen mehrere Aufbereitungsalternativen geprüft werden - insbesondere unterschiedliche Hacker- und Shredder-Technologien, aber auch thermochemische Vorbehandlungsverfahren, die derzeit in der Altholzaufbereitung eingesetzt werden.

### Holzvergasung

Während der Testläufe wird die Gasqualität mittels Online-Messung der Gaszusammensetzung überwacht. Die verwendete Technikumsanlage ist vollständig mit Temperatur- und Drucksensoren (jeweils ca. 20 Messpunkte) ausgestattet, die eine kontinuierliche Überwachung der Standardbetriebsparameter ermöglichen. Darüber hinaus wird das Holzgas kontinuierlich mit einem Online-Messsystem (ABB Easy Line Continuous Gas Analyzer EL3020) analysiert, um die Parameter H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> zu überwachen. Die Teerkonzentration und die anorganischen Bestandteile H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> und HCN werden stichprobenartig während spezifischer Testläufe analysiert (SOP's: MCI-SBR-tar-2016\_v5 und MCI-SBR-AO-2014\_v3). Für die Gesamtüberwachung und Prozesscharakterisierung wird eine vollständige Energie- und Massenbilanz des Vergasungsprozesses ausgearbeitet. Die Erkenntnisse aus den Testläufen werden auch die Vorbehandlung der Altholzfraktionen, insbesondere hinsichtlich der Korngröße, beeinflussen.

### Aktivierung der Pulverkohle

Die Aktivierung der Pulverkohle, die bei den Versuchsläufen zur Vergasung erzeugt wird, wird zunächst in Reaktoren im Labormaßstab (Rohrreaktor und Wirbelschichtreaktor, beide allotherm betrieben) erforscht. Die Reaktoren haben eine Kapazität von max. 10 g Pulverkohle und können auf bis zu 1.000 °C erhitzt werden. Das einströmende Gas wird in einem Wärmetauscher vorgewärmt. Der Reaktor kann an handelsübliche Gasdruckflaschen angeschlossen werden, der Gasfluss wird mittels Durchflussmesser gesteuert. Zur Einbringung von Wasserdampf kann auch ein Dampferzeuger an den Reaktor angeschlossen werden. Die Aktivierungstests werden unter verschiedenen Atmosphären (CO<sub>2</sub>, Wasserdampf) sowie mittels Vorbehandlung durch chemische Imprägnierung (z. B. Phosphorsäure, Zinkchlorid, etc.) und anschließender thermischer Behandlung durchgeführt. Nach der Definition der vielversprechendsten Aktivierungsstrategien wird ein Aktivierungsreaktor im Pilotmaßstab entwickelt und für einen kontinuierlichen Betrieb an die Pilotvergasungsanlage angeschlossen werden, um die Skalierungsparameter für die Aktivierung zu bewerten. Experimente werden mittels DoE geplant und mit Response Surface Modeling (RSM; Software: Sartorius stedim/Umetrics: MODDE Pro) analysiert.

### Spezifizierung der Pulveraktivkohle

Die spezifische Oberfläche sowie die Porengrößenverteilung der Pulveraktivkohle werden mittels Physisorptionsverfahren ermittelt und mittels Brunauer-Emmet-Teller (BET)-Verfahren sowie Barrett-Joyner-Halenda (BJH)-Verfahren ausgewertet. Neue Methoden zur Beschreibung von Oberflächeneigenschaften wie Polarität, Zeta-Potential, IR-Spektroskopie etc. werden entwickelt, um zusätzliche Eigenschaften der hergestellten Aktivkohle zu beschreiben.

Zur Beschreibung des Adsorptionsverhaltens der hergestellten PAC wird ein Standardset von Substanzen definiert, die die wichtigsten Substanzklassen an Mikroverunreinigungen im Abwasser repräsentieren. Adsorptionsisothermen der Substanzen werden für die verschiedenen produzierten PAC erstellt, um Informationen über das spezifische Adsorptionsverhalten zu erhalten. Zusätzlich werden mit den vielversprechendsten Kohlen

dann auch Adsorptionsversuche mit Realabwässern durchgeführt, die Analytik der Mikroschadstoffe erfolgt mittels HPLC-MS/MS.

Für die Untersuchungen der sonstigen Effekte der Pulveraktivkohle beim Einsatz in Kläranlagen müssen zusätzliche Methoden entwickelt werden, um die Wirkung auf die anaerobe Vergärung / Methanproduktion (z. B. AMPTS) und das Entwässerungsverhalten des Schlammes zu beschreiben. Die analysierten Eigenschaften werden verwendet, um die Aktivierungsstrategien in einer Rückkopplungsschleife zu verbessern.

#### Verwendung der PAC in der Abwasserreinigung

Die Testläufe werden zunächst in einer Laborkläranlage mit einer Kapazität von 1 EWG durchgeführt, die im Bypass zu realen Kläranlagen geschaltet ist. Dabei können die Wirkungen der Aktivkohle im Dauerbetrieb mit realem Abwasser herausgearbeitet werden. Von Interesse sind – neben den Standardparametern, die in einer Kläranlage analysiert werden – vor allem die physikalischen Verhaltensweisen der PAC in den verschiedenen Behandlungsschritten (Agglomerationen, Sedimentation etc.). Bei erfolgreichen Testläufen ist geplant, den Einsatz von PAC auch in den realen Kläranlagen der beteiligten Gemeinden zu testen.

### **Erste Ergebnisse und Diskussion**

Die erste Forschungsphase war geprägt von Potenzialanalysen und Methodenentwicklungen in den jeweiligen Forschungsbereichen. Im Folgenden werden erste Erkenntnisse aus zwei Teilbereichen näher beschrieben.

#### Altholzvergasung

Die Altholzpoteziale in den beteiligten Kommunen wurden erhoben und erste Testversuche in der Technikums-Vergasungsanlage mit Altholzfraktionen wurden durchgeführt. Analysiert man die Zusammensetzung der Holzfraktionen, so sind ca. 30-50 % des Materials geeignet, mit vorhandener Zerkleinerungstechnik zu einem Rohstoff aufbereitet zu werden, der in der Vergasungsanlage verwendet werden kann. Genau aus diesem Grund existiert auch bereits ein Wettbewerbsmarkt (Holzplattenindustrie, Heizkraftwerke etc.). Die anderen Fraktionen, die nicht im Wettbewerb stehen, sind aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften (hauptsächlich Korngröße und Schüttdichte) auch nicht direkt für die Vergasung geeignet. Es müssen also zusätzliche Vorbehandlungsstrategien für dieses Material gefunden werden um das Potential erhöhen zu können.

In der Vergasung wurden erste Testversuche mit Altholz (Klasse A1-A3) durchgeführt. Die Herausforderung liegt zum einen in der Form des Materials: Im Vergleich zu herkömmlichen Hackschnitzeln ist das Altholz nach der Aufbereitung eher nadelförmig, was zu notwendigen Modifikationen im Beschickungssystem der Vergasungsanlage führt. Eine weitere Herausforderung ist die mechanische Stabilität der Pyrolysekohle: Bei Altholz ist die mechanische Stabilität geringer als bei Frischholz: dies ist einerseits auf die Holzalterung zurückzuführen, andererseits sind aber auch Anteile an Pressspanplatten im Altholz zu finden, die grundsätzlich eine geringere Stabilität aufweisen. Dies führt zu einem höheren Feinanteil durch Abrieb und in der Folge zu einer negativen Beeinflussung der Strömungsmechanik im Schwebefestbettreaktor. Die mechanische Stabilität kann durch Modifikation der Pyrolyse-Betriebsparameter beeinflusst werden; erste Testversuche zeigten aussichtsreiche Ergebnisse zur Gewinnung von Pyrolysekohle mit ausreichender mechanischer Stabilität der Pyrolysekohle [16].

#### Charakterisierung der Pulveraktivkohle und Aktivierungsmethoden

Neben den bereits etablierten Charakterisierungsmethoden zur Analyse der spezifischen Oberflächen- und Porengrößenverteilung mit BET/BJH, wurden weitere Methoden zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften entwickelt, z.B. eine IR-Spektroskopie-basierte Methode und die sogenannten „Boehm-Methode“ zur Analyse der funktionellen Gruppen an der Oberfläche. Ebenfalls entwickelt wurden die Methoden zur Analyse des Adsorptionsverhaltens (Isothermen, Kinetik) definierter Substanzen.

Bei den Aktivierungstests war das Hauptergebnis, dass die chemische Imprägnierung der Vergaserkohle im Vergleich zur thermochemischen Aktivierung keine signifikanten

Auswirkungen auf Oberfläche, Porenverteilung und Oberflächeneigenschaften zeigt. Hier konnten mit beiden Methoden maximal 800 m<sup>2</sup>/g erreicht werden [9],[10].

Wird die Biomasse hingegen bereits vor der Vergasung chemisch imprägniert, zeigt insbesondere die Imprägnierung mit Zinkchlorid vielversprechende Ergebnisse: dicht nur eine signifikant höhere Oberfläche bis über 1.400 m<sup>2</sup>/g konnte erzielt werden, sondern auch eine Erhöhung des Anteils an Mikroporen bis zu 85 % wurde festgestellt. Die Analysen der funktionellen Gruppen zeigen vermehrt sauerstoffhaltige Gruppen an der Oberfläche, was zu einer hydrophileren Oberfläche und somit zu einer besseren Wasserbenetzbarkeit der Kohle führt [17]. Das Adsorptionsverhalten zeigt ebenfalls bessere Ergebnisse, es muss jedoch noch evaluiert werden ob das Adsorptionsverhalten auf das größere Volumen der Mikroporen oder auf die funktionellen Gruppen an der Oberfläche zurückzuführen ist.

## Zusammenfassung und Ausblick

Obwohl es noch einige zu klärende Fragen bei der Nutzung von Altholzressourcen gibt, insbesondere hinsichtlich der Aufbereitung des Rohstoffs, weist das geplante Konzept zur Etablierung eines lokalen Kreislaufs in der Ver- und Entsorgungsstruktur einer Kommune ein sehr hohes Potenzial auf. Die weiteren Forschungsarbeiten werden sich auf die Vorbehandlung der Rohstoffe konzentrieren, um das Spektrum der nutzbaren Ressourcen zu erweitern. Auch die Entwicklung eines integrierten Aktivierungsreaktors ist geplant. Im Bereich des Einsatzes der AC in Kläranlagen werden die Gesamteffekte der Integration von AC nicht nur als 4. Reinigungsstufe, sondern als Additiv zur Erhöhung der Methanausbeute im Anaerob-Prozess und zur Verbesserung des Entwässerungsverhaltens des Klärschlammes untersucht.

## Danksagung

Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch das Bundesministerium für Digitalisierung und Wirtschaftsstandort und die Nationalstiftung für Forschung, Technologie und Entwicklung sowie die Christian Doppler Forschungsgesellschaft. Ebenfalls bedanken wir uns für die finanzielle Unterstützung der teilnehmenden Unternehmenspartner.

## Literatur- und Quellenverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Klimaschutz, Umwelt, Energie, Mobilität, Innovation, Technologie: *Die Bestandsaufnahme der Abfallwirtschaft in Österreich - Statusbericht* (2021).
- [2] Huber M.B., Huemer M., Hofmann A., Dumfort S.: *Floating fixed bed gasification: from vision to reality*; Energy Procedia 93, 120-124 (2016)
- [3] EBC: *'European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar.'* European Biochar Foundation (EBC), Arbaz, Switzerland. (<http://european-biochar.org>). Version 9.5E of 1st August 2021
- [4] Müller D.: *Herstellung von kohlenstoffhaltigen Adsorbentien aus polymeren Ausgangsprodukten unter Anwendung eines neuentwickelten Pyrolysereaktors.* Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2000.
- [5] Andermann A.: *Thermochemical processes as pretreatment methods of biomass for the activation of coal.* Bachelor's thesis. Management Center Innsbruck, 2017.
- [6] Meyer S., Glaser B., Quicker P.: *Technical, Economical, and Climate-Related Aspects of Biochar Production Technologies: A Literature Review.* Environmental Science & Technology, 2011, 45, 9473-9483
- [7] Zhang T., Walawender W.P., Fan L.T., Fan M., Daugaard D., Brown R.C.: *Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO<sub>2</sub> activation.* Chemical Engineering Journal, 105, 2004, 9-53
- [8] Jung S., Kim J.-S.: *Production of biochars by intermediate pyrolysis and activated carbons from oak by three activation methods using CO<sub>2</sub>.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Elsevier, 2014, 107, 116-122.

- [9] Giberti, S: *Surface Area enhancement of biochar and forestry biomass through activation by means of chemical impregnation with ZnCl<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>*. Master thesis, University of Bologna (2020).
- [10] Plangger, F: *Thermochemical activation of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> impregnated powdered biochar using steam or CO<sub>2</sub> as gasification agent in a laboratory-scale fluidized bed reactor for surface enlargement and functionalization*, Master Thesis, Management Center Innsbruck, 2021
- [11] Tan X., Liu S.-b., Liu Y., Gu Y., Zeng G., Hu X., Wang X., Liu S.-h., Jiang L.: *Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage*. *Bioresource Technology* 227 (2017) 359-372.
- [12] Umweltbundesamt (German Federal Environmental Agency): *Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU). BVT-Merkblatt zu Abwasser- und Abgasbehandlung/-management in der chemischen Industrie*. Berlin, 2003.
- [13] Kårelid V., Larsson G., Björleinius B.: *Pilot-scale removal of pharmaceuticals in municipal wastewater: Comparison of granular and powdered activated carbon treatment at three wastewater treatment plants*. *Journal of Environmental Management* 193 (2017) 491 502.
- [14] Calabrò, P.S.; Fazzino, F.; Limonti, C.; Siciliano, A.: *Enhancement of Anaerobic Digestion of Waste-Activated Sludge by Conductive Materials under High Volatile Fatty Acids-to-Alkalinity Ratios*. *Water* 2021, 13, 391.
- [15] Qi Y., Thapa K.B., Hoadley A.F.A.: *Application of filtration aids for improving sludge dewatering properties – A review*. *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 373–384. DOI: 10.1016/j.cej.2011.04.060
- [16] Nußbaumer R., Schober U., Hupfau B., Hofmann A., Pfeifer C.: *Characterization of Pyrolysis Charcoal from Municipal Waste Wood Chips*. International Conference on Sustainable Energy & Environmental Protection, Vienna, September 2021
- [17] Bosch D., Giberti S., Hofmann A., Langergraber G.: *Activation by means of chemical impregnation with ZnCl<sub>2</sub> – A study on surface characteristics*. International Conference on Sustainable Energy & Environmental Protection, Vienna, September 2021

## Influence of the Zeolite Framework Type on the Green Synthesis of Acrylic Acid from Lactic Acid

Häussermann, D., Traa, Y.

Institute of Technical Chemistry, University of Stuttgart, Stuttgart, Germany

### Abstract

Acrylic acid is an important chemical for the synthesis of acrylic acid esters and polymers used in coatings, adhesives, paints and personal care products. It is synthesized from fossil-based propene by selective oxidation via acrolein. One possibility for the green synthesis of acrylic acid is the fermentation of sugars or other renewable feedstock to lactic acid, which is afterwards selectively dehydrated to acrylic acid. This pathway is most selective, if lactic acid is simultaneously adsorbed on well-balanced nucleophilic (Nu) and electrophilic (El) sites of the catalyst so that the dehydration occurs in a concerted way. This hinders side reactions such as the decarboxylation and decarbonylation to acetaldehyde on electrophilic sites. Alkali metal-exchanged zeolite catalysts can provide this balance of nucleophilic sites on the framework oxygen and electrophilic sites on the alkali metal cation. In this contribution, we show how the zeolite framework type influences the catalytic performance. We investigated small-pore, medium-pore and large-pore zeolites.

### 1. Introduction

The green synthesis of acrylic acid by dehydration of lactic acid is currently an interesting research topic since the chemical industry is aiming to replace fossil feedstock by renewable feedstock (Fig. 1). Lactic acid can be obtained by fermentation of sugars, but also of lignocellulosic hydrolyzates [1,2]. Because of the two functional groups of lactic acid, many reactions are possible besides the dehydration to acrylic acid, thus requiring a selective catalyst. The most important side reaction is the decarbonylation to acetaldehyde by protonation on Brønsted acids [3] or by decarboxylation on Fe or Ni leading to large amounts of acetaldehyde in reactors made from steel [4]. However, the decarboxylation is also catalyzed by basic oxides such as MgO and BaO [5,6]. The reaction to 2,3-pentanedione is only occurring if strong nucleophiles are available which can form an ester with lactic acid. The undesired spontaneous polymerization of lactic acid is accelerated by the presence of Brønsted acids. Therefore, aqueous lactic acid is condensing already at room temperature to a mixture of oligomers and the dilactide [7]. The polymerization of lactic acid is also occurring on the catalyst, and the formed oligomers can block the catalyst surface and lead to deactivation. All products of polymerization besides the dilactide have a terminal Brønsted-acidic carboxylic acid group which can act as a Brønsted site and, thus, catalyze the above-mentioned decarbonylation of lactic acid to acetaldehyde [7]. This discussion shows that a most selective catalyst with a good balance between acid and basic sites is needed. Besides inorganic oxygen acids such as sulfates and phosphates, shape-selective zeolites are employed as catalysts.

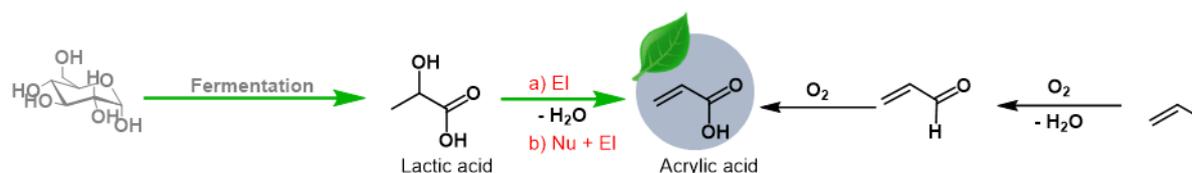


Fig. 1: Green synthesis of acrylic acid from renewable feedstock and conventional synthesis from propene made from fossil feedstock.

Based on the work of Barthomeuf, zeolites ion-exchanged with cations can be seen as acid base pairs. The cation acts as Lewis acid, the framework oxygen as Lewis base [8-10]. With decreasing aluminum content, the basicity of zeolites decreases monotonously, whereas the acidity increases [11]. Despite that, all previous work on acid base pairs is devoted only to zeolites A, EMT, L, X, Y with large cavities [8-17], as well as to beta, mordenite and ZSM-5 [8-11,18,19], which can rather be classified as electrophilic zeolites. For the conversion of lactic acid, mainly zeolite Y with the framework type FAU is important. It was used ion-exchanged with sodium cations [20,21], with postsynthetically introduced mesopores [22], modified with potassium [21,23], with phosphates [20,24], with alkaline earth metals [25] and with lanthanide salts [26-28]. Thereby, the modification has an influence on the balance between acid and basic active sites. Further zeolite framework types used are BEA, MFI, LTL, MOR, TON, FER, MWW and MEL. BEA was ion-exchanged with Li, Na, K, Rb and Cs. The best results were obtained on K-BEA, Rb-BEA and Cs-BEA [29,30]. MFI was modified with NaOH and Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> [31] and with alkali ions [32,33]. All other zeolite framework types were only perfunctorily investigated [22,34]. The modification served to adjust the balance of acid and basic sites. However, systematic work on the influence of the zeolite framework type and the nucleophilic and electrophilic properties of the zeolites is missing. In this work, we investigated the catalytic properties of less common zeolite framework types on the synthesis of acrylic acid from lactic acid. We placed the focus on rather nucleophilic zeolites without large cavities, thus trying to avoid the above-mentioned oligo- and polymerization of lactic acid in large cavities, which could provide Brønsted acid sites for decarbonylation of lactic acid to acetyldehyde [7].

## 2. Experimental Section

### 2.1. Synthesis of the Zeolites

Offretite (OFF) was synthesized according to [35], only halving the amount of silica. The synthesis was conducted hydrothermally in 130 mL stainless-steel autoclaves with Teflon inserts at 433 K for 22 h. Mazzite (MAZ) was synthesized according to [36]. The hydrothermal synthesis was carried out under static conditions in 500 mL PP screw-cap beakers at 373 K for 90 h. The zeolites were washed with demin. water and calcined at 823 K for 20 h in air.

For the synthesis of gmelinite (GME), the synthesis instructions for the structure-directing agent (a polymer made from 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) and 1,4-dibromobutane) and the zeolite were taken from [37]. The reaction mixture was transferred to 100 mL PP screw-cap beakers and placed in an oven at 373 K for 14 d. The zeolite was washed with demin. water. For template removal [38], the zeolite was suspended in a solution of 3 g NaCl and 4 g KCl in demin. H<sub>2</sub>O (100 g). 0.2 g zeolite were suspended in 1 g solution. This suspension was placed into the oven and heated slowly to 773 K for 5 h. This procedure can prevent the GME structure from transforming into the AFI structure during calcination. Since the AFI structure is formed during the catalytic tests on Na-GME, this catalyst is immediately named Na-AFI\_2.8 to make this clear.

Natrolite (NAT) was synthesized using scolecite seed crystals from Nashik near Mumbai (India) according to [39]. The mixture was transferred to two autoclaves with 130 mL Teflon inserts and placed in an oven at 273 K for 14 d. The zeolite was washed with demin. water and calcined at 813 K for 5 h in air.

For the synthesis of merlinoite (MER) after [40], a solution of KOH (15 g), aluminum hydroxide (5 g) and demin. water (20 g) was prepared. Ludox HS-40 (25 g) was added and diluted with demin. water (19 g). The solution was shaken for 15 min. The viscous suspension was transferred to steel autoclaves and placed in an oven at 423 K for 2 d. The resulting zeolite was washed with demin. water and calcined at 823 K for 6 h in air.

For the synthesis of MEL, colloidal silica (66.0 g, Levasil® VPAC 4038, 30 % SiO<sub>2</sub>) was mixed

with demin. H<sub>2</sub>O (16.5 g) This solution was added under stirring to a solution of demin. H<sub>2</sub>O (187.5 g), sodium aluminate (3.48 g, 54 wt.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), tetrabutylphosphonium bromide (8.25 g) and NaOH (1.8 g). Crystallization occurred in rotating 130 mL stainless-steel autoclaves at 428 K for 3d. The zeolite was calcined at 773 K for 8 h in air. The synthesis of MFI and SZR is described in [41] and [42].

The calcined zeolites were ion exchanged with Na, K or Cs except for NAT and MER. For each 1 g of zeolite, 40 mL of alkali chloride solution was used. The suspension was stirred at 353 K for at least 4 h. The zeolite was filtered off and washed with at least 1 L demin. water until the filtrate was free of chloride. The ion exchange was repeated three times. The zeolites were dried at 353 K. A grain size of 300-200 µm was obtained by pressing and sieving. The catalysts are named with their counter cation, IZA framework type code and their  $n_{Si}/n_{Al}$  ratio.

## 2.2. Characterization of the Zeolites

The chemical composition of the materials was determined by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES, Varian VISTA-MPX). For the analysis of the carbon, hydrogen and nitrogen content in the samples, an Elementar Vario EL elementary analyzer was used. Powder X-ray diffraction patterns were recorded using an AXS D8 Advance diffractometer (Bruker) with Cu-K<sub>α</sub> radiation ( $\lambda = 0.154$  nm). The water content of the samples was measured with a Setaram thermogravimetric analyzer Setsys TG-16/18. Ar physisorption was performed on an Autosorb IQ with CryoSync-Option at 87 K in the pressure range of 10<sup>-5</sup> up to 0.99 p/p<sub>0</sub>. CO<sub>2</sub> physisorption was analyzed at 273 K by 3P Instruments with a 3P-Micro 300C with CryoTune option. IR spectroscopy with pyridine as a probe molecule was carried out using a Bruker Vector 22 spectrometer [43]. MAS NMR spectroscopic studies of the catalysts were performed utilizing a Bruker Avance III 400WB spectrometer.

## 2.3. Conversion of Lactic Acid

For the catalytic tests, a 19-21 wt.-% aqueous lactic acid solution was used. To ensure complete hydrolysis of the lactic acid oligomers [44], the lactic acid was stirred at 353 K for at least 72 h before use. The mass content was determined by titration with NaOH solution. The gas-phase dehydration of lactic acid was carried out at 598 K at atmospheric pressure. The reaction plant as it is described elsewhere [33,43] was used. Starting from the evaporator zone, all reactant and product carrying lines were tempered to 493 K. The reactor filled with 0.5 mL catalyst was tempered to 598 K. The condensable products were condensed out at 195 K. The flow rate of the aqueous lactic acid solution was 25 µL·min<sup>-1</sup>. With the beginning of the dosage, the time measurement for the time on stream (TOS) started. The N<sub>2</sub> flow was adjusted in that way that the ratio between the mass of the liquid and the volume of the gaseous flow rate was 7.82·10<sup>-4</sup> g·mL<sup>-1</sup>. The collected product of the first 45 min was not considered but wasted, and a new cold trap was installed. After every 60 min, a new cold trap was installed and the products collected during this period were analyzed. Thus, the first cold trap contains the collected products, which were collected between TOS = 45 min and 105 min. This sample is indicated with TOS = 105 min and so on. The condensed products were analyzed with an Agilent J&W HP-Innowax column (30 m, 0.320 mm, 0.5 µm) and a flame ionization detector (FID) with H<sub>2</sub> as carrier gas. The carbon balance cannot be closed by analyzing only the condensable phase. Missing shares can be due to gaseous products that are not coproducts, carry-overs from the cold trap or deposits on the catalyst.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Performance of Large-Pore Zeolites

We tested three different large-pore zeolites with one-dimensional 12-ring pores and different

additional 8-ring pores with Na, K and Cs as counterions. Table 1 shows the properties of the chosen zeolites OFF, MAZ and GME. For the MAZ and the OFF samples, the ion exchange was not complete. This is in line with the detection of Brønsted and strong Lewis acid sites with FTIR spectroscopy with pyridine as a probe molecule (Table 1). The high activity of the Brønsted acid sites leads to a nearly complete conversion of lactic acid for all OFF and MAZ zeolites (Fig. 2). However, if Brønsted acid sites are present, the intrinsic basicity of the zeolite cannot be observed [43]. For this reason, the main reaction product for all OFF and MAZ zeolites is acetaldehyde, the product of the acid-catalyzed decarbonylation.

By contrast, the GME zeolites do not possess Brønsted acid sites, so that they can be considered as acido-basic zeolites. Due to their high aluminum contents, fast deactivation is observed, and the lactic acid conversion is at the start of the measurement after 105 min on stream already quite low, as observed before [43]. One can assume that at the beginning of the reaction, the lactic acid conversion as well as the selectivity to acrylic acid have been high. As observed before [43], the more basic Cs-containing zeolite shows a slower deactivation than the K- and Na-containing zeolites, and therefore, the selectivity to acrylic acid is also still higher than the one of the K- and Na-containing zeolites.

The <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spectra of Na-AFI\_2.8, Na-MAZ\_3.2 and Na-OFF\_3.2 after the reaction (not shown) showed accumulated free lactic acid, coke and other acidic hydrocarbon deposits like acrylic acid or lactic acid oligomers. Therefore, besides the Brønsted acid sites already present within the zeolite structure, additional acid sites are provided from acidic hydrocarbon deposits as observed before [43], which additionally favors the acid-catalyzed decarbonylation of lactic acid to acetaldehyde. This is also the reason for the trend to increasing selectivities to acetaldehyde with increasing times on stream. This means that the pore systems of these zeolites with one-dimensional 12-ring pores are still too large (Table 1) to avoid the formation of acidic hydrocarbon deposits, even though they do not have large cavities.

Table 1: Properties of the zeolite catalysts used.

Catalyst	$n_{\text{Na}}/n_{\text{Al}}^{\text{a}}$	$n_{\text{K}}/n_{\text{Al}}^{\text{a}}$	$n_{\text{Cs}}/n_{\text{Al}}^{\text{a}}$	$c_{\text{B}}^{\text{b}}/\mu\text{mol g}^{-1}$	$c_{\text{L}}^{\text{c}}/\mu\text{mol g}^{-1}$	$d^{\text{d}}/\text{nm}$	$d^{\text{e}}/\text{nm}$
Na-OFF_3.2	0.61	0.14	n.a. <sup>f</sup>	37	181	0.70	0.66
K-OFF_3.3	0.03	0.77	n.a. <sup>f</sup>	8	104	0.70	0.66
Cs-OFF_3.4	0.03	0.10	0.63	10	49	0.70	0.66
Na-MAZ_3.2	0.78	0.01	0.00	27	96	0.81	0.75
K-MAZ_3.2	0.00	0.78	0.00	10	80	0.81	0.75
Cs-MAZ_3.2	0.00	0.00	0.83	6	72	0.81	0.75
Na-AFI_2.8	0.93	0.02	n.a. <sup>f</sup>	1	237	0.83	0.74
K-GME_2.6	0.00	0.95	0.00	0	69	0.78	0.71
Cs-GME_2.2	0.02	0.23	0.74	0	7	0.78	0.71
Na-SZR_5.1	0.51	0.39	n.a. <sup>f</sup>	25	32	0.63	0.47
K-SZR_5.4	0.00	0.96	n.a. <sup>f</sup>	26	79	0.63	0.47
Na-MEL_7.7	0.80	0.02	n.a. <sup>f</sup>	68	340	0.77	0.52
Na-MFI_18.4	1.01	n.a. <sup>f</sup>	n.a. <sup>f</sup>	0	313	0.64	0.47
Na-NAT_1.6	1.05	n.a. <sup>f</sup>	n.a. <sup>f</sup>	n.a. <sup>f</sup>	n.a. <sup>f</sup>	0.45	0.44
K-MER_1.7	0.01	0.95	n.a. <sup>f</sup>	n.a. <sup>f</sup>	n.a. <sup>f</sup>	0.67	0.42

<sup>a</sup> Determined by ICP-OES.

<sup>b</sup> Concentration of Brønsted acid sites around 1545 to 1538 cm<sup>-1</sup> as determined by FTIR spectroscopy with pyridine as a probe molecule.

<sup>c</sup> Concentration of Lewis acid sites around 1420-1470 cm<sup>-1</sup> as determined by FTIR spectroscopy with pyridine as a probe molecule.

<sup>d</sup> Maximum sphere diameter that can be included into the pore system computed geometrically by Delaunay triangulation ignoring all extra-framework atoms such as water, organics and cations [45].

<sup>e</sup> Maximum diameter of the largest free sphere that can diffuse through the pore system computed geometrically by Delaunay triangulation ignoring all extra-framework atoms such as water, organics and cations [45].

<sup>f</sup> not analyzed.

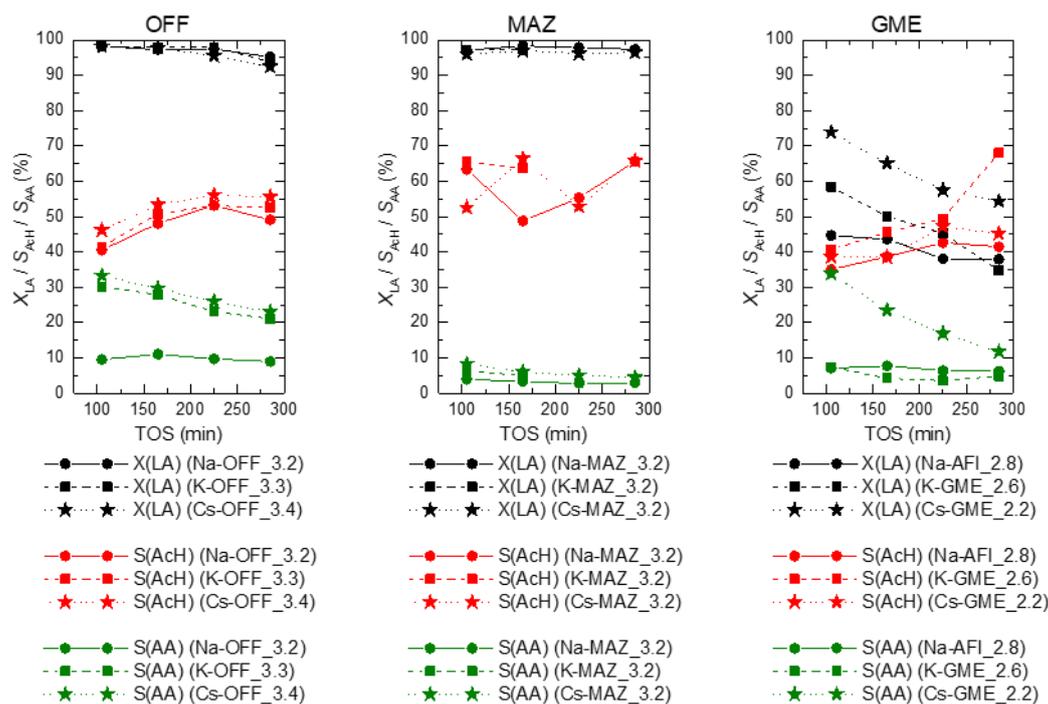


Fig. 2: Average conversions of lactic acid  $X(LA)$  and average selectivities to acetaldehyde  $S(AcH)$  and acrylic acid  $S(AA)$  on large-pore zeolites OFF, MAZ and GME as a function of time on stream (TOS). (The lines serve as a guide and do not represent data points or fitted values.)

### 3.2. Performance of Medium-Pore Zeolites

In order to avoid the formation of acidic hydrocarbon deposits, we continued our tests with medium-pore zeolites. For comparison, we also tested a sample of zeolite MFI, which is, to the best of our knowledge, the best-performing zeolitic catalyst in the dehydration of lactic acid to acrylic acid so far [43,34]. The aluminum content of the tested medium-pore zeolites Na-SZR\_5.1, K-SZR\_5.4, Na-MEL\_7.7 and Na-MFI\_18.4 is considerably lower than the one of the large-pore zeolites tested in the last section (Table 1). This means that the catalysts can rather be classified as electrophilic zeolites. This leads to high activity with lactic acid conversions around 100% (Fig. 3). Deactivation cannot be observed within 285 min on stream. This can be explained with the fact that less space is available for the formation of acidic hydrocarbon deposits. As shown in Table 1, the maximum diameter of a sphere that can be included in the structures of the medium-pore zeolites is, except for Na-MEL\_7.7, considerably smaller than for the large-pore zeolites.

The selectivity to acrylic acid increases on the Na-containing medium-pore zeolites with increasing  $n_{Si}/n_{Al}$  since the basicity decreases (Fig. 3). If the basicity of the zeolitic framework oxygen is too high, there is a strong interaction between the adsorbate and the zeolite surface [34]. The zeolite can easily be poisoned by the adsorbed molecules [43], which explains the often observed deactivation. This means that the investigated medium-pore zeolites with their medium aluminum content have a good balance of acid and basic sites so that a controlled dehydration of lactic acid to acrylic acid is possible.

The high selectivity to acetaldehyde on Na-SZR\_5.1 and Na-MEL\_7.7 can be explained by the presence of Brønsted acid sites detected by FTIR spectroscopy with pyridine as probe molecule (Table 1). In addition, Na-MEL\_7.7 contains true Lewis acid sites, which are supposed to also catalyze the decarbonylation [43]. The exchange of Na for K in zeolite SZR leads to a strong increase of the selectivity to acrylic acid and a strong decrease of the selectivity to acetaldehyde. The charge-balancing counterion has an influence on the electric

field in the pores and the available pore volume. Hence, the cation is also an appropriate instrument for the adjustment of the adsorptive and the acid-base properties [46]. It is already known that potassium ions have a positive influence on the reaction of lactic acid to acrylic acid [23,29]. The potassium ions are weaker Lewis acids than sodium ions. The decrease of the acid strength can decrease the formation of acetaldehyde and increase the formation of acrylic acid [23]. Sun et al. [23] state that the presence of potassium ions weaken the interaction between the adsorbate and the catalyst surface. Therefore, even though K-SZR-5.4 possesses Brønsted acid sites and also some true Lewis acid sites, the effect of the potassium can somehow compensate the negative effects of these acid sites, possibly due to the smaller pore system and the lower nucleophilicity due to the higher  $n_{Si}/n_{Al}$  ratio as compared to the large-pore zeolites.

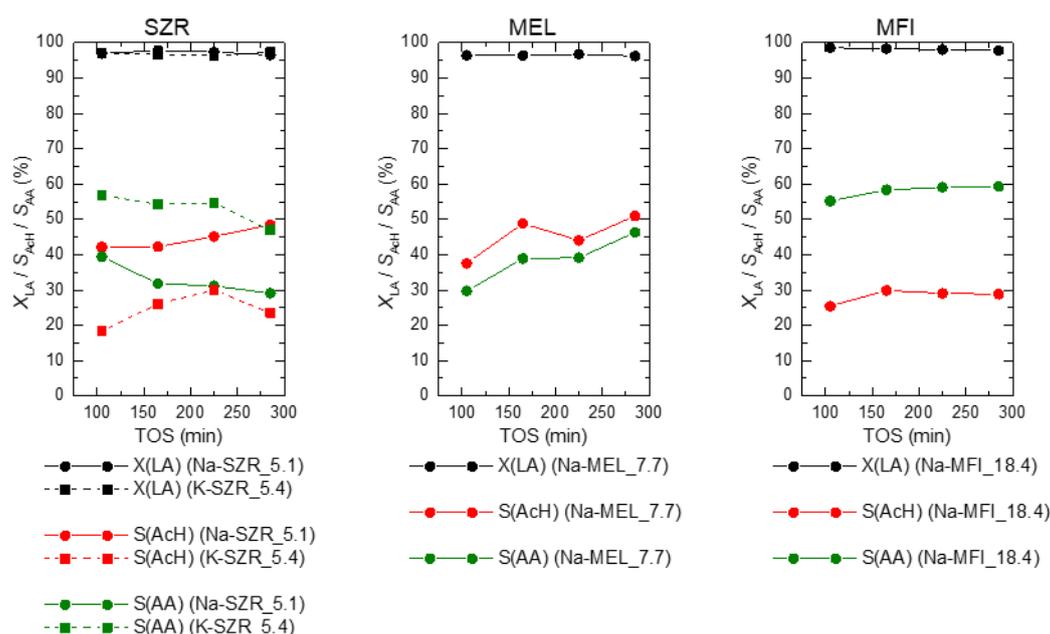


Fig. 3: Average conversions of lactic acid  $X(LA)$  and average selectivities to acetaldehyde  $S(AcH)$  and acrylic acid  $S(AA)$  on medium-pore zeolites SZR, MEL and MFI as a function of time on stream (TOS). (The lines serve as a guide and do not represent data points or fitted values.)

### 3.3. Performance of Small-Pore Zeolites

The small-pore zeolites NAT and MER obviously have the smallest pores and the smallest usable diameters (Table 1), which comes along with a number of problems: Pyridine as probe molecule for the determination of the acid sites does not have access to the pore system [47]. Even the determination of the surface area of the samples is difficult, since the usually used probe molecules  $N_2$  and Ar only detect very small BET surface areas and no micropore volume. If  $CO_2$  with its smaller kinetic diameter is used as probe molecule, small micropore volumes can be detected, but kinetic inhibition is also a problem. Therefore, we have to assume that the much larger lactic acid molecule does not have access to the pore system of the small pore zeolites, but can only react on the external surface and the active sites in the pore entrances. This is in line with Figure 4 and the low lactic acid conversions as compared to the large- and medium-pore zeolites.

With regard to the discussion of the selectivities, we need information on the acid sites of the small-pore materials. Since other techniques were not applicable, we used  $^1H$  MAS NMR spectroscopy with  $NH_3$  as probe molecule. We did not observe a difference between the NMR spectra of the dehydrated samples and the samples loaded with  $NH_3$ , which means that no

Brønsted acid or strong Lewis acid sites can be detected for the small-pore zeolites. This is in line with the fact that, during the temperature-programmed desorption of NH<sub>3</sub>, hardly any desorption of NH<sub>3</sub> can be observed. Therefore, we would rather expect acrylic acid as a main reaction product, which is indeed the case on Na-NAT\_1.6. However, the main product on K-MER\_1.7 is acetaldehyde. One reason for this could be that K-MER\_1.7 is the most nucleophilic catalyst of our study. In addition to the very low  $n_{Si}/n_{Al}$  ratio, the zeolite is fully exchanged with K<sup>+</sup>. This also has an influence on the nucleophilicity of the framework oxygen [48]. Sun et al. [21] suggest a mechanism for the dehydration of lactic acid, where the framework oxygen interacts with the β-hydrogen of lactic acid and the extra-framework cation with the hydroxyl group of lactic acid. Due to the high aluminum content of K-MER\_1.7, the partial charge on the framework oxygen is strongly negative. If a stable adsorbate is formed, electrons can be pushed into the carboxyl group. This would increase the electron density on the carboxyl carbon and stabilize the acylium ion [49], and both effects facilitate the decarbonylation. This leads to the assumption that catalysts with strongly nucleophilic sites favor the formation of acetaldehyde.

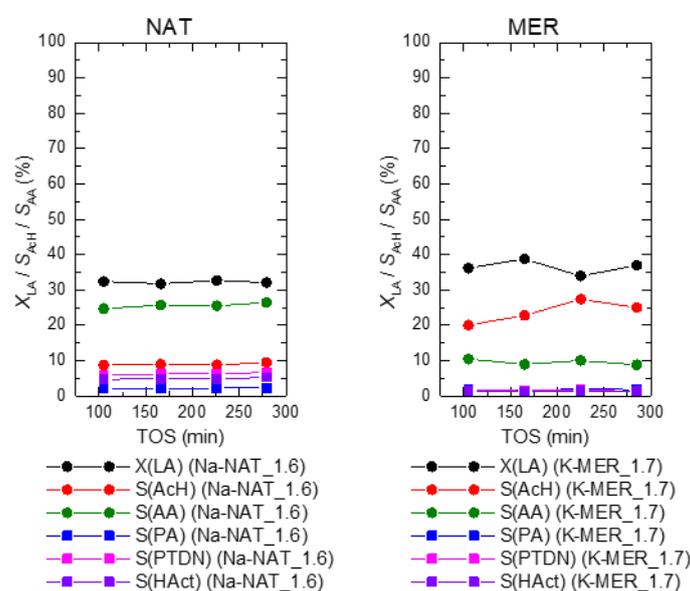


Fig. 4: Average conversions of lactic acid  $X_{LA}$  and average selectivities to acetaldehyde  $S_{AcH}$ , acrylic acid  $S_{AA}$ , propionic acid  $S_{PA}$ , 2,3-pentanedione  $S_{PTDN}$  and hydroxyacetone  $S_{HAct}$  on small-pore zeolites NAT and MER as a function of time on stream (TOS). (The lines serve as a guide and do not represent data points or fitted values.)

## 4. Conclusions

This work shows that medium-pore zeolites without large cavities and with medium aluminum contents are very well suited for the controlled dehydration of lactic acid to acrylic acid. The larger space in large-pore zeolites leads to the formation of acidic carbonaceous deposits and deactivation. The conversions on small-pore zeolites are too small. The complex interplay of several factors, such as the type of the cation, the aluminum content, the pore size and architecture, the electrophilicity and nucleophilicity and the electrostatic interactions in the zeolite pores, make the design of a very good catalyst difficult.

## Acknowledgment

We gratefully acknowledge funding by the German Research Foundation DFG, project number 388060787. We thank Barbara Gehring and Michael Dybala for supplying zeolites MEL and SZR. We also thank Michael Dybala and his group for the NMR-spectroscopical investigations.

## References

- [1] J.J. Bozell, G.R. Petersen, *Green Chem.* 2010, 12, 539.
- [2] M.A. Eiteman, S. Ramalingam, *Biotechnol. Lett.* 2015, 37, 955.
- [3] G.C. Gunter, R.H. Langford, J.E. Jackson, D.J. Miller, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 974-980.
- [4] J. Zhang, J. Lin, P. Cen, *Can. J. Chem. Eng.* 86 (2008) 1047-1053.
- [5] J.-G. Na, B.E. Yi, J.N. Kim, K.B. Yi, S.-Y. Park, J.-H. Park, J.-N. Kim, C.H. Ko, *Catal. Today* 156 (2010) 44-48.
- [6] H.-Y. Oh, J.-H. Park, Y.-W. Rhee, J.-N. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.* 17 (2011) 788-793.
- [7] G. Näfe, Ph.D. Thesis, University of Stuttgart, 2015.
- [8] D. Barthomeuf, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 38 (1996) 521-612.
- [9] D. Barthomeuf, in: *Catalysis and Adsorption by Zeolites*, G. Öhlmann, H. Pfeifer, R. Fricke (eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis* 65 (1991) 157-169.
- [10] D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 42-45.
- [11] M. Huang, S. Kaliaguine, *Catal. Lett.* 18 (1993) 373-389.
- [12] E.J. Doskocil, S.V. Bordawekar, B.G. Kaye, R.J. Davis, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 6277-6282.
- [13] O. Marie, N. Malicki, C. Pommier, P. Massiani, A. Vos, R. Schoonheydt, P. Geerlings, C. Henriques, F. Thibault-Starzyk, *Chem. Commun.* (2005) 1049-1051.
- [14] J.F. Groust, G. Costentin, J.M. Krafft, P. Massiani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 937-946.
- [15] G. Martra, R. Ocule, L. Marchese, G. Centi, S. Coluccia, *Catal. Today* 73 (2002) 83-93.
- [16] T. Yashima, H. Suzuki, N. Hara, *J. Catal.* 33 (1974) 486-492.
- [17] P.A. Jacobs, M. Tielen, J.B. Uytterhoeven, *J. Catal.* 50 (1977) 98-108.
- [18] V.B. Kazansky, I.R. Subbotina, N. Rane, R.A. van Santen, E.J.M. Hensen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 3088-3092.
- [19] J.D. Lewis, S. Van de Vyver, Y. Román-Leshkov, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 9835-9838.
- [20] J. Zhang, Y. Zhao, M. Pan, X. Feng, W. Ji, C.-T. Au, *ACS Catal.* 1 (2011) 32-41.
- [21] P. Sun, D. Yu, Z. Tang, H. Li, H. Huang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 9082-9087.
- [22] G.M. Lari, B. Puértolas, M.S. Frei, C. Mondelli, J. Pérez-Ramírez, *ChemCatChem* 8 (2016) 1507-1514.
- [23] P. Sun, D. Yu, K. Fu, M. Gu, Y. Wang, H. Huang, H. Ying, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1345-1349.
- [24] J. Zhang, Y. Zhao, X. Feng, M. Pan, J. Zhao, W. Ji, C.-T. Au, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 1376-1385.
- [25] J. Yan, D. Yu, P. Sun, H. Huang, *Chinese J. Catal.* 32 (2011) 405-411.
- [26] D. Yu, P. Sun, Z. Tang, Z. Li, H. Huang, *Can. J. Chem. Eng.* 89 (2011) 484-490.
- [27] H. Wang, D. Yu, P. Sun, J. Yan, Y. Wang, H. Huang, *Catal. Commun.* 9 (2008) 1799-1803.
- [28] J. Yan, D. Yu, H. Li, P. Sun, H. Huang, *J. Rare Earths* 28 (2010) 803-806.
- [29] B. Yan, L.-Z. Tao, Y. Liang, B.-Q. Xu, *ChemSusChem.* 7 (2014) 1568-1578.
- [30] B. Yan, A. Mahmood, Y. Liang, B.-Q. Xu, *Catal. Today* 269 (2016) 65-73.
- [31] X. Zhang, L. Lin, T. Zhang, H. Liu, X. Zhang, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 934-941.
- [32] C. Yuan, H. Liu, Z. Zhang, H. Lu, Q. Zhu, Y. Chen, *Chinese J. Catal.* 36 (2015) 1861-1866.
- [33] G. Näfe, Y. Traa, T. Hirth, E. Klemm, *Catal. Lett.* 144 (2014) 1144-1150.

- [34] B. Yan, L.-Z. Tao, A. Mahmood, Y. Liang, B.-Q. Xu, *ACS Catal.* 7 (2017) 538-550.
- [35] H. Lechert, H. Weyda, in: *Synthesis of Microporous Materials, Vol. I*, M.L. Occelli, H. Robson (eds.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, p.77, in: *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, S. Mintova (ed.), Published on behalf of the Synthesis Commission of the International Zeolite Association, 3<sup>rd</sup> rev. version, 2016, p. 339.
- [36] D.E.W. Vaughan, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 11 (1988) 89, in: *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, S. Mintova (ed.), Published on behalf of the Synthesis Commission of the International Zeolite Association, 3<sup>rd</sup> rev. version, 2016, p. 276.
- [37] O. Chiyoda, M.E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.* 2-3 (2000) 143-149.
- [38] M. Dusselier, J.H. Kang, D. Xie, M.E. Davis, *Angew. Chem.* 129 (2017) 13660-13663.
- [39] J. Shin, N.H. Ahn, M.A. Cambor, C.M. Zicovich-Wilson, S.B. Hong, *Chem. Mater.* 26 (2014) 3361-3363.
- [40] S. Altwasser, Ph.D. Thesis, University of Stuttgart, 2006.
- [41] S. Ernst, J. Weitkamp, *Chem.-Ing.-Tech.* 63 (1991) 748-750.
- [42] M. Dybala, D.K. Pappas, E. Borfecchia, P. Beato, U. Olsbye, K.P. Lillerud, B. Arstad, S. Svelle, *Microporous Mesoporous Mater.* 265 (2018) 112-122.
- [43] G. Näfe, M.-A. López-Martínez, M. Dybala, M. Hunger, Y. Traa, Th. Hirth, E. Klemm, *J. Catal.* 329 (2015) 413-424.
- [44] D.T. Vu, A.K. Kolah, N.S. Asthana, L. Peereboom, C.T. Lira, D.J. Miller, *Fluid Phase Equilibria* 236 (2005) 125-135.
- [45] <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [46] K.S. Walton, M.B. Abney, M.D. LeVan, *Microporous Mesoporous Mater.* 91 (2006) 78.
- [47] H.G. Karge, E. Geidel, in: *Molecular Sieves – Science and Technology, Vol. 4*, H.G. Karge, J. Weitkamp (eds.), Springer, Berlin, 2004, p. 133.
- [48] M. Huang, S. Kaliaguine, A. Auroux, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 97 (1995) 311.
- [49] W.S.L. Mok, M.J. Antal, M. Jones, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 4596.

## **Synthesegaserzeugung aus Klärschlamm für die thermische Nutzung unter Ausschleusung der phosphorhaltigen Asche für die Anwendung in unterschiedlichsten Industriebereichen**

Neagos, A., Böhning, D., Rauwolf, M., Kammler, T.  
Kopf SynGas GmbH & Co. KG

### **Kurzfassung**

Es wird das thermische Konversionsverfahren von SÜLZLE KOPF SynGas vorgestellt, bei dem der Kohlenstoffträger Klärschlamm als CO<sub>2</sub>-neutrale Energiequelle genutzt wird, um ein variabel verwendbares Brenngas zu erzeugen. Getrocknetes Klärschlammgranulat wird dabei in einem autothermen Wirbelschichtprozess zu Synthesegas umgesetzt, während gleichzeitig die im Granulat enthaltene phosphorreiche Asche abgetrennt wird.

Aufgrund der Abscheidung der phosphorhaltigen Klärschlamm-Asche ermöglicht der SynGas-Prozess die energetische Nutzung von Klärschlamm als Zusatz- oder sogar Hauptbrennstoff unter Einhaltung der ab 2029 gültigen Pflicht zur Phosphor-Rückgewinnung. Durch die Kopplung mit dem SynGas-Verfahren kann Klärschlamm in der Zementherstellung auch über 2029 hinaus als CO<sub>2</sub>-neutrale Energiequelle genutzt werden. In anderen energieintensiven Industrieprozessen, wie der Ziegel- oder Kalkindustrie, kann Klärschlamm durch das SynGas-Verfahren jedoch auch als Ersatz kosten- und CO<sub>2</sub>-intensiver Primärbrennstoffe wie Erdgas oder Braunkohle eingesetzt werden.

Für die Kopplung bieten sich insbesondere Prozesse an, bei denen niederwertige Prozessabwärme für die Klärschlamm-trocknung genutzt werden kann und bei denen optimalerweise die bestehenden Einrichtungen zur Rauchgasreinigung eingesetzt werden können. In zahlreichen Anlagen zur Zementherstellung, die bereits Klärschlamm verwerten, sind diese Bedingungen gegeben. Entsprechend wird exemplarisch ein Konzept zur Einbringung des aus getrocknetem Klärschlamm erzeugten Synthesegases in den Drehrohrofen eines Zementwerks vorgestellt.

Als Referenz für die erfolgreiche Implementierung des SynGas-Verfahrens wird die 2021 abgenommene Kopf SynGas-Anlage auf dem Gelände der Stadtentwässerung Koblenz vorgestellt. Bei dieser Anlage ist ein zweistufiger Prozess implementiert, bei dem der Klärschlamm zunächst eine Pyrolyse durchläuft und in einer zweiten Stufe in einer stationären Wirbelschicht gasifiziert wird. Das erzeugte Synthesegas wird nach einer aufwändigen Gasreinigung im Gasmotor effizient zur Strom- und Wärmezeugung genutzt.

Die physikalischen und chemischen Anforderungen an den Brennstoff und die vorliegenden Rahmenbedingungen des jeweiligen Industrieprozesses müssen bei der Kopplung mit dem SynGas-Verfahren berücksichtigt werden. Im Detail sind neben der Einhaltung der Produktqualität die jeweils gültigen rechtlichen Bestimmungen und Verordnungen bestimmend. Aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten birgt die Nutzung von Synthesegas aus Klärschlamm ein hohes Potenzial durch den Ersatz kostenintensiver Brennstoffe. Dieser Aspekt wird durch die Möglichkeit einer nachhaltigen und vollständigen Kreislaufwirtschaft auf Basis der Phosphorrückgewinnung aus der Asche verstärkt.

Der Beitrag schließt mit einem Ausblick auf mögliche Anwendungen, sowie Entwicklungspotentiale des SynGas-Prozesses.

### **Einleitung**

Die thermische Verwertung von getrocknetem Klärschlamm mit dem Kopf SynGas-Verfahren stellt eine vielversprechende Möglichkeit zur Substitution fossiler Brennstoffe dar. Die Attraktivität von Synthesegas aus getrocknetem Klärschlamm als Ersatzbrennstoff geht dabei aus seiner CO<sub>2</sub>-Neutralität, aus der durch die Annahme von Klärschlamm erzeugten Gate Fee

sowie aus der Möglichkeit eines nachhaltigen Kreislaufwirtschaftskonzepts unter Einhaltung der Abfallklärschlammverordnung hervor.

Neben der besonders sinnvollen Kopplung der Synthesegaserzeugung mit energieintensiven Industrien kann das Verfahren auch als Stand-Alone-Lösung zur dezentralen Verwertung von Klärschlamm betrieben werden. Abbildung 1 beschreibt den modularen Aufbau des SynGas-Konzepts anschaulich.

## MODULARE ZUKUNFTSTECHNOLOGIE

**SÜZLE**  
**KOPF**  
SynGas

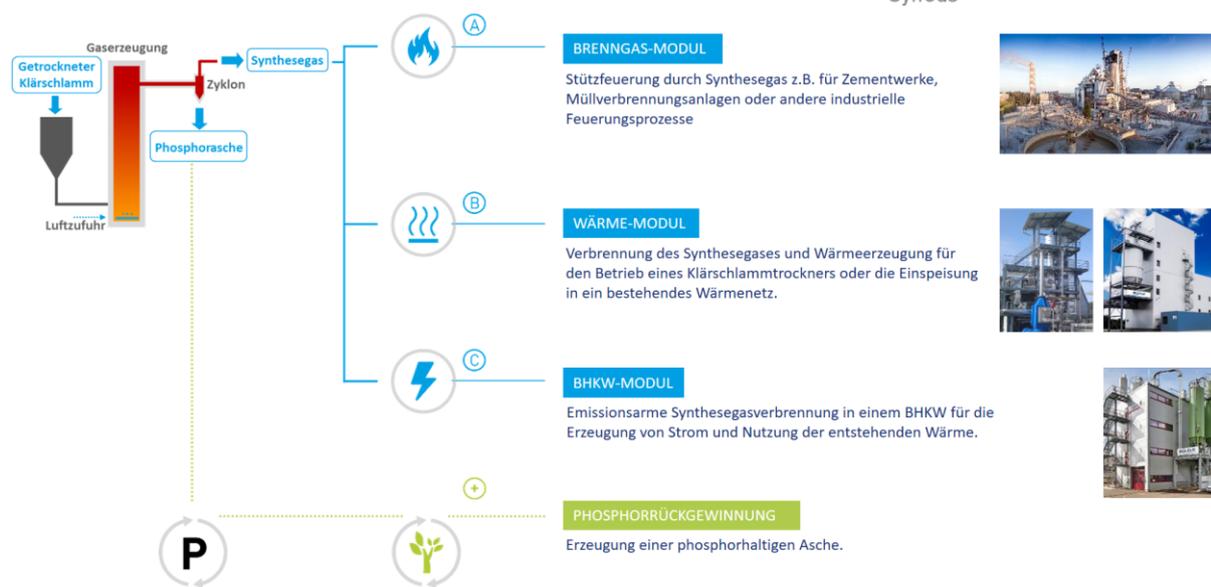


Abbildung 1: Modularer Aufbau des Kopf SynGas Verfahrens

Das Basismodul des SynGas-Verfahrens beinhaltet das Vorlagesilo für den Trockenklärschlamm, die Synthesegaserzeugung mittels stationärem Wirbelschichtverfahren mit anschließender Grobentstaubung im Zyklon sowie das Asche- und Staubhandling inklusive Silos. Je nach Anwendungsfall und Einsatzgebiet ist dieser Grundbaustein zu unterschiedlichen Modulen erweiterbar:

1. **Brenngas-Modul:** Das Produkt ist ein heißes, grob entstaubtes Synthesegas, optional erweiterbar durch einen Luftvorwärmer/Gaskühler und anschließender Feinentstaubung.
2. **Wärme-Modul:** Brenngas-Modul mit Brennkammer zur Synthesegasverbrennung mit Wärmeübertrager zur Bereitstellung von Wärme für die Klärschlammrocknung und Rauchgasreinigung.
3. **BHKW-Modul:** Brenngas-Modul erweitert um Luftvorwärmer und Feinentstaubung und Synthesegasreinigung mit anschließender Nutzung des Synthesegases zur Stromerzeugung im Gasmotor.

In den folgenden Abschnitten wird detaillierter auf das Brenngas-Modul in der Anwendung im Zementwerk sowie auf die Pilotanlage in Koblenz, die als BHKW-Modul realisiert ist, eingegangen.

## Syngas Brenngas-Modul als Anwendung in der Zementindustrie

In Abbildung 2 ist der prinzipielle Aufbau des Brenngas-Moduls dargestellt, mit dem die optimale Energieausbeute aus dem Klärschlamm erreicht wird, da hier die im Klärschlamm enthaltene chemische Energie im sich anschließenden Prozess weitestgehend in Form von chemischer Energie, sowie in Form von Wärme genutzt wird. Der Kern des Verfahrens ist ein Gasifizierungsreaktor für getrockneten Klärschlamm, in dem bei Temperaturen zwischen 850°C und 900°C ein brennbares Synthesegas erzeugt wird.

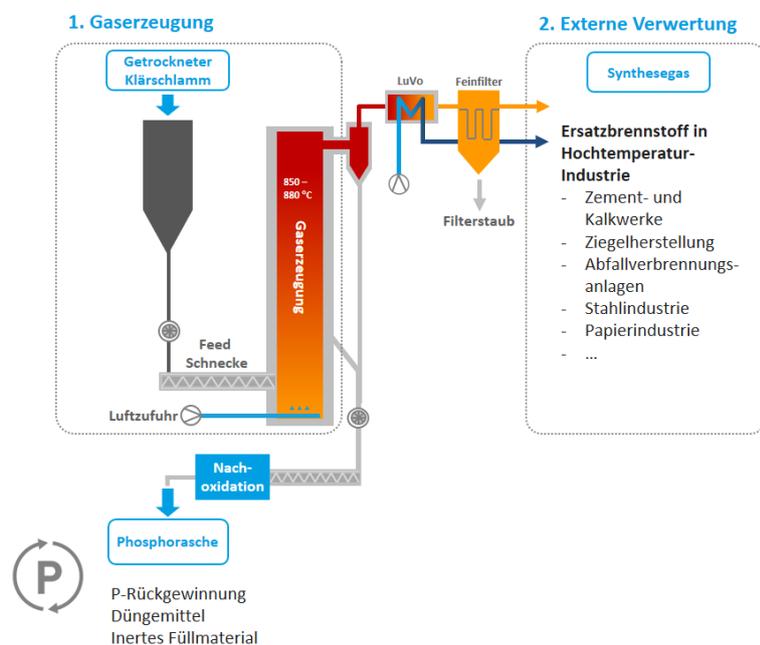


Abbildung 2: Brenngas-Modul

Der Reaktor basiert dabei auf dem bewährten Verfahren der stationären Wirbelschicht, die fortwährend mit frischem getrocknetem Klärschlamm alimentiert wird und neben dem Synthesegas eine phosphorhaltige Asche produziert. Die Asche kann z.B. in der Düngemittelindustrie weiter genutzt werden, wodurch die Erfüllung der Vorgaben der novellierten Abfallklärschlammverordnung gewährleistet wird. Durch das Kopf SynGas Verfahren wird daher Klärschlamm dauerhaft als regenerative Energiequelle verfügbar gemacht.

Das Synthesegas kann ohne weitere aufwändige Reinigung als nachhaltiger Brennstoff für industrielle Hochtemperaturverbrennungsprozesse verwendet werden. Dies gilt insbesondere dann, wenn aufgrund von bereits vorhandenen Rauchgasreinigungsanlagen auf eine aufwändige Synthesegas-Reinigung verzichtet werden kann, wie das beispielsweise bei der Anwendung in Zementwerken der Fall ist.

Derzeitige Praxis an den Zementwerken ist es, den getrockneten Klärschlamm entweder über den Hauptbrenner in den Drehrohren, oder aber als Zusatzbrennstoff in den Kalzinator zuzugeben. Beim Einsatz des Brenngas-Moduls kann in diesem Fall auf den Feinfilter verzichtet werden. Durch die Verwendung eines dem Gasifizierungsprozess nachgeschalteten Zyklons wird das erzeugte Synthesegas von einem großen Teil des verbleibenden Staubes befreit. Dieser Staub enthält ebenso wie die Asche einen hohen Anteil an Phosphor und kann zur weiteren Verarbeitung mit der Asche vermischt werden. Das übrigbleibende heiße Synthesegas wird im Anschluss direkt oder nach etwaiger Abkühlung zum Zwecke der Wärmerückgewinnung im Zementwerk verfeuert. Dieser einfache und überaus robuste Ansatz ermöglicht die selektive Nutzung der im Klärschlamm enthaltenen chemisch gebundenen Exergie im Zementherstellungsprozess und gleichzeitig die Trennung der wertvollen Asche. Der aufgrund der großen spezifischen Oberfläche tendenziell mit Schwermetallen höherbelastete und aus diesen Gründen gemäß Düngemittelverordnung nicht nutzbare Feinanteil des Staubs, der nicht im Zyklon abgeschieden wird, wird dem Zementofen zugeführt.

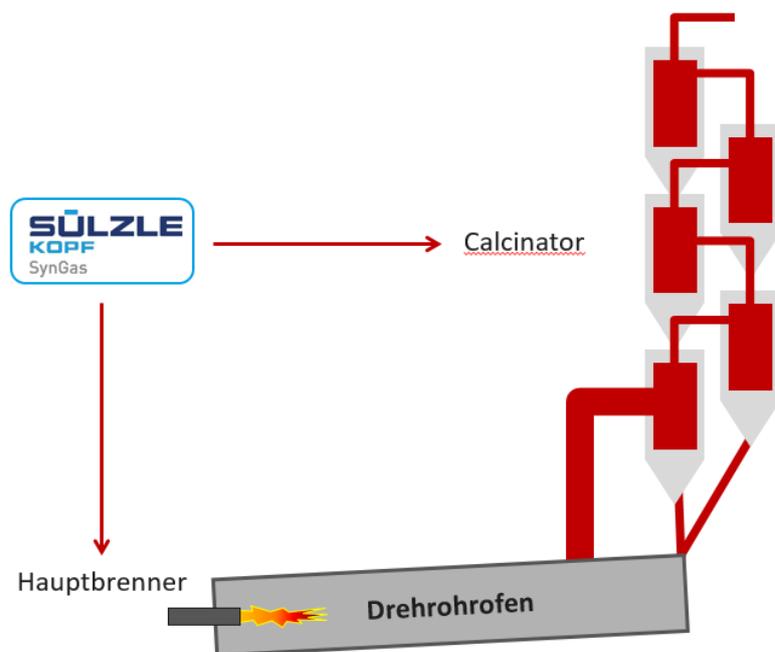


Abbildung 3: Anwendung des Brenngas-Moduls in der Zementindustrie

Gemäß derzeitiger Praxis kann das Synthesegas entweder im Drehrohrföfen über ein zu installierendes Satellitenrohr eingebracht werden, wobei die Qualität des Zementherstellungsprozesses sicherzustellen ist, oder aber in den Kalzinator, was die einfachere Variante darstellt (vgl. Abbildung 3). Unabhängig vom zu wählenden Einbringungsort kann die bereits vorhandene Infrastruktur am Zementwerk genutzt werden, was einen signifikanten Vorteil gegenüber Klärschlamm-Monoverbrennungsanlagen darstellt.

### SynGas-Anlage auf dem Klärwerk Koblenz als Referenzanlage



Abbildung 4: SynGas-Anlage Koblenz

#### Leistungsdaten

- 2022: Abnahme nach VOB durch SEK
- Betrieb der Anlage durch Kopf SynGas GmbH & Co. KG
- Prozess:
  - 2-stufige Vergasung
  - Ascheabtrennung
  - Synthesegas-Reinigungsstufen
  - Stromerzeugung im BHKW
- Intermittierender Anlagenbetrieb

Bei der SynGas-Anlage in Koblenz (siehe Abbildung 4) wird aus dem getrockneten Klärschlamm (90% Trockensubstanz) mittels eines patentierten Verfahrens ein Synthesegas erzeugt, das nach dem Durchlauf von mehreren Reinigungsstufen im Blockheizkraftwerk in einem Gasmotor verstromt wird. In Abbildung 5 ist das Anlagenschema für die Klärschlammgasifizierung dargestellt: Der getrocknete Klärschlamm aus dem Vorlagesilo wird gemeinsam mit dem zur Direktentschwefelung zugegebenen Additiv Kalk in die mittels Rauchgasen beheizte Thermolyseschnecke aufgegeben. Der vorentgaste Klärschlamm wird nach Austritt aus der Thermolyse gemeinsam mit dem dabei entstandenen Pyrolysegas in den Wirbelschichtreaktor gefördert und dort bei ungefähr 870°C partiell oxidiert. Die aus dem Reaktor mittels Überlauf austretende Asche wird in einem Silo gesammelt. Das generierte Synthesegas wird nach Austritt am Kopfende des Reaktors in einem Zyklon grob entstaubt, mittels LUVO auf ungefähr 400°C abgekühlt und in einem Kerzenfilter feinentstaubt. Nach Durchlauf einer zweistufigen Nassreinigung durchströmt das Synthesegas eine mehrstufige Aktivkohlefilteranlage zur Abscheidung der restlichen Schadstoffe.

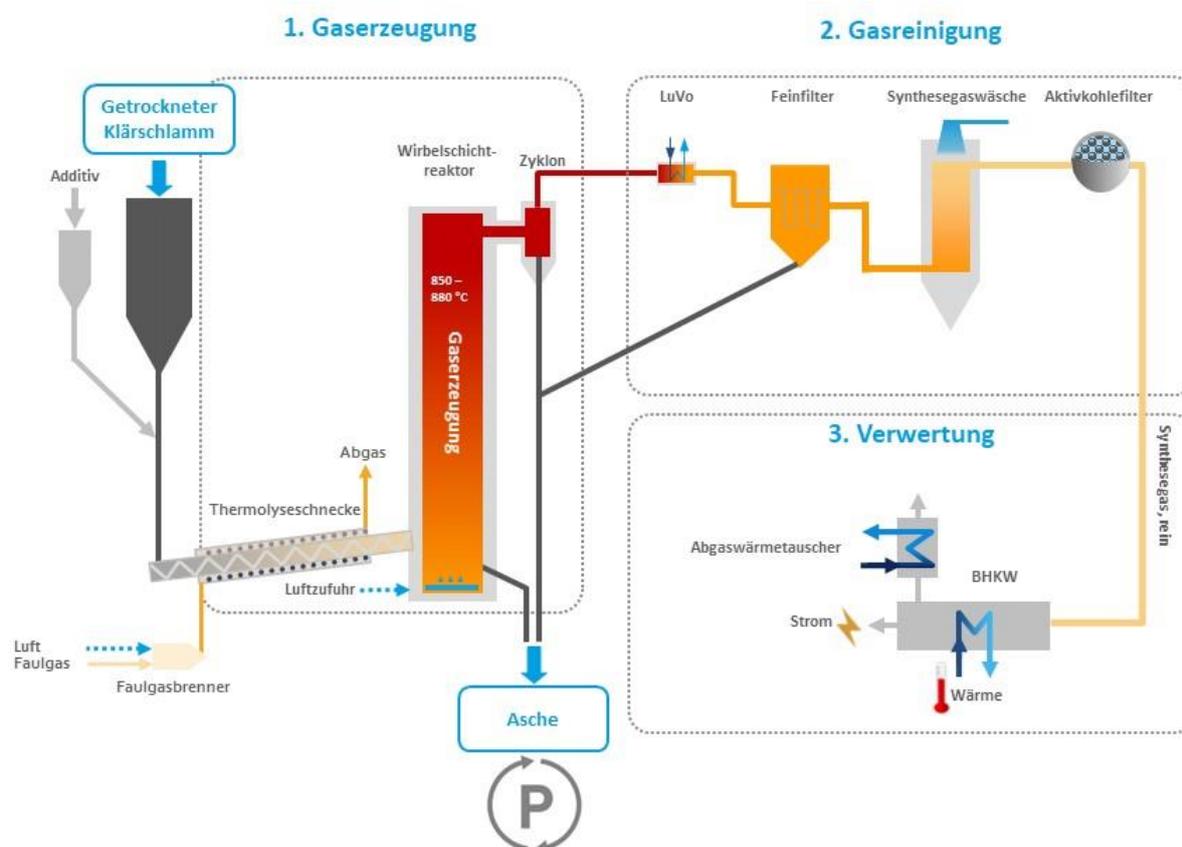


Abbildung 5: Klärschlammvergasung mit anschließender Synthesegasaufbereitung

Prozesstechnisch wird der Klärschlammumsatz durch Vorgabe der Verbrennungsluftmenge indirekt eingestellt. Die Reaktortemperatur wird automatisch durch die Einstellung Klärschlammmenge auf einen konstanten Wert geregelt. Aufgrund der unterstöchiometrischen Betriebsweise bewirkt eine Anhebung des Luftstroms aufgrund des Mehrangebots an Sauerstoff eine Temperaturerhöhung. Die Regelung reagiert darauf mit einer Erhöhung der Drehzahl des Zuteilers und die daraus erhöhte Klärschlammmenge bewirkt dann eine Einregelung der Reaktortemperatur auf den Sollwert.

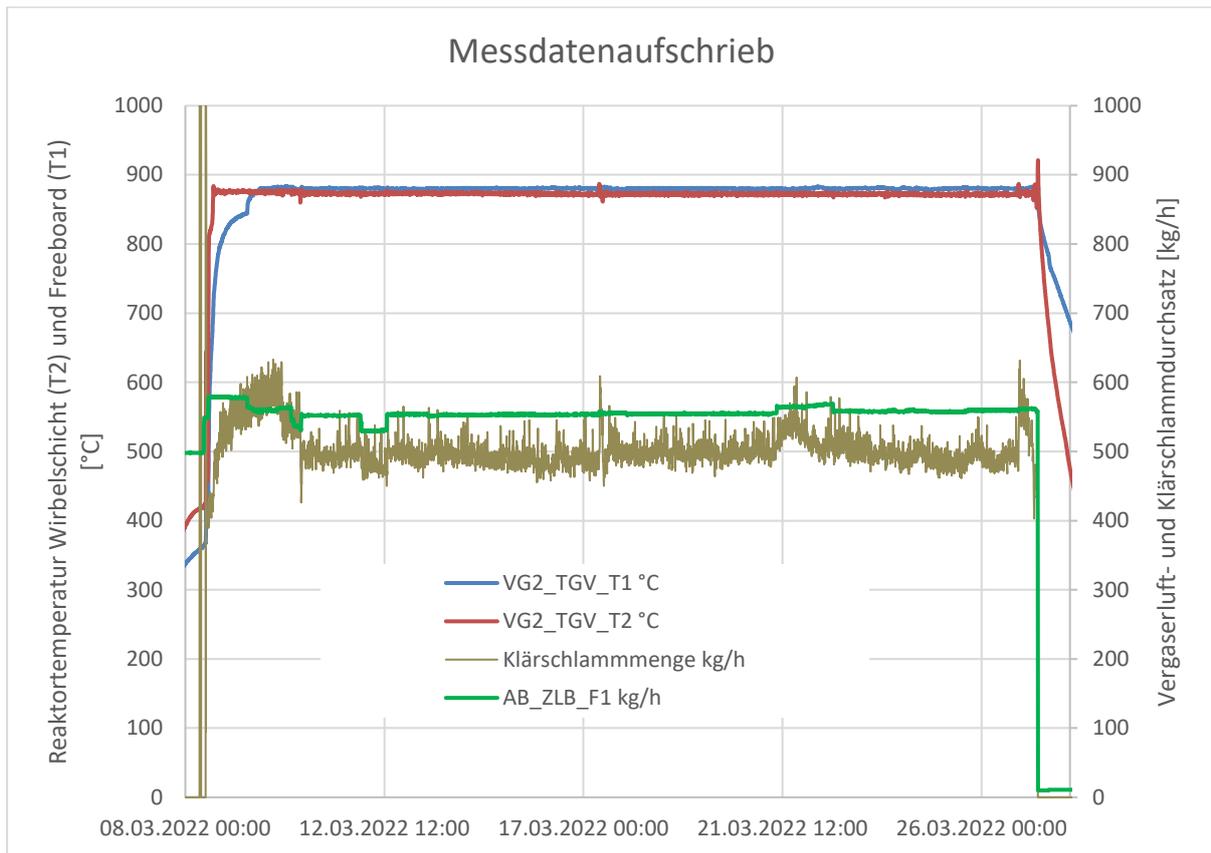


Abbildung 6: Reaktortemperaturen und Massenströme

In Abbildung 6 sind die Reaktortemperaturen, sowie die Luft- und Klärschlammmenge im Anfahrprozess, bei stationärem Betrieb und beim Abfahren über der Zeit aufgetragen. Die Darstellung zeigt nahezu konstante Reaktortemperaturen im Anlagenbetrieb.

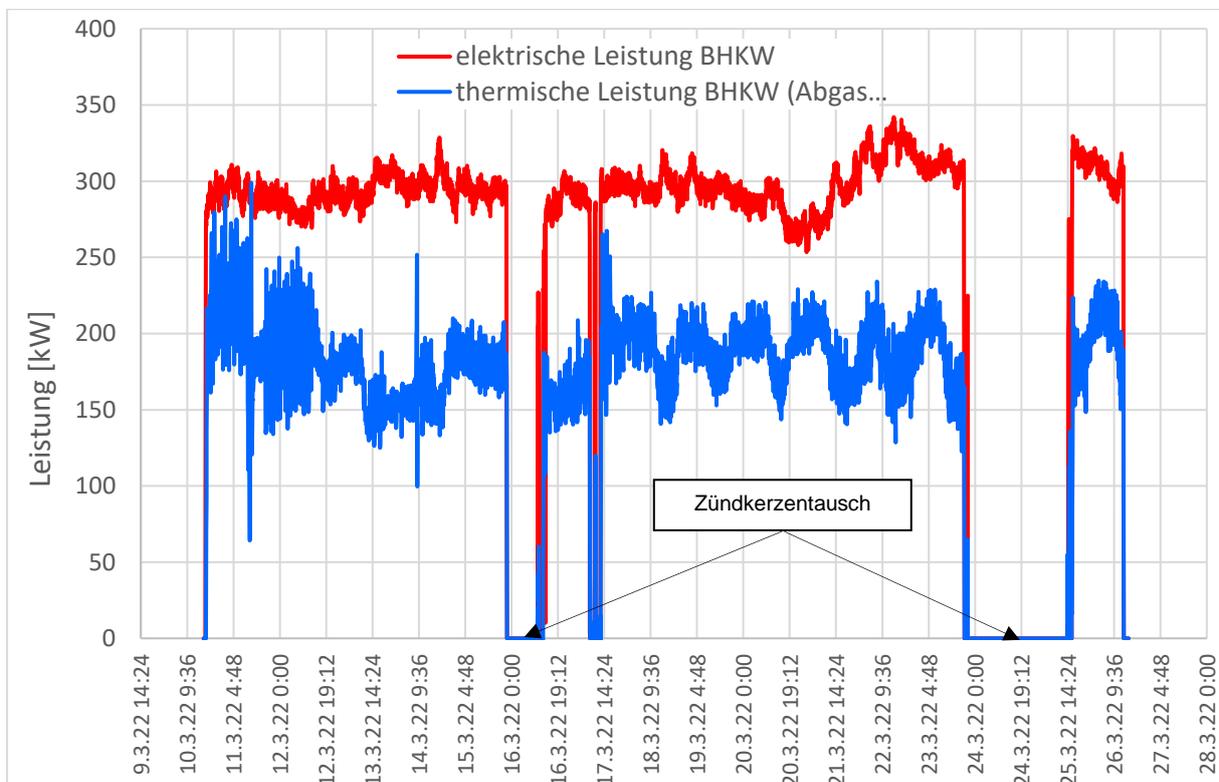


Abbildung 7: Leistungsdaten des BHKWs

In Abbildung 7 sind die Leistungsdaten des BHKWs aufgetragen. Zum einen wird Strom produziert und zum anderen Wärme zur Nutzung in der Klärschlamm-trocknung. Mit der Anlage in Koblenz konnte die Machbarkeit der Synthesegaserzeugung mit anschließender Nutzung zur Verstromung im Blockheizkraftwerk erfolgreich demonstriert werden. Aus energetischer Sicht stellt allerdings die Nutzung des heißen Synthesegases in Hochtemperaturprozessen eine weitaus günstigere Anwendung dar, weil auf die Quenche des Synthesegases mit der sich anschließenden aufwändigen Nassreinigung verzichtet werden kann.

### Ausblick auf mögliche Anwendungen des SynGas-Moduls sowie Entwicklungspotentiale des SynGas-Prozesses

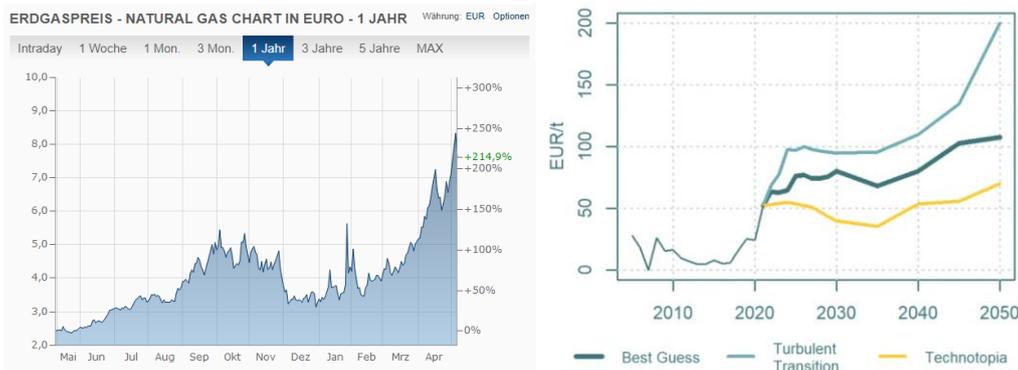


Abbildung 8: Erdgaspreisentwicklung (finanzen.net, 09.05.2022), Prognose europäische CO<sub>2</sub>-Zertifikate (THEMA)

Die Verwendung alternativer, CO<sub>2</sub>-neutraler Brennstoffe gewinnt zunehmend an Bedeutung, wobei insbesondere die (Teil-)Substitution der fossilen Energieträger Erdöl und Erdgas nicht zuletzt aufgrund politischer Ereignisse zusehends in den Fokus gelangen. Hier bietet sich eine Teilsubstitution fossiler Energieträger durch Synthesegas an. Aufgrund der im Klärschlamm und damit auch im Synthesegas enthaltenen Schadstoffe ist eine entsprechende Rauchgasreinigung erforderlich. Die Nutzung von Klärschlamm zur Bereitstellung von Synthesegas bietet sich deshalb insbesondere in Anlagen an, wo bereits heute schon Klärschlamm thermisch verwertet wird, weil diese bereits mit entsprechenden Rauchgas-Reinigungseinrichtungen ausgestattet sind, wie die bereits angeführten Zementwerke oder auch Müllverbrennungsanlagen. Aufgrund der Preisentwicklung (vgl. Abbildung 8) gewinnt die thermische Verwertung von Klärschlamm jedoch auch für weitere Industriebereiche mit entsprechendem Bedarf an Exergie zunehmend an Attraktivität. Erstes Kriterium für den Einsatz von Synthesegas sind die Qualitätsanforderungen des Prozesses hinsichtlich der Gasqualität.

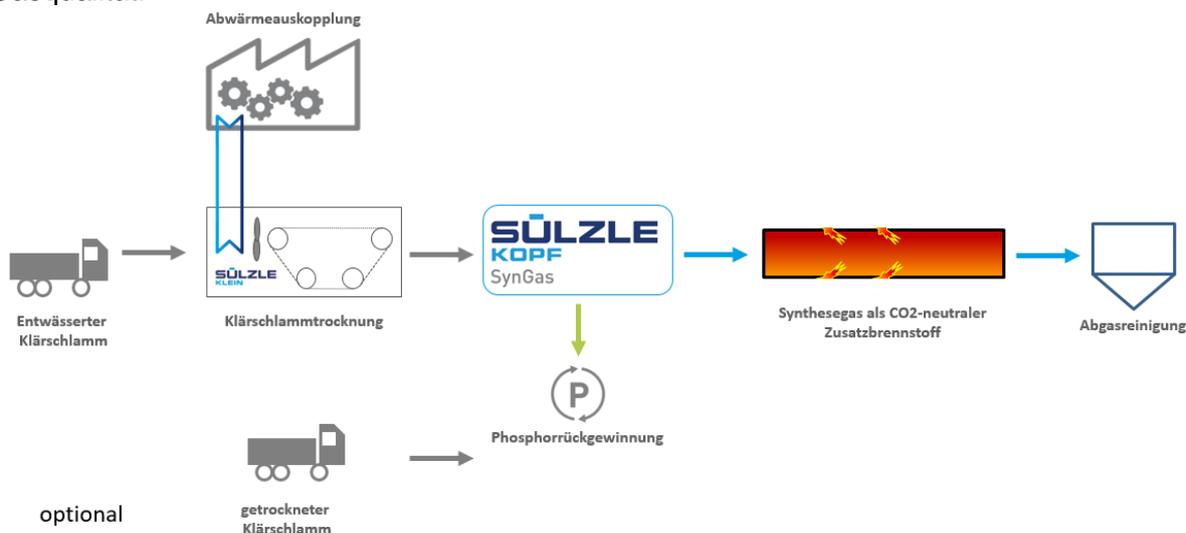


Abbildung 9: Anwendungsbeispiel: Konzept für die thermische Klärschlammverwertung mit Syngas

In der folgenden Tabelle sind mögliche Industriebereiche für die Nutzung von Synthesegas dargestellt:

Industriebereich	Spezifische Prozessanforderungen	Gesetzliche Bestimmungen
<b>Zementindustrie</b>	Hohe Verbrennungstemperaturen (Klinkertemperatur 1450°C)	Klärschlamm-Zuheizung über den Hauptbrenner ist gängige Praxis. Vereinfachtes Verfahren gemäß 17. BImSchV
<b>Müllkraftwerke</b>	Anhebung der Brennkammertemperatur >850°C im Teillastbetrieb	Teilweise wird derzeit in Müllverbrennungsanlagen Klärschlamm verbrannt. Ausführung gemäß 17. BImSchV
<b>Kalkbrennereien</b>	Ofentemperaturen ~1200°C, Direktentschwefelung durch den Kalk im Prozess	Vereinfachtes Genehmigungsverfahren gemäß 17. BImSchV
<b>Ziegeleien</b>	Keine Verunreinigungen im Synthesegas	Genehmigung als abfallmitverbrennende Großfeueranlage

Tabelle 1: Auflistung möglicher Industrien für die Nutzung von Synthesegas aus Klärschlamm

## Zusammenfassung

Es wird das SynGas-Verfahren zur Klärschlammnutzung dargestellt. Dieses Verfahren eignet sich zur exergetischen Nutzung von getrocknetem Klärschlamm, insbesondere als Zusatzbrennstoff, für unterschiedliche industrielle Hochtemperaturanwendungen auch unter den Bedingungen der novellierten Klärschlammverordnung mit Gültigkeit ab 2029. Als Anwendungsbeispiel wird ein Konzept zur Integration einer SynGas-Anlage in einer Anlage zur Klinkerproduktion vorgestellt.

Referenz für die Implementierung des Verfahrens in der Industrie ist die erfolgreiche Umsetzung des Verfahrens an der SynGas-Anlage im Klärwerk Koblenz, bei der das Synthesegas zur Verstromung im BHKW genutzt wird. Es werden entsprechende Betriebsdaten dargestellt und diskutiert.

Der Vortrag endet mit einem Ausblick auf mögliche weitere Industrien, die sich für den Einsatz der SynGas-Technologien anbieten.

## **Sustainable Production of Carbon-Based Raw Materials for the Chemical Industry by Power-to-X Technologies**

Müller, T.

Ruhr-Universität Bochum

### **Abstract**

Fossil resources are currently the primary feedstock for the production of base chemicals and intermediate products in the chemical industry. Despite efforts to decarbonize the value chain, there will be a continued need for carbon-based products, since hydrocarbons and other carbon-containing molecules and materials have expedient properties that cannot be replaced easily [1].

Power-to-X technologies [2] are considered to provide promising opportunities for a sustainable production of base chemicals and intermediate products that are at the heart of the chemical industry. The closure of forthcoming sustainable value chains and establishing anthropogenic carbon cycles will need to be based on sustainable industrial and natural sources as carbon feedstock, and renewable energies for providing the necessary energy for driving endothermal chemical transformations and for supplying the required process energy.

Many chemical compounds that are accessible by Power-to-X technologies are more readily transported and stored compared to the electricity produced initially by exploiting the renewable primary energy source. Implementing Power-to-X concepts provides new opportunities for making sustainable chemical entities available as feedstock for the chemical industry. In this context, hydrogen may provide a central link between the energy sector and the molecular and material world [3].

[1] P. Tomkins, T. E. Müller; Evaluating the carbon inventory, carbon fluxes and carbon cycles for a long-term sustainable world; *Green Chemistry* 21-15 (2020) 3994.

[2] M. Hermesmann, K. Grübel, L. Scherotzki, T. E. Müller; Promising pathways: The Geographic and Energetic Potential of Power-to-X Technologies Based on Regeneratively Obtained Hydrogen; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 138 (2021) 110644.

[3] M. Hermesmann, T. E. Müller; Green, Turquoise, Blue, or Grey? Environmentally friendly Hydrogen Production in Transforming Energy Systems, *PECS* 90 (2022) 100996.

## **Katalytische Depolymerisation von polyolefinhaltigen Kunststoffabfällen**

Heymel, D., Schröter, S., Rothgänger, T., Seitz, M.  
Hochschule Merseburg, Merseburg

### **Kurzfassung**

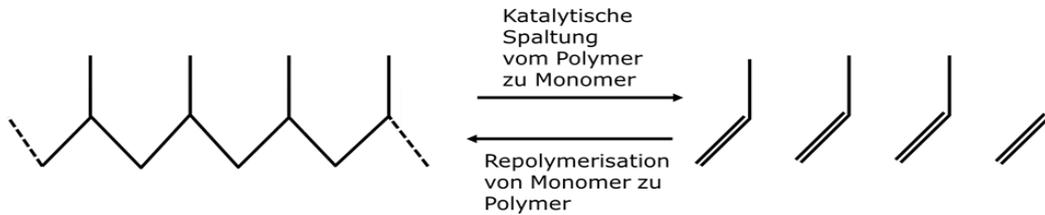
Die Defossilisierung der chemischen Industrie ist einer der wichtigsten Aufgaben der Zukunft. Neben dem Einsatz limitierter, regenerativer Ressourcen muss der Stoffkreislauf im Sinne einer „Kohlenstoff Kreislaufwirtschaft“ geschlossen werden. Hauptprodukte der chemischen Industrie sind Kunststoffe. Ziel und Zweck muss es deshalb sein Abfallkunststoffe wieder in den Stoffkreislauf einzubinden. Abfallströme, die nicht für das mechanische Recycling geeignet sind werden derzeit thermisch verwertet. Durch chemische Recyclingmethoden können bisher nicht stofflich genutzte Abfälle wieder zu Produkten der chemischen Industrie veredelt und Ressourcen geschont werden. Dazu müssen Verfahren wie die Depolymerisation und Pyrolyse zur Erzeugung von Monomeren und anderen Basischemikalien aus Kunststoffabfällen etabliert werden [1,2,3]. Vor allem Polyolefine, die Hauptfraktion der Kunststoffabfälle, sind dabei von Interesse, da sie als Ausgangsmaterial für Naphtha-Cracker oder direkt als Rohstoff für die Kunststoffherstellung verwendet werden können. Ein Hauptproblem stellen jedoch Mischkunststoffe mit einer Vielzahl von Verunreinigungen dar. Damit ein mengenmäßig signifikanter Anteil in einem Naphtha-Cracker eingesetzt werden kann müssen die Pyrolyseöle durch ein Hydrotreatment von Heteroatomen (N, S, Cl, ...) und Olefinen gereinigt werden, sodass die Eingangsspezifikationen erfüllt sind [4].

Um möglichst viel polyolefinische Abfälle in den Kreislauf einzubinden und um fossile Ressourcen zu schonen wird an der Hochschule Merseburg ein Verfahren entwickelt, Kunststoffabfälle direkt und ohne Hydrotreatment zu Basischemikalien wie Propen, Butene und Aromaten umzusetzen und diese als Rohstoffbasis für die Polymerisation zu nutzen. Dazu wird der Einfluss von sauren Katalysatoren auf das Reaktionsverhalten der katalytischen Spaltung von realen polyolefinreichen Reststofffraktionen untersucht. Es soll gezeigt werden, welche Produkte aus welchen Abfällen unter welchen Bedingungen hergestellt werden können, da die Katalysatoren, die Abfallzusammensetzung als auch die Prozessparameter erheblichen Einfluss auf die ökonomische und ökologische Machbarkeit des Prozesses haben. Untersuchungen zeigen, dass sich durch eine geeignete Katalysatorwahl problematische Abfallströme, wie die Leichtfraktion des Hausmülls oder Mischkunststoffe, die zu Ersatzbrennstoffe (EBS oder RDF) verarbeitet werden, zu den Zielprodukten umsetzen lassen. Die entstehenden Gase lassen sich dabei einfach aufreinigen, sodass ein weiteres, energieaufwändiges Hydrotreatment und die Verwertung über einen Naphthacracker entfallen.

### **Einleitung**

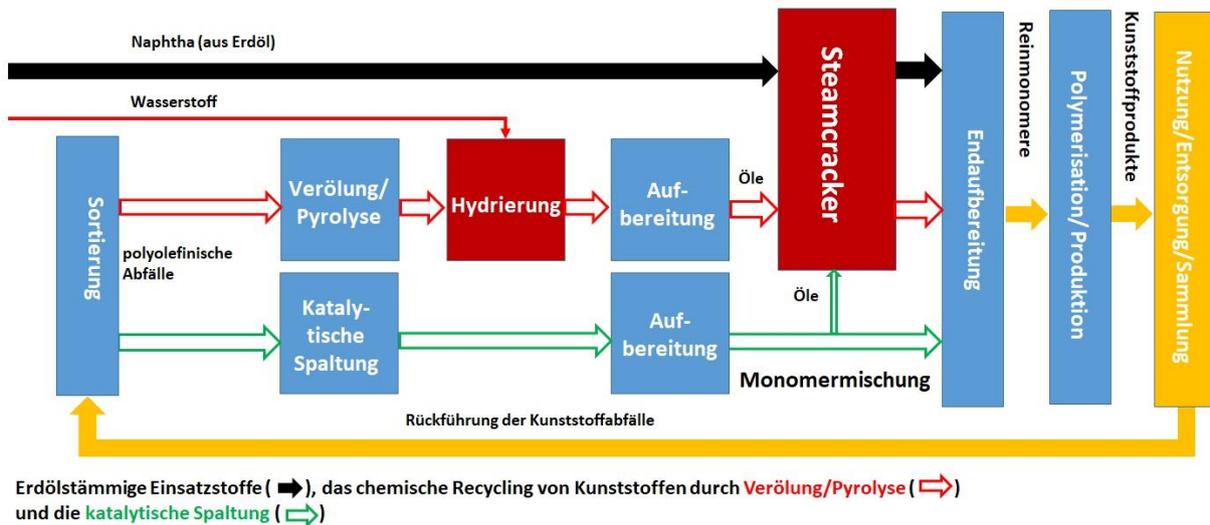
Von 5,35 Mio. Tonnen an Post-Consumer-Kunststoffabfällen in Deutschland werden nur 1,02 Mio. Tonnen werkstofflich genutzt [5]. Die Hauptfraktion der Kunststoffabfälle besteht mit ca. 3,0 Mio. Tonnen aus Polyolefinen (z.B. Folienabfälle), wobei der Großteil der Kunststoffabfälle thermisch verwertet oder exportiert wird [6]. Genau diese Fraktionen ließen sich aber sehr gut mittels chemischer Verfahren rohstofflich nutzen. Angedachte Wege sind u.a. die Herstellung von Pyrolyseölen, die dann mit Wasserstoff behandelt in der chemischen Industrie (z.B. Steamcracker) zu Kunststoffneuware veredelt werden können. Dabei wird ein Gesamtnutzungsgrad vom Plastikabfall bis zur Kunststoffneuware von ca. 53 % erreicht [7]. Der Rest wird bei diesem Verfahrensweg für den hohen Energiebedarf thermisch genutzt. Das Forschungsvorhaben pool-in-loop dient zur Entwicklung einer neuen Technologie von chemischem Recycling, bei dem eine Ausbeute von über 70 % angestrebt wird. Erreicht wird das durch einen vereinfachten Prozess, der mit weniger Zwischenschritten und dadurch mit weniger Energie auskommt. Polyolefinhaltige gemischte Kunststoffabfälle werden dabei mit

Hilfe von Katalysatoren vor allem zu Olefinen gespalten, die als Monomer (z.B. Propen) direkt wieder in der Polymerisation zu Polymeren (z.B. Polypropylen) eingesetzt werden können (Abb.1).



**Abbildung 1:** Katalytische Spaltung am Beispiel von Polypropylen zu Propen und Repolymerisation des Propens zu Polypropylen (idealisiertes Beispiel)

Die energieaufwändigen Schritte einer Pyrolyseölhydrierung und eines zweiten Spaltschritts im Steamcracker werden nicht benötigt (Abb. 2). Als Endprodukt der katalytischen Spaltung erhält man analog zur Produktion aus Erdöl hochreine Monomere, aus denen hochwertige, universal verwendbare Kunststoffe hergestellt werden können. Die katalytische Spaltung stellt damit eine perfekte Ergänzung zum werkstofflichen Recycling dar, indem nicht werkstofflich verwertbare Fraktionen in ihre Basischemikalien gespalten und in der Polymerisation eine rohstoffliche Anwendung finden.



**Abbildung 2:** Schematischer Prozessvergleich Monomerherstellung und der Einbindung des chemischen Recyclings (Pyrolyse-/Verölung mit Hydrierung und katalytische Spaltung) in die Kunststoffherstellung

### Das Projekt „pool-in-loop“

Bei den derzeit verfolgten Prozessen, wie der Verölung oder der Pyrolyse von Polyolefinen, entstehen aus den Kunststoffabfällen Pyrolyseöle. Je nach Reinheitsgrad der Ausgangsstoffe entstehen olefinreiche Öle, die mehr oder weniger typische, zum Teil störende oder sehr giftige Verunreinigungen mit Heteroatomen (Stickstoffkomponenten aus Polyamid, Chlorwasserstoff aus PVC etc.) enthalten. Trotz Vorbehandlung und der Verwendung von Additiven werden die von der chemischen Industrie geforderten strengen Spezifikationen zum Einsatz als Chemierohstoff nicht erreicht (u.a. [8, 9]). Deshalb müssen die Öle energetisch aufwändig unter Wasserstoffeinsatz hydriert werden (Abb. 2). Der olefinische Charakter der flüssigen Verbindungen geht bei der Hydrierung leider verloren. Statt polymerisierbaren Olefinen liegen gesättigte, reaktionsträge paraffinische Erdöls Substitute vor, die durch den sehr energieintensiven Schritt Steamcracken wieder zu polymerisierbaren Olefinen bzw. Monomeren umgewandelt werden müssen. Derartige Konzepte werden aktuell von mehreren Chemieunternehmen in Zusammenarbeit mit Technologieanbietern verfolgt (z.B. BASF mit Quantafuel) [10, 11]. Die Verwendung von Katalysatoren zur Effizienzsteigerung wurde in der

Literatur ausführlich beschrieben (u.a. [8]). Bei der katalytischen Spaltung entstehen bereits im ersten Prozessschritt vorwiegend Monomere. Enthaltene Verunreinigungen können durch einfache Absorptionsverfahren gereinigt (z.B. Entfernung HCl, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>) werden. Die einzelnen erzeugten Olefine können in die Aufbereitung eines Steamcrackers eingeschleust und dort zusammen mit den naphthastämmigen Produkten getrennt werden, sodass die aus der katalytischen Spaltung stammenden Olefine direkt und ohne weitere Reaktionsschritte als Monomer Verwendung finden. Darüber hinaus fallen aromatenreiche Öle (BTEX) als Nebenprodukt an, die zu Basischemikalien aufbereitet werden können und bei der Herstellung von Polymeren zum Einsatz kommen können (z.B. Polyamid 6). Durch eine katalytische Umsetzung von polyolefinischen gemischten Kunststoffabfällen wird die oben aufgezeigte Prozesskette drastisch verkürzt, sodass die Gesamteffizienz steigt (Abb. 2).

An dieser Stelle setzt das durch das BMBF geförderte Verbundvorhaben „pool-in-loop“ an. An der Hochschule Merseburg wird der technologische Ansatz der katalytischen Spaltung polyolefinreicher Reststofffraktionen, die im werkstofflichen Recycling keine Anwendung finden, zu Olefine verfolgt. Ziel ist es, die Technologie vom Laborstadium zu einem industriellen, kontinuierlichen Prozess weiter zu entwickeln und die ökonomischen und ökologischen Vorteile herauszuarbeiten. Dazu wurde in der Konzeptphase der FONA3-Förderung im Themenbereich KURT ein Konsortium gebildet, das den gesamten Wertschöpfungskreislauf (**loop**) vom **polyolefinreichen** Kunststoffabfall (**pool**) zum Polymer abbildet und in der Umsetzungsphase die Technologie auf einen industriellen Reifegrad anheben soll. Dabei wird die Expertise namhafter Chemieunternehmen und Kunststoffhersteller, Spezialisten für Katalysatorherstellung und -Formulierung sowie weiterer Unternehmen der analytischen Chemie, des Anlagenbaus und der Kreislaufwirtschaft mit den in der Region vorliegenden institutionellen Forschungseinrichtungen vereint.

Zielstellung ist es den Katalysator als langzeitstabilen, rezyklierbaren Sekundärstoff in einen kontinuierlichen Prozess zu integrieren und diesen produktoptimiert in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Kunststoffabfälle zu entwickeln. Dabei wird eine Gesamtmonomerausbeute von ca. 70 % mit einer Reinheit, die bei typischen Einsatzstoffen in der chemischen Industrie zur Herstellung neuer Polymere geeignet ist, angestrebt. Die technische Entwicklung soll durch eine kontinuierliche Datenerhebung im Projektverlauf begleitet werden, umso eine geschlossene Analyse der ökologischen und ökonomischen Faktoren des Prozesses vornehmen zu können. Durch die Vermeidung der Hydrierung und der Crackernutzung kann von einer substanziellen Energieeinsparung gegenüber der Pyrolyse, Hydrierung und dem konventionellen Weg der Olefingewinnung über Naphtha ausgegangen werden. In der Konzeptphase von „pool-in-loop“ wurden dazu erste Vorbetrachtungen vorgenommen.

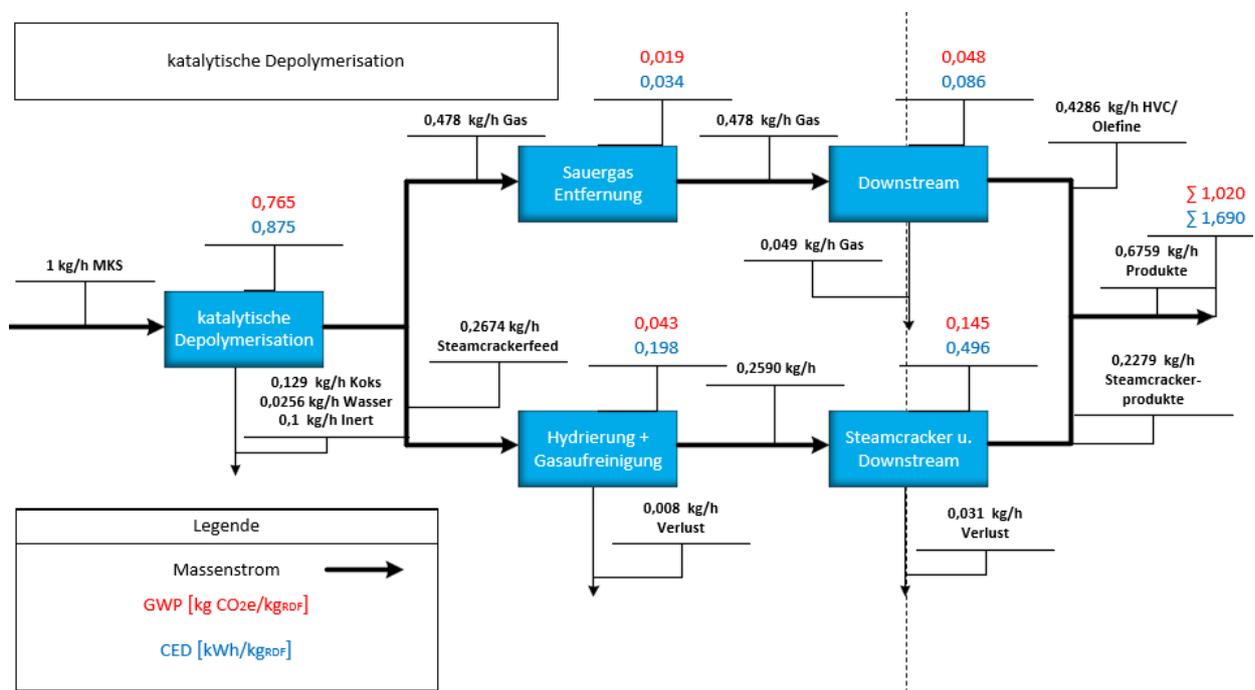
## Vorgehen

In der laufenden Konzeptphase von pool-in-loop wurde auf Basis der im Labor gesammelten Daten mit realen Reststofffraktionen (Mischkunststoffe bzw. hochkalorischer Ersatzbrennstoff - MKS), der vorhandenen Literatur [12] und einer Prozesssimulation (idealisierte Daten ohne Prozessverluste) ein erster ökologischer Vergleich in Form einer Lebenszyklusanalyse erarbeitet. Die experimentellen Daten dienen dabei zur Berechnung der Ausbeute, während die Literaturwerte und ideale Prozessmodellierungsdaten (ChemCad) für die Berechnung der Hydrierung und des Steamcracker verwendet wurden. Zur Verifizierung wurden veröffentlichte Daten der Daten der BASF [7] und von Volk et al. [13] herangezogen.

Zur Bestimmung der Ausbeute wurde ein diskontinuierlicher Drehrohrofenreaktor mit einem Volumen von 2,3 Litern verwendet. Der Reaktor wurde mit 35 g Kunststoff (Mischkunststoff/RDF-Qualität) unter inerten Bedingungen bei Reaktionstemperaturen zwischen 400 °C und 500 °C beladen. Als Katalysator dienten saure Zeolithe, wobei eine agglomerierte, abriebfeste Form verwendet wurde. Die entstehenden Gase wurden durch einen Norminertgasstrom von 200 ml/min verdrängt. Die Verweilzeitverteilung des

entstehenden Produktgases kann mit dem Verhalten eines kontinuierlichen Rührkesselreaktors verglichen werden. Die flüchtigen Produkte wurden in einer Kühlfalle bei 20 °C kondensiert, während die verbleibenden Gase mit einem Coriolis-Massenstromdetektor erfasst wurden. Die Zusammensetzung des Öls und des Gases wurde mit Hilfe eines Gaschromatographen analysiert (vgl. [14]).

Für die Berechnung des Energieaufwands und der CO<sub>2</sub>-Emissionen wurden die flüchtigen Produkte der Pyrolyse, als auch der katalytischen Spaltung als verwertbar angesehen. Jedoch wurde im Falle der katalytischen Spaltung der als C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Olefine anfallende Produktstrom nicht wie bei der Pyrolyse der Hydrierung und dem Steamcracker zugeführt, sondern mittels Absorption aufgereinigt und direkt der Produktaufbereitung übergeben. Lediglich aliphatische Gase und schwerere Kohlenwasserstoffe wurden für die katalytische Spaltung analog zum Pyrolyseweg hydriert und als Steamcrackereinsatzstoff genutzt (siehe Abb.3). Aus der Differenz der beiden Wege ergibt sich der Vorteil für die katalytische Spaltung.



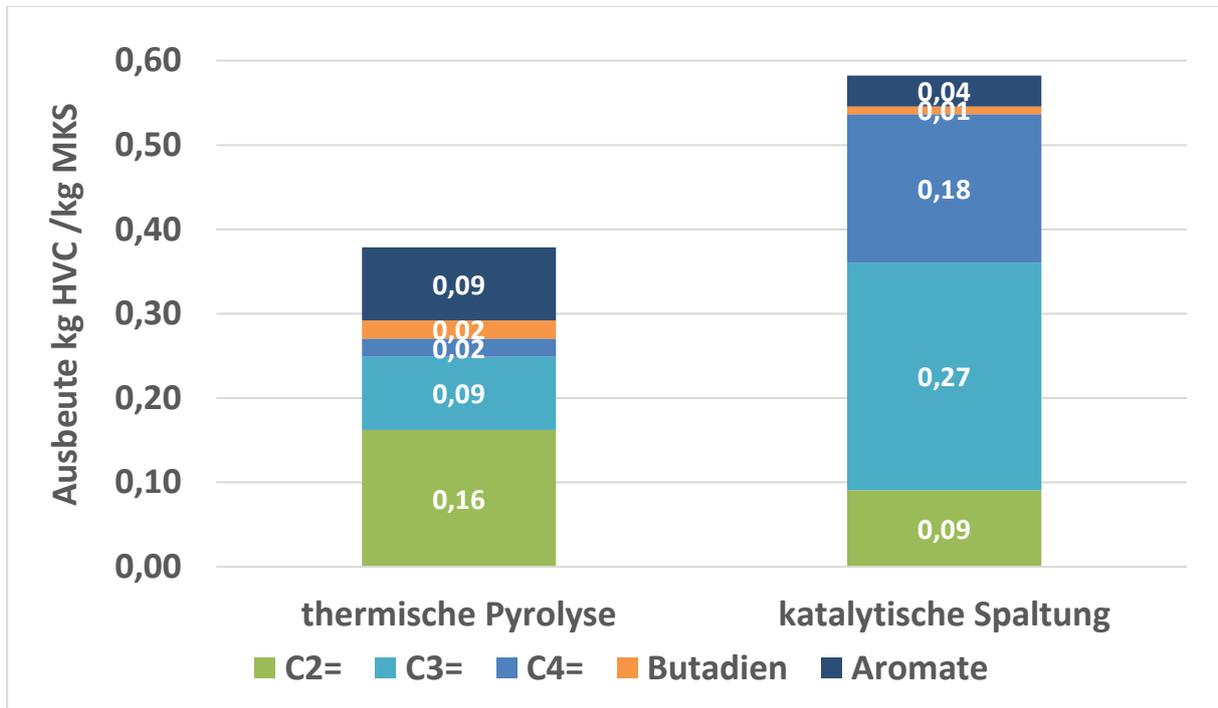
**Abbildung 3:** Bilanzrahmen der Lebenszyklusanalyse für die katalytische Spaltung (analog der Bilanzrahmen für die thermische Pyrolyse, jedoch ausschließlich mit den Prozessstufen Hydrierung und Steamcracker)

Hinsichtlich der Produkte wurde sich ausschließlich auf die Erzeugung der HVC-Komponenten (high value chemicals wie Ethen, Propen, Butene, Butadien und Aromate), die das Hauptprodukt darstellen bezogen. (vgl. Abb.3). Dabei konnte festgestellt werden, dass die katalytische Spaltung gegenüber der thermischen Pyrolyse hinsichtlich ihrer Treibhausgasemissionen (CO<sub>2</sub>- pro Kilogramm erzeugte HVC) im Vorteil ist.

## Ergebnisse

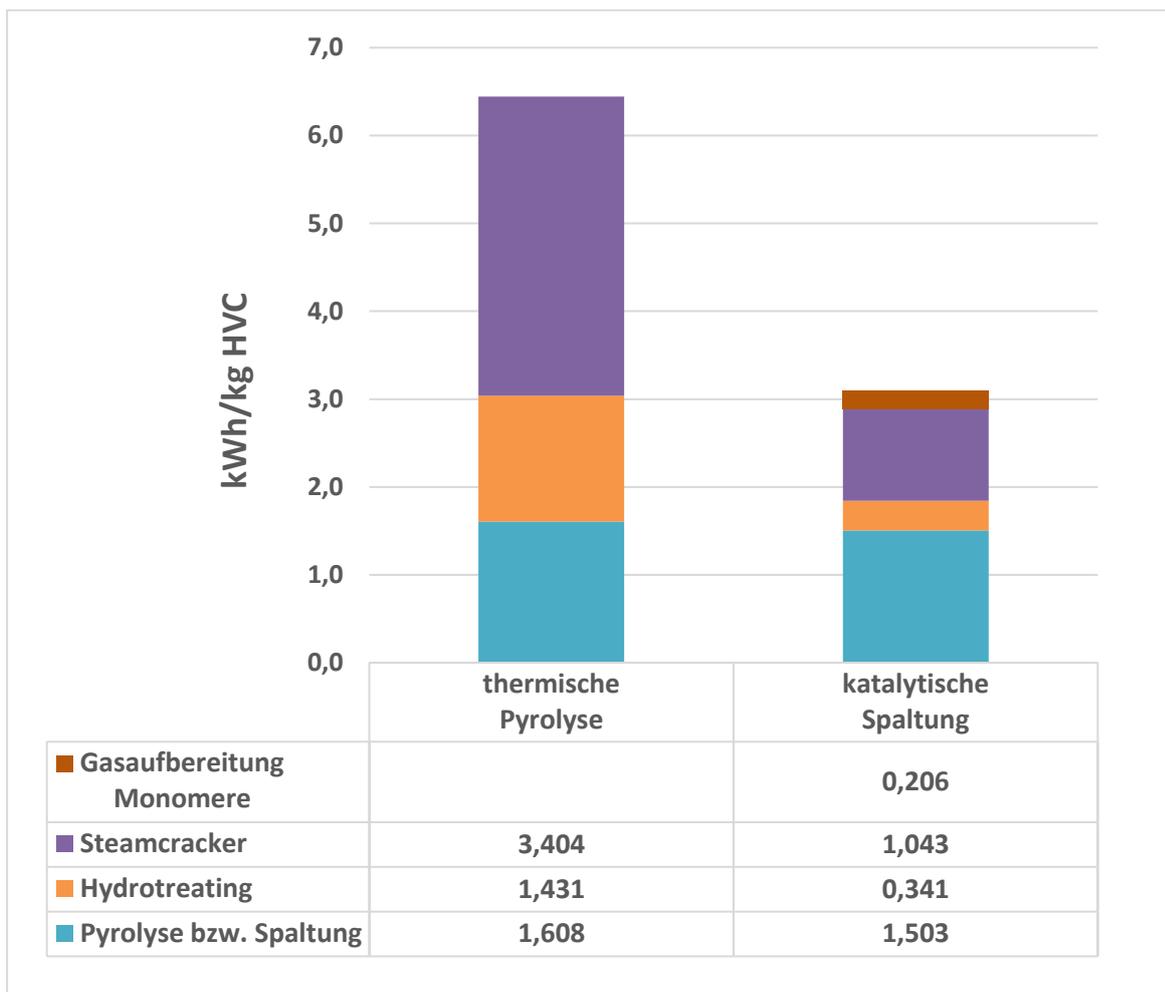
Abbildung 4 zeigt die Produktzusammensetzung (HVC) der Prozessstrecken der thermischen Pyrolyse und der katalytischen Spaltung als gerechneten Steamcracker-Output (also über die gesamte Prozesskette unter der Berücksichtigung realer Produktspektren) für den Einsatz von Mischkunststoffen im Vergleich. Die katalytische Spaltung erzeugt im Vergleich etwa 0,15 kg mehr kurzketten Olefine pro kg Mischkunststoff als der Steamcracker mit den Produkten der thermischen Depolymerisation. Vor allem wird die Propenausbeute um 0,18 kg pro Kilogramm Einsatzstoff durch die Verwendung von Katalysatoren gesteigert. In Summe sind die Produkte der katalytischen Spaltung deutlich niedermolekularer und olefinreicher als die Produkte der

rein thermischen Pyrolyse, weil weniger hochmolekulare Pyrolyseöle im Steamcracker entstehen.



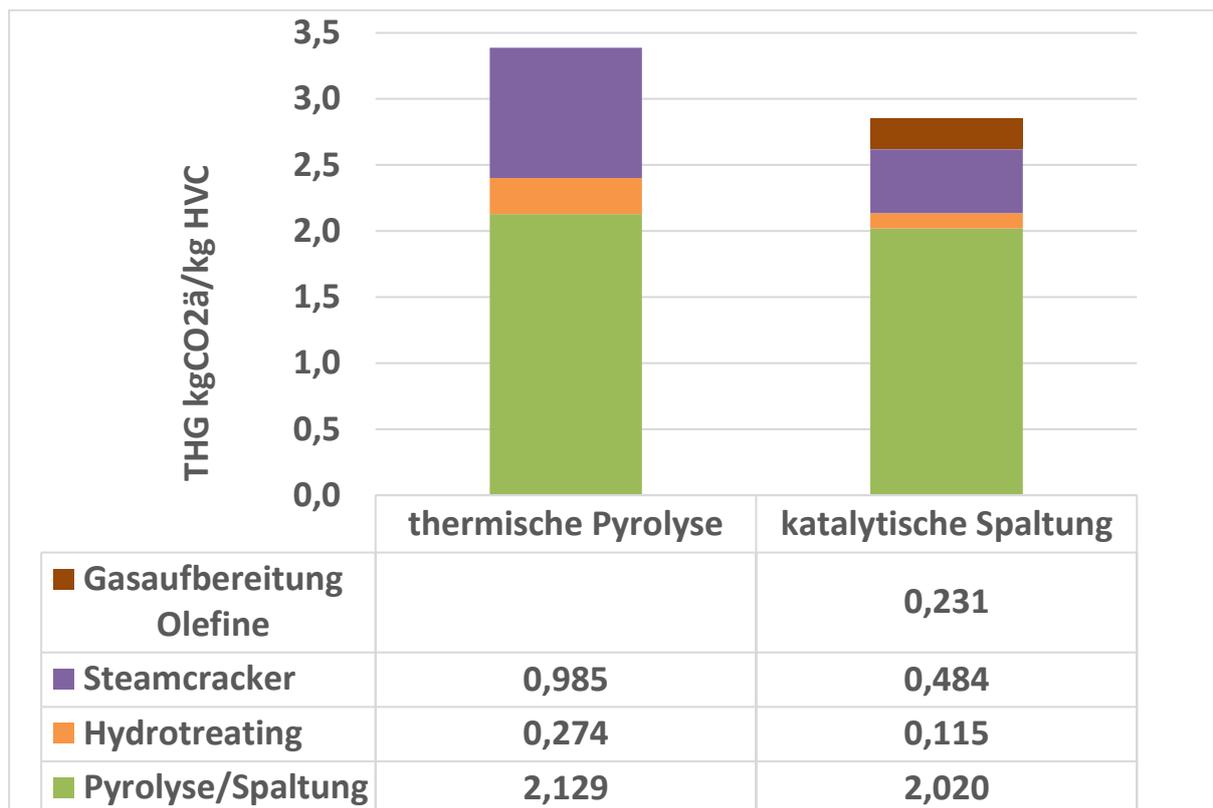
**Abbildung 4:** Ausbeute von hochwertigen Chemikalien (HVC) für die thermische Pyrolyse und das katalytische Cracken unter Berücksichtigung der gesamten Prozesskette (siehe Abb. 3)

Aus Abbildung 5 geht hervor, dass im Vergleich zur Pyrolyseroute durch die katalytische Spaltung pro kg hergestelltes Produkt (HVC) 3,35 kWh eingespart werden können. Der Energieaufwand ist damit deutlich geringer und resultiert insbesondere aus dem Energieaufwand für den Steamcracker und die Hydrierung, wobei der Wasserstoff extern über einen idealen Steamreformer (rein energetischer Wert des Wasserstoffs) zur Verfügung gestellt wird.



**Abbildung 5:** Kumulativer Energieaufwand zur Herstellung von hochwertigen Chemikalien (HVC) für die thermische Pyrolyse und das katalytische Cracken unter Berücksichtigung der gesamten Prozesskette

Hinsichtlich des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes bedeutet die katalytische Spaltung eine Verringerung des Treibhausgasausstoßes von 3,387 auf 2,851 kg pro Kilogramm HVC. Zu beachten ist dabei, dass keine Gutschriften über die Vermeidung von Emissionen durch eine thermische Verwertung erfolgten. Hauptemittent ist die Pyrolyse beziehungsweise die katalytische Spaltung. Im Steamcracker selbst fällt relativ wenig Kohlendioxid an, was auf zu geringe Annahmen aus der Literatur zurückzuführen sein könnte. [13]



**Abbildung 6:** Treibhausgasemissionen bei der Herstellung von hochwertigen Chemikalien (HVC) für die thermische Pyrolyse und das katalytische Cracken unter Berücksichtigung der gesamten Prozesskette

### Zusammenfassung und Ausblick

Der Ausbeutevergleich, der Energie- und Treibhausgasausstoßvergleich für die katalytische Spaltung zeigt deutlich vorteilhaftere Werte im Vergleich zur Pyrolyseroute auf. Die Sinnhaftigkeit einer derartigen Verwertungsroute ist damit deutlich unter Beweis gestellt und im Labor, einem diskontinuierlichen Drehrohrreaktor erprobt, sodass auch die katalytische Spaltung genauer in einem kontinuierlichen Prozess untersucht werden sollte. Es kann mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass eine entwicklungsbegleitende LCA eine deutlich höhere Genauigkeit der Ergebnisse bringt. Da in dieser Vorstufe konservativ gerechnet wurde (also idealisierte Werte bei der Pyrolyse und der katalytischen Spaltung) könnte sich der positive Effekt hinsichtlich der betrachteten Wirkungsindikatoren noch vergrößern. Die katalytische Spaltung kann damit fossile Rohstoffe aber auch den Einsatz von erneuerbaren Rohstoffen zur Herstellung von Kunststoffprodukten mindern.

### Danksagung

Die Forschung war Teil der Voruntersuchungen des vom BMBF geförderten Projekts „pool-in-loop“ - Energieeffiziente Depolymerisation von polyolefinhaltigen Kunststoffabfällen mit Hilfe von Katalysatoren zur direkten Herstellung von Polymeren für Kunststoffneuware FKZ 033R364 PtJ (Konzeptphase der FONAS3- Förderung im Themenbereich KURT). Die Autoren bedanken sich für die finanzielle Unterstützung durch das BMBF.

## Literaturverzeichnis

- [1] Viebahn, P. et al., Technologien für die Energiewende, 14 Wuppertal Report; (2018)
- [2] Ausfelder, F. et al., DECHEMA e.V., Roadmap Chemie 2050; (2019)
- [3] James, P., Managing challenges in the production and use of pyrolysis oil. Prepared for DGMK Conference 'Chemical Recycling – Beyond Thermal Use of Plastic and other Waste. DGMK Conference., (2021)
- [4] Seitz, M., Schröter, S., Thamm, D., Engelhardt, A., Klapproth, J., Klätte, M., Cepus, V., Thermo Chemical Depolymerisation Technologies to Recover Olefins; In: Reprints of the DGMK-Conference „Circular Economy – A Fresh View on Petrochemistry“, October 9 – 11, 2019, in Dresden; ISBN 978-3-941721-98-2
- [5] Lindner, C. et al., Bericht Stoffstrombild Kunststoffe in Deutschland 2019, CONVERSIO, (2020)
- [6] Steger, S., Ritthoff, M., Bulach, W., Schüler, D., Kosinska, I., Degreif, S., Dehoust, G., Bergmann, T., Krause, P. u. Oetjen-Dehne, R., Stoffstromorientierte Ermittlung des Beitrags der Sekundärrohstoffwirtschaft zur Schonung von Primärrohstoffen und Steigerung der Ressourcenproduktivität. UBA Texte 34/2019,
- [7] Deimling, S., Shonfield, P., Russ, M., Gonzalez, M., Horlacher, M. Evaluation of pyrolysis with LCA – 3 case studies, BASF, (2020)
- [8] Scheirs, J. u. Kaminsky, W. (Hrsg.): Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics. Converting Waste plastics into Diesel and Other Fuels. Wiley series in polymer science. Chichester UK, Hoboken NJ: J. Wiley & Sons (2006)
- [9] Kusenberg, M., Eschenbacher, A., Djokic M., Zayoud, A. Ragaert, K., De Meester, S., Van Geem, K.; Opportunities and challenges for the application of post-consumer plastic waste pyrolysis oils as steam cracker feedstocks: To decontaminate or not to decontaminate?; Waste Management, 138, 83–115 (2022) DOI: 10.1016/j.wasman.2021.11.009
- [10] Lechleitner, A., Schwabl, D., Schubert, T., Bauer, M. u. Lehner, M.: Chemisches Recycling von gemischten Kunststoffabfällen als ergänzender Recyclingpfad zur Erhöhung der Recyclingquote. Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft 72 1-2, 47–60 (2020)
- [11] Hellmann, B., BASF investiert in Quantafuel: Gemeinsam das chemische Recycling von Kunststoffabfällen voranbringen. (2019)
- [12] Zimmermann, H., Walzl, R., Ullmann: Ethylene; doi 10.1002/14356007.a10
- [13] Volk, R., Stallkamp, C., Steins, J., Yogish, S.P., Müller, R.C., Stapf, D., Schultmann, F., Techno-economic assessment and comparison of different plastic recycling pathways: A German case study; Journal of Industrial Ecology, 25, 1318–1337. (2021)
- [14] Seitz, M., Schröter, S., Catalytic Depolymerization of Polyolefinic Plastic Waste. Chemie Ingenieur Technik, 94/5, 720-726 (2022); DOI: 10.1002/cite.202100182

## **Chemisches Recycling von Kunststoffabfällen — Zwei Wege zur Substitution fossiler Ressourcen in der chemischen Industrie**

Rieger, T.

Fraunhofer UMSICHT, Institutsteil Sulzbach-Rosenberg

### **Kurzfassung**

Das chemische Recycling von Kunststoffabfällen gewinnt in der verarbeitenden Industrie zunehmend an Interesse, da sich die politischen Rahmenbedingungen und die Selbstwahrnehmung der Unternehmen in Richtung nachhaltigerer Wertschöpfungsketten verschieben. Thermochemische Umwandlungsprozesse wie die Pyrolyse von kunststoffhaltigen Abfällen bieten das Potenzial, je nach Ausgangsmaterial flüssige Produkte mit ähnlichen Eigenschaften wie Erdöl herzustellen. Folglich eignen sich so genannte Pyrolyseöle für die Herstellung von Chemikalien, die bis heute aus fossilem Öl gewonnen werden. Um fossiles Öl im Sinne der Schließung von Kohlenstoffkreisläufen zu ersetzen, gibt es im Allgemeinen zwei Wege, wie flüssige Pyrolyseprodukte zu Grundchemikalien verarbeitet werden können. Der erste Weg, der heute auch das meiste Interesse auf sich zieht, ist die Herstellung von Steamcracker-fähigem Ausgangsmaterial aus Pyrolyseöl. Dieser wird in den meisten Fällen durch fraktionierte Kondensation oder Destillation von rohem Pyrolyseöl gewonnen, um Naphtha-ähnliche flüssige Produkte zu erzeugen. Als Alternative untersucht Fraunhofer UMSICHT Verfahren zur Veredelung von Pyrolyseölen, um aromatische Massenchemikalien direkt aus Kunststoffabfällen herzustellen. Diese können entweder durch thermische Pyrolyse aromatenhaltiger Polymere wie Polycarbonate (z.B. aus Elektro- und Elektronikaltgeräten) oder durch die Umwandlung aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit innovativer Pyrolyseölbehandlung gewonnen werden. Beide Wege werden anhand von je einem Beispiel vorgestellt:

(1.) Etwa 3 kg gebrauchte medizinische Gesichtsmasken wurden durch thermochemische Umwandlung bei 650 °C behandelt, um die Kreislaufwirtschaft zu demonstrieren. Das dabei entstehende Pyrolyseöl wurde durch Destillation zu einem Zwischenprodukt aufbereitet, das den Eingangsspezifikationen eines Steamcrackers entspricht. Dieser Einsatzstoff wurde einem kommerziellen Steamcracking-Prozess eines internationalen petrochemischen Unternehmens beigemischt. Durch Anwendung eines Massenbilanzansatzes wurde aus dem Steamcracker-Output Polypropylen in Neuwarequalität hergestellt und zu neuen medizinischen Gesichtsmasken weiterverarbeitet. Die Pyrolyse medizinischer Gesichtsmasken ergab mehr als 37 Gew.-% eines für den Steamcracker geeigneten Ausgangsmaterials.

(2.) Mehr als 200 kg reale Shredder-Rückstände von Elektro- und Elektronik-Altgeräten (WEEE) aus einer deutschen Aufbereitungsanlage wurden bei 650 °C in einer thermochemischen Konversionsanlage im Demonstrationsmaßstab behandelt. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Erzeugung, Reinigung und Analyse von Pyrolyseöl. Anschließende Filtration und fraktionierte Destillation wurden kombiniert, um Grundchemikalien in hoher Reinheit zu gewinnen. Durch fraktionierte Destillation wurden reine monozyklische aromatische Fraktionen mit Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX-Aromaten) sowie Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol für die chemische Verwertung isoliert. Es wurden Massenbilanzen bestimmt, und Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) sowie energiedispersive Röntgenfluoreszenzmessungen (EDXRF) lieferten Daten über die Reinheit und den Halogengehalt jeder Fraktion. Diese Arbeit zeigt, dass die thermochemische Umwandlung und die anschließende Raffination durch fraktionierte Destillation geeignet sind, Schredderrückstände aus Elektro- und Elektronikaltgeräten zu recyceln und reine BTEX und andere monozyklische aromatische Fraktionen zu erzeugen. Mit den angewandten Methoden wurde eine erhebliche Verringerung des Halogengehalts (bis zu 99 %) erreicht.

## Einleitung

Das chemische Recycling von Kunststoffabfällen gewinnt in der verarbeitenden Industrie zunehmend an Interesse, da sich die politischen Rahmenbedingungen und die Selbstwahrnehmung der Unternehmen in Richtung nachhaltigerer Wertschöpfungsketten verschieben. Abbildung 1 gibt eine Einordnung der Prozesse, die dem chemischen Recycling zugeordnet werden. Thermochemische Umwandlungsprozesse, wie die Pyrolyse von kunststoffhaltigen Abfällen, bieten das Potenzial, je nach Ausgangsstoff flüssige Produkte mit ähnlichen Eigenschaften wie Erdöl bzw. petrochemischen Zwischenprodukten herzustellen. Sogenannte Pyrolyseöle eignen sich daher für die Herstellung von Chemikalien, die bis heute fast ausschließlich aus fossilem Öl gewonnen werden.

Die Verwertung von Kunststoffabfällen mittels Pyrolyse grenzt sich insbesondere dadurch von anderen chemischen Recyclingverfahren ab, dass der Prozess recht robust gegenüber Verunreinigungen, Kontaminationen und dem Verhältnis der zugeführten Polymeranteile ist. Daher gilt die Pyrolyse derzeit als das vielversprechendste chemische Recycling Verfahren und steht im Fokus zahlreicher Unternehmen und Technologiedienstleister.

In den letzten Jahren haben sich eine Vielzahl an Unternehmen am Markt mit Pyrolyseanlagen im kommerziellen oder vorkommerziellen Maßstab etabliert. Der Großteil der Anlagen ist für reine Kunststoffabfälle (PE/PP oder PS) konzipiert. Einige Anbieter geben an, auch verschmutzte Abfallströme z. B. aus der kommunalen Sammlung verarbeiten zu können. Anlagen mit Kapazitäten von über 10 kt/a in Betrieb. Die Anzahl der bekannten Anlagen für Verbundwerkstoff, wie Faserverbundwerkstoff oder Elektronikaltgeräte ist deutlich geringer. [1]

Die kommerzielle Anwendung des chemischen Recyclings mittels Pyrolyse zur stofflichen Verwertung von Kunststoffabfällen birgt jedoch bis heute zahlreiche Herausforderungen. Eine wirtschaftliche, ökologisch vorteilhafte und kontinuierliche Herstellung von Grundchemikalien aus Pyrolyseprodukten im großtechnischen Maßstab ist bis heute nicht nachgewiesen. Eine der großen Herausforderungen in der Prozesskette von Abfall bis zum chemisch-technischen Produkt ist der hohe Energiebedarf, der für die Zersetzung der Polymere und die Downstreamprozesse anfällt. Die Betreiber von Pyrolyseanlagen im kommerziellen Maßstab geben dabei für die Herstellung von fraktioniertem Pyrolyseöl Energiebedarfe von 1,5 bis über 3 kWh/ t Feed an. I.d.R. sind Raffinierungsschritte notwendig, um die Spezifikationen von Steamcrackern zu erreichen, was zusätzlichen Energiebedarf mit sich bringt. Je größer die Durchmischung eines Abfallstromes ausgeprägt ist, desto höher fällt auch der Energiebedarf für die anschließende Trenntechnik aus. Um fossile Ressourcen im Sinne der Schließung von Kohlenstoffkreisläufen zu ersetzen, gibt es im Allgemeinen zwei Wege, wie flüssige Pyrolyseprodukte zu Grundchemikalien verarbeitet werden können. Der Weg, der heute das meiste Interesse auf sich zieht, ist die Herstellung von Zwischenprodukten aus Pyrolyseöl, die in petrochemischen Steamcrackern zur Produktion von Ethylen, Propylen und Aromaten geeignet sind. Dieser wird in den meisten Fällen durch fraktionierende Kondensation oder Destillation von rohem Pyrolyseöl bzw. -gas gewonnen, um Naphtha-ähnliche flüssige Produkte zu erzeugen. Die Prozesskette ist in Abbildung 2 illustriert.

Als Alternative untersucht Fraunhofer UMSICHT Verfahren zur Aufbereitung von Pyrolyseölen, um aromatische Grundchemikalien direkt aus Kunststoffabfällen herzustellen. Dies kann entweder durch Pyrolyse von Polymeren, die auf aromatischen Verbindungen basieren, wie bspw. Polycarbonaten (z. B. aus Elektro- und Elektronikaltgeräten) oder durch die Umwandlung aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit innovativer Pyrolyseölbehandlung erfolgen. Dieser Weg wird am Beispiel des chemischen Recyclings von Elektronikaltgeräten weiter unter erläutert.

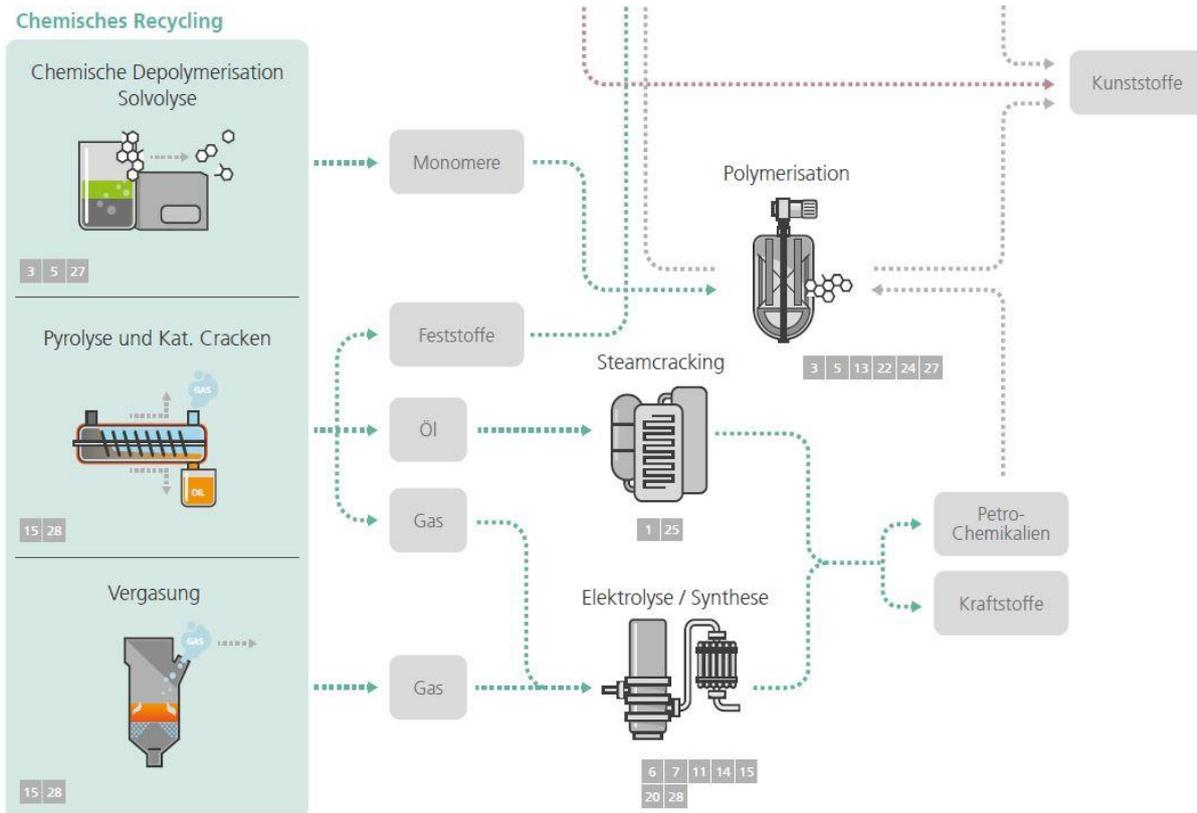


Abbildung 1: Prozessübersicht chemisches Recycling [1]

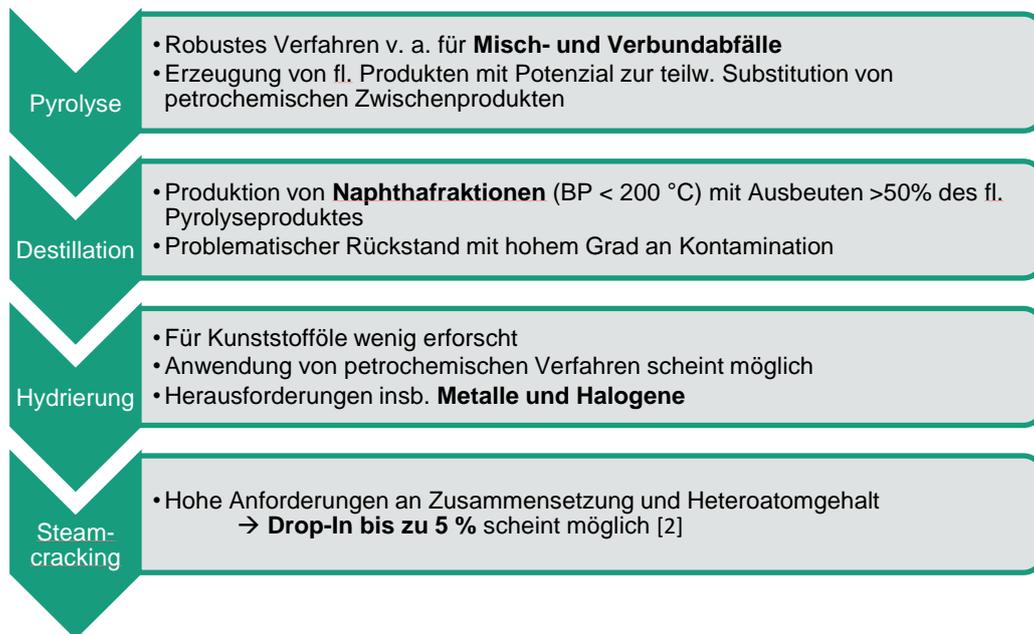


Abbildung 2: Prozessflussbild: Chemisches Recycling mittels Pyrolyse und Steamcracking [2]

## Pyrolyseprodukte als Steamcracker-Feedstock

Die flüssigen Produkte aus der Pyrolyse von Kunststoffabfällen enthalten i.d.R. Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, Eisen, Natrium, Calcium und weitere. Aufgrund der Anforderungen, die Steamcracking-Prozesse und Downstreamprozesse, wie organische Synthesen, in der chemischen Industrie stellen, ist zur Nutzung von Siedeschnitten aus Pyrolyseölen in Steamcrackern eine zusätzliche Aufarbeitung notwendig. [2] Einen Überblick über die Anforderungen an Einsatzmaterial für einen beispielhaften industriellen Steamcracker im Vgl. zu durchschnittlich in Pyrolyseöl enthaltenen Heteroatomen ist in Tabelle 2 und 3 gegeben.

*Tabelle 1: Anforderungen an den Heteroatomgehalt Eingangsmaterial für Steamcracker. [2; 3]*

Spezies	Anteil in Pyrolyseöl [ppm]	Grenze Steamcracker [ppm]	Grund
N	1.650	100	Explosionsgefahr
O	1.250	100	Korrosion
Cl	1.460	3	Korrosion
Fe	33	0,001	Katalysatorvergiftung
Na	0,8	0,125	
Ca	17	0,5	

*Tabelle 2: Anforderungen an die Zusammensetzung des Eingangsmaterials für Steamcracker. [2]*

Spezies	Anteil in Pyrolyseöl [Ma.-%]	Grenze Steamcracker [Ma.-%]	Grund
Paraffine	25-50	-	-
Olefine	30-40	2	Polymerisationsneigung
Cycloalkane	10-20	niedrig	Verkokungsneigung
Aromaten	11-19	niedrig	Verkokungsneigung
Andere	0-5	-	-

Aufgrund der in Pyrolyseöl vorhandenen Kontaminationen sowie der schwankenden Mengenverfügbarkeit von Kunststoffabfällen ist eine „Drop-In“-Lösung in bestehende Steamcracking-Anlagen sinnvoll. Dabei ist der sog. Drop-In-Faktor (Verhältnis von konventionellem Steamcracker-Feedstock zum eingesetzten Pyrolyseprodukt) abhängig von der Konzentration an Olefinen und Heteroatomen im Pyrolyseprodukt. Der in Pyrolyseölen und deren Fraktionen enthaltene Anteil an Olefinen bedingt einen möglichen Drop-In-Faktor von ca. 20, ohne dass eine weitere Aufreinigung notwendig ist – basierend auf den Daten aus Tabelle 3. Die Grenzen für Sauerstoff und Stickstoff liegen in einem ähnlichen Bereich. Ohne Abtrennung von Metallen und Halogenen könnten allerdings anhand der durchschnittlichen, in Tabelle 1 genannten Werte, keine anwendbaren Drop-Faktoren realisiert werden, was eine Aufbereitung der Pyrolyseprodukte notwendig macht. In der petrochemischen Industrie ist die Hydrierung ein etablierter Prozess zur Entfernung von Heteroatomen und zur Sättigung von Olefinen.

## Upgrading von Pyrolyseölen durch Hydrierung

Die Entfernung von Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Halogenen oder Metallen aus Zwischenprodukten in der petrochemischen Industrie mittels Hydrierung wird jeweils auch als HDN (hydrodenitrogenation), HDO (hydrodeoxygenation), HDS (hydrodesulfurization), HDH (hydrodehalogenation) und HDM (hydrodemetalation) bezeichnet. [4; 5] Die Hydrierung kann zur Aufbereitung von Pyrolyseöl oder daraus gewonnenen Fraktionen eingesetzt werden, um die Spezifikationen zum Einsatz in Steamcrackern zu erreichen bzw. den Drop-In-Faktor deutlich zu reduzieren. Bisher sind wenige Studien veröffentlicht, die sich explizit auf die Behandlung von Pyrolyseprodukten aus der Umsetzung von Kunststoffabfällen durch Hydrierung beziehen. Es liegen allerdings einige Untersuchungen zu biobasierten Pyrolyseölen vor, die gute Ergebnisse zeigen. [6; 7] Da Hydrierprozesse für petrochemische Anwendungen sehr gut erforscht und optimiert sind, ist davon auszugehen, dass sie mit vertretbarem Entwicklungsaufwand auf das chemische Recycling von Kunststoffabfällen übertragen werden können.

Grundsätzlich spielt die HDS für Pyrolyseprodukte aus Kunststoffabfällen eine untergeordnete Rolle, da nur wenige mengenrelevante Abfallströme erhebliche Mengen an Schwefel enthalten und die geforderten Spezifikationen für Steamcracker, aufgrund der in Rohöl enthaltenen Schwefelkonzentrationen, mit bis zu 500 ppm vergleichsweise hoch sind.

Sofern eine hohe Konzentration an Metallen im Öl vorliegt, kann ein Hydrierungs- bzw. Adsorptionsschritt mittels HDM-Katalysatoren angewendet werden, um Katalysatoren in nachfolgenden Aufbereitungsschritten und Downstreamprozessen vor Deaktivierung zu schützen. In der petrochemischen Industrie werden dazu meist MoS<sub>2</sub>-Katalysatoren eingesetzt. [4] Forschungsarbeiten zeigen, dass zur Entfernung von Metallen auch günstiges Aluminiumoxid eingesetzt werden kann. [3; 8]

Zur Sättigung von Olefinen und zur Entfernung von Heteroatomen werden aufgrund ihrer hohen Aktivität und guten Anitverkokungseigenschaften vorzugsweise CoMo- bzw. NiMo-Katalysatoren verwendet. Zur Sättigung von Olefinen kommen auch Pd oder Pt auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zum Einsatz. Grundsätzlich wird der Olefinanteil reduziert bevor ein weiterer Hydrierschritt zur Entfernung von Heteroatomen stattfindet, um Polymerisation zu vermeiden. Daher werden zur Aufarbeitung von Pyrolyseölen durch Hydrierung zwei- oder mehrstufige Verfahren angewendet. [4; 5] Eine Entfernung von Halogenen kann sowohl mittels Ni-basierter als auch Pd-basierter Katalysatoren erfolgen, wobei Pd-Katalysatoren für aromatische Verbindungen besser geeignet sind. Alternativ können Halogene wie Cl und Br durch Additivierung mit Hydrotalkit oder durch Extraktion mit KOH entfernt werden. [9–11]

### Beispiel 1: Steamcracker-Feedstock aus medizinischen Atemschutzmasken

Etwa 3 kg gebrauchte medizinische Gesichtsmasken wurden durch thermochemische Umwandlung bei 650 °C behandelt, um ein sog. closed-loop-Recycling zu demonstrieren. Das dabei entstehende Pyrolyseöl wurde durch Destillation und Filtration zu einem für Steamcracker geeigneten Ausgangsmaterial aufbereitet. Dieser Einsatzstoff wurde einem kommerziellen Steamcracking-Prozess eines internationalen petrochemischen Unternehmens beigemischt. Unter Anwendung eines Massenbilanzansatzes wurde aus dem Steamcracker-Output Propylen sowie anschließend Polypropylen in Neuwarequalität hergestellt und zu neuen medizinischen Gesichtsmasken weiterverarbeitet. Die Pyrolyse medizinischer Gesichtsmasken lieferte mehr als 37 Gew.-% des für Steamcracker geeigneten Ausgangsmaterials. Die Demonstration des closed-loop-Recyclings für medizinische Schutzmasken ist in Abb. 3 illustriert.

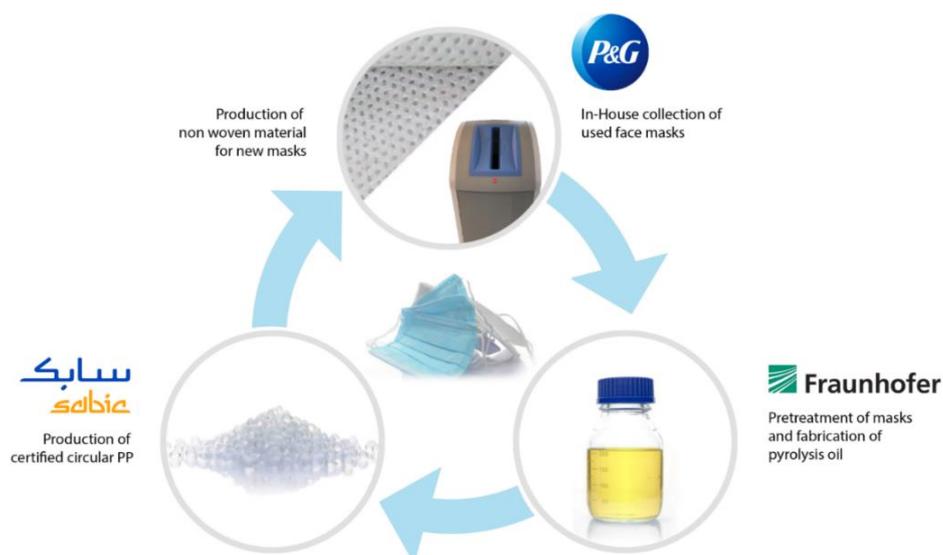


Abb. 3: Closed-loop-Recycling von medizinischen Atemschutzmasken.

## Beispiel 2: Direkte Gewinnung von BTEX aus Elektronikaltgeräten

Mehr als 200 kg echte Schredderrückstände von Elektro- und Elektronikaltgeräten (WEEE) aus einer deutschen Demontageanlage wurden bei 650 °C in einer thermochemischen Umwandlungsanlage im Demonstrationsmaßstab behandelt. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Erzeugung, Reinigung und Analyse des Pyrolyseöls. Anschließende Filtration und fraktionierte Destillation wurden kombiniert, um Grundchemikalien in hoher Reinheit (>99%) zu gewinnen. Durch fraktionierte Destillation wurden reine monozyklische aromatische Fraktionen mit Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX-Aromaten) sowie Styrol und  $\alpha$ -Methylstyrol für das chemische Recycling isoliert. Die Fraktionen sind in Abbildung 4 dargestellt. Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) sowie energiedispersive Röntgenfluoreszenzmessungen (EDXRF) lieferten Daten über die Reinheit und den Halogengehalt jeder Fraktion. Diese Arbeit zeigt, dass die thermochemische Konversion und die anschließende Raffination durch fraktionierende Destillation in der Lage sind, Schredderrückstände aus Elektro- und Elektronikaltgeräten zu recyceln und reine BTEX und andere monozyklische aromatische Fraktionen zu erzeugen. Mit den angewandten Methoden wurde eine erhebliche Verringerung des Halogengehalts (bis zu 99 %) erreicht. [12]

Ein Destillationsschnitt (85 – 115 °C) konnte in ersten proof-of-concept-Versuchen mittels Hydrierung so behandelt werden, dass der Chlorgehalt von 579 ppm auf ca. 13 ppm reduziert werden konnte. GC-MS-Analysen zeigen, dass bei der Hydrierung bei 340 °C und 70 bar in Anwesenheit eines CoMo-Katalysators eine Hydrierung der aromatischen Verbindungen (BTEX) nur in geringem Umfang stattfindet (< 10 %). Eine Optimierung des Prozesses stellt eine Reduktion des Wasserstoffpartialdruckes sowie eine weitere Erniedrigung der ungewünschten BTEX-Umwandlung in Aussicht.

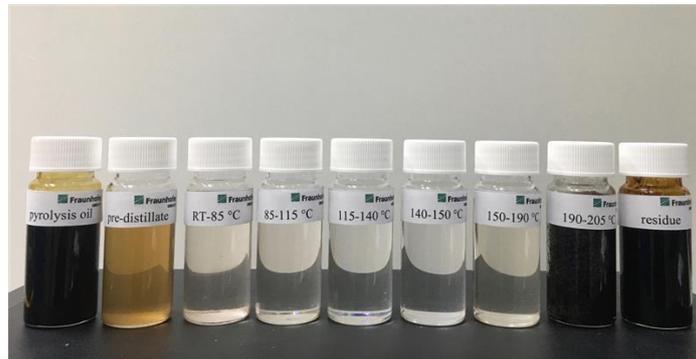


Abbildung 4: Destillationsfraktionen aus Pyrolyseöl von Elektronikaltgeräten

## Herausforderungen und Potenziale

Die Nutzung des chemischen Recyclings von Kunststoffabfällen mittels Pyrolyse zur Substitution fossiler Ressourcen in der chemischen Industrie birgt große Potenziale, um Kohlestoffkreisläufe zu schließen und den Bedarf an fossilem Rohöl zu reduzieren. Die technische Machbarkeit konnte durch zwei proof-of-concept-Untersuchungen gezeigt werden. Durch den durchschnittlich hohen Grad an Kontaminationen und den Gehalt an Olefinen in flüssigen Pyrolyseprodukten ist für die meisten mengenrelevanten Stoffströme allerdings eine zusätzliche Aufbereitung notwendig. Die Hydrierung mittels Co-, Ni- und Mo- oder Edelmetallbasierter Katalysatoren bietet die Möglichkeit Pyrolyseprodukte so aufzureinigen, dass akzeptable Drop-In-Faktoren erreicht und eine kontinuierliche Substitution von fossilem Naphtha in Steamcracking-Prozessen bzw. die direkte Gewinnung von aromatischen Grundchemikalien realisiert werden können. Aufgrund der vielen, unterschiedlichen Kontaminationen, die in Pyrolyseprodukte aus Kunststoffabfällen enthalten sein können, besteht der Bedarf, petrochemische Verfahren auf diese entsprechenden Zusammensetzungen und deren Variablen zu untersuchen und anzupassen.

Aktuelle Untersuchungen zeigen, dass das chemische Recycling mittels Pyrolyse aus ökologischer Sicht – stark abhängig vom Energiemix – tendenziell Vorteile gegenüber der thermischen Verwertung von Kunststoffabfällen mit sich bringt. [13; 14]

Tiefergehende Untersuchungen sind notwendig um klare Aussagen zu treffen, für welche Stoffströme die gesamte Prozesskette vom Kunststoffabfall bis zum chemischen Produkt umwelt- und gesellschaftlich relevante Vorteile bringt. Dazu müssen Prozesse, wie die Hydrierung von Pyrolyseprodukten, im Demonstrationsmaßstab entwickelt und betrieben werden, sodass verlässliche Daten für entsprechende LCA zur Verfügung stehen. Weiterhin müssen die Daten zeigen, inwiefern eine ökonomische Produktion von Grundchemikalien durch ein chemisches Recycling in Abhängigkeit von Rohöl- und Energiepreisen und der Mengenverfügbarkeit von Kunststoffabfällen möglich ist.

## Literaturverzeichnis

- [1] Hofmann, A.; Franke, M.; Betsch, F.; Rieger, T.; Seiler, E.; Mäurer, A., Recyclingtechnologien für Kunststoffe - Positionspapier (2021).
- [2] Kusenberg, M.; Eschenbacher, A.; Djokic, M. R.; Zayoud, A.; Ragaert, K.; Meester, S. de; van Geem, K. M., Waste management (New York, N.Y.), S.83–115 (2022).
- [3] Baumgartner A.J., Arthur J., et al., AIChE Spring National Meeting - Ethylene Producers Conference, Louisiana USA (2004).
- [4] Hsu, C. Samuel; Robinson, P. R., Springer International Publishing, S. 683-707 (2017).
- [5] Kulprathipanja, S.; Rekoske, J. E.; Wei, D.; Slone, R. V.; Pham, T.; Liu, C., Wiley-VCH Verlag GmbH, S.89-93 (2021).
- [6] Olbrich, W.; Boscagli, C.; Raffelt, K.; Zang, H.; Dahmen, N.; Sauer, J., Sustainable Chemical Processes, 1, S. 1-8 (2016).
- [7] Zhang, B.; Seddon, D., World Scientific, 17, S. 7ff (2018).
- [8] Ali, M. Farhat; Abbas, S., Fuel Processing Technology, 7, S.573–584 (2006).
- [9] Tavoularis, G.; Keane, M. A., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2, S.187–199 (1999).
- [10] Carlos Alberto Marques; Maurizio Selva; Pietro Tundo, Journal of Organic Chemistry, S.5256–5260 (1993).
- [11] N. Morita; A.T. Saito; T. Wajima; H. Nakagome, International Conference on Advances in Environment Research, 87, S.54–61 (2015).
- [12] Rieger, T.; Oey, J. C.; Palchyk, V.; Hofmann, A.; Franke, M.; Hornung, A., Processes, 3, S.530 (2021).
- [13] Jeswani, H.; Krüger, C.; Russ, M.; Horlacher, M.; Antony, F.; Hann, S.; Azapagic, A., The Science of the total environment, S.144483 (2021).
- [14] Davidson, M. G.; Furlong, R. A.; McManus, M. C., Journal of Cleaner Production, S.126163 (2021).

## Energy efficiency – key to defossilizing the chemical industry

Bender, M.

BASF SE, Ludwigshafen, Germany

### Abstract

Defossilization of the chemical industry is a big-ticket item in the redesign of the European (and non-European) industry. The chemical industry plays a key role in this endeavour, not the least since its large energy demand causes part of our industrial greenhouse gas emissions. On the other hand, society's hopes rest heavily on the chemical industry to develop technical solutions that help to save consumers' greenhouse gas emissions, too.

For all these heavy-lifting tasks climate-friendly energy will be needed in very significant amounts. In the same moment, it is time to question the energy intensity of many of today's chemical processes. These processes originate from a period when energy was cheap, abundant and when no one would question the environmental burdens associated with its use.

The pathway into a more climate-friendly and, thus, energy-efficient future starts with an inventory of today's global energy use, its energy efficiency, and the consequences of the latter for global CO<sub>2</sub> emissions.

Three selection rules are identified that could inform the search for a future infrastructure with an improved energy efficiency and, thus, significantly decreased GHG emissions:

- Combustion processes for chemical conversion will be disincentivized as they implicate energetically "costly" routes between hydrocarbons and their respective, thermodynamically separated oxygenates, in particular carbon dioxide
- Beyond thermodynamic differences between their reactants and products combustion processes also imply the export of co-generated heat on large scale that must later be reintroduced into the material to rebuild it. This energy management is inevitably accompanied by significant heat losses that are costly in a world of renewable energy.
- Existing industrial infrastructure must be questioned and improved as to its energy losses in great detail to make it fit for a renewable future. For chemicals, this will imply significant interventions into the flow sheet of existing and of new-built plants.

To that end, energy intensity and efficiency will be discussed for steamcracking of ethane in detail.

## **A Business Case for Chemical Recycling? – Recommendations for Techno-Economic Assessment of Chemical Recycling Technologies**

Voss, R.<sup>1,2</sup>, Keller, F.<sup>1</sup>, Lee, R.P.<sup>1</sup>, Graebner, M.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Energy Process Engineering & Chemical Engineering, TU Bergakademie Freiberg

<sup>2</sup>Fraunhofer Institute for Microstructure of Materials and Systems IMWS

### **Abstract**

Chemical recycling (CR) technologies – in enabling the conversion of carbonaceous waste into chemical feedstock before they are incinerated for energy or landfilled – could contribute to the transition of our society towards circularity and zero waste. However, as emerging technologies which are currently not yet well-established on the market, a lack of data and experiences with CR technologies have led to considerable uncertainty regarding its technological readiness, resource efficiency, environmental impacts, economic competitiveness as well as the possibility for easy integration in existing supply chains and chemical production lines. Such concerns – compiled with evolving policy and regulatory frameworks – have hindered the deployment of CR projects as decision-makers attempt to gather a well-founded data basis to evaluate the potential and feasibility of CR for their sustainability transition.

To address this gap, global interest in life-cycle assessment (LCA) is increasing to facilitate the evaluation of environmental and climate impacts of CR technologies. However, LCA could not provide commercial and market-oriented information regarding whether and under what conditions a business case could be made for CR investments. Techno-economical assessment (TEA) could provide such insights to support decision processes regarding investment and deployment of emerging CR technologies. Additionally, if applied according to standardized rules, TEA can support “meta assessments” to comparatively assess competing CR technologies or analyze the impact of individual framework conditions on a single CR technology.

Unlike LCA, there is currently no ISO-framework which can serve as a blueprint to structure TEA applications. Current applications of TEA for CR technologies thus exhibit: (1) ambiguity in methodological choices and reporting standards, (2) lack of comparability due to varying indicators, differing methodological principles, and (3) significant heterogeneity in reporting focus and structure. To support informative and robust TEA for the comparative evaluation of CR technologies, our study drew on available TEA literature to develop recommendations for TEA guidelines for the structured, comprehensive, and standardized economic assessments of CR technologies. Aspects specific to CR to be considered in TEA evaluations will be shared during the presentation. Additionally, the developed recommendations for TEA guidelines will be illustrated on two CR routes (i.e. waste pyrolysis & waste gasification).

## **Life Cycle Assessments of Environmental and Climate Impacts of Chemical Recycling Technologies – Towards a Systemic Approach for Transparency and Comparability**

Keller, F.<sup>1</sup>, Voss, R.<sup>1,2</sup>, Lee, R.P.<sup>1</sup>, Graebner, M.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Energy Process Engineering & Chemical Engineering, TU Bergakademie Freiberg

<sup>2</sup>Fraunhofer Institute for Microstructure of Materials and Systems IMWS

### **Abstract**

Life cycle assessment (LCA) – as a methodology for the structured evaluation of direct and indirect environmental impacts of products, processes or services throughout its life cycle – is increasingly utilized to support evaluation and decision processes regarding the opportunities and risks of products/technologies/services for decarbonization, including the defossilization of the chemical sector. However, while there are applicable methodological guidelines – including ISO standards as well as general and application specific reference documents – for the application of LCA to chemical processes, its utilization for assessing the environmental and climate impacts that will be associated with chemical recycling (CR) technologies has resulted in specific questions that are not clearly addressed in existing guidelines. These relate especially to the balancing of chemical conversion processes, the definition of assessment scope and interfaces, the consideration of the dynamic development of CR processes as well as the issue of confidential process data.

Increasingly, researchers and practitioners are drawing attention to the observation that reported LCA studies in the CR context are often intransparent as to assumptions and boundary conditions they have utilized (i.e. "black box") which limited their comparability. To address the challenge of transparency and comparability in LCA of CR technologies, this presentation will introduce a systemic and transparent approach for evaluating CR technologies.

Specific focus points include: (1) a classification of CR process pathways and the selection of the respective conventional reference technology, (2) the definition of the assessment scope and functional unit determined by the multifunctionality of CR pathways, (3) consistency issues during inventory modelling of CR processes, (4) the integration of technology-related uncertainty due to the ongoing technology development (prospective LCA), and (5) requirements on reporting of confidential process data. The presentation aims to summarize the most critical points on CR as a developing subject within the fields of waste-to-products and defossilization of the chemical industry for the participants.

## Technical and Environmental Assessment of Hydrogen Transport in Large-Scale Transmission Pipeline Networks

Tsiklios, C., Hermesmann, M., Müller, T.  
Ruhr-Universität Bochum

### Abstract

To achieve global climate targets, climate-friendly hydrogen is discussed as a versatile energy carrier, commodity, and feedstock in the most energy-intensive sectors. Transmission pipeline networks are particularly suited for connecting primary hydrogen producers and consumers over medium distances. Nevertheless, the development and operation of large-scale hydrogen pipeline networks may also have substantial impacts on the environment.

This contribution investigates the energetic efficiency and the environmental performance of hydrogen transport by pipeline by means of thermodynamic analysis and life-cycle-assessment [1]. It is shown that depending on the category considered, there are advantages and trade-offs in aiming for energy-efficient as well as environmentally-friendly hydrogen transport solutions.

Three measures were found to be most relevant for the design and operation of new or repurposed hydrogen pipeline networks:

- i)* Limiting the utilization of load capacity;
- ii)* Shortening the transport intervals by installing intermediate compressor stages, and
- iii)* Reducing the internal roughness of the pipeline materials  
by either installing new smoother line pipes or by cleaning existing ones.

Ultimately, reducing pressure losses within the pipeline networks is crucial for ensuring an energetically efficient as well as environmentally-friendly hydrogen transmission over longer distances. This in turn may be a prerequisite for large-scale hydrogen imports from regions with high renewable energy potential to regions with high energy demand and for implementing Power-to-X technologies [2] for producing chemical entities and materials in a sustainable manner.

[1] C. Tsiklios, M. Hermesmann, T. E. Müller; Hydrogen Transport in Large-Scale Transmission Pipeline Networks: Thermodynamic and Environmental Assessment of Repurposed and New Pipeline Configurations, *Appl. Energy* (2022) submitted for publication.

[2] M. Hermesmann, K. Grübel, L. Scherotzki, T. E. Müller; Promising pathways: The Geographic and Energetic Potential of Power-to-X Technologies Based on Regeneratively Obtained Hydrogen; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 138 (2021) 110644.