

**TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN**

**VIENNA  
UNIVERSITY OF  
TECHNOLOGY**

DIPLOMARBEIT

# **Untersuchung der Produktion von Benzin aus Jatrophaöl in einer vollkontinuierlichen FCC-Anlage**

Ausgeführt am  
Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische  
Biowissenschaften  
der Technischen Universität Wien

unter der Leitung von  
Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer  
Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Alexander Reichhold

durch

Bettina Schumi  
Lettnergasse 15  
2191 Gaweinstal

Wien, 11.05.2010



## **KURZBESCHREIBUNG**

Ziel dieser Arbeit ist es, zu untersuchen, wie gut sich Öl der Pflanze *Jatropha Curcas L.* als Einsatzstoff für den FCC-Prozess eignet. An einer am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der TU-Wien entwickelten FCC-Technikumsanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht wurde zu diesem Zweck pures Jatrophaöl gecrackt. Die entstehenden Produkte wurden anschließend analysiert. Bei Reaktionsbedingungen, ähnlich denen der Großanlage der OMV AG in der Raffinerie Schwechat, wurde geprüft, ob dieser Feed als Einsatzstoff beim Co-Processing (Mischung des Standardeinsatzes Vakuumgasöl mit Bioölen) genutzt werden kann. Die dabei erhaltenen Ergebnisse wurden mit denen anderer reiner Pflanzenöle verglichen. Um zusätzlich das Betriebsverhalten zu untersuchen wurden anschließend die Parameter „Risertemperatur“ und „Feedrate“ variiert. Das entstehende Benzin wurde auf Zusammensetzung und wichtige Eigenschaften untersucht.

Es wurden durchwegs gute Konversionsraten erreicht (je nach Bedingungen zwischen 52% und 69%), wobei diese sehr stark von Reaktionstemperatur und Katalysator-Öl-Verhältnis (bedingt durch unterschiedliche Feedraten) abhängig sind. Beim Vergleich mit anderen Pflanzenölen wurde ein Zusammenhang zwischen der Konversion und dem Grad der Unsättigung festgestellt. Auch die Qualität des Benzins ist sehr gut. Hier ist vor allem die hohe Oktanzahl sowie der geringe Gehalt an Blei und Schwefel hervorzuheben.

## **ABSTRACT**

The objective of this diploma thesis is to explore the applicability of the plant *Jatropha Curcas L.* as charge material for the FCC-process. For this reason pure *Jatropha* oil was cracked and the resulting products were analyzed, using a pilot-scale FCC unit with internal circulating fluidized bed design that was developed at the Institute of Chemical Engineering at Vienna University of Technology. It should be determined whether this feed can be used for co-processing (mixture of the standard feed vacuum-gasoil and bio-oil), applying the same operating conditions as the OMV FCC plant. The results were compared with those of various other pure plant oils. A variation of the parameters “riser temperature” and “feedrate” should give information about the operating performance. The produced gasoline was then examined for composition and important characteristics.

Good conversion rates were achieved throughout (52% to 69%, depending on the conditions), which are strongly influenced by the reaction temperature and the catalyst/oil ratio (dependent on the feedrate). In comparison to other plant oils, a relation between conversion and concentration of unsaturated fatty acids could be established. Also, the quality of the gasoline is very good, especially because of its high octane number and its low content of lead and sulfur.

# INHALT

<b>Kurzbeschreibung .....</b>	<b>3</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>4</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>7</b>
<b>2 Grundlagen.....</b>	<b>9</b>
2.1 Energiesituation weltweit.....	9
2.1.1 Verbrauch .....	9
2.1.2 Förderung .....	10
2.1.3 Reserven .....	11
2.1.4 Peak Oil Problematik .....	12
2.2 Erdöl.....	15
2.3 Erdölverarbeitung.....	17
2.3.1 Destillation .....	18
2.3.2 Cracken.....	19
2.3.3 Isomerisierung.....	24
2.3.4 Entschwefelung/Hydrotreating.....	24
2.3.5 Alkylierung.....	24
2.3.6 Reformieren.....	24
2.4 Raffinerieprodukte .....	25
2.4.1 Gasförmige Kohlenwasserstoffe .....	26
2.4.2 Ottokraftstoffe .....	26
2.4.3 Kraftstoff für Dieselmotoren.....	28
2.4.4 Heizöle .....	29
2.5 Biokraftstoffe .....	29
2.5.1 Situation in der EU.....	29
2.5.2 Situation in Österreich.....	31
2.5.3 Kraftstoffe .....	34
2.6 Fette und fettige Öle.....	37
2.6.1 Aufbau.....	37
2.6.2 Eigenschaften .....	40
2.6.3 Charakterisierung .....	40
2.7 Katalytisches Cracken von Bioölen .....	41
2.8 <i>Jatropha curcas</i> L. ....	44
2.8.1 Botanik .....	44
2.8.2 Anforderungen .....	45
2.8.3 Verwendung .....	46

2.8.4 Öl.....	47
<b>3 FCC Technikumsanlage.....</b>	<b>52</b>
3.1 Beschreibung der Anlage .....	52
3.1.1 Interne Zirkulation.....	52
3.1.2 Anlagenschema und Funktionsweise .....	52
3.1.3 Eckdaten und Parameter.....	55
3.2 Versuchsdurchführung .....	55
3.3 Analytik.....	58
3.3.1 Produktanalytik .....	58
3.3.2 Abgasanalytik.....	61
3.4 Einsätze .....	61
3.4.1 Vakuumgasöl.....	62
3.4.2 Jatropaöl .....	63
3.5 Produkte .....	65
3.5.1 Gasförmige Produkte.....	65
3.5.2 Flüssige Produkte .....	66
3.5.3 Feste Produkte .....	66
3.5.4 Konversion .....	66
<b>4 FCC Versuchsergebnisse .....</b>	<b>67</b>
4.1 Vergleich mit Vakuumgasöl .....	68
4.2 Vergleich mit anderen Bioölen .....	69
4.3 Temperaturvariation.....	72
4.4 Feedvariation.....	75
4.5 Charakterisierung des Crackbenzins .....	78
4.5.1 Benzineigenschaften.....	78
4.5.2 Benzinzusammensetzung .....	81
<b>5 Zusammenfassung .....</b>	<b>83</b>
<b>Anhang .....</b>	<b>85</b>
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>86</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>90</b>
<b>Symbolverzeichnis.....</b>	<b>92</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>93</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>95</b>

# 1 EINLEITUNG

Erdöl ist eine natürliche Ressource, die irgendwann verbraucht sein wird. Dennoch ist der Verkehrssektor heutzutage nahezu ausschließlich von Erdölprodukten wie Benzin und Diesel abhängig. Umstritten ist zwar der Zeitpunkt, wann genau der Zenit der weltweiten Ölförderung erreicht sein wird und die Nachfrage die Produktion übersteigt – dass dieses sogenannte Ölfördermaximum auftreten wird ist jedoch fast unumstritten.

Außerdem entsteht bei der Verbrennung fossiler Energieträger unter anderem das Treibhausgas CO<sub>2</sub>.

Diese Gründe führen dazu, dass die Suche nach alternativen Kraftstoffquellen heutzutage zu den wichtigsten Herausforderungen des Treibstoffsektors zählt.

Die derzeit wichtigsten Treibstoffe, die aus Biomasse hergestellt werden, sind Biodiesel und Ethanol. Sie können die fossilen Kraftstoffe substituieren und sind klimaneutral (das bei ihrer Verbrennung frei werdende CO<sub>2</sub> ändert die globale CO<sub>2</sub>-Bilanz nicht). Grundstoffe für die derzeitige Biokraftstoffproduktion sind meist Raps, Mais, Getreide und Zuckerrohr – allesamt Nahrungsmittel. Als großer Nachteil der Herstellung alternativer Treibstoffe aus Biomasse ist deshalb das sogenannte „Food vs. Fuel“-Dilemma zu nennen. Sie steht im Verdacht durch die hohe Nachfrage Lebensmittelpreise zu erhöhen

Durch Umesterung erhält man aus pflanzlichen Ölen Biodiesel. Kaum bekannt ist jedoch, dass aus pflanzlichen Ölen auch Biobenzin durch katalytisches Cracken hergestellt werden kann. Dieses Verfahren soll in Rohölraffinerien eingesetzt werden, um aus Rückständen besser verkäufliches Benzin und gasförmige Kohlenwasserstoffe zu erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, welchen Einfluss das Cracken von Jatrophaöl auf den Crackprozess hat und welche Produkte entstehen. Anschließend werden noch die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Hauptprodukts Benzin ermittelt.

Bei *Jatropha* handelt es sich um eine dürreresistente Pflanze mit geringen Ansprüchen, die auf nahezu allen Böden gedeihen kann. Durch Nutzung von degradierten Flächen kann *Jatropha* also zu einer Verringerung der Flächenkonkurrenz (Anbau von Pflanzen für die Biotreibstoffherstellung anstatt Nahrungsmitteln auf fruchtbarem Boden) beitragen. Auch eine direkte Konkurrenz zu Nahrung besteht nicht, da das aus den Samen gewonnene Öl giftig ist.



## 2 GRUNDLAGEN

### 2.1 ENERGIESITUATION WELTWEIT

#### 2.1.1 VERBRAUCH

Der weltweite Verbrauch an Primärenergieträgern lag 2007 bei etwa 500 EJ/a. Von diesem Primärenergieverbrauch entfielen 34% auf Asien und den pazifischen Raum (im wesentlichen China und Japan), 25% auf Nordamerika, 18% auf Europa, 10% auf Eurasien - das Gebiet der ehemaligen UdSSR, jeweils 5% auf Südamerika und den mittleren Osten und 3% auf Afrika. Damit werden mehr als dreiviertel der derzeit weltweit eingesetzten Primärenergie von Nordamerika, Europa, China und Japan verbraucht.

Derzeit rechnet man mit einem Anstieg des weltweiten Energiebedarfs bis 2030 um mehr als 50%. Von China und Indien, den aufstrebenden Volkswirtschaften in Asien, und dem Nahen Osten geht der Hauptantrieb für dieses Wachstum aus. [1]

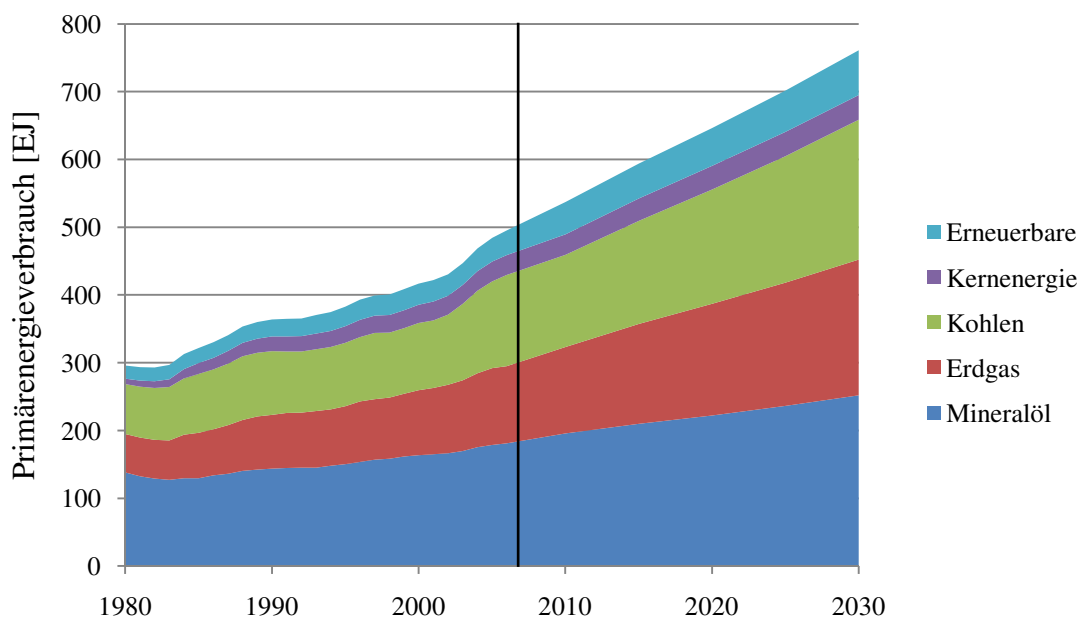


Bild 2.1: Primärenergieverbrauch nach Energieträgern 1980-2007, Entwicklung bis 2030 [1]

Der Gesamtenergieverbrauch setzt sich in etwa wie folgt zusammen, wobei die einzelnen Anteile geografisch jedoch sehr stark variieren können: [2]

Tabelle 2.1: Zusammensetzung Gesamtenergieverbrauch

	Erdöl	37 %
fossil	Erdgas	23 %
	Kohle	27 %
	Kernkraft	6 %
erneuerbar	Solar-, Wind-, Wasserkraft, Geothermie, Biomasse	7 %

Der Anteil fossiler Energieträger am Gesamtenergieverbrauch ist zwischen 1980 und 2007 bei etwa 88% relativ konstant geblieben. Erdöl ist mit einem Anteil von 37 Prozent die bedeutendste Energiequelle der Welt und wird dies noch viele Jahre bleiben. Sein Anteil am Weltenergiemix wird nach den gegenwärtigen Prognosen zwar sinken, jedoch wird Erdöl auch 2030 noch rund ein Drittel des globalen Energiebedarfs decken.[3]

### 2.1.2 FÖRDERUNG

Im Jahr 2008 wurden weltweit 29,9 Milliarden Barrel<sup>1</sup> gefördert, was einer täglichen Fördermenge von 81 Millionen Barrel entspricht. Die bedeutendsten 10 Förderländer hatten zusammen einen Anteil an der Weltförderung von fast 60% - siehe Tabelle 2.2. Kanada erreichte schon Mitte der 70er Jahre das Maximum der herkömmlichen Ölförderung, seitdem wird vermehrt die Ölgewinnung aus nichtkonventionellen Ölressourcen herangezogen. 2008 wurden bereits 43% des gesamten geförderten Öls aus Ölsanden produziert. In der Provinz Alberta, wo sich die größten Ölsandlagerstätten befinden, macht Öl aus Ölsand sogar 73% der gesamten geförderten Menge aus. [5]

<sup>1</sup> 1 Barrel entspricht 159 Litern

Tabelle 2.2: Die zehn größten Erdölproduzenten, [4]

Rang	Land	Fördermenge 2008 [Millionen Barrels/d]
1.	Saudi Arabien	10,846
2.	Russische Föderation	9,886
3.	USA	6,736
4.	Iran	4,325
5.	China	3,795
6.	Kanada	3,238
7.	VAE	2,980
8.	Venezuela	2,566
9.	Norwegen	2,455
10.	Nigeria	2,170

### 2.1.3 RESERVEN

Die Reserven, die geortet sind und mit den heute zur Verfügung stehenden Verfahren wirtschaftlich gewonnen werden können, nahmen jedes Jahr trotz der hohen Fördermengen zu und erreichten im Jahr 2007 mit 1.261 Milliarden Barrel den höchsten jemals berechneten Stand. Für das Jahr 2008 wurden die bestätigten Weltreserven auf 1.258 Milliarden Barrel berechnet. [4]

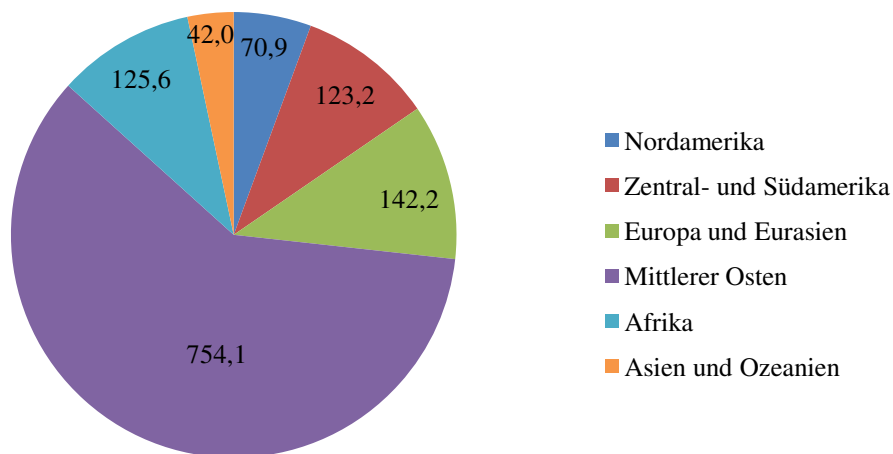


Bild 2.2: Verteilung gesicherter Erdölreserven weltweit, Stand 2008, in Milliarden barrels [4]

Die fünf Länder mit den größten Erdölreserven sind Saudi Arabien (261 Milliarden Barrel), Iran (138 Milliarden Barrel), Irak (115 Milliarden Barrel), Kuwait (101,5 Milliarden Barrel) und Venezuela (99,4 Milliarden Barrel). Diese fünf Länder beherbergen also fast 60% der gesamten, derzeit bekannten, Erdölreserven.

#### **2.1.4 PEAK OIL PROBLEMATIK**

Seit den 1980er Jahren wird mehr Erdöl verbraucht als neu gefunden wird. Die British Petrol gibt an, dass bei gleichbleibendem Verbrauch die derzeit gesicherten Erdölreserven noch 42 Jahre reichen werden. [4] Diese Zeitangabe ist jedoch problematisch, da die Nachfrage nach Erdöl die nächsten Jahre mit Sicherheit steigen wird und Vorhersagen bezüglich neuer Funde stark variieren.

Erdölknappheit tritt jedoch nicht erst nach Ablauf dieser berechneten Zeit auf. Bereits lange vor der Erschöpfung der Vorräte kann die Gewinnung und damit das Angebot von Erdöl nicht weiter mit der Entwicklung der Nachfrage Schritt halten, da aus Erdöllagerstätten nicht beliebige Mengen Öl pro Tag entnommen werden können. Ist die Quelle etwa zur Hälfte ausgebeutet, sinkt die Förderrate physikalisch bedingt ab. Rechnerisch ist zwar noch genügend Öl vorhanden, der jeweilige Tagesbedarf kann in Zukunft jedoch nicht mehr ausreichend gedeckt werden, da das Erdöl nicht hinreichend schnell aus den Lagerstätten gefördert werden kann.

#### **Definition**

Unter Peak Oil (deutsch: globales Ölfördermaximum) wird jener Moment verstanden, an dem die Produktion an Erdöl aus geologischen und/oder technischen Gründen nicht weiter ausgedehnt werden kann und ein unaufhaltsamer Rückgang der Produktion eintritt. Der Begriff des Ölfördermaximums eines einzelnen Ölfelds wird auf den gesamten Erdölvorrat der Welt übertragen.

Die Frage, wann genau dieses Maximum eintritt, oder ob es bereits erreicht wurde, ist umstritten, da sich der Zeitpunkt der maximalen Förderrate erst mehrere Jahre nach ihrem Auftreten mit Gewissheit bestimmen lässt. Die IEA (Internationale Energieagentur) gibt als Zeitpunkt eines möglichen Ölfördermaximums mit 2020 an, falls große neue Ölfunde ausbleiben. [6] Innerhalb der ASPO (Association for the Study of Peak Oil) herrscht dagegen jedoch Einigkeit darüber, dass seit 2004 ein Plateau der

Erdölproduktion erreicht ist, das Schwankungen unterliegt. Die Weltförderung befindet sich wahrscheinlich bereits im Bereich des Peak Oil, das genaue Einmessen des höchsten Punktes dieses Plateaus wird aber erst möglich sein, wenn der Abstieg begonnen hat. [7] Die Energy Watch Group geht ebenfalls davon aus, dass das globale Ölfördermaximum schon erreicht wurde - das entwickelte Szenario zeigt Bild 2.3. [8]

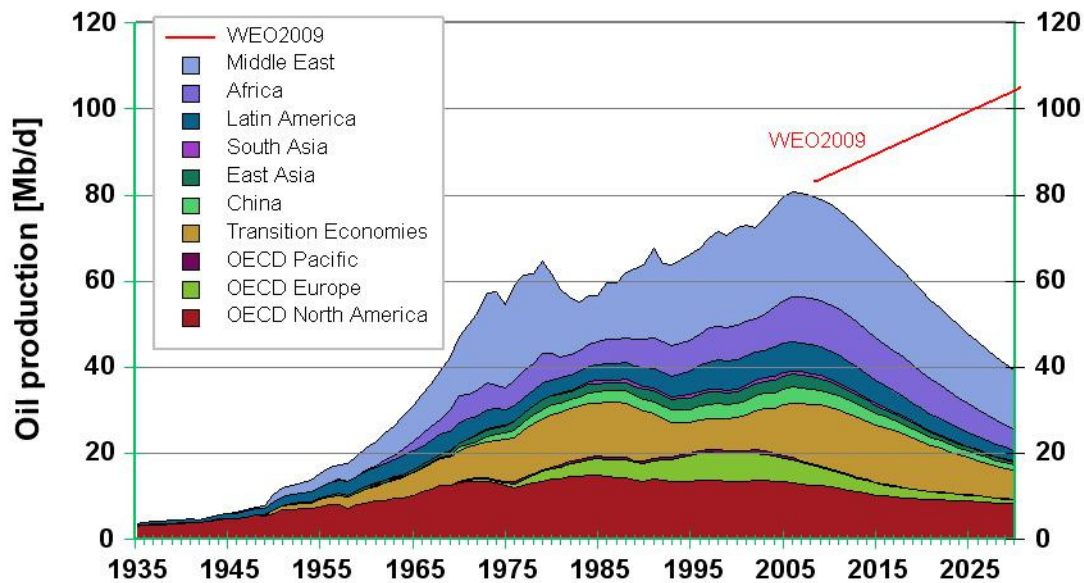


Bild 2.3: Entwicklung der weltweiten Ölförderung 1935- bis 2030 [3][8]

Demnach wird die traditionelle Ölförderung bis 2030 um etwa 50% abnehmen, was einem jährlichen Förderrückgang von 3% entspricht. Zum Vergleich ist der im World Energy Outlook 2009 prognostizierte weltweite Ölverbrauch dargestellt. Dieser wird zwischen 2008 und 2030 von 85 Millionen Barrel pro Tag um 1% jährlich auf 105 Millionen Barrel pro Tag steigen. [3]

### Ölförderprofil

In jeder Ölförderregion werden zuerst die großen Felder erschlossen und erst anschließend die kleineren. Sobald die ersten großen Ölfelder einer Region ihr Fördermaximum überschritten haben, muss eine immer größer werdende Anzahl kleinerer Ölfelder erschlossen werden, um den Rückgang der Fördermenge auszugleichen. Kleine Ölfelder erreichen jedoch ihr Ölfördermaximum wesentlich schneller, danach tragen sie zum allgemeinen Rückgang der Gesamtfördermenge bei.

Das Förderprofil, das sich aus der Summierung aller Förderprofile der einzelnen Felder ergibt, wird immer asymmetrischer und der Gesamtrückgang, der sich aus dem Förderrückgang aller Felder ergibt, immer steiler. Steht keine ausreichende Zahl von neuen Feldern mehr zur Verfügung, beginnt die Gesamtförderung zurückzugehen.

Der Prozess ist in vielen Erdölprovinzen bereits beobachtet worden. Als bekanntestes Beispiel sind die USA anzuführen, wo das Maximum der Erdölförderung im Jahr 1970 eintrat. Aller technischer Fortschritt, die verbesserte Erdölprospektion und Verfahren zur verstärkten Entölung der Felder (enhanced oil recovery) konnten den Rückgang nicht aufhalten.

In Bild 2.4 ist das Ölförderprofil von nicht der OPEC angehörenden Ländern sowie der OPEC Mitglieder Angola und Venezuela dargestellt. Die dem Ländernamen nachgestellt Jahresangabe gibt hier das Jahr an, in dem jedes Land sein Fördermaximum erreicht hat. In Venezuela, dem größten Ölerzeuger Lateinamerikas, ist die Förderung nach 1968 zurückgegangen, hat sich aber Mitte der 1980er Jahre wieder erholt. Im Jahr 1998 wurde wieder ein Peak erreicht; seitdem nimmt die Förderung stetig ab. Einige wenige Länder haben ihren Peak noch nicht erreicht, dennoch wird die Gesamtförderquote aller dieser Länder stetig um rund 3% pro Jahr sinken.

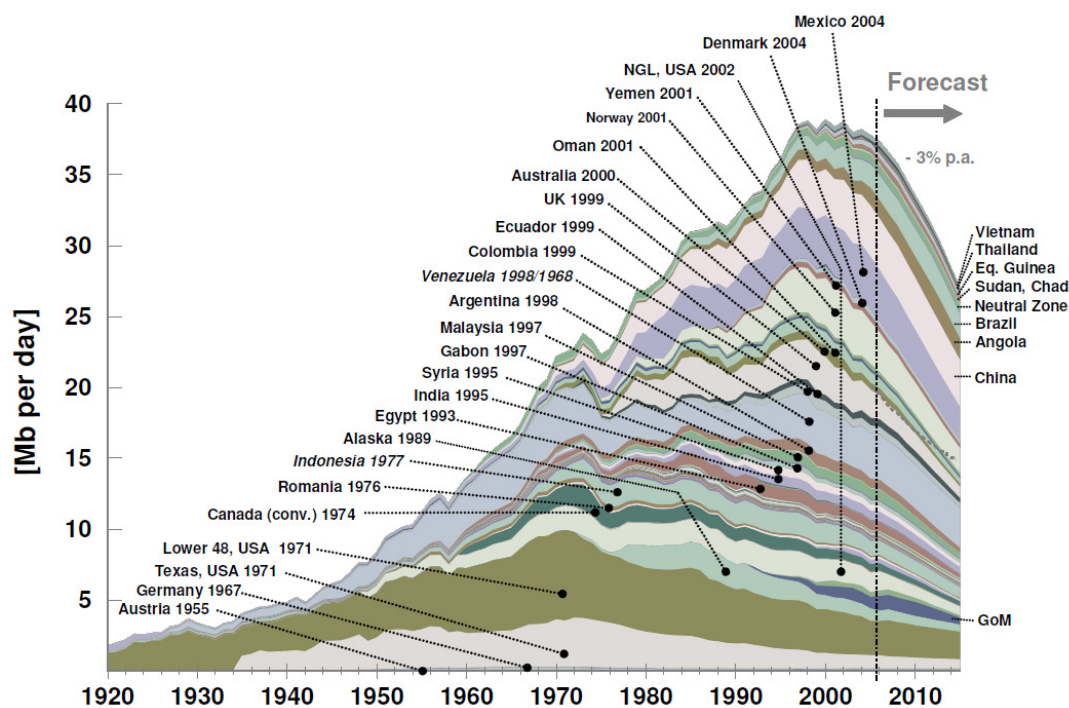


Bild 2.4: Förderprofil ölproduzierender Nicht-OPEC-Länder sowie Venezuela und Angola [8]

Auch bei vielen Mitgliedern der OPEC liegen die Fördermaxima schon einige Jahre zurück. Nur in Katar und den Vereinigten Arabischen Emiraten lag das bisherige Maximum im Jahr 2008. [4]

## 2.2 ERDÖL

Erdöl<sup>2</sup> wurde vorwiegend aus Kohlehydraten, Fetten und Eiweißstoffen von Kleintieren und Pflanzen, die sich auf Meeresgrund ablagerten, gebildet. In einem mehrere Millionen Jahre dauernden Prozess erfolgte unter dem Einfluss von Bakterien, Enzymen, Druck sowie hoher Temperatur die Umwandlung von Faulschlamm zu Erdöl.

Das Hervorgehen von Erdölen aus den verschiedensten Meeresorganismen erklärt die Kompliziertheit und Vielfalt ihrer chemischen Zusammensetzung.

Erdöl besteht hauptsächlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen verschiedener Kettenlänge (Paraffine) und Ringstruktur. Die Cycloalkane und Aromaten treten hauptsächlich als Zwei- oder Dreiringverbindungen mit unterschiedlich verzweigten paraffinischen Seitenketten auf. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe kommen in Erdölen nicht vor. Daneben finden sich Schwefelverbindungen in je nach Herkunft des Rohöls typischen Konzentrationen. Stickstoffverbindungen treten ebenfalls auf, jedoch in wesentlich geringerem Ausmaß. Auch Schwermetalle können in Spuren enthalten sein, so charakterisiert Nickel z.B. zum Teil die Provenienz eines Öls.

Elementaranalysen ergaben meist folgende Zusammensetzung [9]:

85-90% Kohlenstoff

10-14% Wasserstoff

<1,5% Sauerstoff

0,1-7% Schwefel

0,1-2% Stickstoff

---

<sup>2</sup> Der Begriff „Erdöl“ bezeichnet das Naturprodukt in den Lagerstätten sowie das unmittelbar aus der Erde geförderte, nicht gereinigte Öl. In der Raffinerie wird „Rohöl“ eingesetzt, das vom Erdgas befreite und für den Transport aufgereinigte Öl und dort zu „Mineralöl“produkten weiterverarbeitet.

Die Beurteilung eines Rohöls richtet sich jedoch nicht nach seiner chemischen Zusammensetzung sondern nach der Ausbeute an bestimmten Siedeschnitten - Teilströme die bei der fraktionierten Destillation gewonnen werden. Um diese zu charakterisieren wird für jedes geförderte Öl eine ausführliche Rohanalyse durchgeführt, die Auskunft über die Ausbeute in verschiedenen Siedebereichen sowie über Eigenschaften der einzelnen Fraktionen gibt.

Rohöle werden nach ihrem Schwefelgehalt eingeteilt in schwefelarme, süße Öle und schwefelreiche (>1%) saure Erdöle.

Eine weitere Einteilung trennt nach der spezifischen Dichte zwischen leichten, mittelschweren und schweren Ölen. Auf dem Weltmarkt ist dafür der sogenannte API-Grad gebräuchlich, der auch erste Auskunft über das Siedeverhalten des Rohöls gibt. Leichtes Rohöl enthält viele niedrigsiedende Anteile, die Ausbeute an Benzin ist dadurch überdurchschnittlich hoch. Leichte Öle sind außerdem meist süß, schwere oft hoch im Schwefelgehalt.

Tabelle 2.3: Einteilung der Rohöle nach °API

Leichtes Öl	> 31,1 °API
Mittelschweres Öl	22,3 - 31,1 °API
Schweres Öl	< 22,3 °API

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\text{spezifische Dichte}} - 131,5 \quad 2.1$$

Unter spezifischer Dichte wird hier das Verhältnis von dem bei 60°F (15,6°C) bestimmten Gewicht eines Raumanteils Öl zum Gewicht eines gleichen Rauminhalts Wasser derselben Temperatur verstanden.

Bei der für Europa wichtigsten Rohölsorte Brent und der wichtigsten Rohölsorte Amerikas, West Texas Intermediate, handelt es sich um leichte süße Rohölsorten welche ideale Voraussetzungen für eine einfach Weiterverarbeitung zu Kraftstoffen in Raffinerien bieten. Schwere saure Rohölsorten wie das in Mexiko geförderte Maya



lassen sich dagegen nur mit Mehraufwand zu Kraftstoffen verarbeiten. Diese Unterschiede im Siedeverhalten erklären die Preisunterschiede der einzelnen auf dem Weltmarkt gehandelten Rohölsorten.

## 2.3 ERDÖLVERARBEITUNG

Die Verarbeitung des Rohöls in die gewünschten Produkte geschieht in Raffinerien. Erster Schritt der Produktgewinnung ist zunächst die Auftrennung in nach Siedeverhalten und Dichte getrennte Fraktionen. Jeder dieser sogenannten Schnitte wird anschließend weiterverarbeitet, veredelt, zum Teil umgewandelt und einer Nachbehandlung unterzogen. Bei dieser werden unerwünschte Begleitstoffe, vor allem Schwefel, entfernt. Zum Schluss werden die Schnitte zu Fertigprodukten vermischt. Nur selten werden sie unvermischt abgegeben.

Der Charakter eines Rohöls gibt die Verteilung und den Anteil der Produkte, die durch Destillation erreicht werden können, vor. Um den wechselnden Marktanforderungen gerecht werden zu können und flexibel auf unterschiedliches Rohölangebot reagieren zu können sind der Destillation sogenannte Konversionsanlagen nachgeschaltet, zu denen unter anderem Crackanlagen zählen. Sie erlauben es, den Anteil von „hellen“ Produkten, wie Kraftstoffkomponenten, zu Lasten der „dunklen“ schwer- und nicht-siedenden Komponenten zu erhöhen, siehe Bild 2.5. In Bild 2.6 ist die Anordnung der Verfahrensanlagen einer Raffinerie in einem ausführlichen Schema dargestellt.

Destillativ gewinnbare Produktanteile aus Rohöl:

Gase 3,9%	Benzine 10,0%	Petroleum <sup>1</sup> 16,4%	Gasöl 15,3%	Rückstand 54,4%
--------------	------------------	---------------------------------	----------------	--------------------

Produktanteile nach allen Verfahrensschritten einer Raffinerie:

Gase 3,9%	Benzine 34,3%	LPG 3,0%	Jet 4,1%	Diesel 24,7%	Heizöl EL 19,5%	Heizöl S 12,4%
--------------	------------------	-------------	-------------	-----------------	--------------------	-------------------

Bild 2.5: Beispielhaft: Einfluss von Konversionsanlagen, nach [10]; <sup>1</sup>Die Petroleumfraktion bei der Erdöldestillation liegt im Siedebereich zwischen Benzin und Dieselmotorkraftstoff von etwa 175 bis 325°C

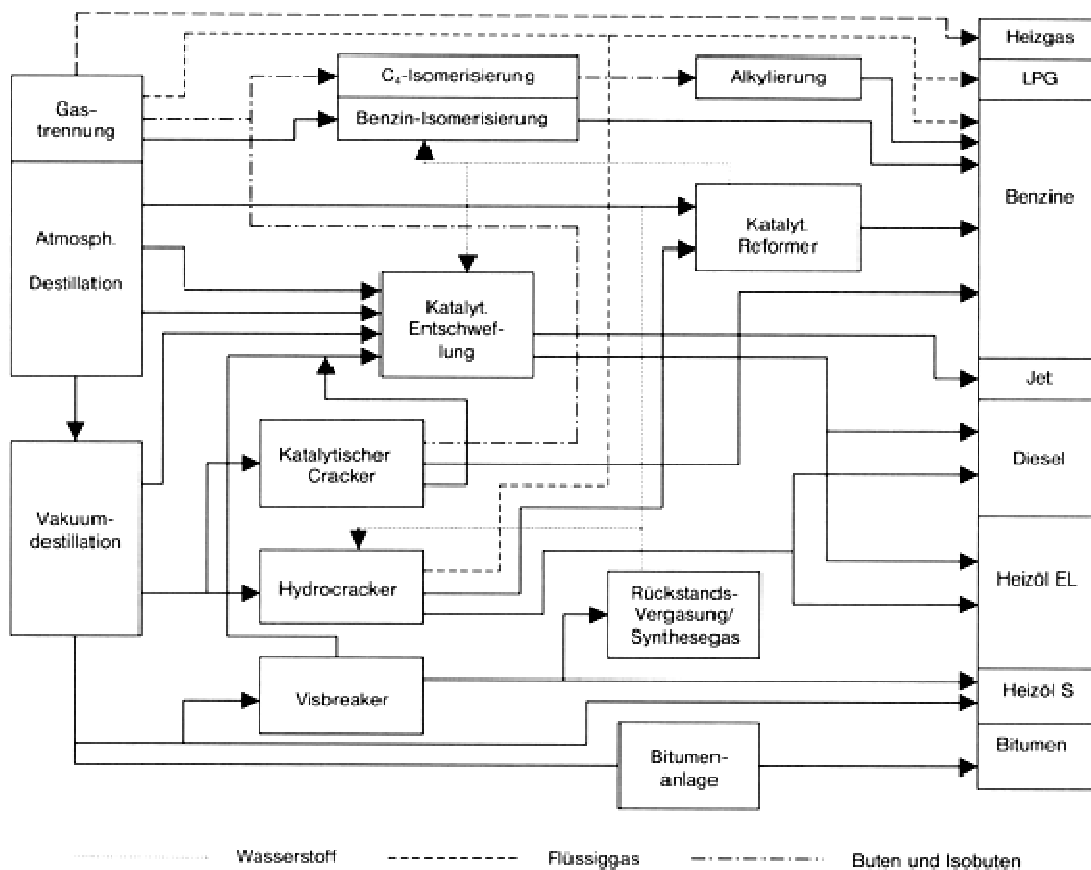


Bild 2.6: Grundstruktur einer Raffinerie [10]

### 2.3.1 DESTILLATION

Grundlage und Voraussetzung für die Auftrennung des Rohöls in die verschiedenen Raffinerieprodukte mittels Destillation sind die mit der C-Anzahl steigenden Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe.

Die Eingangsstufe jeder Rohölverarbeitung ist die kontinuierliche fraktionierte Destillation unter Atmosphärendruck, bei der in kontinuierlicher Fahrweise in Kopfprodukt, Sumpfprodukt sowie drei bis vier Seitenfraktionen aufgetrennt wird. Ihr schließt sich die Destillation unter Vakuum an, wo der atmosphärische Rückstand in weitere Fraktionen zerlegt wird. Der verminderte Druck - etwa 40 bis 70 mbar - ermöglicht erst die Auftrennung ohne thermische Schädigung.

Der Rückstand der Destillation unter Vakuum enthält Kohlenwasserstoffverbindungen die bei hohen Temperaturen flüssig sind und feste Verbindungen. Je nach Bedarf und Konfiguration der Anlage dient diese Fraktion als Ausgangsprodukt der

Bitumenherstellung, als Komponente für schweres Heizöl oder als Einsatz für eine Visbreaking-Anlage.

### 2.3.2 CRACKEN

Die Umwandlung höhersiedender Komponenten oder Rückstände in niedersiedende Produkte - wie etwa Benzin - durch thermische Überbeanspruchung unter Luftabschluss, mit oder ohne Einsatz von Katalysatoren, wird als Cracken bezeichnet. Durch den Crackmechanismus wird ein beträchtlicher Anteil an Olefinen im Produkt gebildet.

#### 2.3.2.1 THERMISCHES CRACKEN

Früher ein weit verbreitetes Verfahren zur Erhöhung der Benzinausbeute wird das thermische Cracken heute nur mehr für wenige spezielle Anwendungen herangezogen.

Das heutzutage weit verbreitete **Visbreaking**, eine milde Form des thermischen Crackens, dient dazu die Viskosität zähflüssiger Destillationsrückstände zu senken und damit ihren Einsatz als schweres Heizöl zu erleichtern. Zusätzlich erhöht dieses Verfahren in geringem Ausmaß die Ausbeute, bezogen auf den Gesamtröhleinsatz, an Leicht siedern wie Gas und Benzin.

#### 2.3.2.2 KATALYTISCHES CRACKEN

Zur Herstellung von Kraftstoffkomponenten werden heutzutage ausschließlich katalytische Crackverfahren angewandt, die die Ausbeute an Leicht siedenden gegenüber dem rein thermischen Verfahren signifikant erhöhen.

#### **Mechanismus**

Die Spaltung der Kohlenwasserstoffe erfolgt nach einem ionischen Mechanismus. Als Katalysatoren werden meist Zeolithe (Alumosilikate mit genau definierter Porenstruktur) eingesetzt, siehe Bild 2.7. Durch das Brechen der C-C-Bindungen der größeren Verbindungen entstehen kleinere Moleküle.

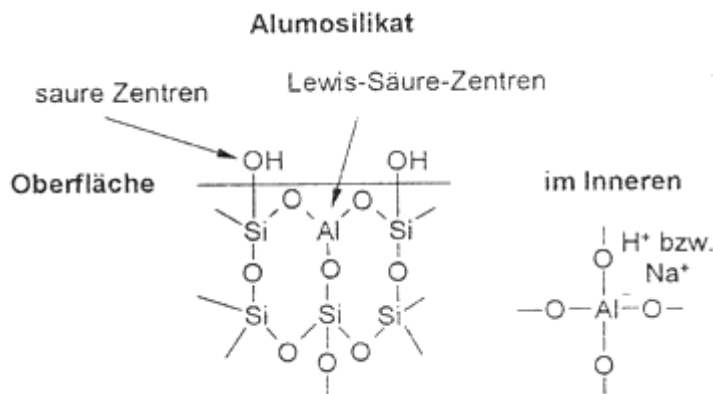


Bild 2.7: Chemischer Aufbau von Alumosilikaten

Primärer Schritt ist die Bildung eines Carbenium-Ions. Dies wird durch stark saure Zentren an der Katalysatoroberfläche bzw. durch Protonen im Inneren des Katalysators begünstigt.



Bild 2.8: Bildung von Carbenium-Ionen an der Katalysatoroberfläche

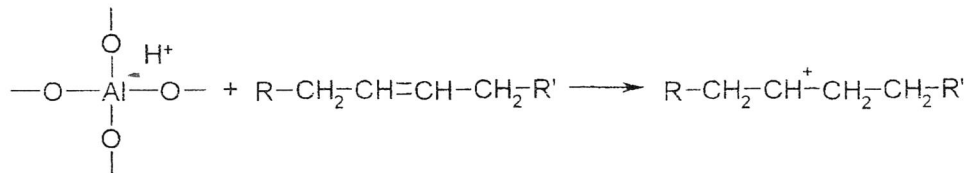


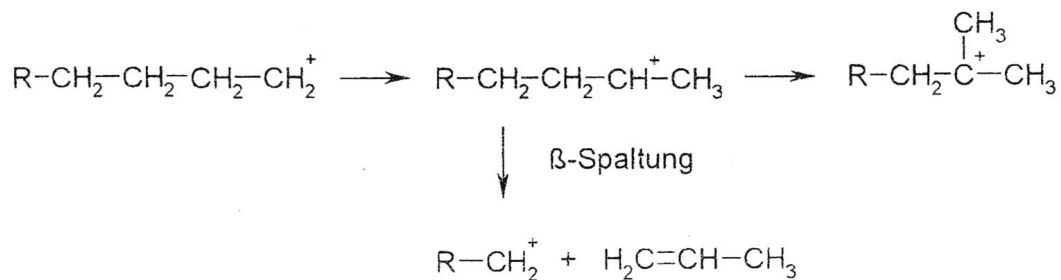
Bild 2.9: Bildung von Carbenium-Ionen im Inneren des Katalysators

In weiterer Folge kommt es anschließend zur eigentlich Crackreaktion, einer  $\beta$ -Spaltung, bei der ein Olefin und ein primäres Carbenium-Ion entstehen.

Bild 2.10: Crackmechanismus,  $\beta$ -Spaltung

Das gebildete Olefin kann nochmals mit Hilfe des Katalysators ein Carbenium-Ion bilden, das primäre Carbenium-Ion erfährt sofort eine Verschiebung der Elektronenlücke zum sekundären oder tertiären Carbenium-Ion. Durch weitere

Spaltreaktionen kann schließlich bei diesem Mechanismus als kleinstes mögliches Molekül Propen entstehen.



Von den vielen zusätzlichen Reaktionen die während des Crackens ablaufen sind vor allem Umlagerungsreaktionen von Bedeutung. Durch Wasserstoff-Abstraktion kommt es zur Bildung von Propan aus Propen, naphthenische Kohlenwasserstoffe werden in Aromaten umgewandelt.

Da kein zusätzlicher Wasserstoff zugeführt wird, bleibt eine Sättigung der Bruchstellen aus, Doppelbindungen sowie Isoparaffine und Aromaten werden gebildet. Diese Mechanismen erklären die geringe Klopffneigung von Crackbenzinen.

### Das FCC-Verfahren

In den ersten Anlagen der 1930er Jahre erfolgte die Crackreaktion an Festbettkatalysatoren. Die fortschreitende Entwicklung führte jedoch schon bald zu den heute üblichen Wirbelbettverfahren, dem Fluid Catalytic Cracking. Dieses Verfahren arbeitet mit perl- oder pulverförmigen Zeolith-Katalysatoren in einer Wirbelschicht.

Als Einsatz können Vakuumdestillate sowie schwere Erdölfraktionen verwendet werden. Üblich ist ein Einsatz mit einem Siedebereich von 350-550°C, Vakuumrückstände nach Hydrierung, Crackgasöle und vieles mehr. [11] Die Verteilung der Reaktionsprodukte ergibt sich etwa folgendermaßen: Crackgase 10-20%, Crackbenzin 50-60% Crackrückstandsöl 20-30%, Koks 5-10%. Der Crackrückstand wird, mit frischem Einsatz vermischt, wieder eingesetzt was dazu führt, dass das Verfahren weitgehend rückstandsfrei arbeitet. Typische Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 2.4 angegeben.

Tabelle 2.4: Typische Reaktionsbedingungen bei FCC-Anlagen

Reaktortemperatur	~550°C
Druck	atmosphärisch
Katalysator:Einsatz Verhältnis	7:1
Abbrand des Kokes	mit Luft bei 600-750°C
Durchsatz	bis zu 15.000 t/d

Der aufgeheizte Einsatz wird mit dem heißen Katalysator in einem als Steigrohr (Riser) ausgeführten Reaktor zusammengeführt, der Crackvorgang beginnt augenblicklich. Die Produkte der Reaktion verlassen den Reaktor als Gase, der Katalysator wird abgezogen und in den Regeneratorteil geführt, wo der auf dem Katalysator abgeschiedene Koks mit Luft verbrannt wird. Die dabei entstehende Wärme heizt den Katalysator wieder auf die für die Reaktionen notwendige Temperatur, weshalb eine Kreislaufführung des Katalysators zwischen Reaktor und Regenerator zweckmäßig ist.

Auf dieser Verfahrensbasis haben die verschiedenen Erdölfirmer die unterschiedlichsten technischen Konzeptionen entwickelt. Fast alle diese Varianten haben gemein, dass Reaktor und Regenerator als zwei übereinanderstehende Apparate ausgeführt sind.

Einer der am öftesten vertretenen Verfahrenstypen einer FCC Anlage, eine Verfahrensvariante der Universal Oil Products, UOP, ist in Bild 2.11 links dargestellt. Hier ist der Reaktor direkt über dem Regenerator angeordnet, was ein verhältnismäßig langes Riserrohr ermöglicht. Hohe Flexibilität wird durch Änderung der Katalysatormenge im Reaktor erreicht.

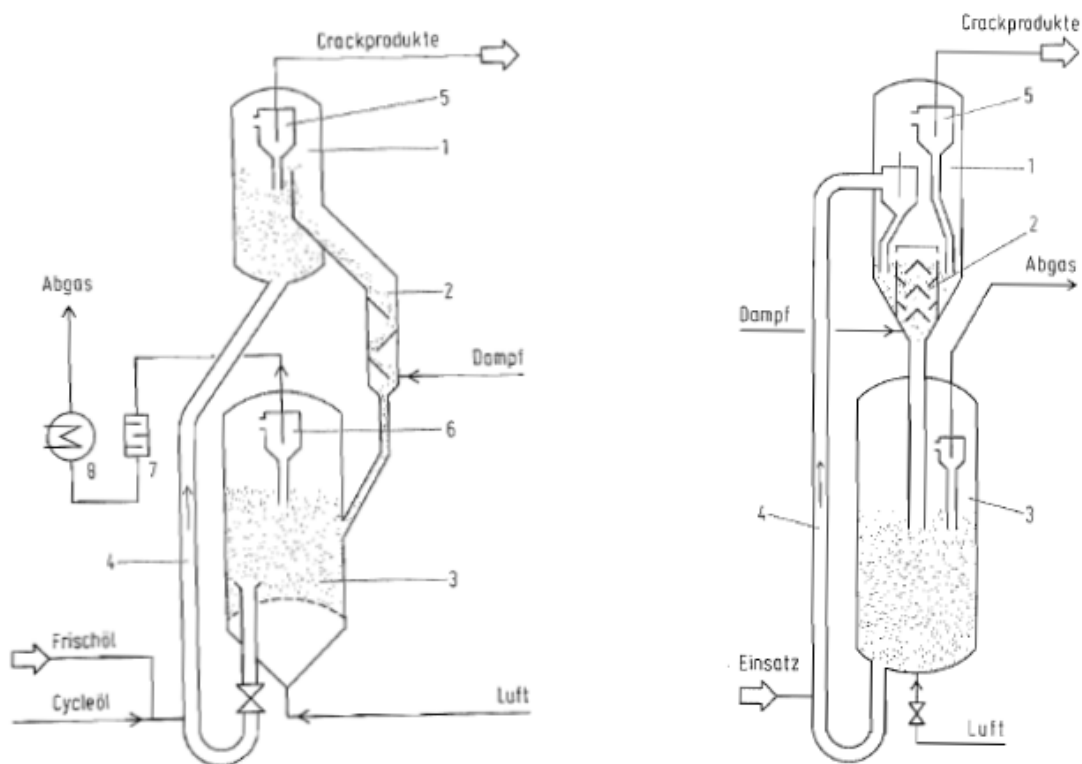


Bild 2.11: links: FCC – UOP Verfahren; 1 Reaktor, 2 Stripper, 3 Regenerator, 4 Riser, 5 Zyklon, 6 Zyklon, 7 Schalldämpfer, 8 Dampferzeuger  
rechts: FCC – Ultra Orthoflow Verfahren; 1 Reaktor, 2 Stripper, 3 Regenerator, 4 Riser, 5 Zyklon [10]

Bild 2.11 rechts zeigt ein großtechnisch ebenso bewährtes Verfahren, das Ultra-Orthoflow-Verfahren. Durch Auslegung und Betrieb kann auch hier die Ausbeute verschiedener Produkte variiert werden. Kennzeichnend ist ein hoher Trenngrad zwischen Reaktionsprodukten und Katalysator durch die beiden Zyklone.

### 2.3.2.3 HYDROCRACKEN

Das Hydrocracken ist ebenfalls ein katalytisches Konversionsverfahren um höhermolekulare Verbindungen in Kraftstoffkomponenten umzuwandeln. Dies geschieht unter Wasserstoffdruck bei Temperaturen bis 450°C. Schwefelverbindungen werden mithydriert, was eine nachfolgende Entschwefelung unnötig macht. Durch Absättigung der Bruchstellen entsteht jedoch ein Benzin mit geringerer Klopfestigkeit als durch FCC gewonnenes Benzin.

### 2.3.3 ISOMERISIERUNG

Ursprünglich wurde die Isomerisierungseinheit nur für die Umwandlung von Normalbutan in Iso-Butan entwickelt, um mehr Einsatzstoff für die Alkylierung zu gewinnen und die Iso-Butan Einsatzmenge für die MTBE-Erzeugung zu vergrößern. Die Isomerisierung dient aber auch der Erhöhung der Klopfestigkeit, wenn als Einsatzstoff Leichtbenzin (geradkettige C<sub>5</sub> und C<sub>6</sub> Kohlenstoffe) verwendet wird. Die Oktanzahl kann so um 13-15 MOZ-Einheiten erhöht werden. [10]

### 2.3.4 ENTSCHEFELUNG/HYDROTREATING

Die Entschwefelung durch Behandlung mit Wasserstoff unter Druck, hoher Temperatur und Einsatz eines Katalysators wird heute im großen Stil für alle flüssigen Raffinerieprodukte eingesetzt. Eine Ausnahme bildet das durch katalytisches Cracken gebildete Benzin, hier würde die Klopfestigkeit durch Sättigung der Doppelbindungen mit Wasserstoff stark herabgesetzt werden. Auch der Rückstand der Vakuumdestillation kann wegen der enthaltenen Asphaltene und Metalle nicht katalytisch entschwefelt werden.

### 2.3.5 ALKYLIERUNG

Das Verfahren wurde entwickelt, um aus Propen und Buten Kraftstoffkomponenten herstellen zu können.

In stark saurem Milieu, katalysiert durch Flusssäure oder Schwefelsäure, wird als Hauptreaktion Isobutan mit Isobuten bzw. anderen Olefinen zu Isooktan oder anderen hochverzweigten Kohlenwasserstoffen umgesetzt.

### 2.3.6 REFORMIEREN

Durch dieses Verfahren wird die Klopfestigkeit des Destillatbenzins verbessert.

Geradkettige Paraffine werden durch die Behandlung an einem edelmetallhaltigen Katalysator isomerisiert oder zu Ringverbindungen umgelagert. Aus bestehenden Naphthenen werden Aromaten gebildet. Bei den Reaktionen wird Wasserstoff abgespalten, der einerseits direkt in der katalytischen Entschwefelung eingesetzt wird, andererseits als Heizgas genutzt werden kann.



## 2.4 RAFFINERIEPRODUKTE

In einer Raffinerie kann die gesamte Palette der aus dem Rohöl erzeugbaren Kraft- und Brennstoffe, sowie Bitumen und Schmierstoffe hergestellt werden. Alle Bestandteile des Rohöls sind wirtschaftlich nutzbar, es fallen außer Wasser- und Salzverunreinigungen keine Reststoffe an. In Tabelle 2.5 sind die Raffinerieprodukte aufgezählt und deren prozentuale Anteile angegeben. 80-90% der hergestellten Produkte werden als Kraft- oder Brennstoff verwendet. Nachfolgend wird auf die wichtigsten Produkte, deren Anwendung und typische Spezifikationen näher eingegangen.

Tabelle 2.5: Raffinerieprodukte und Absatz; <sup>1</sup>bezogen auf den Gesamtabsatz Deutschlands 2001; nach [10]

Produkt	Übliche Kurzbezeichnung	Absatz <sup>1</sup> [%]
Raffineriegas		3,6
Flüssiggas	LPG	2,7
Rohbenzin		7,9
Ottokraftstoff Normal	Normalbenzin	7,9
Ottokraftstoff Super	Super	15,7
Flugbenzin		<0,1
Flugturbinenkraftstoff	Kerosin	3,8
Leuchtpetroleum		<0,1
Dieselmotorkraftstoff	DK	23,6
Heizöl extraleicht	HEL	17,0
Schmieröle und -fette		1,3
Heizöl schwer	HS, HOS	11,5
Bitumen		3,3
Petrolkoks		1,5
Wachse, Paraffine		0,2
Schwefel		

### 2.4.1 GASFÖRMIGE KOHLENWASSERSTOFFE

Kohlenwasserstoffe mit bis zu vier Kohlenstoffatomen sind bei Raumtemperatur gasförmig. Man unterscheidet zwischen Raffineriegas und Flüssiggas.

Raffineriegase fallen bei der Verarbeitung an und werden im Raffineriegasnetz in den Prozessanlagen zusammengefasst, um als Heizgas verwendet zu werden. Zu ihnen zählen Wasserstoff, Methan, Ethan und zum Teil auch Propan und Butan.

Flüssiggas ist die Bezeichnung für Propan, Propen, Butan und Buten sowie deren Gemische. Diese sind bei Zimmertemperatur unter relativ geringem Druck flüssig. In Druckflaschen abgefüllt dienen Flüssiggase in Haushalt und Gewerbe als netzunabhängige Energiequelle. Sie können als Kraftstoff für den Verkehr eingesetzt werden und stellen einen Grundstoff für die chemische Industrie dar.

### 2.4.2 OTTOKRAFTSTOFFE

Benzin ist ein komplexes Gemisch von etwa 150 Kohlenwasserstoffen mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, die als Alkane, Alkene, Cycloalkane, Naphthene und Aromaten vorliegen können. Der Siedebereich von Benzin erstreckt sich etwa von 30 – 200°C, der Heizwert beträgt rund 42 MJ/kg. [9]

Die anwendungstechnisch wichtigste Eigenschaft von Vergaserkraftstoffen ist die **Klopffestigkeit**. Sie hängt im Wesentlichen von der Struktur der enthaltenen Kohlenwasserstoffe ab, unverzweigte Kohlenwasserstoffe sind klopffreudig, stark verzweigte, ringförmige oder aromatische klopffest. Als Klopfen wird eine unkontrollierte Selbstentzündung des Kraftstoff-Luft-Gemisches, bevor der Kolben die richtige Position erreicht hat und die Zündkerze die Zündung auslöst, bezeichnet. Das vorzeitige Zünden ist akustisch wahrnehmbar, belastet den Kolben extrem und kann zu schweren Motorschäden führen.

Maß der Beurteilung der Klopffestigkeit ist die Oktanzahl, OZ, die in speziellen Einzylinder-Prüfmotoren gemessen wird. Die Klopffestigkeit eines Benzins wird mit der eines Gemisches aus reinem Isooktan, dem die Oktanzahl 100 zugeordnet wurde, und reinem n-Heptan, Oktanzahl 0, verglichen. Eine Mischung aus 90 Volumenprozent

Isooktan mit 10 Volumenprozent n-Heptan hat zum Beispiel definitionsgemäß eine Oktanzahl von 90.

Je nach Betriebsweise des Prüfmotors unterscheidet man außerdem zwischen einer Motoroktanzahl (MOZ, 900 U/min, Gemischvorwärmung 150°C) und einer Researchoktanzahl (ROZ, 600 U/min, keine Gemischvorwärmung), wobei letztere höhere Werte liefert. Nicht nur die absoluten Werte dieser beiden Kennzahlen sind von Bedeutung, auch die Differenz der beiden charakterisiert das motorische Verhalten eines Kraftstoffs. [10]

In der Europäischen Kraftstoffrichtlinie EN 228:2008 ist für die Mindestklopffestigkeit von unverbleitem Ottokraftstoff eine MOZ von 85 und eine ROZ von 95 vorgeschrieben. Daneben werden ein Kraftstoff mit geringeren Oktanzahlen (Normalbenzin, MOZ 81, ROZ 91) und einer mit höheren Oktanzahlen (Super Plus, MOZ 88, ROZ 98) hergestellt.

Die **Flüchtigkeit** eines Vergaserkraftstoffs wird durch sein Siedeverhalten und den Dampfdruck charakterisiert. In Ländern mit großen Temperaturunterschieden zwischen den Sommer- und den Wintermonaten werden die Auslieferungsspezifikationen hinsichtlich bestimmter Siedebereiche und Flüchtigkeiten eingestellt.

Ursprünglich waren Anforderungen der Kraftstoffmotoren entscheidend für die Festlegung von Qualitätskriterien. Die Umweltpolitik nimmt jedoch in zunehmenden Maße Einfluss auf die Bestandteile der Kraftstoffe, siehe Tabelle 2.6. Additive zur Qualitätsverbesserungen dürfen zugegeben werden, dazu zählen Oxidationsinhibitoren, Korrosionsschutzmittel, Detergentien um Ablagerungen im Einspritzsystem zu verhindern und Vergaservereisungs-Inhibitoren.

Tabelle 2.6: Anforderungen an unverbleiten Ottokraftstoff, EN 228:2008

Gehalt an	Maximaler Grenzwert
Blei	5 mg/l
Schwefel	10 mg/kg
Olefin	18 vol%
Aromaten	35 vol%
Benzol	1 vol%
Sauerstoff	2,7 m%
Methanol	3 vol%
Ethanol	5 vol%

### 2.4.3 KRAFTSTOFF FÜR DIESELMOTOREN

Die Hauptbestandteile des Dieselmotorkraftstoffes sind vorwiegend Paraffine, Naphthene und Aromaten mit etwa 13 bis 25 Kohlenstoffatomen. Der Siedebereich liegt zwischen 170 °C und 360 °C. [9][10]

Dieselmotoren haben keine Fremdzündung, der Kraftstoff soll möglichst rasch selbst zünden. Abhängig von Druck, Temperatur und Treibstoffzusammensetzung kommt es zu unterschiedlichem Zündverzögerung. Ähnlich dem Klopfen bei Ottomotoren tritt bei hohem Zündverzögerung ein unregelmäßiger Lauf auf. Als Maßzahl dient hier die Cetanzahl, CZ, Bezugssubstanzen sind Hexadecan mit einer Cetanzahl von 100 und 1-Methylnaphthalin, dessen Cetanzahl 0 beträgt. N-Paraffine gelten als sehr zündwillig, Aromaten sowie Olefine als wenig zündefreudig.

Problematisch ist das Kälteverhalten, da durch den hohen Paraffinanteil die Fließfähigkeit bei tiefen Temperaturen beeinträchtigt wird. Aus diesem Grund hat Dieselmotorkraftstoff im Sommer und im Winter eine unterschiedliche Zusammensetzung. Der im Sommer eingesetzte Diesel entspricht in etwa dem, durch atmosphärische Destillation gewonnenen, Gasöl. Im Winter wird eine Mischung aus Gasöl und Kerosin verkauft. Kerosin führt zu einer Verbesserung der Löslichkeit von Paraffinen und macht somit den Kraftstoff für tiefere Temperaturen einsetzbar. Additive werden hinzugegeben um Eigenschaften wie Kälteverhalten und Zündwilligkeit weiter zu verbessern.

#### **2.4.4 HEIZÖLE**

Man unterscheidet zwischen mehreren verschiedenen Heizölsorten, die sich hinsichtlich Dichte, Schwefelanteil, Aschegehalt und Viskosität unterscheiden: Heizöl EL (extra leicht), Heizöl EL schwefelarm, Heizöl L (leicht), Heizöl M (mittel), Heizöl S (schwer).

Heizöl EL gehört zu den so genannten Destillatheizölen. Es wird hauptsächlich in Brennern ohne besondere Vorheizung verwendet, ist also besonders für Kleinverbraucher geeignet.

Heizöl L und M liegen in ihren Eigenschaften zwischen Heizöl EL und S und haben anwendungstechnisch kaum eine Bedeutung.

Heizöl S gehört zur Gruppe der Rückstandsheizöle. Es wird fast ausschließlich in Industrieanlagen und Kraftwerken eingesetzt, da sowohl zum Transport, zur Lagerung sowie für die Verbrennung vorgewärmt werden muss.

### **2.5 BIOKRAFTSTOFFE**

Unter Biokraftstoffen versteht man flüssige oder gasförmige Verkehrskraftstoffe, die aus Biomasse hergestellt werden, wobei als Biomasse der biologisch abbaubare Teil von Erzeugnissen, Abfällen und Rückständen der Landwirtschaft (einschließlich pflanzlicher und tierischer Stoffe), der Forstwirtschaft und damit verbundener Industriezweige sowie der biologisch abbaubare Teil von Abfällen aus Industrie und Haushalten definiert wird. [12]

#### **2.5.1 SITUATION IN DER EU**

Die Richtlinie 2003/30/EG, auch Biokraftstoffrichtlinie genannt, schuf ab Mai 2003 die rechtlichen Rahmenbedingungen für die vermehrte Verwendung von Biokraftstoffen. Das Ziel ist es, die Abhängigkeit von Erdöl im Verkehrssektor (derzeit 98%), und somit von Energieeinfuhren, durch den Einsatz von Biokraftstoffen zu verringern. Außerdem erhofft man sich eine Reduktion von verkehrsbedingten CO<sub>2</sub>-Emissionen und die Förderung erneuerbarer Energiequellen.

Folgende Richtwerte für den Anteil an Biokraftstoffen als Ersatz von Otto- und Dieselmotoren (bezogen auf den Energieinhalt  $H_u$ ) wurden vorgegeben: 2% bis Ende 2005 und 5,75% bis 2010. Diese Werte geben den gewünschten Gesamtanteil aller erneuerbaren Kraftstoffe am Kraftstoffbedarf an, stehen also nicht für die Beimischung zu Benzin und Diesel.

Im Mai 2009 trat die EU-Richtlinie 2009/28/EG in Kraft. Sie hat das Ziel, in jedem Mitgliedsstaat bis 2020 den Anteil an Biokraftstoffen im Verkehrsbereich auf mindestens 10% zu erhöhen. [13]

Bild 2.12 zeigt die Entwicklung der produzierten und verbrauchten Biokraftstoffmenge in der EU seit 2004. Während in den Jahren 2004 bis 2006 der Verbrauch geringer war als die produzierte Menge, stieg die Nachfrage nach Biokraftstoffen im Jahr 2007 so stark an, dass viele Länder der EU nun von Importen abhängig sind. Weltweit ist die produzierte Menge jedoch größer als die Nachfrage, siehe Bild 2.13. Obwohl der Preis der verschiedenen Biotreibstoffe noch immer über dem fossiler Kraftstoffe liegt, steigt deren Verbrauch weltweit.

Bis 2005 wurden in allen EU Mitgliedsstaaten, mit Ausnahme von 4 Ländern, Biokraftstoffe eingeführt. Die Zielvorgabe von 2% Substitutionsanteil wurde 2005 allerdings nur von Deutschland und Schweden erreicht. Die Unterschiede zwischen den Ländern verringern sich seitdem jedoch stetig. [14]

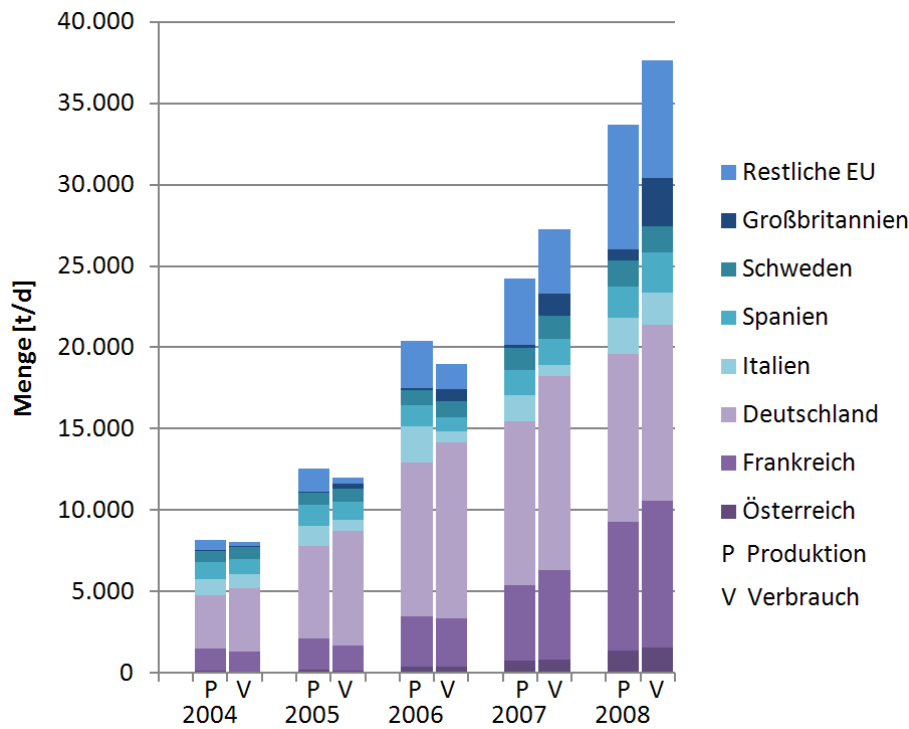


Bild 2.12: Produzierte und verbrauchte Biokraftstoffmengen in der EU, nach [15]

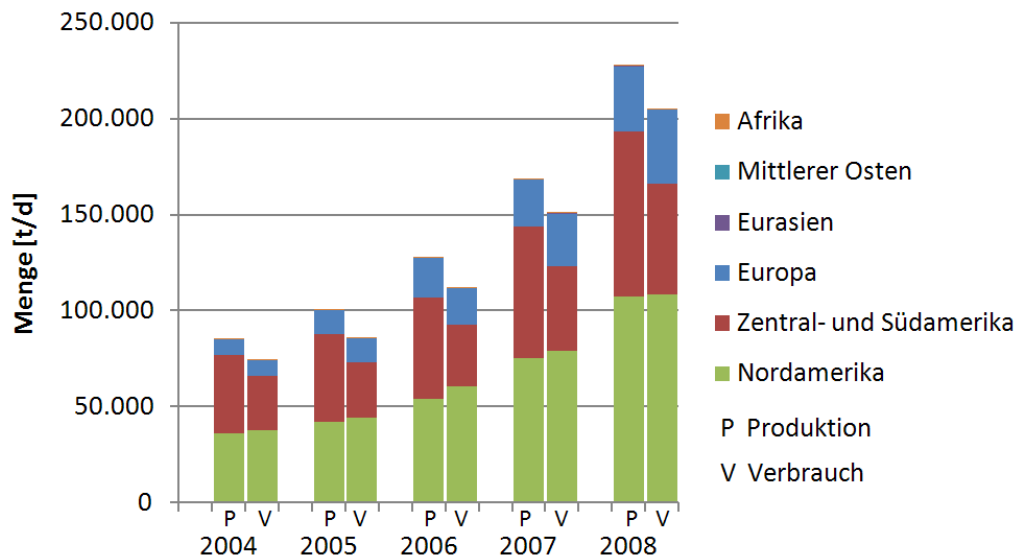


Bild 2.13: Produzierte und verbrauchte Biokraftstoffmengen weltweit, nach [15]

### 2.5.2 SITUATION IN ÖSTERREICH

In Österreich wurden die beiden EG Richtlinien durch Novellen der Kraftstoffverordnung in den Jahren 2004 und 2009 in nationales Recht umgesetzt.

Österreich hat sich dabei Ziele gesetzt, die über den EU-Vorgaben liegen. So wurde festgesetzt, dass ab dem 1. Oktober 2005 ein Anteil von 2,5% Biokraftstoff (bezogen auf den gesamten Energieinhalt aller Otto- und Dieselmotorkraftstoffe die für den Verkehrssektor abgesetzt werden) in Verkehr zu bringen ist. Ab 1. Oktober 2007 erhöhte sich dieser Anteil auf 4,3%, ab 1. Oktober 2008 auf 5,75%.

Seit dem 1. Jänner 2009 beträgt das Substitutionsziel zwar immer noch 5,75%, zusätzlich wurde aber festgelegt, dass fossile Ottokraftstoffe zu mindestens 3,4% durch Biokraftstoffe und fossiler Dieselmotorkraftstoff zumindest durch einen Anteil von 6,3% Biokraftstoff substituiert werden müssen. [16] Dies wurde beschlossen, weil die Substitutionsverpflichtung bis zum letzten Quartal 2007 fast ausschließlich mit Hilfe von Biodiesel erreicht wurde.

In Bild 2.14 ist die Entwicklung der Absatzzahlen von Kraftstoffen in Österreich in den Jahren 2001 bis 2008 dargestellt. Das Inverkehrbringen von Biokraftstoffen erfolgt in Österreich seit Oktober 2005. Dies geschah im letzten Quartal 2005 in erster Linie durch Beimischung von rund 4,7vol% Biodiesel zu fossilem Diesel was für dieses Quartal in etwa einer Substitution von 3,2% (bezogen auf den Energieinhalt) entspricht. [17]

Im Jahr 2006 wurden zusätzlich zu Biodiesel etwa 10.000 Tonnen an purem Pflanzenöl verbraucht; hauptsächlich im landwirtschaftlichen Sektor. Der Substitutionsanteil stieg damit auf 3,54%. [18]

Seit Oktober 2007 wird außerdem Bioethanol fossilen Ottokraftstoffsorten beigefügt. Im letzten Quartal wurden etwa 20.400 Tonnen des biogenen Treibstoffes eingesetzt, was zu einem Substitutionsanteil von 4,23% (gerechnet auf das ganze Jahr) führte. [19]



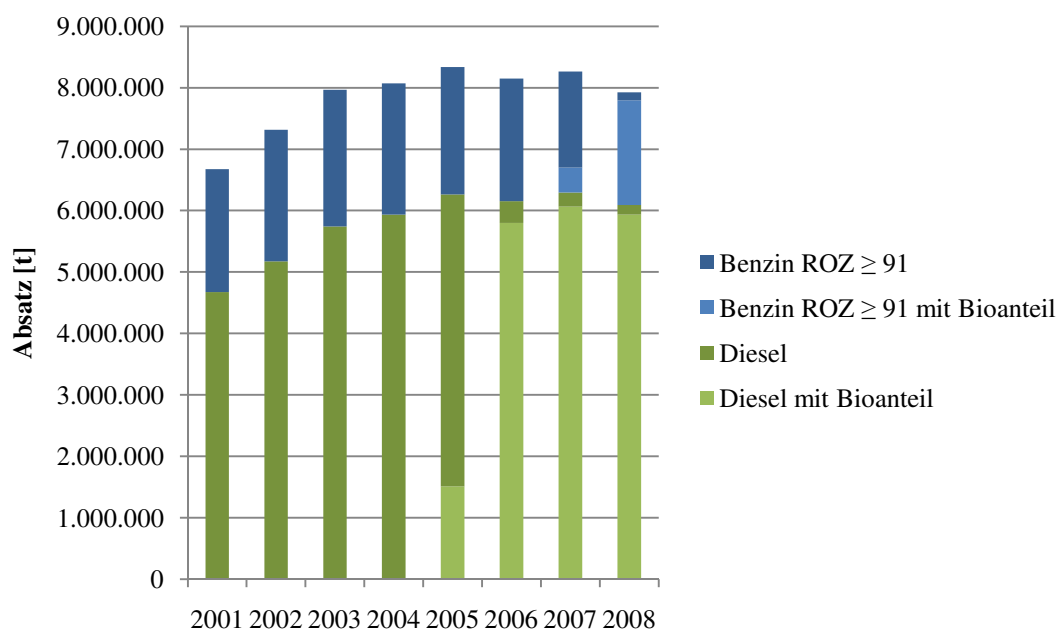


Bild 2.14: Entwicklung Kraftstoffabsatz in Österreich 2001-2008 [15]

Im Jahr 2008 wurden in Österreich insgesamt fast 8 Millionen Tonnen Kraftstoffe im Verkehrssektor verkauft. Das linke Diagramm in Bild 2.15 zeigt die Verteilung von Mineralölprodukten mit bzw. ohne Biokraftstoffanteil. Im rechten Diagramm werden die absoluten Mengen der fossilen und biogenen Treibstoffe dargestellt.

Fast 6 Millionen Tonnen, das sind 97,4% des verkauften Dieseltreibstoffes, wurde im Mittel 4,85% (bezogen auf das Volumen) Biodiesel beigemischt. Zusätzlich wurden rund 100.000 Tonnen Biodiesel in reiner Form in Verkehr gebracht, was eine Gesamtmenge von rund 400.000 Tonnen bedeutet.

An Ottokraftstoffen wurden im Jahr 2008 insgesamt 1,8 Millionen Tonnen verkauft, davon 93%, rund 1,7 Millionen Tonnen, mit einem Anteil an biogenem Kraftstoff von 4,85% Volumenprozent.

Das auf das gesamte Jahr 2008 bezogene Substitutionsziel von 4,66% wurde also mit einem Substitutionsanteil von 5,5% (5,13 TWh bei einem Gesamtreibstoffabsatz von 93,59TWh) 2008 deutlich überschritten. [20]

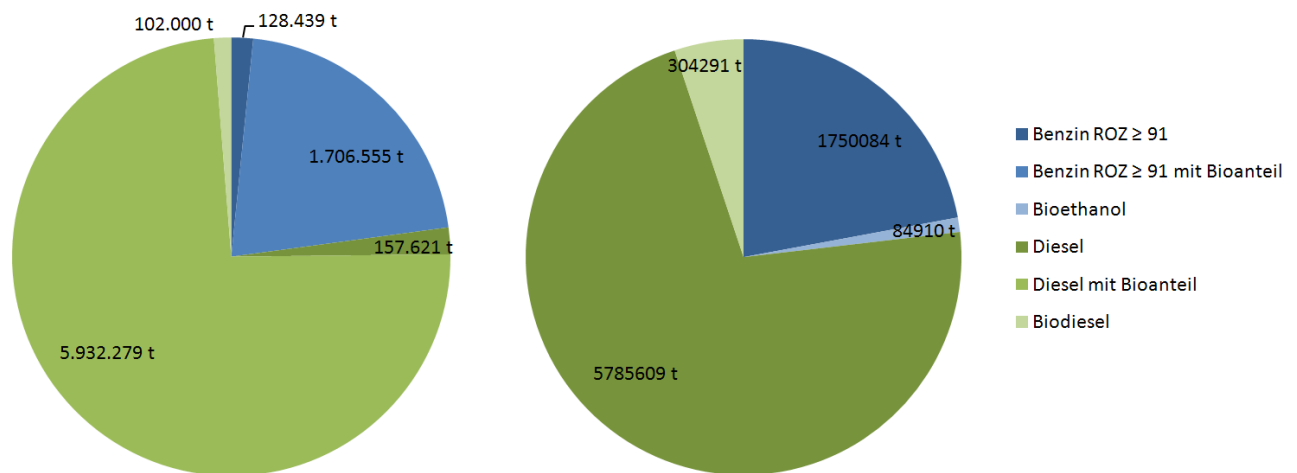


Bild 2.15: links: Kraftstoffabsatz in Österreich 2008, rechts: die absoluten Mengen der fossilen sowie der Biokraftstoffe

Die Beimischung zeigt bereits erste Erfolge, so weist die Klimabilanz Österreichs 2007 laut Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft bereits eine Reduktion von etwa einer Million Tonnen CO<sub>2</sub> durch den Einsatz von Biotreibstoffen nach. Durch die geplante Erhöhung auf 10% Prozent bis 2020 kann die Kohlendioxidreduktion auf über zwei Millionen Tonnen erhöht werden. [21]

### 2.5.3 KRAFTSTOFFE

Die verschiedenen Biotreibstoffe werden hinsichtlich der verwendeten Rohstoffe in unterschiedliche „Generationen“ eingeteilt. Als Kraftstoffe der ersten Generation werden alle Kraftstoffe bezeichnet, bei denen bei der Erzeugung nur ein kleiner Teil der Pflanze, Öl, Zucker und Stärke, verwendet wurde.

Für die Herstellung von Kraftstoffen der zweiten Generation wird fast die gesamte Pflanze verwendet, es handelt sich also um „Kraftstoffe, die auf Basis von Lignocellulose hergestellt werden“ [9].

Teilweise wird in der Literatur zusätzliche eine dritte Generation angeführt, wenn von Algenkraftstoff die Rede ist. Algen besitzen eine deutlich höhere Biomasseproduktivität pro Fläche als Pflanzen, so werden bei optimistischen Annahmen Ölerträge von bis zu 120.000 Litern pro Hektar und Jahr prognostiziert. [22] Dies entspricht fast dem 17fachen Hektarertrag von Palmöl - siehe Kapitel 2.8.4.1.

Als Biokraftstoffe gelten laut Richtlinie 2009/28/EG

- Bioethanol
- Biodiesel
- Biogas
- Biomethanol
- Biodimethylether
- Bio-ETBE
- Bio-MTBE
- Synthetische Biokraftstoffe
- Biowasserstoff
- Reines Pflanzenöl

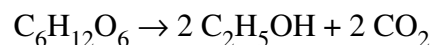
Nachfolgend soll auf die derzeit wichtigsten Biokraftstoffe näher eingegangen werden.

### 2.5.3.1 BIOETHANOL

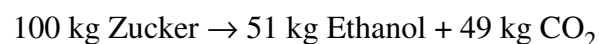
Als Bioethanol bezeichnet man Ethanol, das ausschließlich durch alkoholische Gärung von Biomasse hergestellt wurde und für die Verwendung als Biokraftstoff bestimmt ist.

Bioethanol wird wie herkömmlicher Alkohol durch anaerobe Fermentation aus Zucker mit Hilfe von Mikroorganismen, Hefen der Art *Saccharomyces cerevisiae*, gewonnen und anschließend durch Destillation aufgereinigt. Für die Verwendung als Kraftstoffbeimischung ist zusätzlich noch eine Absolutierung notwendig, da sich das Wasser in Mischung mit Benzin absetzen würde. In der Entwässerung wird daher der verbliebene Wasseranteil von rund 5 % mittels Molekularsieb entfernt. In Fahrzeugen, die mit reinem Alkohol betrieben werden, kann auch wasserhaltiges Bioethanol verwendet werden.

Im Gärungsprozess werden die Zuckeranteile nach folgender Reaktionsgleichung in Alkohol umgewandelt



2.2



Da nur bestimmte Zucker vergärbar sind, müssen stärke- und cellulosehaltige Ausgangsstoffe vor der Gärung zusätzlich hydrolysiert werden.

Ethanol kann als Kraftstoffbeimischung bis zu 20% in herkömmlichen Ottomotoren, als reines Ethanol (E100) in speziellen Motoren oder zusammen mit anderen Alkoholen (z. B. Methanol) als Biokraftstoff verwendet werden.

### 2.5.3.2 BIODIESEL

Biodiesel ist die Bezeichnung für Dieselkraftstoffe auf Basis von Fettsäuremethylestern (FAME) wie pflanzlicher Methylester, aber auch Abfallprodukten wie Altfettmethylester und Tierfett.

Hergestellt wird Biodiesel durch Umesterung von Triglyceriden mit Alkohol, wobei der Ersatz des Glycerins im Ölmolekül durch Methanol unter Anwesenheit eines basischen Katalysators der gebräuchlichste Prozess ist.

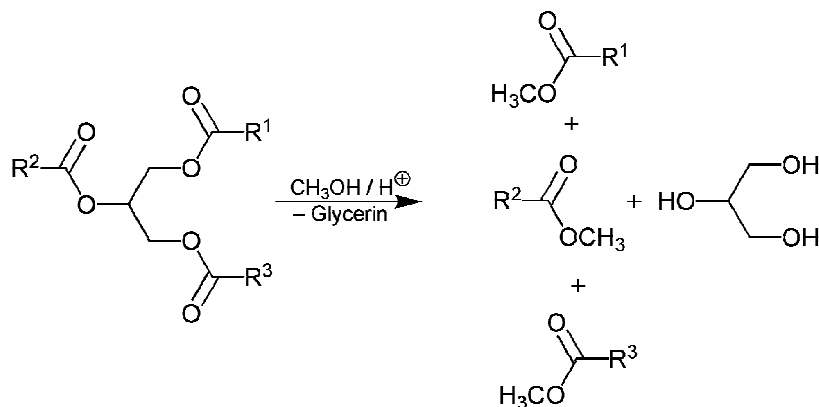


Bild 2.16: Allgemeine Reaktionsgleichung zur Herstellung von Biodiesel mit Methanol

Der Prozess der Umesterung dauert mehrere Stunden und wird bei Temperaturen von 50 bis 70 °C durchgeführt. Danach erfolgt die Abtrennung von Glycerin und überschüssigem Methanol.

Biodiesel kann in geeigneten Motoren in Reinform verwendet werden. Kleine Anteile an Biodiesel als Beimischung zu fossilem Diesel können von allen herkömmlichen Motoren problemlos genutzt werden.

In Europa wird der Großteil des Biodiesels aus Rapsöl hergestellt (75 %), wobei der Rest aus Sonnenblumenöl und importiertem Palmöl produziert wird. In den USA stellt Sojaöl den größten Rohstoffanteil an der Biodieselproduktion. [23]

### 2.5.3.3 REINES PFLANZENÖL

Unter reinem Pflanzenöl, umgangssprachlich auch Pöl genannt, versteht man durch Auspressen, Extraktion oder vergleichbare Verfahren aus Ölsaaten gewonnenes Öl, roh oder raffiniert, das jedoch chemisch unverändert ist.

Pflanzenöl kann in speziellen Dieselmotoren direkt als Treibstoff genutzt werden. Bei diesen führt ein Umschaltmechanismus dem Motor vor allem in der kritischen Startphase fossilen Dieselkraftstoff zu.

Ein direkter Einsatz in modernen Dieselmotoren ist jedoch wegen der höheren Viskosität des Pflanzenöls und der geringeren Zündwilligkeit seines Öl-Luft-Gemisches, ausgedrückt durch die Cetanzahl, nicht möglich. Diese liegt bei Pflanzenölen zwischen 36-52 CZ, alte Dieselmotoren können mit Cetanzahlen ab 40 betrieben werden, moderne Dieselmotoren benötigen jedoch Cetanzahlen größer 50.

## 2.6 FETTE UND FETTIGE ÖLE

Fette werden aus tierischen Produkten oder aus Pflanzen gewonnen. Tierische Fette werden entweder direkt aus Fettgewebe geschmolzen oder aus Milch hergestellt. Pflanzliche Öle und Fette werden durch mechanische Pressung oder Extraktion mit Dampf oder organischen Lösungsmitteln aus Ölpflanzen gewonnen.

Neben zahlreichen Anwendungen in der Lebensmitteltechnologie dienen Fette und Öle als nachwachsende Rohstoffe auch zur Herstellung von Seife, Schmierstoffen, Biodiesel und Kosmetika. Auch die direkte Verwendung als Kraftstoff ist möglich - siehe Kapitel 2.5.3.3.

### 2.6.1 AUFBAU

Fette und fette Öle bestehen zum überwiegenden Teil aus Triglyceriden. Diese sind aus drei mit Glycerin veresterten Fettsäureresten aufgebaut. Handelt es sich um drei identische Fettsäuren so spricht man von einfachen Triglyceriden, viel häufiger kommen jedoch gemischte Triglyceride mit unterschiedlichen gebundenen Fettsäuren vor, Bild 2.17.

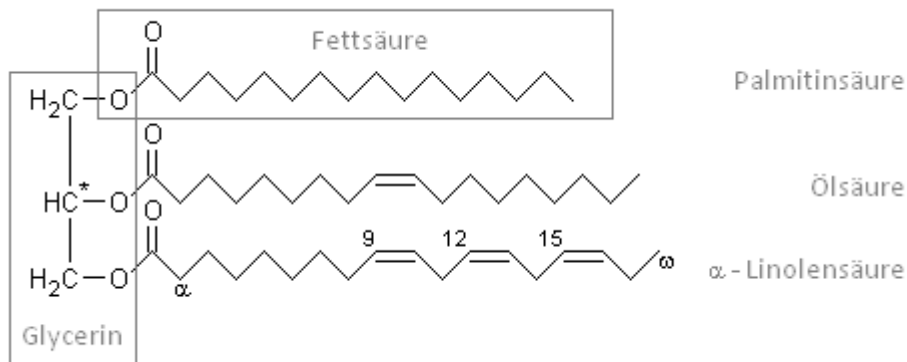


Bild 2.17: Aufbau eines typischen Triglycerids

Die einzelnen Fettsäuren unterscheiden sich in der Kettenlänge, der Anzahl und der Position der Doppelbindungen und ihrer sterischen Konfiguration. Fast alle natürlich vorkommenden ungesättigten Fettsäuren liegen aufgrund ihrer biosynthetischen Herkunft in cis-Konfiguration vor und haben eine gerade Kohlenstoffzahl. [24] Fettsäuren mit verzweigten Ketten kommen in den natürlichen Fetten mit wenigen Ausnahmen (Bakterien) nicht vor.

Die wichtigsten Fettsäuren enthalten zwischen 12 und 22 Kohlenstoffatome, zu ihnen zählen die Palmitinsäure, die Stearinsäure, die Ölsäure, die Linolsäure und die Linolensäure – siehe Tabelle 2.7

Die Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten der einzelnen Fettsäuren in einem natürlich vorkommenden Fett erklärt, dass jede Pflanze ihr artspezifisches Fett besitzt. Pflanzliche Fette sind meist reicher an ungesättigten Fettsäuren als tierische Fette und liegen daher häufig als Öl vor – siehe Bild 2.18

Tabelle 2.7: Fettsäuren

Anzahl der C- Atome: Doppelbindungen	Stelle der Doppelbindung	Trivialname	Chemische Bezeichnung
12:0	-	Laurinsäure	Dodecansäure
14:0	-	Myristinsäure	Tetradecansäure
16:0	-	<b>Palmitinsäure</b>	Hexadecansäure
18:0	-	<b>Stearinsäure</b>	Octadecansäure
20:0	-	Arachinsäure	Icosansäure
22:0	-	Behensäure	Docosansäure
14:1	9	Myristoleinsäure	(9Z)- Tetradeca- 9- ensäure
16:1	9	Palmitoleinsäure	(9Z)- Hexadeca- 9- ensäure
18:1	9	<b>Ölsäure</b>	(9Z)- Octadeca- 9- ensäure
20:1	11	Icosensäure	(11Z)- Eicosa- 11- ensäure
22:1	11	Cetoleinsäure	(11Z)- Docosa- 11- ensäure
22:1	13	Erucasäure	(13Z)- Docosa- 13- ensäure
18:2	9, 12	<b>Linolsäure</b>	(9Z,12Z)- Octadeca- 9,12- diensäure
18:3	9, 12, 15	<b><math>\alpha</math> Linolensäure</b>	(9Z,12Z,15Z)- Octadeca- 9,12,15- triensäure
18:3	6, 9, 12	<b><math>\gamma</math> Linolensäure</b>	(6Z,9Z,12Z)- Octadeca- 6,9,12- triensäure

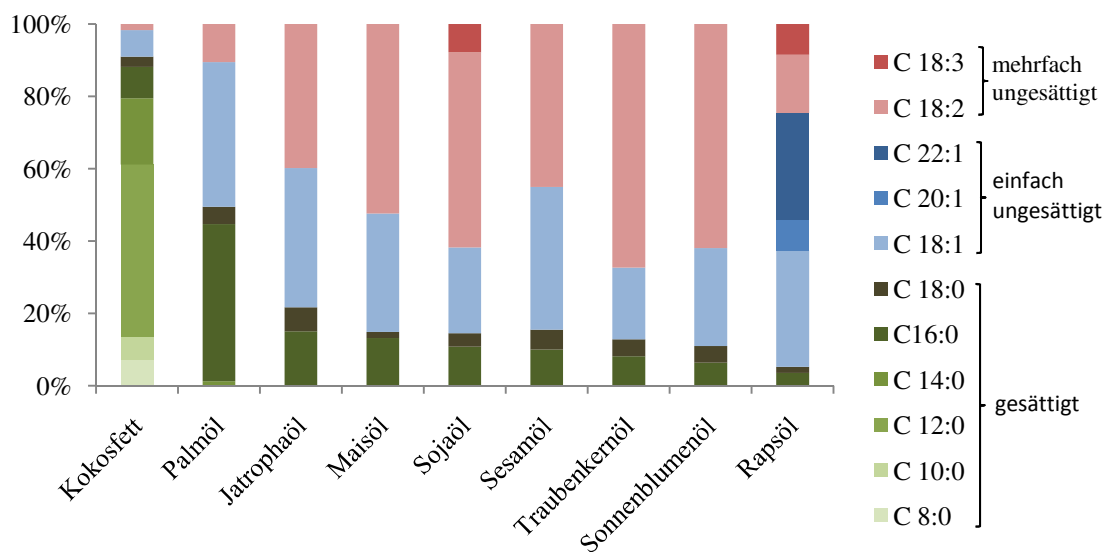


Bild 2.18: Fettsäurezusammensetzung verschiedener Pflanzenöle [25]

### 2.6.2 EIGENSCHAFTEN

Je nach dem Aggregatzustand bei Raumtemperatur unterscheidet man zwischen flüssigen Ölen, zur Unterscheidung von Mineralölen oft auch als fettige Öle bezeichnet, und festen Fetten. Ob ein Fett flüssig oder fest ist, hängt von der Art der Fettsäuren ab. Je höher der Anteil der gesättigten Fettsäuren ist, desto viskoser ist es. Dies liegt daran, dass sich Moleküle mit cis-Konfiguration schwerer in ein Kristallgitter einordnen. Der Schmelzpunkt von Kokosfett liegt zum Beispiel bei 20-28°C, Rapsöl schmilzt schon bei -18 bis -8°C. [26]

Glyceride sind unpolar und deshalb hydrophob und weisen stets eine geringere Dichte als Wasser (Dichte 0,9 bis 0,95 kg/l) auf. [9]

Nach dem Gehalt an Doppelbindungen und ihrer damit verbundenen Fähigkeit unter Einfluss von Luftsauerstoff zu trocknen, lassen sich Öle einteilen in trocknende Öle, die sehr viele Doppelbindungen besitzen, also eine Iodzahl größer 170 aufweisen, halbtrocknende Öle mit Iodzahlen zwischen 100 und 170 und nichttrocknende Öle die kaum ungesättigte Fettsäuren besitzen und somit eine Iodzahl kleiner als 100 haben.

### 2.6.3 CHARAKTERISIERUNG

Zur vollständigen Analyse eines Fettes ist eine qualitative und quantitative Bestimmung der Fettsäuren erforderlich. Leicht bestimmbare Kennzahlen wurden definiert, um eine schnelle Durchführung der Analyse zu ermöglichen. Neben der Dichte und der Viskosität sind vor allem folgende Kennzahlen von Bedeutung:

**Iodzahl IZ:** Halogen-Verbindungen werden an die Doppelbindung addiert. Die Iodzahl gibt den Grad der Ungesättigtheit einer Verbindung an. Bestimmt wird sie, indem die Menge an Iod ermittelt wird, die an 100g Probenmaterial bindet.

**Verseifungszahl VZ:** Diese gibt an, wie viele Milligramm Kaliumhydroxid KOH für die vollständige Verseifung von 1g Probenmaterial und die Neutralisation eventueller freier Fettsäuren erforderlich sind. Fette mit niedrigen Verseifungszahlen enthalten vor allem langkettige, solche mit hohen kurzkettige Fettsäuren.

In Referenz [27] wird auf weitere Fettkennzahlen näher eingegangen.



Durch moderne Analyseverfahren wie Gaschromatografie, Dünnschichtchromatografie oder Infrarotspektrometrie ist die Charakterisierung von Fetten mittels Fettkennzahlen allerdings heute zum Teil überholt. Die Bestimmung der Fettsäure-Zusammensetzung in den Triglyceriden erfolgt bei diesen Verfahren nach Freisetzung der Fettsäure-Reste als Methylester, siehe auch Kapitel 3.4.2.

## 2.7 KATALYTISCHES CRACKEN VON BIOÖLEN

Die chemische Zusammensetzung von Triglyceriden mit den drei langen Kohlenwasserstoffketten der Fettsäuren ist den paraffinischen Bestandteilen des Erdöls sehr ähnlich. Da es sich bei Triglyceriden um Ester handelt, enthalten diese jedoch zusätzlich Sauerstoffmoleküle. Auch die in ungesättigten Fettsäuren vorkommenden Doppelbindungen stellen einen Unterschied zum nur aus paraffinischen und aromatischen Molekülen bestehenden Erdöl dar.

Diese Ungleichheiten im Aufbau erklären das Auftreten anderer Mechanismen beim katalytischen Cracken von Bioölen als beim Cracken von Rohölfractionen. Wie die Spaltung in kleinere Moleküle genau abläuft ist noch immer nicht mit Sicherheit geklärt. Wahrscheinlich handelt es sich um ein Zusammenspiel von Decarboxylation, Desoxygenation, Kondensation, Isomerisierung, Polymerisation, Cracken und anderer Reaktionen.

In Bild 2.19 ist ein möglicher Reaktionsmechanismus des katalytischen Crackens von Bioölen dargestellt. [28] Demnach konkurrieren zwei unterschiedliche Reaktionswege, die Desoxygenation und die Decarboxylierung, miteinander.

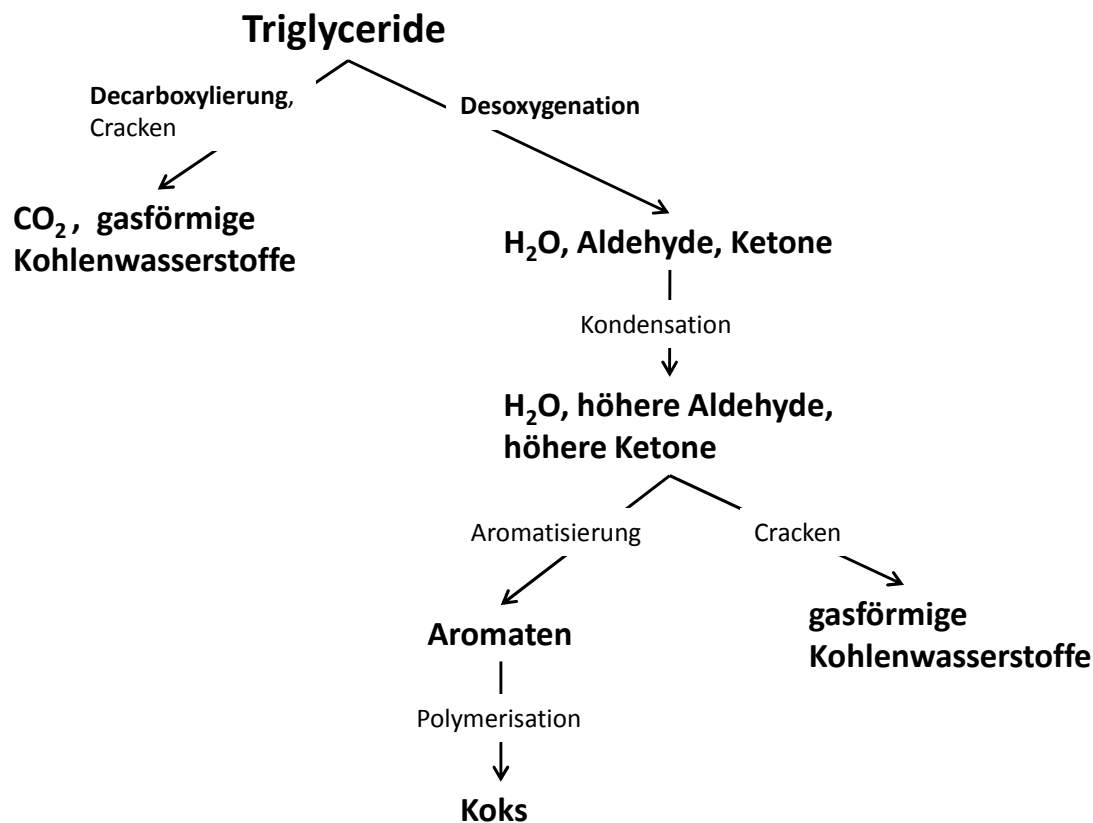


Bild 2.19: Katalytisches Cracken von Bioölen – postulierter Reaktionsmechanismus 1

Bei letzterem tritt nur Decarboxylierung durch Cracken auf, Kohlendioxid und gasförmige Kohlenwasserstoffe werden gebildet.

Der zweite Reaktionspfad ist mehrstufig. In einem ersten Schritt entstehen durch Desoxygenation der Säuren oder Ester Aldehyde oder Ketone sowie Wasser. Durch anschließende weitere Kondensationsreaktionen werden unter weiterer Abgabe von Wasser Aldehyde und Ketone mit größeren Alkylgruppen gebildet, die wiederum gecrackt werden. Olefine dagegen werden aromatisiert, Polymerisation einiger Aromaten führt zur Koksbildung.

Andere Arbeiten hingegen gehen von nur einem Reaktionsweg beim katalytischen Cracken von Bioölen aus, siehe Bild 2.20. [29] In einem ersten Schritt werden die Triglyceride thermisch und katalytisch an der Oberfläche des Katalysators gecrackt, wobei schwere Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige organische Verbindungen (Oxygenate) entstehen. Diese Produkte cracken weiter, leichte Paraffine und Olefine, Wasser, Alkohole, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid werden gebildet. Diese leichten

Alkene können weiter zu höhermolekularen Alkenen und Alkanen oligomerisieren, durch Aromatisierung, Alkylierung sowie Isomerisierung von diesen schwereren Olefinen und Paraffinen werden aromatische Kohlenwasserstoffe gebildet. Bei Crackreaktionen der Benzin-, Diesel und Kerosinfraktion entstehen leichte Olefine und Paraffine.

Koks wird einerseits durch Kondensationsreaktionen direkt aus Triglyceriden gebildet, andererseits führt die Polymerisation von Aromaten auch zu dessen Bildung.

Dieses Reaktionsmodell postuliert die Entstehung von Kohlenmonoxid durch Desoxygenation, welches laut Reaktionsmechanismus 1 gar nicht gebildet wird und unterstützt die im Rahmen der Versuche gemachte Beobachtung der Bildung von nicht unerheblichen Mengen CO im Produktgas.

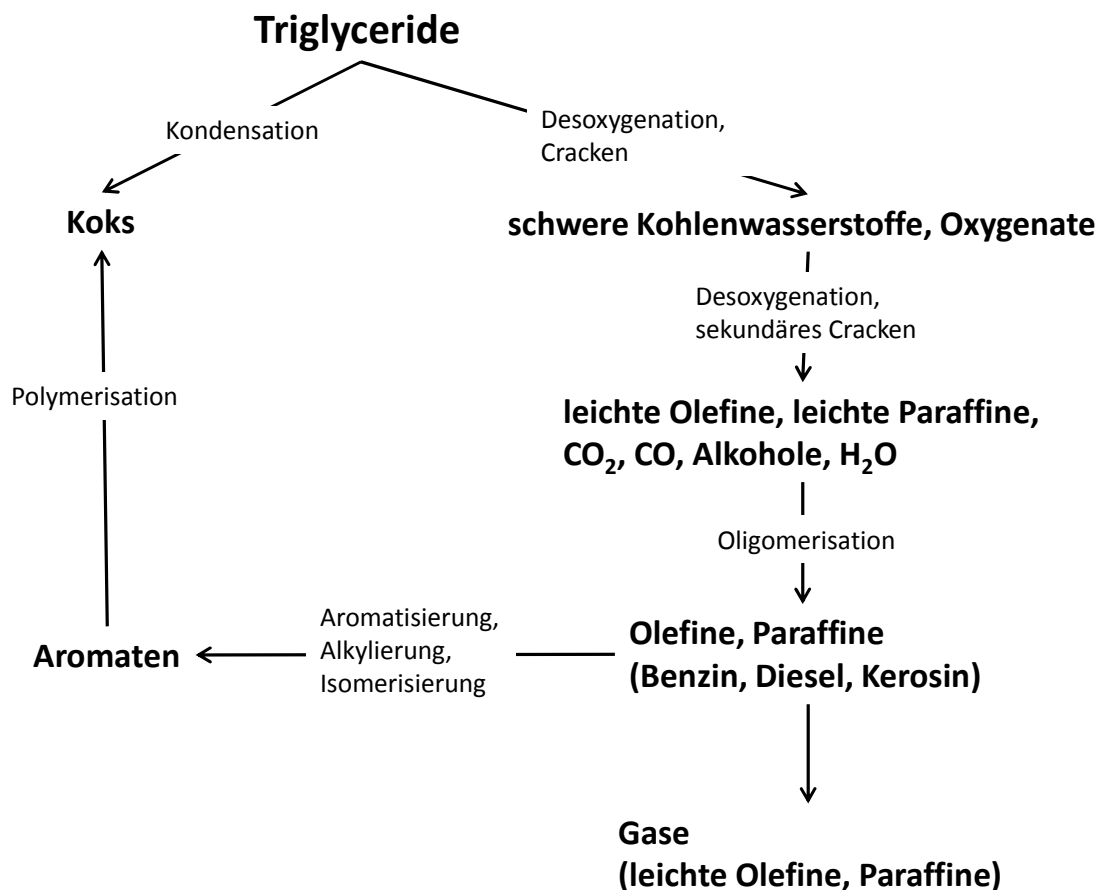


Bild 2.20: Katalytisches Cracken von Bioölen – postulierter Reaktionsmechanismus 2

## 2.8 JATROPHA CURCAS L.

Die Pflanze *Jatropha Curcas* L.<sup>3</sup> (im folgenden Text nur mehr *Jatropha* genannt) ist die bekannteste Art der aus mehr als 175 Arten bestehenden Gattung *Jatropha* L. Sie gehören der Familie der Wolfsmilchgewächse, Euphorbiaceae, an.

Ursprünglich beheimatet war *Jatropha* in Mexiko, Zentralamerika und dem nördlichen Südamerika, heute findet man sie jedoch in vielen tropischen und subtropischen Ländern wie zum Beispiel Indien, Malaysia, Teilen von Afrika und Australien.

Im Jahr 2008 betrug die Anbaufläche weltweit rund 900.000 Hektar, wobei mehr als 85% davon in Asien lagen. Auf Afrika entfielen rund 120.000 Hektar, in Südamerika betrug die kultivierte Fläche 20.000 Hektar.

Aufgrund des steigenden Interesses der Industrie, *Jatropha* als Einsatzstoff für die Biokraftstoffherstellung zu nutzen, wird von einem enormen Wachstum der angebauten *Jatropha*menge ausgegangen. Schätzungen besagen, dass die weltweite Anbaufläche jedes Jahr um 1,5 bis 2 Millionen Hektar wachsen wird, was bis 2015 eine Steigerung auf insgesamt 13 Millionen Hektar - etwa die Größe Griechenlands - bedeutet. [30]

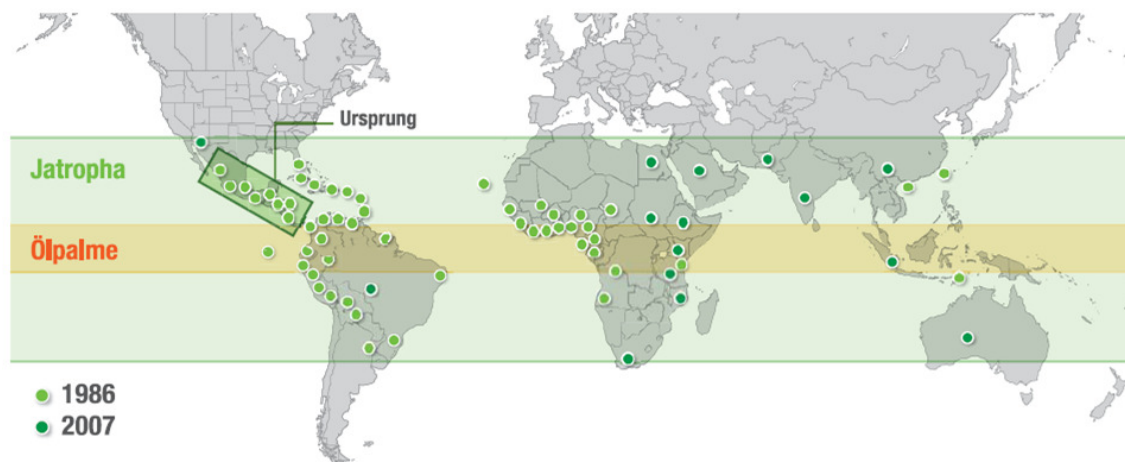


Bild 2.21: Globale Verbreitung von *Jatropha curcas* und Ölpalme, 1986 – 2007; [31]

### 2.8.1 BOTANIK

*Jatropha*pflanzen sind große Büsche oder kleine Bäume, sie erreichen eine Höhe von 5 bis 7 Metern. Ihre Lebenserwartung beträgt 50 Jahre, wobei mit zunehmendem Alter

<sup>3</sup> L. bezeichnet hier das botanische Autorenkürzel von Carl von Linné welcher die Gattung 1735 als erster in seinem Werk *Species Plantarum* beschrieb.

der Samenertrag steigt. Normalerweise blüht *Jatropha* nur einmal im Jahr, während der Regenzeit, in feuchten Gebieten oder bei Bewässerung jedoch das ganze Jahr über. [32] Durch ihre bis zu 5 m lange Pfahlwurzel stabilisiert sie die Erde, die 3-4 oberflächlichen Wurzeln verhindern Erosion - wodurch verödetes, unbrauchbares Land regeneriert werden kann.

Die Früchte sind kugelförmig, glatt und 2 bis 4 cm lang. Mit zunehmender Reife ändert sich ihre Farbe von zunächst grün über gelb bis schwarz. Die Früchte enthalten in 3 Fächern jeweils einen 2 cm langen und 1 cm dicken schwarzen Samen, wobei 60 m% auf die Kerne entfallen und 40 m% auf die Schale. [33]



Bild 2.22: Blatt, Frucht und Samen von *Jatropha curcas* L.; [34]

### 2.8.2 ANFORDERUNGEN

Die hohe ökologische Anpassungsfähigkeit von *Jatropha* [35] führt dazu, dass die Pflanze in verschiedensten Klimakonditionen gedeiht. Als Sukkulente<sup>4</sup>, die ihre Blätter während Trockenperioden abwirft, ist sie gut an semiaride Konditionen angepasst. Es

---

<sup>4</sup> an trockene Standorte angepasste wasserspeichernde Pflanzen

zeigt sich jedoch, dass sich bei humiden Umweltbedingungen bessere Samenerträge ergeben, siehe 2.8.4.1.

Jatrophapflanzen tolerieren sehr hohe Temperaturen, sie reagieren jedoch extrem empfindlich auf Frost.

Jatropha wächst außer auf Lehm auf allen Böden, Sandböden werden bevorzugt. Die Pflanze hat sich gut an marginales Erdreich angepasst und benötigt nur einen sehr geringen Nährstoffgehalt. Für einen hohen Samenertrag sind aber fruchtbare Böden und Düngung notwendig. [36]

### 2.8.3 VERWENDUNG

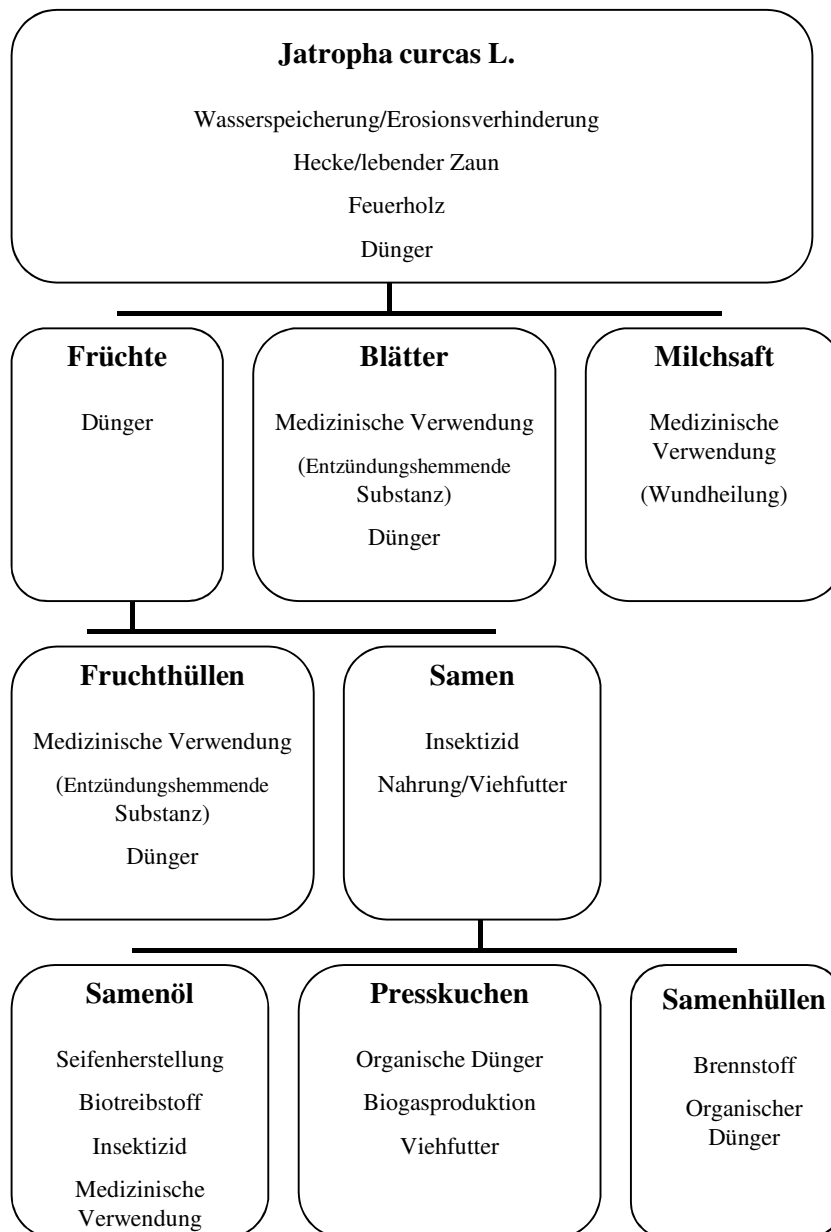
Bis vor einigen Jahren wurde Jatropha hauptsächlich für die Subsistenzwirtschaft (Produktion für den Eigenbedarf) genutzt. Durch das gestiegene Interesse an Biokraftstoffen lässt sich ein Trend in Richtung großflächigem Anbau von Jatropha für den Weiterverkauf auf dem internationalen Markt erkennen.

Da die Blätter von Jatropha für Tiere unverträglich sind und deshalb nicht abgegrast werden, wird die Pflanze traditionell als Heckenpflanze genutzt um Siedlungen und Äcker zu schützen.

Viele Teile der Pflanze werden in der traditionellen Medizin zur Wundheilung, gegen Hautkrankheiten und als Schmerzstiller verwendet. Außerdem werden Extrakte aller Teile der Pflanze als Pflanzenschutzmittel gegen Pilze und Schnecken verwendet.

Die in nachfolgender Grafik erwähnte Nutzung von Samen und Presskuchen als Viehfutter gilt nur für Jatrophasamen aus Mexiko, da diese keine giftigen Phorbolester enthalten. [35]

Das Öl wird traditionell zur Seifenherstellung genutzt. Derzeit gilt aber ein besonderes Interesse der Verarbeitung zu Biodiesel und der direkten Verwendung des Pflanzenöls als Treibstoff.

Bild 2.23: Verwertung von *Jatropha curcas* L. Komponenten; nach [37]

### 2.8.4 ÖL

Das Öl ist das wertvollste Endprodukt der Jatropha-pflanze. Es handelt sich um ein nahezu geruchloses halbtrocknendes hellgelbes Öl.

Jatrophaöl ist für Mensch und Tier unverträglich. Aufgrund des hohen Gehalts an Lectinen und Phorbol ester weist es eine stark abführende Wirkung auf. Außerdem führt das Öl bei Hautkontakt zu Reizungen und Blasenbildung.

### 2.8.4.1 ÖLGEHALT

Die Samenerträge, der Ölgehalt und somit auch der Ölertrag variieren je nach Herkunft und Produktionsbedingungen stark. So haben etwa das Klima, der Pflanzabstand, die Düngung und das Alter der Pflanzen einen wesentlichen Einfluss. [32] Vor allem bei trockenem Klima ist der Ölgehalt der Samen besonders hoch. [38]

Wie sehr die Ausbeute von Wasserversorgung und Bodenfruchtbarkeit abhängt, zeigt Bild 2.24. Als optimale Wasserversorgung wird hier eine Niederschlagsmenge von 1200-1500 mm pro Jahr bezeichnet, als normal wird eine Menge von 700-1200 mm oder 1500-2500 mm angesehen. Suboptimal ist die Wasserversorgung bei <700 mm oder >2500 mm Niederschlag. Durch fruchtbaren Boden und optimale Bewässerung lässt sich die Samenausbeute um mehr als das zwanzigfache steigern.

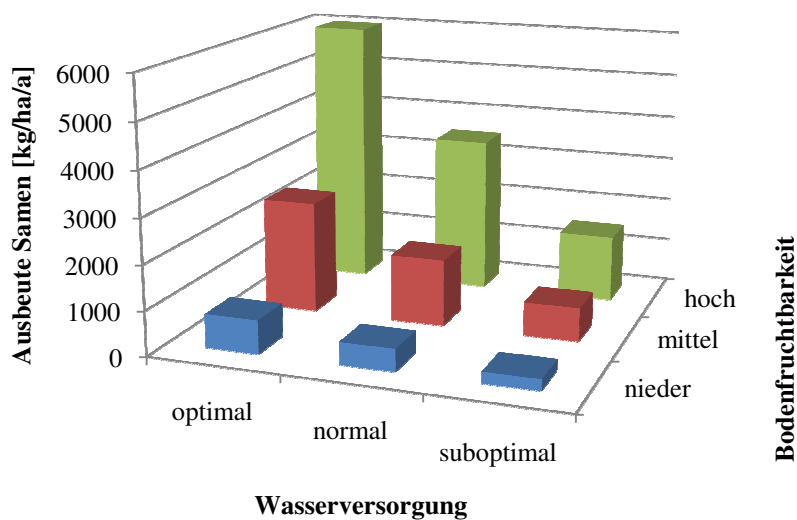


Bild 2.24: Einfluss von Wasserversorgung und Bodenfruchtbarkeit auf die Samenausbeute [39]

Bild 2.25 zeigt den Ölgehalt verschiedener getrockneter Samenproben unterschiedlicher Herkunft. [35] [36] [40] [35] [41] Da in den Quellen nicht näher auf Bodenfruchtbarkeit und Wasserversorgung eingegangen wird, diese aber einen großen Einfluss auf den Ölgehalt der Samen haben (siehe oben), kann man nicht unbedingt den Schluss ziehen, dass die Herkunft allein für den Ölgehalt in dem Ausmaß ausschlaggebend ist, wie in nachfolgender Grafik ersichtlich.

Anhand der Samenprobe aus Nicaragua wird zudem eine typische Samenzusammensetzung gezeigt.



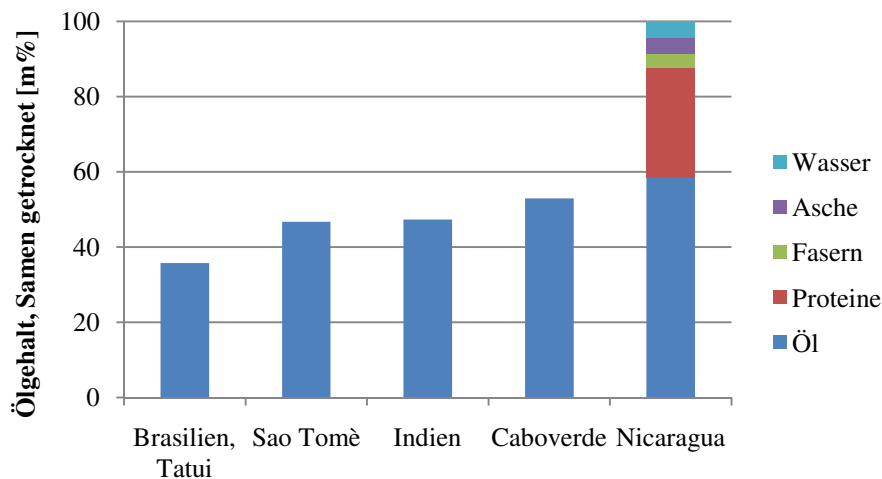


Bild 2.25: Ölgehalt getrockneter *Jatropha curcas* Samen unterschiedlicher Herkunft, Zusammensetzung von *Jatropha* Samen

Die Beraterfirma Phillips McDougall hat Untersuchungen zum Hektarertrag verschiedener Ölpflanzen bei optimalen Bedingungen angestellt, siehe Bild 2.26. *Jatropha* hat demnach einen doppelt so hohen Hektarertrag wie der derzeit zur Biokraftstoffproduktion in Europa hauptsächlich verwendete Raps und einen viermal höheren Hektarertrag als Soja, welches in den USA den größten Rohstoffanteil an der Biodieselproduktion stellt.

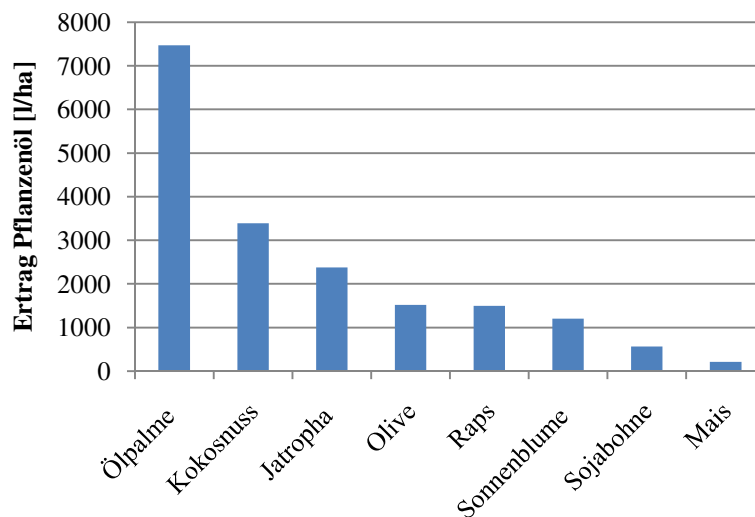


Bild 2.26: Ertrag an Pflanzenöl unter optimalen Bedingungen; nach [31] Umrechnung von Biodieselertrag auf Pflanzenölertrag unter der Annahme, dass 1 Liter Biodiesel aus 1,04 l Pflanzenöl hergestellt wird [42]

### 2.8.4.2 GEWINNUNG

Es gibt zwei Möglichkeiten, Öl aus den Samen zu gewinnen – mechanisches Pressen und Lösungsmittlextraktion (hauptsächlich mit Hexan). In industriellen Ölmühlen werden diese zwei Verfahren oft miteinander kombiniert.

Bei den mechanischen Ölpressen gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Modelle, die Kapazitäten reichen von 5-500 kg Samen/h. Diese Maschinen haben gemeinsam, dass sie ursprünglich für andere ölhaltige Samen entwickelt wurden (Sojabohnen, Raps) und für *Jatropha* nur adaptiert werden.

Mit handbetriebenen Pressen können rund 60% des in den Samen enthaltenen Öls gewonnen werden. Bei motorisierten Modellen steigt die Ausbeute auf 75%.

Wird die Lösungsmittlextraktion angewandt, lassen sich mit organischen Mitteln bis zu 100% des enthaltenen Öls extrahieren, auf Wasserbasis zwischen 65 und 100% - abhängig vom pH-Wert, der Temperatur, etc. [37]

### 2.8.4.3 CHARAKTERISIERUNG

#### Fettsäurezusammensetzung

Man findet die Fettsäurezusammensetzung von *Jatropha*öl unterschiedlicher Herkunft in zahlreichen Quellen. [36] [40] [41] [43] [44] In Bild 2.27 sind nur die vier für *Jatropha* wichtigsten Fettsäuren Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure und Linolsäure dargestellt. Andere Fettsäuren sind vernachlässigbar, sie haben im Durchschnitt zusammen nur einen Anteil von 1,2 %.

Bei *Jatropha*öl ist der durchschnittliche Gehalt an ungesättigten Fettsäuren (77,3%) wesentlich höher als der gesättigter Fettsäuren (21,5%). Obwohl der Anteil an Fettsäuren mit Doppelbindung bei allen Proben relativ konstant bei rund 80% liegt, sieht man, dass die Herkunft einen wesentlichen Einfluss darauf hat, ob der Ölsäure- oder der Linolsäureanteil überwiegt.

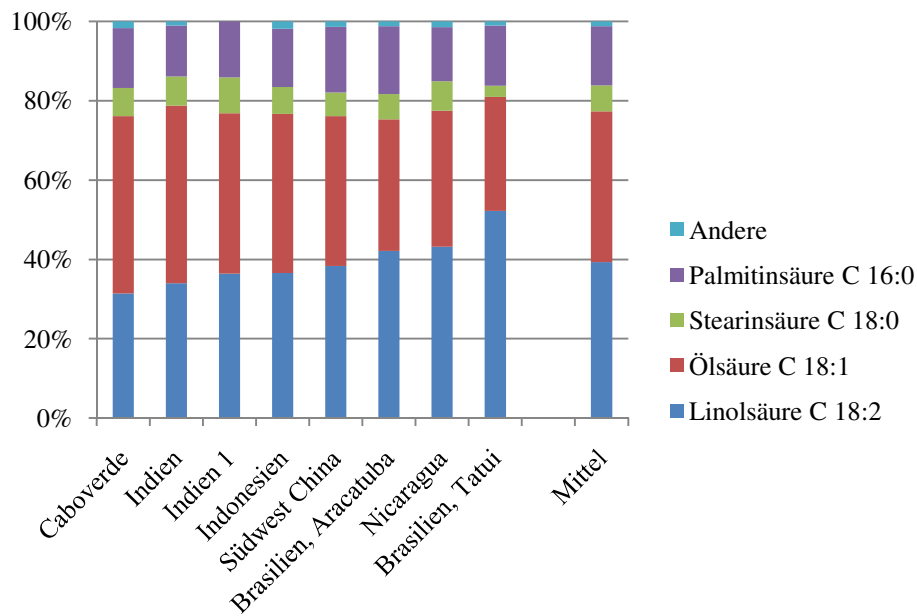


Bild 2.27: Fettsäurezusammensetzung Jatrophaöl verschiedener Herkunft, bei dem Öl mit Herkunftsbezeichnung Indien 1 handelt es sich um das bei den Versuchen verwendete Öl

### Physikalische und chemische Kennzahlen

Tabelle 2.8: Physikalische und chemische Kennzahlen von Jatrophaöl, [32]

	Bereich	Mittel
Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	0,86-0,93	0,914
Heizwert [ $\text{MJ}/\text{kg}$ ]	37,83-42,05	39,63
Viskosität bei $30^\circ\text{C}$ [cSt]	37,0-54,8	46,82
Cetanzahl [-]	38,0-51,0	46,3
Cloudpoint [ $^\circ\text{C}$ ]	2	
Pourpoint [ $^\circ\text{C}$ ]	-3	
Flammpunkt [ $^\circ\text{C}$ ]	210-240	235
Iodzahl [ $\text{mg I}/\text{g}$ ]	92-112	101
Verseifungszahl [ $\text{mg}/\text{g}$ ]	102,9-209,0	182,8

## **3 FCC TECHNIKUMSANLAGE**

### **3.1 BESCHREIBUNG DER ANLAGE**

#### **3.1.1 INTERNE ZIRKULATION**

Viele herkömmliche FCC-Systeme sind als extern zirkulierende Anlagen ausgeführt. Das bedeutet, dass Riser- und Reaktorteil baulich getrennt als eigene Anlagenteile angeordnet sind - siehe Kapitel 2.3.2.2.

Am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften der Technischen Universität Wien wurde eine Fluid Catalytic Cracking Anlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht entwickelt. [45] [46] Anders als bei industriell derzeit eingesetzten Anlagen ist hier der Regenerator konzentrisch um den Riser angeordnet. Diese kompakte Bauweise ermöglicht es, zusätzlich zum Wärmetransport durch das zirkulierende Bettmaterial die beim exothermen Koksabbrand entstehende Wärme durch Strahlung und Konvektion direkt für die endotherme Crackreaktion im Riserrohr zu verwenden.

Dies stellt einen Vorteil gegenüber herkömmlichen Ausführungen dar, bei denen der Riserteil nur isoliert wird. Aufgrund der Beheizung durch den Reaktorteil kann die Wärmeabnahme entlang dem Riser (endotherme Spaltreaktionen) vermindert bzw. sogar vermieden werden. Die höhere Temperatur am Riseraustritt begünstigt erwünschte sekundäre Crackreaktionen. Die fehlende Entkopplung von Riser- und Regenerator Temperatur muss bei dieser Bauweise jedoch auch als Nachteil genannt werden.

#### **3.1.2 ANLAGENSHEMA UND FUNKTIONSWEISE**

In Bild 3.1 ist die Versuchsanlage schematisch dargestellt. Die Anlage kann grundsätzlich in drei Bereiche gegliedert werden. In den Reaktionsbereich, der sich vom Feedeintritt am Boden des Spaltrohres bis hinauf zum Rückführteil mit dem Prallblech

erstreckt, den Rückföhrbereich mit dem Rfckföhrtrichter und den Regeneratorbereich, der den Bereich unter dem Rfckföhrtrichter bildet.

Das Bettmaterial erföllt im FCC-Prozess zwei Aufgaben. Einerseits dient es als Wärmeträger und bringt die notwendige Energie in den Riserteil ein, andererseits wirkt es als Katalysator.

Die roten Flächen stellen elektrisch betriebene Heizschalen dar, mit denen das Reaktorsystem beheizt wird. Für die Versuchsserie mit Jatrophäöl wurde zusätzlich eine Kühlung im Risereintrittsbereich eingebaut. Es handelt sich um ein mit Wasser geköhltes Rohr, das spiralförmig um den Riser gewickelt ist. Durch diese konstruktive Maßnahme kann die Risertemperatur in bestimmten Grenzen von der Regenerator-temperatur entkoppelt werden. Durch die etwas geringere Reaktionstemperatur wird das Produktspektrum in Richtung Benzin verschoben.

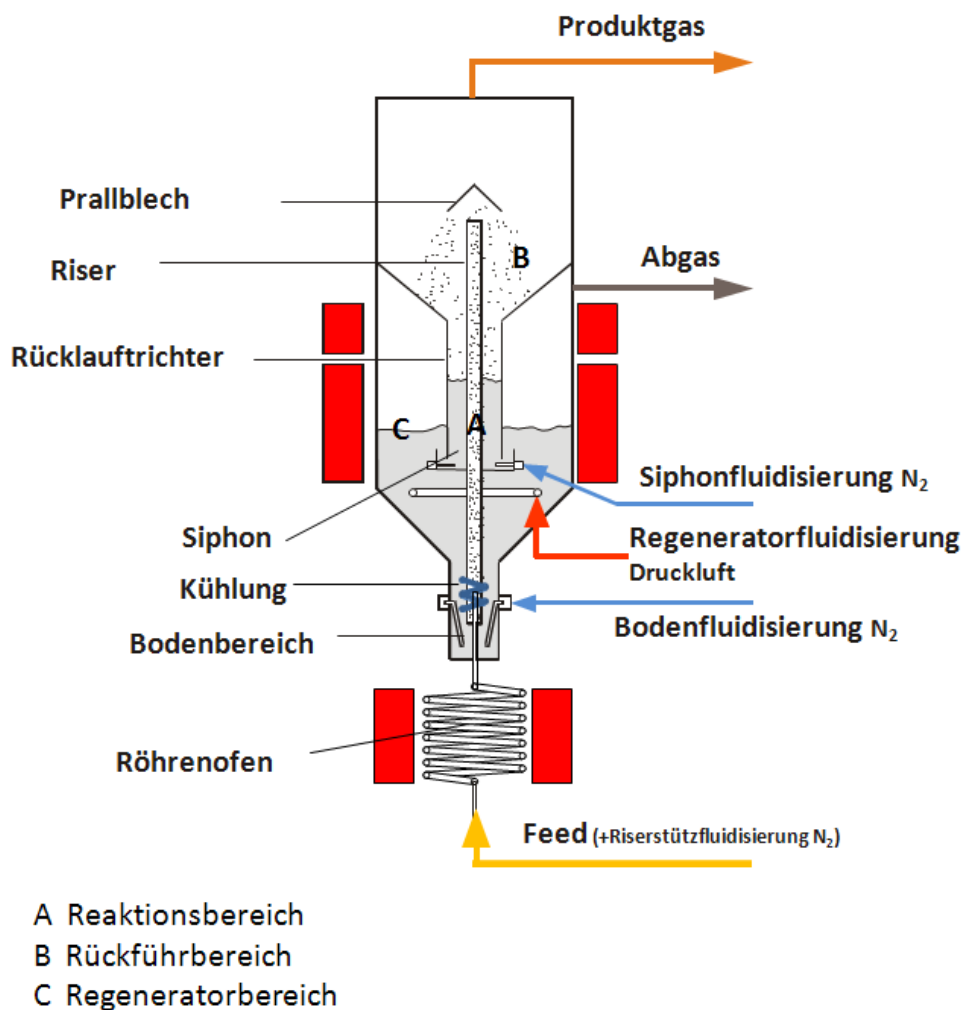


Bild 3.1: Schematische Darstellung der Technikumsanlage

Das in einem Vorlaufgefäß auf 80°C vorgewärmte Öl wird in einem Röhrenofen auf rund 270°C erhitzt und mittels Feedeinleitrohr in die Apparatur gebracht. Beim Eintritt in das Riserrohr verdampft der Feed durch den Kontakt mit dem heißen Katalysator im Bodenbereich schlagartig. Der nun gasförmige Feed strömt nach oben, reißt das Katalysatormaterial mit und fördert dieses nach oben. Während dem Transport im Riserrohr wird das Öl gecrackt, der sich dabei bildende Koks scheidet sich auf dem Katalysator ab. Eine Gas-Feststofftrennung erfolgt am Ende des Riserrohres durch einen Prallabscheider. Die Crackprodukte, aber auch Rückstände, verlassen den Rückführteil über die Produktgasleitung, der Katalysator fällt in den Rückführtrichter und gelangt über einen Siphon in den Regeneratorbereich. Dort erfolgt die Fluidisierung mit Luft und bei Temperaturen von mehr als 600°C wird der Koks vom Katalysator abgebrannt. Die entstehenden Abgase verlassen die Anlage über die Abgasleitung. Der regenerierte Katalysator wird mit Hilfe der Bodenfluidisierung über den Boden zurück an das Riserrohr transportiert, wo dieser eingezogen wird.

In den einzelnen Bereichen der Anlage herrschen unterschiedliche Wirbelschichtzustände. Im Regenerator erfolgt in einer stationären Wirbelschicht der exotherme Vorgang der Verbrennung des Koks, in der transportierenden Wirbelschicht des Riserrohrs wird der Feed gecrackt und das entstehende Produkt sowie das Bettmaterial werden nach oben ausgetragen. Durch diese verschiedenen Fluidisierungen der beiden Bereiche wird die Zirkulation des Bettmaterials hervorgerufen.

Die Crackreaktionen können nur unter Luftausschluss ablaufen. Um den Koks, mit dem der Katalysator beladen ist, im Regenerator abzubrennen, wird Sauerstoff benötigt. Es sollte kein Sauerstoff vom Regeneratorteil in den Rückführteil gelangen und das dortige Produktgas oxidieren. Die Bereiche müssen also hinsichtlich der Gasphase möglichst gut voneinander abgeschirmt werden. Andererseits soll der Katalysator möglichst ungehindert vom Reaktionsbereich über den Rückführbereich und den Regenerator im Kreis fließen.

Apparativ ist dieses Problem durch den Siphon beim Übergang vom Rückführteil zum Regeneratorteil gelöst. Dieser ist mit Stickstoff fluidisiert, welcher als Sperrgas wirkt und verhindert, dass Sauerstoff aus dem Regenerator in den Produktbereich gelangt.

Auch die  $N_2$ -Fluidisierung des Bodenbereichs dient zur Erzeugung einer Barriere um den Gasdurchtritt zwischen Regenerator- und Riserbereich zu verhindern.

Die in Bild 3.1 dargestellte Riserfluidisierung wird nur während der Anfahr- und Abfahrphase der Anlage oder im Falle eines zu geringen Feedvolumenstroms aktiviert. Sie wird deshalb als Riserstützfluidisierung bezeichnet. Während des stationären Betriebs ist sie nicht erforderlich.

### 3.1.3 ECKDATEN UND PARAMETER

Nachfolgend sind die wichtigsten Kenngrößen der Anlage angegeben.

Tabelle 3.1: Dimensionen und Kenngrößen der Anlage

Gesamthöhe Reaktor	2514 mm
Durchmesser <sub>innen</sub> Regenerator	180 mm
Wandstärke	5 mm
Länge Riser	2022 mm
Durchmesser <sub>innen</sub> Riser	20,5 mm
Wandstärke	3,2 mm
Temperaturbereich Regenerator	550-650°C
Temperaturbereich Riser	500-600°C
Menge Katalysator in Anlage	ca. 10 kg
Feedvolumenstrom	1,5-3 l/h

## 3.2 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Ein Versuchstag dauert zwischen 9 und 11 Stunden, wobei die meiste Zeit zum Anfahren und Abfahren der Anlage benötigt wird, da diese sehr zeitintensive Prozeduren sind. Die Betriebsparameter werden während dem Versuch möglichst konstant gehalten, um bei den drei durchgeführten Absaugungen den selben Betriebspunkt abzubilden. Eine Variation der Betriebspunkte an einem Versuchstag wäre zwar möglich, aus Gründen statistischer Genauigkeit wurde darauf jedoch verzichtet. In Tabelle 3.2 ist ein typischer Versuchsablauf dargestellt.

Tabelle 3.2: Versuchsablauf

Phase	Dauer
Aufheizphase	2-3 h
Einstellung stationärer Zustand, (Produktabsaugung)	bis zu 1 h
1. Produktabsaugung für GC Analyse	15 min
Umlaufratenmessung	90 s
Einstellung stationärer Zustand, (Produktabsaugung)	1,5 h
2. Produktabsaugung für GC Analyse	15 min
Umlaufratenmessung	90 s
Einstellung stationärer Zustand, (Produktabsaugung)	1,5 h
3. Produktabsaugung für GC Analyse	15 min
Umlaufratenmessung	90 s
Abfahrphase	3 h

### **Aufheizen**

Bevor mit den Versuchen begonnen werden kann, muss das System angefahren werden. Die verschiedenen Anlagenteile werden elektrisch mit den Heizschalen aufgeheizt und mit Luft fluidisiert, um lokale Überhitzung zu vermeiden. So werden der Katalysator, das Freeboard und auch die Produktgasleitung auf die gewünschten Temperaturen gebracht.

Nach rund 2 Stunden stellt sich im System ein thermisches Gleichgewicht ein. Außer der Regeneratorfluidisierung werden alle Leitungen auf Stickstoff umgestellt. Danach kann mit der Feedzufuhr begonnen werden. Das entstehende Produktgas wird, wenn keine Produktabsaugung durchgeführt wird, gänzlich in einer Fackel zu CO<sub>2</sub> und Wasserdampf verbrannt.

### **Produktabsaugung**

Für eine Dauer von jeweils 15 Minuten wird drei Mal eine Teilmenge des Produktgasvolumenstroms mit einer Membranpumpe abgesaugt. Nach der Kühlung mit zwei in Gegenstrom betriebenen Wasserkühlern und einem, mit -10°C kaltem Ethanol durchströmten, Intensivkühler auf unter Raumtemperatur teilt sich das Produktgas in



eine kondensierte und eine nicht kondensierte Fraktion. Das in vier Tropftrichtern gesammelte flüssige Produkt wird in Probeflaschen abgelassen, der nicht kondensierte Teil des Produktgases wird durch eine Gasmaus geleitet. Beide Fraktionen werden anschließend gaschromatografisch analysiert.

Um das flüssige Produkt auf Eigenschaften wie Klopffestigkeit oder die Zusammensetzung zu untersuchen, wird in der Zeit zwischen den Absaugungen für die GC-Messung ebenfalls Produkt abgesaugt. So fallen pro Versuchstag rund 2 bis 3 Liter Kondensat an, die für weitere Analysen an die Raffinerie Schwechat der OMV AG geschickt werden.

### Umlaufratenmessung

Die Katalysatorumlauftrate ist eine der wesentlichen Kenngröße einer zirkulierenden Wirbelschichtanlage. Im Crackprozess beeinflusst sie das Verhältnis von Katalysator zu Öl im Riser (welches großen Einfluss auf die Stärke der Crackreaktionen hat, siehe Kapitel 4.4) und in geringem Maße auch die Kontaktzeit zwischen Katalysator und Öl.

Die Umlauftrate wurde nach einer von [46] entwickelten Methode gemessen, die auf folgendem Prinzip beruht: Bringt man das System für eine kurze Zeitspanne aus dem Gleichgewicht, indem man während eines stationären Betriebszustands die Siphonfluidisierung abschaltet, so wird kein Bettmaterial mehr in den Regeneratorteil zurückgeführt. Es kommt zu einem Rückstau im Rückföhrbereich der Anlage, gleichzeitig nimmt die Höhe des Wirbelbetts im Regenerator ab. Diese Änderung der Schichthöhe wirkt sich auf den Regeneratordruck  $p_{REG}$  aus, der linear abnimmt. Reaktiviert man die Regeneratorfluidisierung nach rund 90 Sekunden, kehrt das System in einen stationären Zustand zurück.

Mit Gleichung 3.1 kann aus der Druckabnahme die Umlauftrate berechnet werden.

$$UR = \frac{A_{REG}}{g} \cdot \frac{\Delta p_{REG}}{\Delta t} \quad 3.1$$

Tabelle 3.3: Formelzeichen

---

UR	Umlaufrate	kg/min
$A_{\text{REG}}$	Querschnittsfläche des Regenerators	m <sup>2</sup>
$\Delta p_{\text{REG}}$	Druckdifferenz im Regenerator	kg/s m
g	Erdbeschleunigung	m/s <sup>2</sup>
$\Delta t$	Zeitdauer der Umlaufratenmessung	min

---

### 3.3 ANALYTIK

Das in den vier Tropftrichtern gesammelte flüssige Produkt wird in einem Probenglas vereint, während das gasförmige Produkt zur Probenahme durch eine Gasmaus geleitet wird.

#### 3.3.1 PRODUKTANALYTIK

Für die Auswertung der während des Versuchs entnommenen FCC-Produkte stehen zwei Gaschromatografen zur Verfügung. In einem wird die flüssige, organische Phase mittels simulierter Destillation untersucht, der andere wird zur Analyse der gasförmigen Produkte verwendet.

Nach der Kondensation trennt sich die erhaltene Flüssigkeit in eine organische und eine anorganische wässrige Phase. Bevor die organische Phase analysiert werden kann, muss das Wasser über einen Scheidetrichter abgetrennt werden.

Die Masse der wässrigen Phase wird durch Wägung bestimmt.

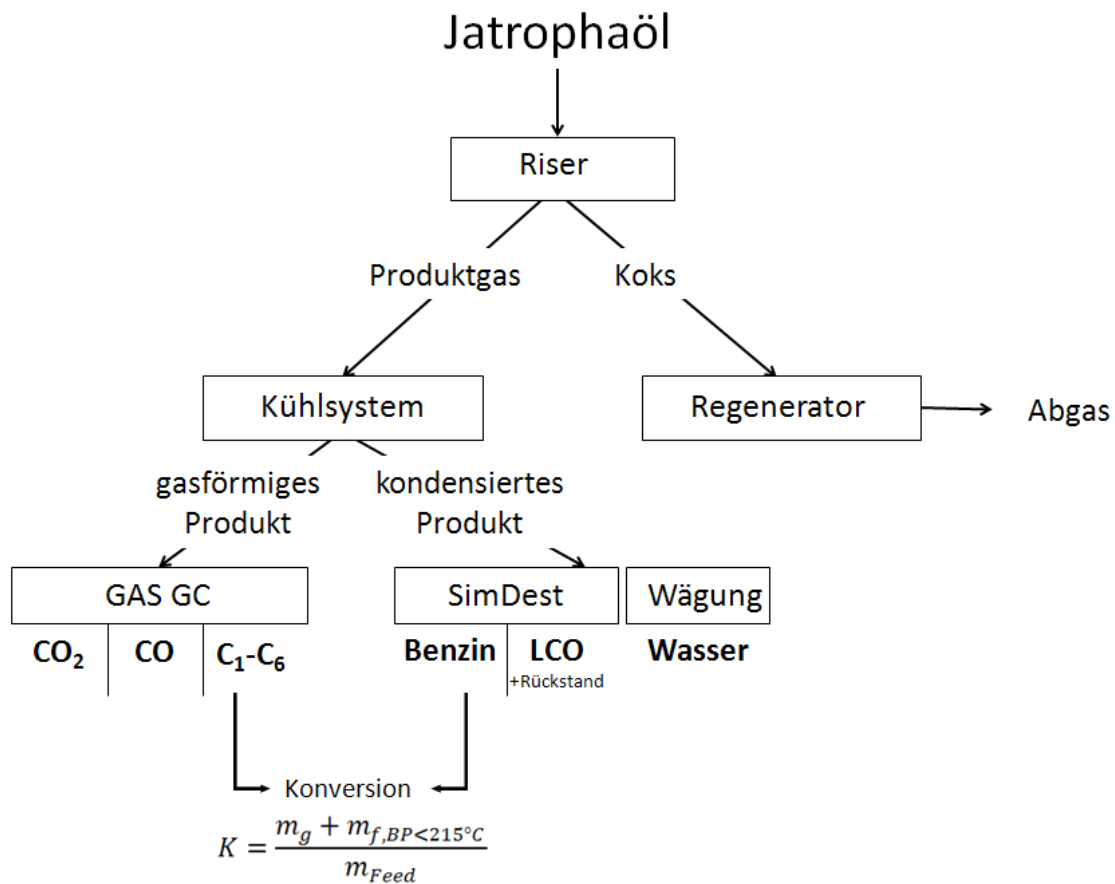


Bild 3.2: Schematische Darstellung Probenahme und Produktanalytik

### 3.3.1.1 SIMDEST GC

In der Säule des Chromatografen werden die einzelnen Komponenten der flüssigen Phase aufgetrennt. Aus den Retentionszeiten der einzelnen detektierten Substanzen wird über eine vorher mit Referenzsubstanzen erstellte Kalibrierfunktion der entsprechende Siedepunkt berechnet. Die Flächenanteile der Peaks sind den Volumenanteilen proportional. Somit lässt sich der Siedeverlauf der Substanzen darstellen.

Den Benzinanteil ermittelt man, indem die Summation der Volumenanteile bei dem Peak beendet wird, dessen Retentionszeit 215°C entspricht.

Tabelle 3.4: Konfiguration der SimDest GC

---

Säule:	HP-1 (Polymethylsiloxan) 60m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m
Injektor:	Split-Splitless-Injektor
Split:	1:20
Starttemperatur:	30 °C
Endtemperatur:	325 °C
Aufheizrate:	7 °C/min, 30 min Haltezeit
Detektor:	FID
Trägergas:	Wasserstoff

---

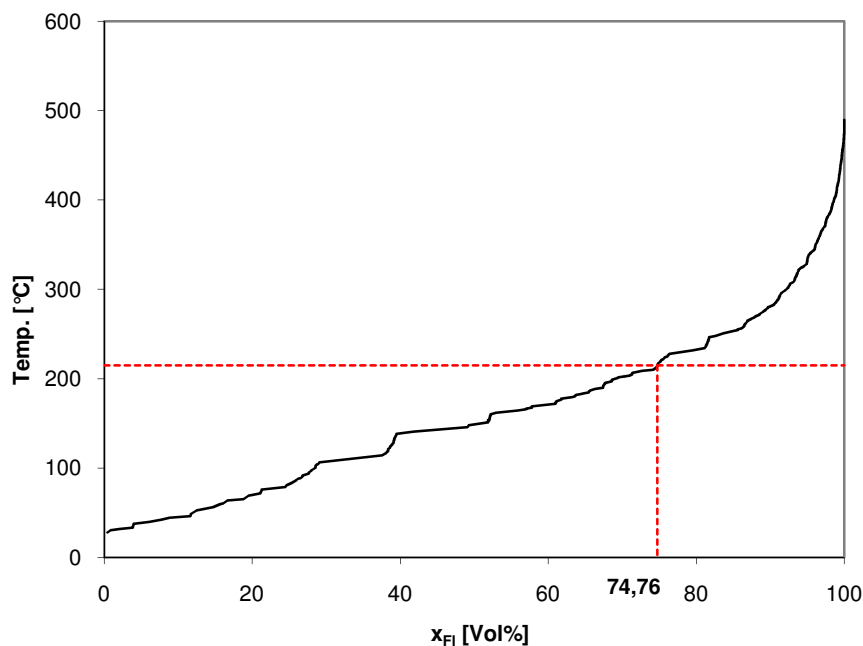


Bild 3.3: Siedeverlauf der flüssigen Fraktion

### 3.3.1.2 GAS GC

Auch die gasförmige Fraktion wird gaschromatografisch untersucht. Da mit einem Flammenionisationsdetektor jedoch Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Stickstoff nicht erfassbar sind, wird der Gasstrom hinter dem Injektorblock geteilt und durch zwei unterschiedliche Säulen geleitet. Ein Teilstrom wird zu einem FI-Detektor geführt, um

die Kohlenwasserstoffe zu bestimmen, der andere wird zu einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor zur CO, CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> Messung geleitet.

Jedem Peak kann aufgrund seiner Retentionszeit eindeutig eine bestimmte Substanz zugeordnet werden. Durch eine mit Reinsubstanzen erstellte Kalibrierkurve werden die Peakflächen in Volumenanteile umgerechnet.

Tabelle 3.5: Konfiguration der Gas GC

---

Säule 1:	Petrocol DH 150m x 0,25mm x 1µm
Detektor 1:	FID
Säule 2:	Carboplot P7 27,5m x 0,53mm x 25 µm
Detektor 2:	WLD
Injektor:	Split-Splitless-Injektor
Split:	-
Starttemperatur:	30°C, 15 min Haltezeit
Endtemperatur:	113°C , 50 min Haltezeit
Aufheizrate:	5°C/min
Trägergas:	Helium

---

### 3.3.2 ABGASANALYTIK

Die Zusammensetzung des Regeneratorabgases wird kontinuierlich mit Hilfe von zwei Rosemount-Analysatoren der Type NGA 2000 bestimmt, die die O<sub>2</sub>, CO und CO<sub>2</sub> Konzentrationen des Abgases messen. Die Geräte werden zu Beginn jedes Versuchstages neu kalibriert.

## 3.4 EINSÄTZE

In diesem Kapitel werden die für die Jatropha-Versuchsreihe in der Technikumsanlage verwendeten Einsätze charakterisiert. Um die Ergebnisse wie Konversion und Produktverteilung mit denen herkömmlicher FCC Anlagen vergleichen zu können, wurden sogenannte Base-Case-Versuche mit Vakuumgasöl (VGO) durchgeführt. Die Prozessgrößen der Anlage wurden entsprechend angepasst, um die Reaktionsbedingungen möglichst ähnlich der Großanlage der OMV AG einzustellen.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Jatrophaöl variieren je nach Herkunft sehr stark - siehe Kapitel 2.8.4.3. Deshalb wurde das für die Versuche verwendete Öl genaueren Untersuchungen unterzogen.

### 3.4.1 VAKUUMGASÖL

Bei Vakuumgasöl handelt es sich um das Kopfprodukt der Vakuumdestillation. Es ist ein dunkles, braunes Öl, das bei Raumtemperatur meist fest vorliegt. Der Schmelzbereich liegt zwischen 12 und 40°C, der Siedebereich zwischen 300 und 615°C.

Chemisch betrachtet handelt es sich um ein Gemisch aus reinen, schwefel-, stickstoff- und sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen und Salzen, die teilweise Katalysatorgifte darstellen. Um VGO dennoch als Feed in FCC Anlagen einsetzen zu können, wird es mit hydrierenden Verfahren entstickt und entschwefelt. Nach dieser Behandlung besitzt das Vakuumgasöl nur mehr sehr geringe Mengen an Stickstoff und Schwefel.

Für die Versuche wird hydriertes Vakuumgasöl der OMV AG verwendet, welches dort in der FCC Anlage als Standardfeed eingesetzt wird. Die Produktspezifikationen sind Tabelle 3.6 zu entnehmen.

Tabelle 3.6: Beispielhaft: Spezifikationen des Vakuumgasöls

Dichte (15°C)	0,906 kg/l
Dichte (80°C)	0,84 kg/l
kin. Viskosität (70°C)	13,85 mm <sup>2</sup> /s
Siedeanfang	347 °C
Siedeende	598 °C
Aggregatzustand bei T <sub>Raum</sub>	fest
Schwefelgehalt	29 ppm
Stickstoffgehalt	499 ppm
Kohlenstoff	87,1 m%
Wasserstoff	12,8 m%

### 3.4.2 JATROPHAÖL

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Fettsäurezusammensetzung des verwendeten Jatrophaöls aus Indien mittels Gas-GC ermittelt.

Die Fettsäuremethylester wurden mit dem Bortrifluorid-Verfahren hergestellt. Dieses allgemeine Verfahren ist für Öle, Fette und freie Fettsäuren anwendbar und beruht auf dem Prinzip der Verseifung der Glyceride mit methanolischem NaOH und anschließender Umwandlung der Seifen in Methylester mit einem  $\text{BF}_3$ /Methanol-Komplex. 1  $\mu\text{l}$  der so hergestellten Substanz wurde zur GC Analyse herangezogen.

Tabelle 3.7: Konfiguration der Gaschromatografie

Säule:	Supelco, 2-4110 / SP 2380
Split:	1 : 10
Detektor:	FID
Trägergas:	Helium
Starttemperatur:	120°C, 4 min
Aufheizrate:	8°C / min
Laufzeit:	ca. 25 min

Anhand des erhaltenen Chromatogramms (siehe Anhang) wurden die einzelnen Fettsäuren identifiziert und deren prozentuale Anteile berechnet. Es ergab sich folgende Zusammensetzung der Ölprobe:

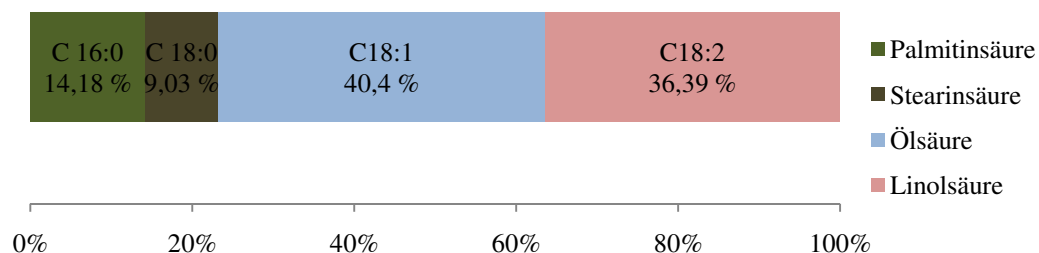


Bild 3.4: Zusammensetzung des verwendeten Jatrophaöls

Der in Bild 3.5 dargestellte Viskositätsverlauf des Öls wurde mit Viskosimetern nach Ubbelohde ermittelt.

Tabelle 3.8: Verwendete Viskosimeter

Viskosimeter 100	$K_4 = 0,01544$
	$K_6 = 0,01190$
Viskosimeter 350	$K_4 = 0,5364$
	$K_6 = 0,3835$

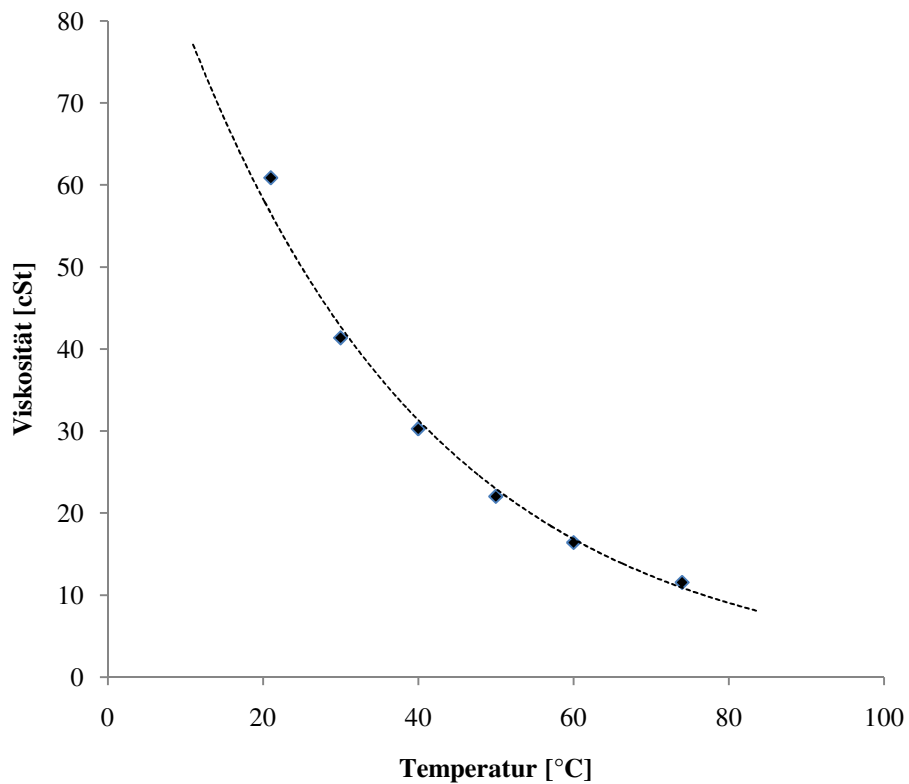


Bild 3.5: Viskositätsverlauf von Jatrophaöl

Die Dichte des Öls bei Raumtemperatur beträgt 0,93 kg/l. Bei der Feedeingangstemperatur von 80°C ist die Dichte von Jatrophaöl mit 0,87 kg/l höher als die des Vakuumsöls mit 0,84 kg/l



### 3.5 PRODUKTE

Gewählte Betriebsparameter wie die Risertemperatur, der Feedmassenstrom oder das Katalysator/Öl Verhältnis<sup>5</sup> haben einen großen Einfluss auf die Menge und Zusammensetzung der gewonnenen Produkte, wie in Kapitel 4.4 gezeigt wird. Die Variation dieser Parameter ermöglicht die bewusste Beeinflussung des Produktspektrums in Richtung Benzin oder gasförmige Produkte.

Beim Verlassen des Reaktors liegt das gesamte Produkt gasförmig vor, erst durch die dreistufige Kühlung kondensiert bei Raumtemperatur flüssiges Produkt. Die beim FCC-Prozess eines Bioöls gebildeten Produkte lassen sich in folgende Gruppen einteilen:

Tabelle 3.9: Produktspektrum

gasförmig	flüssig	fest
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Koks
CO	LCO + Rückstand	
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	↗ Benzin	
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>		

#### 3.5.1 GASFÖRMIGE PRODUKTE

Unter gasförmigem Produkt werden alle bei Raumtemperatur gasförmigen Crackprodukte verstanden. Darunter fallen gesättigte sowie ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit ein bis vier Kohlenstoffatomen, wobei Ethylen, Propylen, Buten und Isobutan am häufigsten gebildet werden. Kohlendioxid und Kohlenmonoxid entstehen ebenfalls bei der Crackreaktion von Triglyceriden – siehe Kapitel 2.7. Einige C<sub>5</sub> und C<sub>6</sub> Anteile des Produkts liegen bei Raumtemperatur zwar gasförmig vor, sie werden rechnerisch aber dem Benzin zugeteilt. Dies entspricht der Definition, wonach Benzin ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 12 C-Atomen ist.

<sup>5</sup> Das Katalysator/Öl Verhältnis ist der Quotient der Massen von Katalysator und Feed die in einer bestimmten Zeit den Riser durchlaufen. Je größer dieses Verhältnis ist, desto besser laufen die Crackreaktionen ab.

### 3.5.2 FLÜSSIGE PRODUKTE

Zu den flüssigen Produkten zählen Benzin, Light Cycle Oil (LCO), Rückstände und Wasser. Benzin ist der Anteil mit einem Siedebereich bis 215°C. Den darüber siedenden Anteil nennt man Light Cycle Oil, da er in großtechnischen Anlagen oft im Kreis<sup>6</sup> geführt wird. Der Rückstand besteht aus Verbindungen, die im Crackprozess nicht gespalten wurden und weist einen Siedebereich oberhalb von 350°C auf. Im Gegensatz zur Spaltung von VGO entsteht beim Cracken von Bioölen zusätzlich Wasser - siehe Kapitel 2.7.

### 3.5.3 FESTE PRODUKTE

Koks, der komplexe polyaromatische Strukturen aufweist, entsteht ebenfalls bei der Crackreaktion. Er wird, da er sich am Katalysator anlagert und diesen dadurch deaktiviert, im Regenerator abgebrannt. Im Gegensatz zu allen anderen Produktgruppen lässt sich die gebildete Koksmenge daher nur indirekt über eine Kohlenstoffbilanz aus dem CO<sub>2</sub>-, dem CO- und dem Restsauerstoffgehalt im Abgas berechnen.

### 3.5.4 KONVERSION

Die Konversion gibt an, wie erfolgreich die Umwandlung in kleinere Kohlenwasserstoffe beim Cracken war. Obwohl die Konversion somit fast die wichtigste Kenngröße bei Crackprozessen ist, ist sie nicht eindeutig definiert

Hier wird der Konversionsgrad definiert als Masse des Crackprodukts mit einem Siedepunkt unter 215°C dividiert durch die Masse des eingesetzten Öls.

$$K = \frac{m_g + m_{f, BP < 215^\circ C}}{m_{Feed}} \quad 3.2$$

---

<sup>6</sup> mit frischem Feed vermischt nochmals dem Crackprozess zugeführt

## 4 FCC VERSUCHSERGEBNISSE

In vorangegangenen Versuchen wurde festgestellt, dass in der Anlage reine pflanzliche Bioöle ohne Probleme gecrackt werden können. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit Versuche mit 100% Jatropaöl als Feed durchgeführt. Auf verschiedene Mischungen mit dem Standard-FCC-Einsatz Vakuumgasöl wurde verzichtet.

Zu Beginn wurde untersucht, welchen Einfluss das Cracken von Jatropaöl auf den Crackprozess hat und welche Produkte entstehen. Dazu wurde die Anlage am Standardbetriebspunkt betrieben:

Tabelle 4.1: Standardbetriebspunkt der Technikumsanlage

mittlere Risertemperatur	550°C
Feedvolumenstrom	2,5 l/h

Mit diesen Parametern sind die Reaktionsbedingungen denen der Großanlage der OMV AG am ähnlichsten.

Ein Vergleich mit dem Crackverhalten von VGO wurde im Standardbetriebspunkt angestellt, um Unterschiede im Produktspektrum zwischen fossilem und biogenem Einsatz aufzuzeigen.

Danach wurde untersucht, wie sehr sich eine Variation der beiden Parameter Temperatur und Feedvolumenstrom auf das Produktspektrum und die Konversion auswirkt. Außerdem wurden die Versuchsergebnisse mit denen anderer Bioöle verglichen. Anschließend wurde das erhaltene Hauptprodukt Benzin auf Zusammensetzung und Eigenschaften untersucht.

Die in den folgenden Grafiken angegebenen Massenprozentwerte sind als Masse des jeweiligen Produkts im Verhältnis zur eingesetzten Masse von Jatropaöl zu verstehen.

## 4.1 VERGLEICH MIT VAKUUMGASÖL

Vakuumgasöl ist der Standardfeed der FCC-Anlage der Raffinerie in Schwechat. Zur Bewertung der Ergebnisse der Jatropaölversuche im Standardbetriebspunkt werden sie deshalb jenen der Base Case Versuche gegenübergestellt. Bild 4.1 zeigt die Gesamtkonversion, die einzelnen Produktlumps der beiden Einsätze sowie die Differenz zwischen den VGO- und den Jatropaölversuchen.

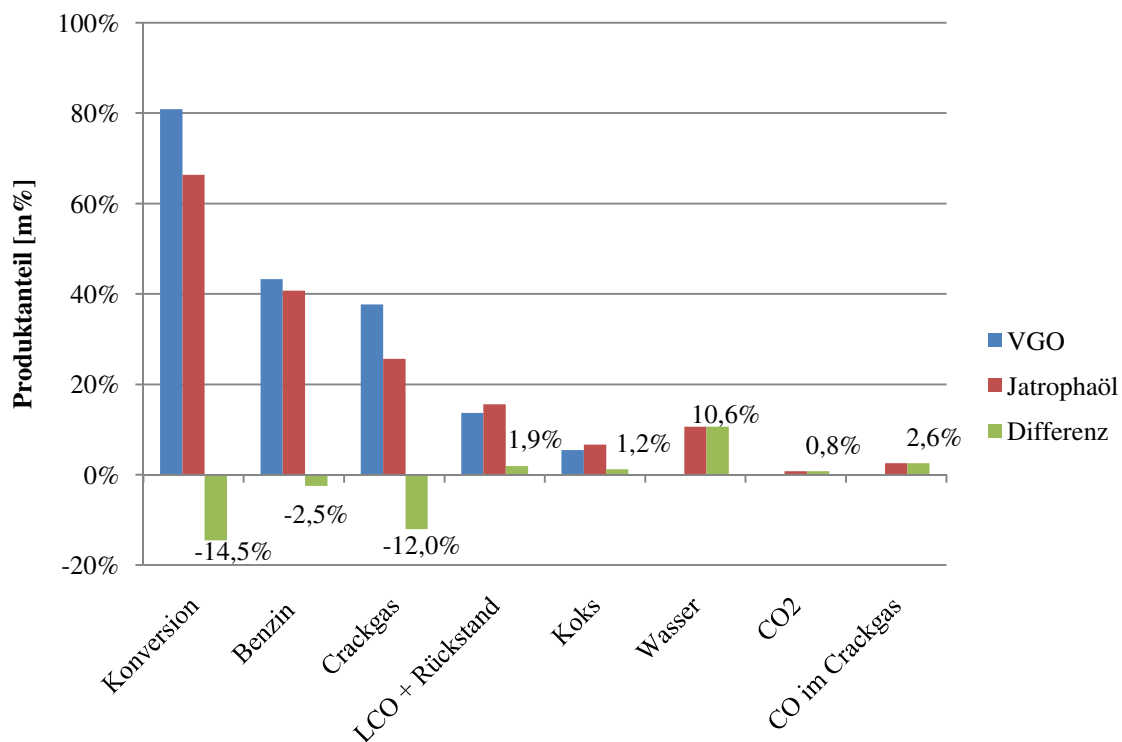


Bild 4.1: Vergleich der entstehenden Produktanteile bei VGO und Jatropaöl

Deutlich erkennbar ist ein Konversionsrückgang, hauptsächlich verursacht durch eine geringere Bildung von Crackgasen. Der Benzinanteil ist bei Jatropaöl als Feed geringfügig kleiner, die Entstehung von LCO + Rückstand sowie Koks nimmt in geringem Ausmaß zu.

Die Abnahme der Konversion ist teilweise durch die zusätzliche Bildung von Wasser, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid beim Cracken von Pflanzenölen zu erklären. Um dies zu verdeutlichen wurde in Bild 4.1 Kohlenmonoxid als eigene Produktfraktion angeführt. In allen folgenden Grafiken ist der CO-Anteil jedoch in den Crackgasanteil eingerechnet.

Im Gegensatz zu VGO, das fast zu 100% aus reinen Kohlenwasserstoffmolekülen besteht, ist Jatrophaöl ein Gemisch aus verschiedenen Triglyceriden. Schon rein stöchiometrisch muss deshalb die Konversion zurückgehen, da laut Definition nur kohlenwasserstoffhaltige Produkte in diese Kennzahl einbezogen werden. Während der Crackreaktionen reagiert der in den Molekülen des Öls gebundene Sauerstoff durch Desoxygenationsvorgänge zu Wasser, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid – siehe Kapitel 2.7. Dass die Konversionsabnahme großteils auf den Sauerstoffanteil des Feeds zurückzuführen ist, sieht man daran, dass die gebildeten Anteile an Wasser, CO<sub>2</sub> und CO fast gleich der Abnahme der Konversion sind.

## 4.2 VERGLEICH MIT ANDEREN BIOÖLEN

In früheren Arbeiten wurde das Verhalten der Pflanzenöle Palmöl, Rapsöl und Sojaöl beim Cracken im Versuchsreaktor untersucht. [47] [48] [49] Grundsätzlich wurde dabei festgestellt, dass sich alle pflanzlichen Bioöle durchaus gut als Einsatz für den FCC-Prozess eignen. Nachfolgend werden die dabei erhaltenen Ergebnisse mit denen der Jatrophaöl-Versuchsreihe verglichen. Die Bild 4.2 zugrunde liegenden Daten sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst

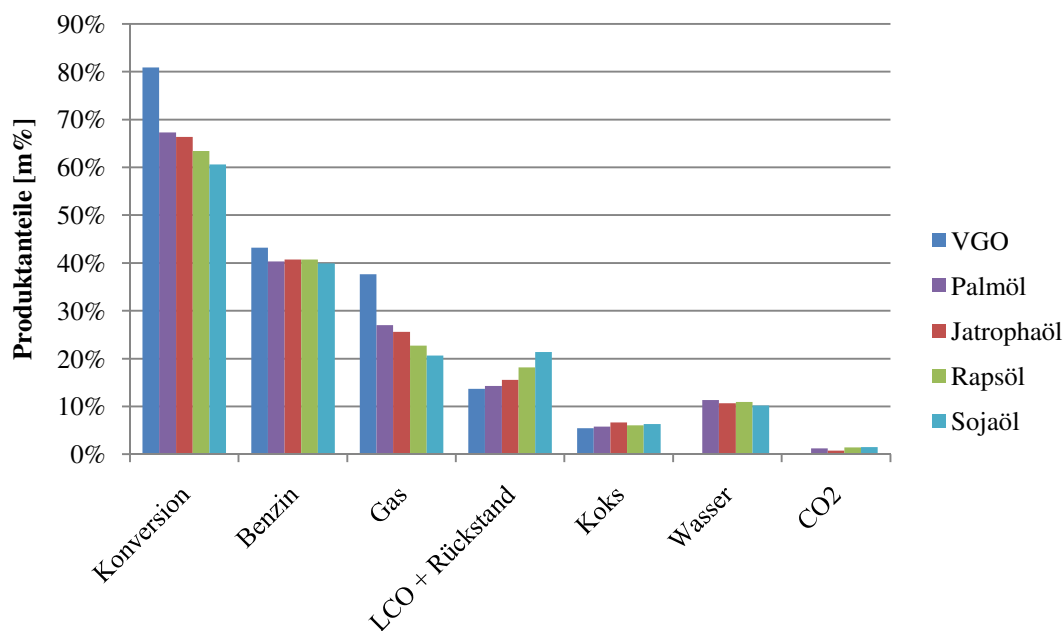


Bild 4.2: Produktspektrum – Vergleich verschiedener Einsätze

Palmöl weist von allen untersuchten Pflanzenölen die höchste Konversionsrate auf, dicht gefolgt von Jatrophaöl. Sojaöl schneidet hinsichtlich der Konversion am schlechtesten ab. Die Unterschiede im Konversionsanteil sind hauptsächlich auf die Abnahme des entstehenden Produktgases zurückzuführen, da der Benzinanteil bei allen untersuchten Ölen in ungefähr den gleichen Mengen entsteht.

Umgekehrt verhält es sich mit dem entstehenden Rückstand und LCO – diese unerwünschten Produktfraktionen werden in verstärktem Maße bei Sojaöl gebildet. Der Anteil an Rückstand und LCO bei Palmöl und Jatrophaöl entspricht ungefähr der beim Cracken von VGO entstehenden Menge. Koks entsteht bei allen Ölen in etwa der gleichen Menge, Wasser und CO<sub>2</sub> werden nur beim Cracken von pflanzlichen Ölen – bei allen jedoch im gleichen Ausmaß – gebildet.

Tabelle 4.2: Produktspektrum – Vergleich verschiedener Einsätze

	VGO	<b>Jatrophaöl</b>	Palmöl	Rapsöl	Sojaöl
Konversion [%]	80,87	<b>66,36</b>	67,27	63,42	60,85
Benzin [%]	43,23	<b>40,72</b>	40,30	40,74	39,91
Gas [%]	37,64	<b>25,63</b>	26,97	22,69	20,67
LCO + Rückstand [%]	13,66	<b>15,55</b>	14,30	18,14	21,41
Koks [%]	5,47	<b>6,68</b>	5,82	6,07	6,35
Wasser [%]	-	<b>10,65</b>	11,35	10,91	10,18
CO <sub>2</sub> [%]	-	<b>0,77</b>	1,25	1,44	1,48

In Referenz [49] wurde ein Zusammenhang zwischen der Bildung von Crackgas bzw. LCO + Rückstand und dem Anteil ungesättigter Fettsäuren im Feed hergestellt - Bild 4.3 zeigt diese Abhängigkeit. Erweitert um die Ergebnisse der Versuche mit Vakuum Gasöl und Jatrophaöl wird diese Annahme hier zusätzlich bestätigt.

$$\text{gewichteter Anteil ungesättigter Fettsäuren} = \frac{U1 + U2 \cdot 2 + U3 \cdot 3}{U1 + U2 + U3} \quad 4.1$$

U1, U2 und U3 bezeichnen die Anteile der einfach, zweifach bzw. dreifach ungesättigten Fettsäuren an den gesamten Fettsäuren in Prozent. Je höher der gewichtete Anteil an ungesättigten Fettsäuren ist, desto mehr Doppelbindungen liegen in einem Öl

vor. Vakuumgasöl besteht hauptsächlich aus Paraffinen, sein gewichteter Anteil an ungesättigten Verbindungen wurde deshalb mit 0 angenommen.

Eine geringe Anzahl ungesättigter Fettsäuren resultiert somit in wesentlich höheren Crackgasausbeuten. Dies würde bedeuten, dass Moleküle mit vielen C-C Einfachbindungen wesentlich öfter gespalten werden, also viele kleine Moleküle gebildet werden, wohingegen aus mehrfach ungesättigten Molekülen größere Bruchstücke resultieren.

Da, wie vorhin beschrieben, die Benzinmenge bei allen Versuchen relativ konstant ausfällt, steht auch die Konversion in einem direkten Verhältnis zur Fettsäurezusammensetzung des Feeds – siehe Bild 4.4. Auch hier liegt Jatropaöl im Trend.

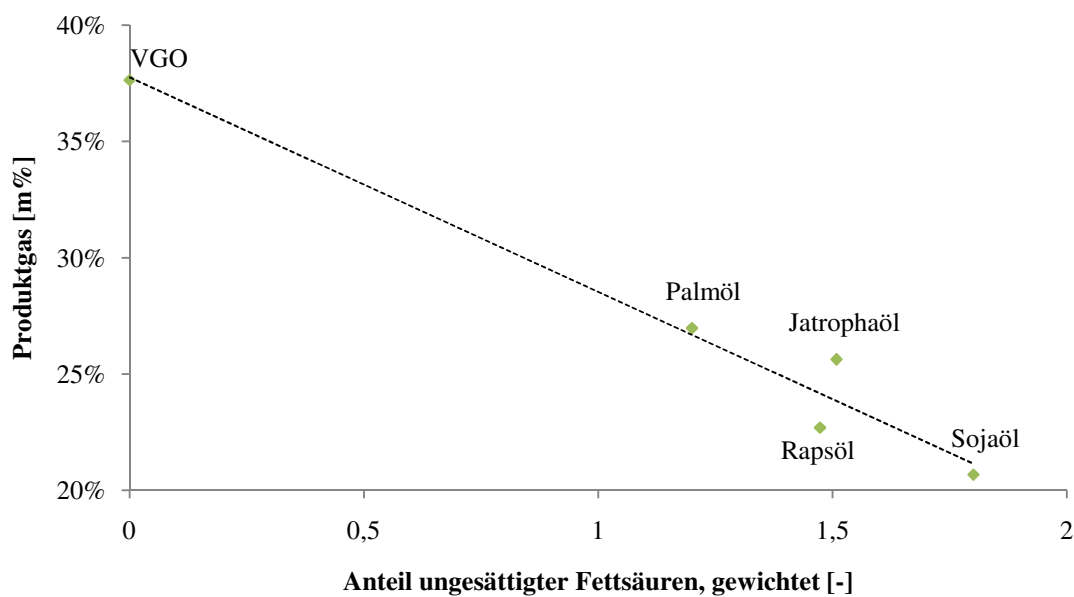


Bild 4.3: Zusammenhang zwischen Fettsäurezusammensetzung und Produktgasanteil

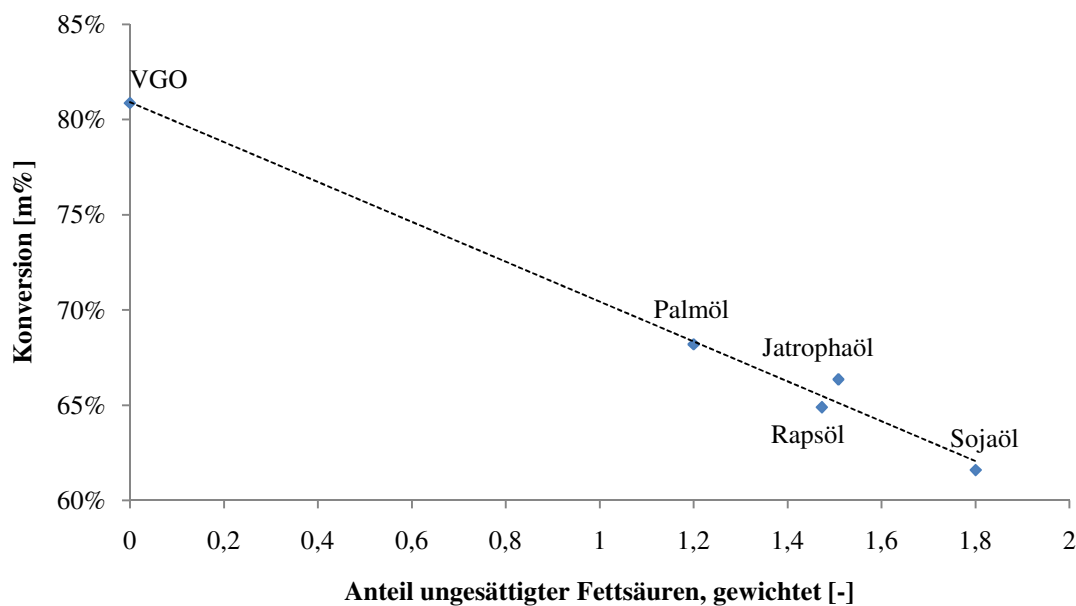


Bild 4.4: Zusammenhang zwischen Fettsäurezusammensetzung und Konversion

### 4.3 TEMPERATURVARIATION

Die Temperatur im Riser ist einer der wichtigsten Parameter der Anlage. Sie hat großen Einfluss auf die ablaufenden Crackreaktionen. Da das Spalten der Bindungen einen endothermen Vorgang darstellt, ändert sich die Temperatur vom Eintritt zum Austritt des Risers. Die nachfolgend als Bezugsgröße verwendete „mittlere Risertemperatur“ ist das arithmetische Mittel von Risereintritts- und Riseraustrittstemperatur. Bei den durchgeführten Versuchen wurde diese Temperatur von rund 500°C bis 590°C gesteigert. Der Volumenstrom des Feeds wurde konstant auf 2,5 l/h gehalten.

In Bild 4.5 sind die bei den jeweiligen mittleren Risertemperaturen erreichten Gesamtkonversionsgrade, die sich aus der Summe des Benzin- und des Crackgasproduktanteils zusammensetzen, angegeben. Crackgas bezeichnet hier die bei Raumtemperatur gasförmige Fraktion der Kohlenwasserstoffe mit einem bis vier Kohlenstoffatomen sowie Kohlenmonoxid.

Die drei Versuche bei niedriger Temperatur variieren in ihren Ergebnissen sehr stark. Es ist davon auszugehen, dass die Resultate des Versuchs bei 500°C darauf zurückzuführen sind, dass die Anlage nicht an einem stabilen Betriebspunkt eingestellt war und die Werte deshalb als Ausreißer zu betrachten sind.



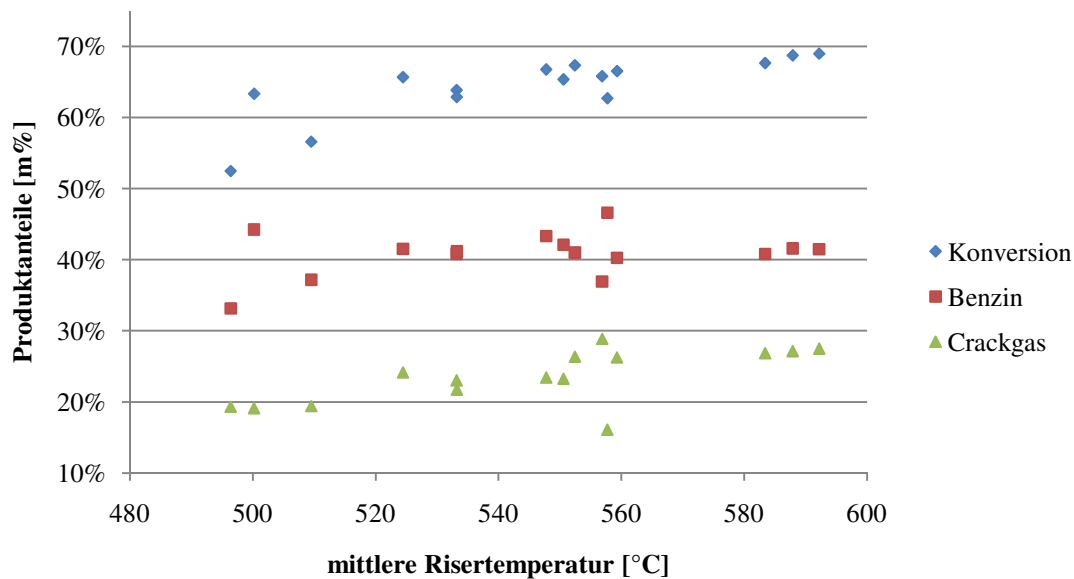


Bild 4.5: Gesamtkonversion, Benzin- und Crackgasanteil in Abhängigkeit der mittleren Risertemperatur

Deutlich ersichtlich ist eine Zunahme der Konversion mit steigender Temperatur im Riser – verursacht durch steigende Benzin- sowie Gasausbeute. Diese steigt von 52,5% bei rund 500°C auf rund 69% bei 590°C.

Die Benzinausbeute steigt anfangs mit zunehmender Temperatur stärker, ab etwa 530°C ist eine annähernd gleichbleibende Benzinausbeute festzustellen. Die erhaltenen Crackgasanteile steigen hingegen kontinuierlich mit zunehmender Temperatur. In Bild 4.6 ist das Verhalten des restlichen Produktspektrums bei sich ändernder Temperatur dargestellt. LCO und Rückstand nehmen sehr stark mit steigender Temperatur ab. Auch bei Koks ist eine, wenn auch nur leichte, Abnahme festzustellen. Der Wasseranteil sowie der CO<sub>2</sub>-Anteil ändern sich nicht mit der Temperatur.

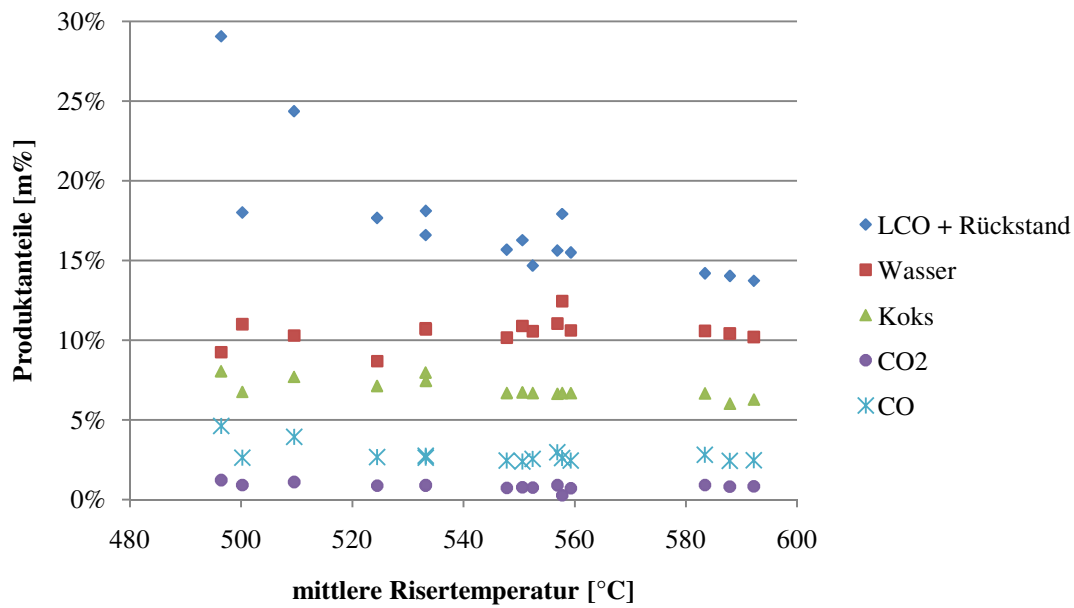


Bild 4.6: Verschiedene Produktanteile in Abhängigkeit der mittleren Risertemperatur

Die mittlere Risertemperatur hat auch Einfluss auf die Zusammensetzung der einzelnen Produktfraktionen, in Bild 4.7 ist die genaue Aufteilung des Produktgases dargestellt.

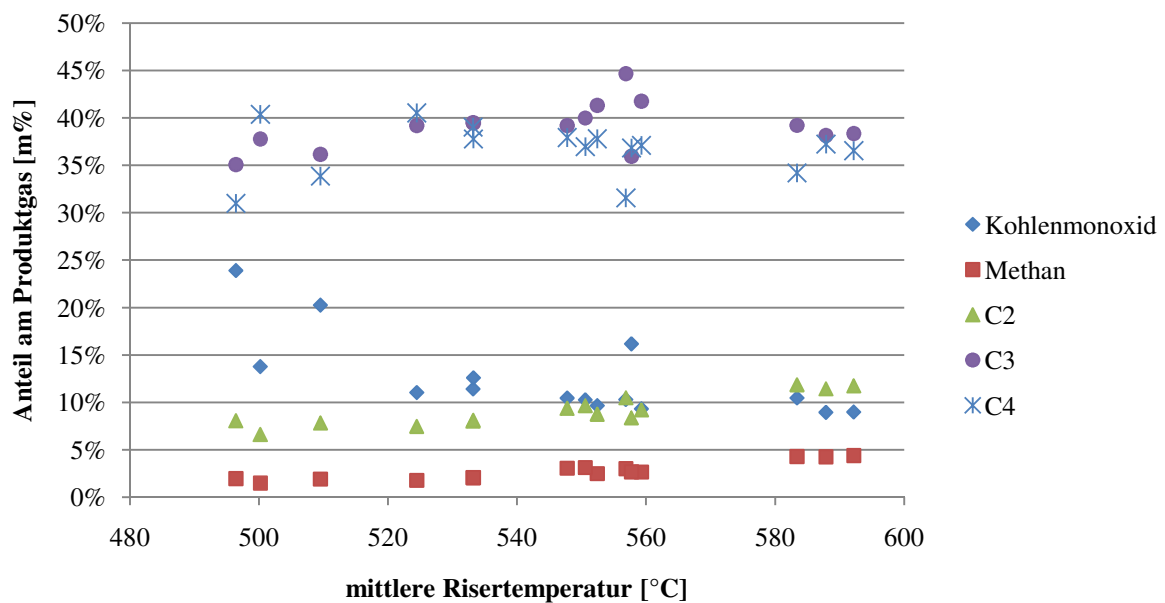


Bild 4.7: Einfluss der Risertemperatur auf die Produktgaszusammensetzung

Am augenscheinlichsten ist die Änderung des Kohlenmonoxidgehalts im Produktgas. Dieser nimmt bei niederen Temperaturen stark zu, bei höheren Temperaturen pendelt sich der Gehalt auf ungefähr gleiche Werte ein. Die Reaktionstemperatur hat zudem

auch direkten Einfluss auf die Kettenlänge der gebildeten Produkte. Bei höherer Temperatur im Riser verlaufen die Crackreaktionen „schärfer“ und kleinere Moleküle werden gebildet. Dies erklärt einerseits die Zunahme des gesamten gasförmigen Produkts, andererseits nehmen sowohl der Methangasanteil als auch der Anteil der gasförmigen Kohlenwasserstoffe mit zwei Kohlenstoffatomen mit steigender Temperatur zu. Bei den längeren Molekülen, gasförmige Komponenten mit drei oder vier Kohlenstoffatomen, ist kaum eine Zunahme zu beobachten.

In Bild 4.8 ist die Zusammensetzung des entstehenden Produktgases noch etwas genauer dargestellt. Propylen macht bei weitem den größten Produktanteil aus. In nennenswerten Mengen werden zudem 1-Buten, Isobutan, Ethylen und Kohlenmonoxid gebildet.

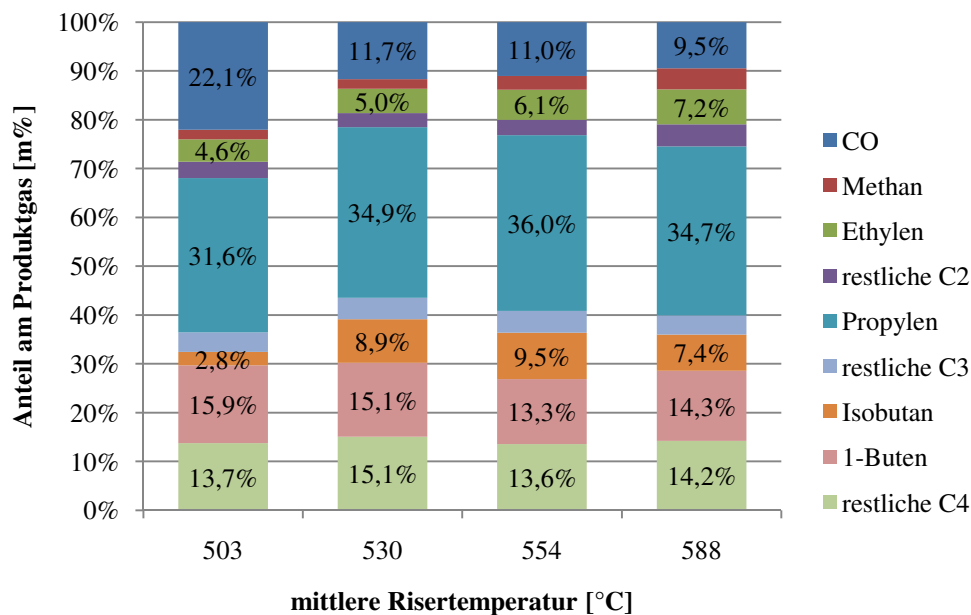


Bild 4.8: Zusammensetzung Produktgas bei unterschiedlichen Risertemperaturen

#### 4.4 FEEDVARIATION

Ebenso wie die Temperatur hat auch die pro Zeit in den Riser eingebrachte Ölmenge indirekt einen Einfluss auf die Anteile der entstehenden Produkte.

Bei einer konstant gehaltenen mittleren Risertemperatur von 550°C wurde der Feedvolumenstrom in drei Schritten von 1,5 l/h auf 2,5 l/h gesteigert.

Um Probleme mit dem Katalysatorumlauf zu vermeiden, wurde der Risereintrittsbereich bei niedrigen Feedraten zusätzlich mit Stickstoff fluidisiert. Dadurch wurde die Katalysator-Umlaufrate auf gewohntem Niveau gehalten.

Tabelle 4.3: Riserstützfluidisierungen

Volumenstrom Feed [l/h]	Riserstützfluidisierung [Nl/min]
2	2
1,5	3-3,5

Während das Verhältnis von Katalysator zu Öl bei den Versuchen der Temperaturvariation relativ konstant bei ungefähr 30 liegt, ändert sich dieses bei der Untersuchung der Feedvariation durch die unterschiedlichen Riserstützfluidisierungen der einzelnen Versuche wesentlich. Das sogenannte C/O-Verhältnis hat einen großen Einfluss auf den Crackprozess – je höher der Wert, desto stärker laufen die Crackreaktionen ab – und muss deswegen zusätzlich berücksichtigt werden. Aus diesem Grund sind in den folgenden Bildern zusätzlich die C/O-Verhältnisse der einzelnen Versuche aufgetragen.

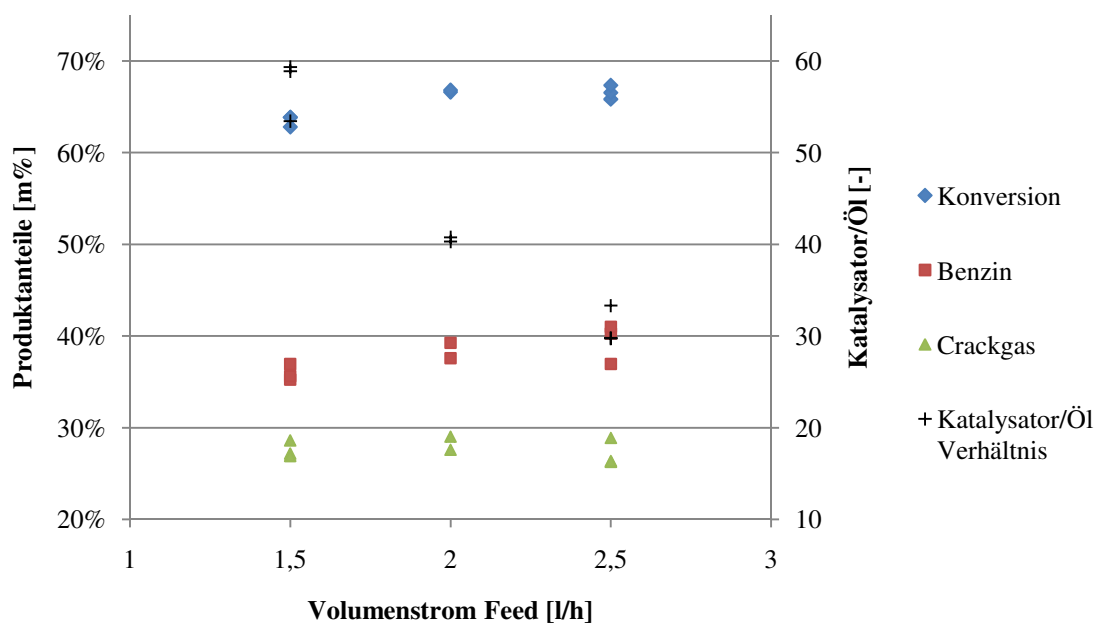


Bild 4.9: Gesamtkonversion, Benzin- und Crackgasanteil in Abhängigkeit der pro Zeit eingesetzten Feedmenge

Wie man Bild 4.9 entnehmen kann, hat die Variation der pro Zeit in den Reaktor eingeführten Feedmenge, und damit das C/O-Verhältnis einen wesentlich geringeren Einfluss auf die Gesamtkonversion als die Temperatur. Der Benzinanteil steigt mit größer werdendem Feedvolumenstrom geringfügig an, der Crackgasanteil bleibt relativ konstant.

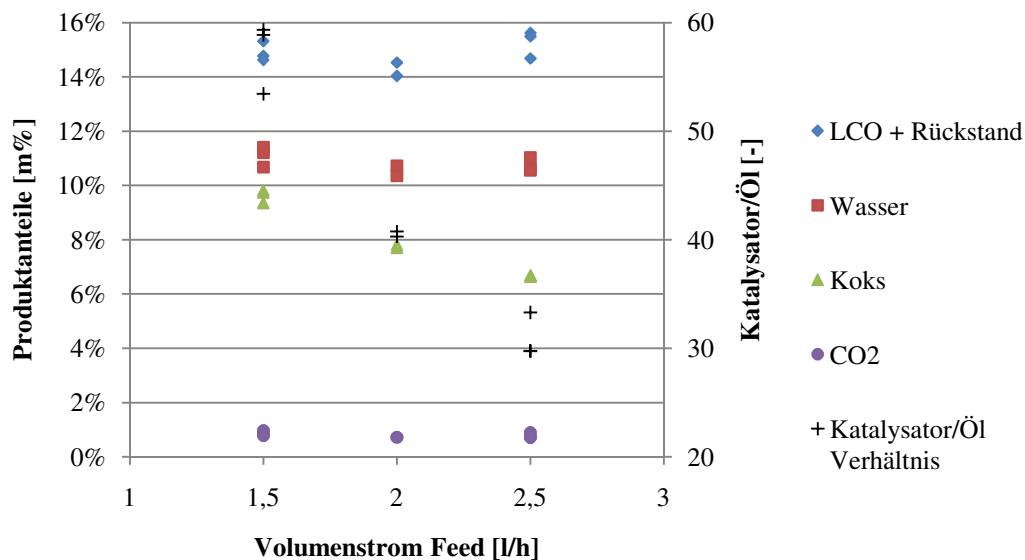


Bild 4.10: Verschiedene Produktanteile in Abhängigkeit der pro Zeit eingesetzten Feedmenge

Auf die anderen Produktlumps hat eine Änderung der Feedrate ebenfalls keinen sonderlichen Einfluss. Als einzige Ausnahme ist hier Koks zu nennen. Die absolute Koksmenge, die im Regenerator während der Produktabsaugung (15 min.) abgebrannt wird, nimmt zwar mit steigendem Feedvolumenstrom zu - siehe Tabelle 4.4, bezogen auf die Feedmenge ist aber eine deutliche Abnahme des Koksanteils festzustellen.

Auch wenn die Ergebnisse nicht so stark variieren, sieht man doch einen Trend zu „schärferem“ cracken bei niedriger Feedrate bzw. hohem C/O-Verhältnis. Es entsteht weniger Benzin und mehr Koks. Normalerweise steigt bei schärferem Cracken die Crackgasausbeute, wodurch sich die Konversion erhöht. Aufgrund der speziellen Situation der Riserstützfluidisierung und damit einhergehender Verdünnungseffekte ergeben sich hier jedoch niedrigere Konversionswerte.

Durch eine Reduktion des Feeds kann der Regenerator entlastet werden, was deutlich an der Abgaszusammensetzung zu sehen ist - siehe Bild 4.11. Bei geringen Feedmengen ist

Sauerstoff noch deutlich im Überschuss vorhanden, die Konzentration nimmt aber mit zunehmendem Feedvolumenstrom stark ab. Die maximal in diesen Reaktor einbringbare Feedmenge ist dadurch mit etwas mehr als 2,5 Litern beschränkt, um noch eine vollständige Verbrennung des Koks gewährleisten zu können.

Tabelle 4.4: abgebrannte Koksmenge während der Produktabsaugung, absolut

Volumenstrom Feed [l/h]	abgebrannte Menge Koks [g]
1,5	31,6
2,0	33,9
2,5	36,4

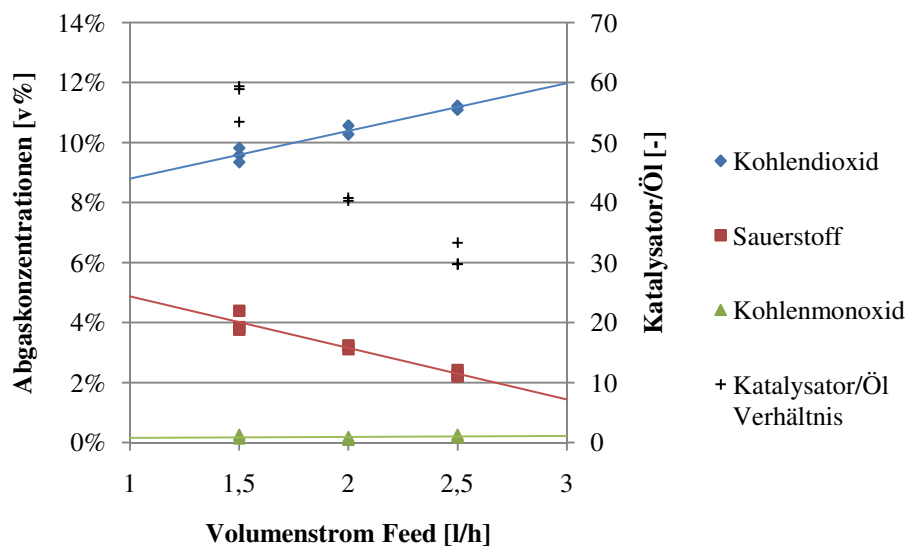


Bild 4.11: Abgaskonzentrationen in Abhängigkeit der pro Zeit eingebrachten Ölmenge

## 4.5 CHARAKTERISIERUNG DES CRACKBENZINS

Die Analyse des erzeugten Benzins erfolgte in der Raffinerie Schwechat der OMV AG. Es wurden die Klopfestigkeit (ROZ, MOZ), die chemische Zusammensetzung, das Siedeverhalten sowie die Dichte bestimmt.

### 4.5.1 BENZINEIGENSCHAFTEN

Zur Darstellung der Eigenschaften des Benzins wird das Produkt herangezogen, das bei Standardbedingungen (Risertemperatur 550°C, Feedrate 2,5 l/h) hergestellt wurde.

Die ermittelten Werte der einzelnen Eigenschaften sind in Tabelle 4.5 zusammengestellt. Zum Vergleich werden zusätzlich die Grenzwerte der derzeit gültigen Norm angeführt.

Die Motor-Oktanzahl (MOZ) des Benzins liegt im für Crackbenzine üblichen Bereich von 78-84. Mit einer Research-Oktanzahl (ROZ) von >95 ist die Klopfestigkeit des aus Jatropha gewonnenen Benzins hoch, üblich sind hier Werte von ROZ 91-96. Durch den niedrigen Bleigehalt von Biomasse enthält das Benzin extrem wenig Blei. Der Schwefelgehalt ist ebenfalls um ein Vielfaches geringer als beim Cracken von FCC-Standardfeed. Die ermittelten Gehalte an Olefinen, Aromaten und Benzol sind leider schwer mit den Vorgaben der Norm vergleichbar, da bei den in der OMV AG verwendeten Methoden Massenprozent anstelle von Volumsprozenten ermittelt werden. Der Vollständigkeit halber sind diese jedoch auch aufgeführt.

Tabelle 4.5: Vergleich der Benzineigenschaften mit der geltenden Norm

Eigenschaft	Einheit	Grenzwerte nach EN 228:2008		Gemessener Wert	übliche Werte von Crackbenzin [10]
		min.	max.		
ROZ	-	95		>95 <sup>1</sup>	91-96
MOZ	-	85		>81 <sup>1</sup>	78-84
Bleigehalt	mg/l		5	<0,1	
Dichte	kg/m <sup>3</sup>	720,0	775,0	801,1	
Schwefelgehalt	mg/kg		10	2	100-2000
Sauerstoffgehalt	m%		2,7	0,3	
Olefingehalt <sup>2</sup>	vol% / m%		18 vol%	26,1 m%	30-40 vol%
Aromatengehalt <sup>2</sup>	vol% / m%		35 vol%	45 m%	5-45 vol%
Benzolgehalt <sup>2</sup>	vol% / m%		1 vol%	2,9 m%	0,7-1,0 vol%

<sup>1</sup>aufgrund fehlender Werte des bei 550°C mittlerer Risertemperatur durchgeführten Versuchs, wurden Werte der bei 500°C bzw. 590°C durchgeführten Versuche herangezogen. <sup>2</sup> Die Norm gibt maximale Grenzwerte in Volumenprozent an, bei den durchgeführten Analysen wurden jedoch Massenprozent ermittelt

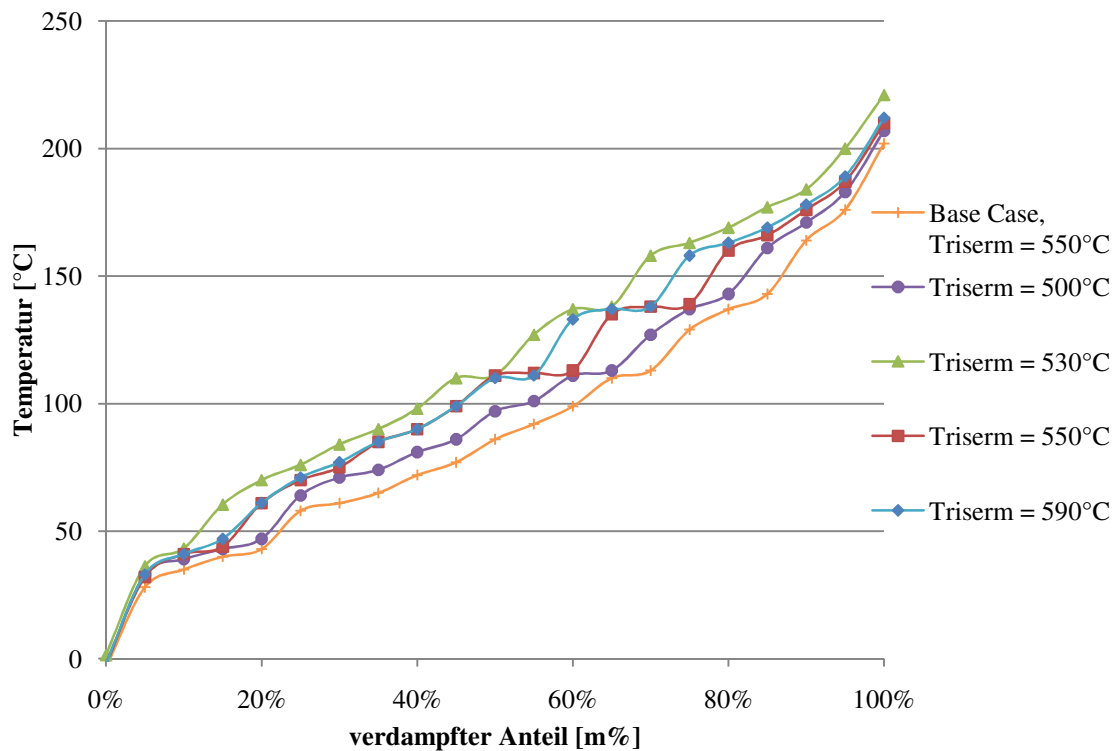


Bild 4.12: Siedeverläufe

Die Siedeverläufe der einzelnen Benzine zeigt Bild 4.12. Es ist kein eindeutiger Einfluss der mittleren Risertemperatur auf das Siedeverhalten der einzelnen Produkte erkennbar. Festzustellen ist jedoch, dass aus Vakuumgasöl hergestelltes Crackbenzin einen höheren Anteil leichter flüchtiger Komponenten beinhaltet als jenes aus Jatropaöl.

Auch bei den Siedeverläufen gibt die geltende Norm Mindeststandards vor, da die bei einer bestimmten Temperatur verdampften Anteile für Ottokraftstoffe ein wesentliches Qualitätsmerkmal darstellen - siehe Tabelle 4.6. Leider ist auch hier der Vergleich der Benzine schwierig, weil auch diese Werte in Volumsprozent angegeben sind.

Tabelle 4.6: Flüchtigkeit laut Norm EN 228:2008

vol% verdampft bei	Grenzwerte	
	min.	max.
70 °C	20	48
100°C	46	71
150°C	75	



### 4.5.2 BENZINZUSAMMENSETZUNG

Um die Zusammensetzung der Benzinfraktion zu erhalten wurde eine sogenannte PIONA-Analyse durchgeführt. Dieses Akronym steht für **P**araffine, **I**soparaffine, **O**lefine, **N**aphthene und **A**romaten – Substanzklassen, die mit Hilfe dieser Methode bestimmt werden.

Untersucht wurde das Benzin der Temperaturvariation-Versuchsreihe. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Bild 4.5 dargestellt.

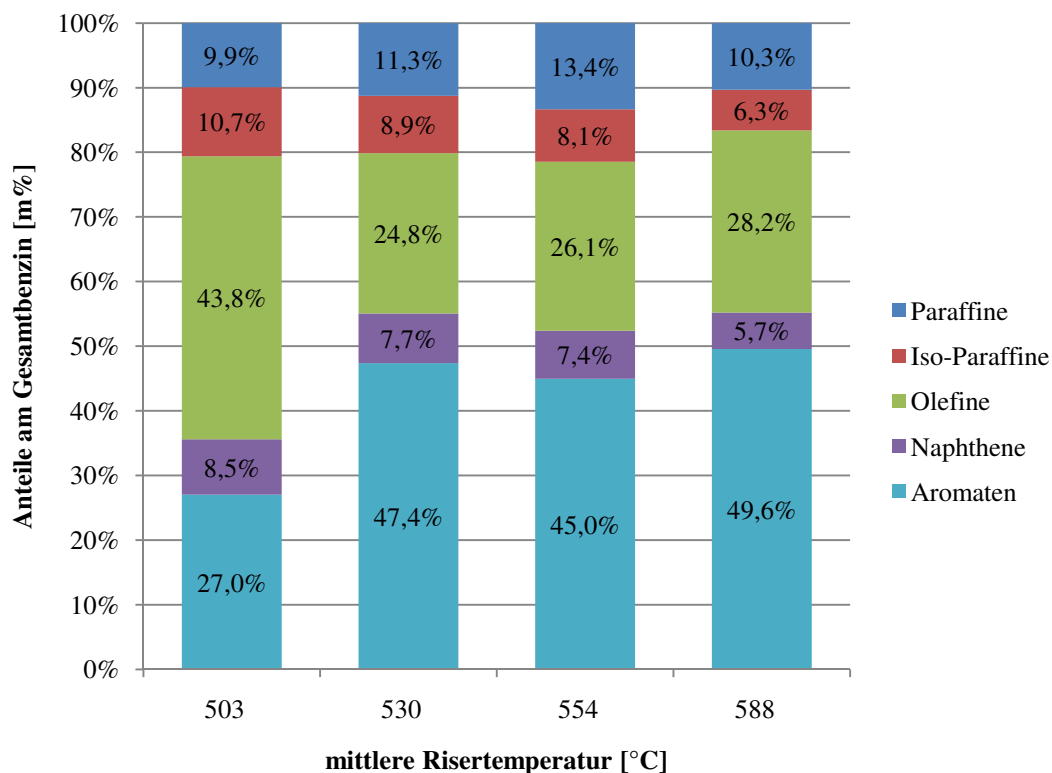


Bild 4.13: Einfluss der Cracktemperatur auf die Produktzusammensetzung

Bei den aus Jatrophaöl gewonnenen Benzinen sticht vor allem derjenige mit der geringsten mittleren Risertemperatur hervor. Während der Gesamtparaffingehalt (Paraffine und Isoparaffine) gleich dem der anderen Benzine ist, ist der Aromatengehalt zugunsten des Olefingehalts wesentlich vermindert. Dies stimmt mit früher gemachten Erfahrungen überein, wonach der Aromatengehalt von Benzin mit steigender Cracktemperatur zunimmt. [50] Der Naphthengehalt sinkt mit steigender Cracktemperatur leicht ab.

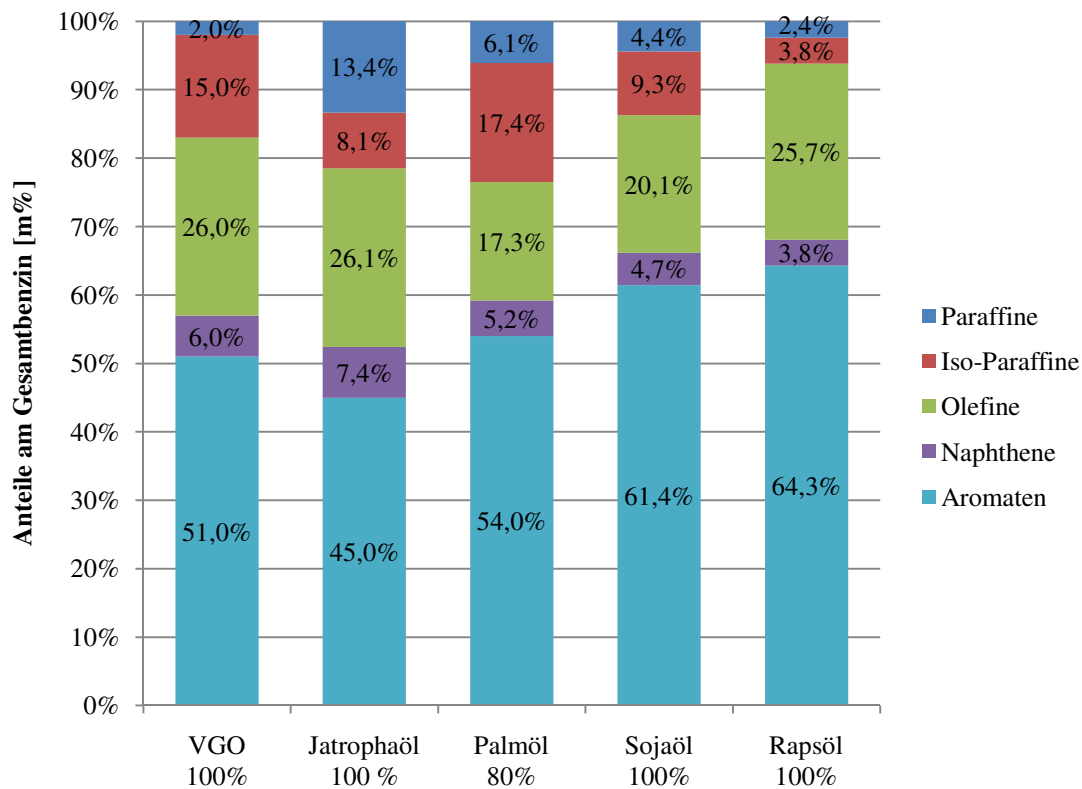


Bild 4.14: Vergleich der PIONA-Analysen unterschiedlicher Öle

Ein Vergleich der Benzinzusammensetzung anderer Bioöle wurde ebenfalls angestellt. Wie Bild 4.14 zeigt, ergeben die PIONA-Analysen der verschiedenen Versuche deutliche Unterschiede in den Produktzusammensetzungen. Jatrophäöl liefert am wenigsten Aromaten von allen gecrackten Ölen. Dafür sind der erhaltene Paraffingehalt, der Olefingehalt und der Naphthengehalt von allen untersuchten Benzinproben die höchsten.

Eindeutige Trends sind jedoch nicht prognostizierbar. Im Gegensatz zur Konversion ist die entstehende Benzinzusammensetzung hier nicht darstellbar vom Anteil ungesättigter Fettsäuren des Feed abhängig.

## 5 ZUSAMMENFASSUNG

Jatropha Curcas L. ist eine vielseitige Pflanze mit beachtlichem Potential, die in Regionen mit viel Regenfall, aber auch in trockenen Gebieten wächst. Sie kann erodiertes unbrauchbares Land regenerieren und hilft somit gegen Desertifikation und Landverödung. Als giftige Pflanze würde eine Nutzung als Biokraftstoff auch keine Nahrungsmittel-Ressourcen verbrauchen. Aus diesen Gründen wächst das Interesse, Jatropha für die Biokraftstoffproduktion einzusetzen, ständig.

Trotzdem handelt es sich bei Jatropha immer noch um eine Wildpflanze, deren agronomische Eigenschaften und Bedürfnisse, wie Düngemittelbedarf, ideale Wassermenge, Schädlingsbefall in Monokulturen, etc. noch nicht vollständig verstanden werden. Auch Auswirkungen auf die Umwelt bei großflächigem Anbau sind noch nicht bekannt. Solange diese Faktoren nicht ausreichend untersucht wurden, ist es schwierig, Prognosen über die Zukunft Jatrophas am Kraftstoffmarkt zu erstellen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass Öl der Pflanze Jatropha curcas L. erfolgreich in einer zirkulierenden Wirbelschicht crackbar ist. So können wertvolle Produkte wie Crackgas und Crackbenzin aus diesem nachwachsenden Rohstoff gewonnen werden.

Aufgrund der chemischen Zusammensetzung von Ölen ist die Konversion zwar kleiner als beim Standardfeed des FCC-Prozesses (Vakuumgasöl), die Benzinausbeute ist jedoch annähernd gleich groß. Grund für diesen Konversionsrückgang ist hauptsächlich die Bildung von Wasser, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, die beim Cracken von fossilem Einsatz nicht auftritt. Bei Standardbedingungen ist die Konversion bei Jatrophaöl um rund 14 % geringer als die bei VGO.

Vergleicht man Jatrophaöl mit anderen als Feed eingesetzten Ölen, erkennt man, dass sich dieses sehr gut als FCC-Einsatz eignet - nur Palmöl liefert ähnlich gute Ergebnisse.

Als Grund für das unterschiedliche Verhalten wurde, aufbauend auf die Arbeit von Bartel, die verschiedenartige Fettsäurezusammensetzung der einzelnen Öle festgestellt.

Durch Variation der mittleren Riseratemperatur kann das erhaltene Produktspektrum leicht verändert werden. Die Reaktionstemperatur wirkt sich jedoch sehr stark auf die Gesamtgasausbeute und somit die Konversion aus. Bei rund 500 °C liegt die Konversion bei etwa 52 m%, durch Erhöhen der Temperatur um 100 °C steigt dieser Wert auf 69 m%.

Eine Veränderung der Feedrate hat ebenfalls Einfluss auf die erhaltenen Produktfraktionen. Durch das sich ändernde Verhältnis von Katalysatormasse zu Ölmasse verlaufen die Crackreaktionen unterschiedlich stark. Dies wirkt sich vor allem auf den Benzin- und den Koksanteil aus. Bei geringem Feed von 1,5 l/h (C/O-Verhältnis 59) liegt der Benzingehalt bei 35 m%, durch Steigerung der Ölzufuhr auf 2,5 l/h (C/O-Verhältnis 30) steigt auch die Benzinausbeute auf 41 %. Der Koksanteil nimmt dagegen bei zunehmender Feedrate von 10 m% auf 6,6 m% ab.

Die Qualität des erzeugten Benzins ist sehr hoch, es wurden Oktanzahlen von MOZ >81 und ROZ >95 gemessen. Hervorzuheben sind vor allem die niedrigen Gehalte an Schwefel (2 mg/kg), Sauerstoff (0,3 m%) und dem Katalysatorgift Blei (<0,1 mg/l). Kritisch zu bewerten ist jedoch der mit 45m% sehr hohe Aromatengehalt und der hohe Benzolgehalt (2,9 m%).

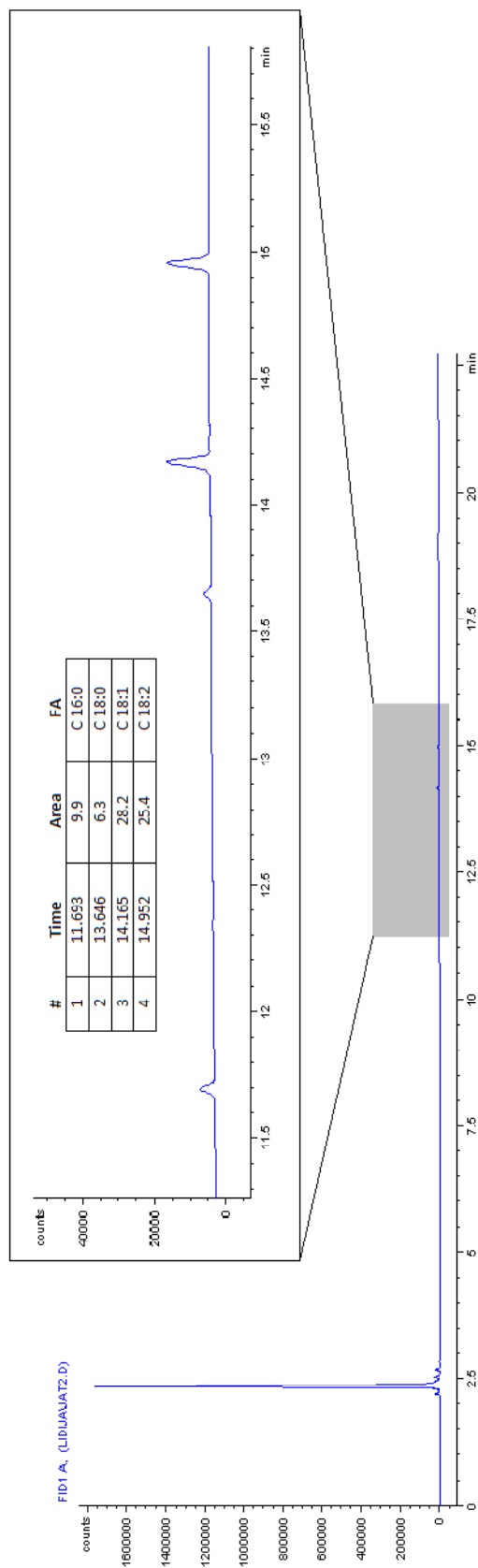
Obwohl die Zukunft der Jatropha pflanze aufgrund des fehlenden Wissens über deren Bedürfnisse und Umweltauswirkungen noch unsicher ist, wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass sich das Öl äußerst gut als Einsatzstoff für den FCC-Prozess eignet. Vor allem durch das Anfang 2009 beschlossene Ziel, 3,4 % des in den Verkehr gebrachten Ottokraftstoffs durch Biokraftstoffe zu substituieren, erscheint die Beimischung von Jatrophaöl zum Standard-FCC-Feed Vakuumgasöl - neben Bioethanol - als interessante Möglichkeit zur Nutzung alternativer Ressourcen in Ottokraftstoff.

## ANHANG

## A CHROMATOGRAMM

File Information	
GC-File	JAT2.D
File Path	C:\HPCHEM\2\DATA\LIDJUA\
Date	25-Nov-09, 12:44:10
Sample	JAT2
Operator	ms
Method	FSME.M

GC-Parameter	
Säule	Supelco, 2-4110 / SP 2380 / Methode FSME
Split	1:10
Starttemperatur	120°C, 4 min
Endtemperatur	230°C
Aufheizrate	8°C / min
Runtime	ca. 25 Minuten
Detektor	FID
Trägergas	He



**LITERATURVERZEICHNIS**

- [1] Energy Information Administration; “International Energy Outlook 2006”; <http://www.eia.doe.gov/oiaf/forecasting.html>; 29.04.2010
- [2] U.S. Energy Information Administration; Independent Statistics and Analysis; <http://www.eia.doe.gov/emeu/international/energyconsumption.html>; 29.04.2010
- [3] International Energy Agency; “World Energy Outlook 2009”; <http://www.worldenergyoutlook.org>; 29.04.2010
- [4] British Petrol; “Statistical review of world energy”; Juni 2009; [bp.com/statisticalreview](http://bp.com/statisticalreview); 29.04.2010
- [5] Government of Alberta; “talk about oilsands”; <http://www.oilsands.alberta.ca>; 29.04.2010
- [6] The economist print edition; “The peak-oil debate”; 10.12.2009
- [7] Prof. Dr. Klaus Bitzer; „Ist Peak Oil erreicht? Die Sicht der ASPO“; <http://www.energiestiftung.ch>; 29.04.2010
- [8] Schindler, J.; Zittel, W.; „Zukunft der weltweiten Erdölversorgung“; <http://www.energywatchgroup.org>; 29.04.2010
- [9] Römpp Online; <http://www.thieme-chemistry.com>; 29.04.2010
- [10] Winnacker/Küchler; Chemische Technik Band 4; Energieträger, Organische Grundstoffe; 5. Auflage; Weinheim:Wiley-VCH; 2005
- [11] Winnacker/Küchler; Chem. Technologie Band 5; Organische Technologie I; Verarbeitung von Erdöl/Raffinerietechnik; ÖMV-Sonderdruck; 4. Auflage 1981
- [12] RICHTLINIE 2003/30/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 8. Mai 2003 zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor; Abl. L 123 vom 17.5.2003
- [13] RICHTLINIE 2009/28/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG; Abl. L 140 vom 05.6.2009
- [14] MITTEILUNG DER KOMMISSION AN DEN RAT UND DAS EUROPÄISCHE PARLAMENT, Fortschrittsbericht Biokraftstoffe, Bericht über die Fortschritte bei der Verwendung von Biokraftstoffen und anderen erneuerbaren Kraftstoffen in den Mitgliedstaaten der Europäischen Union; KOM(2006) 845, 10.01.2007
- [15] U.S. Energy Information Administration; Independent Statistics and Analysis; <http://tonto.eia.doe.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3.cfm?tid=79&pid=79&aid=2>; 29.04.2010

- [16] Verordnung des Bundesministers für Umwelt, Jugend und Familie über die Festlegung der Qualität von Kraftstoffen (Kraftstoffverordnung 1999)  
Stefan Salchenegger; „Biokraftstoffe im Verkehrssektor in Österreich 2006“;
- [17] Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft; Wien; 2006
- [18] Ralf Winter; „Biokraftstoffe im Verkehrssektor in Österreich 2007“;  
Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft; Wien; 2007
- [19] Ralf Winter; „Biokraftstoffe im Verkehrssektor in Österreich 2008“;  
Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft; Wien; 2008
- [20] Ralf Winter; „Biokraftstoffe im Verkehrssektor in Österreich 2009“;  
Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft; Wien; 2009
- [21] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft;  
<http://umwelt.lebensministerium.at/article/articleview/66083/1/1467>; 29.04.2010
- [22] <http://www.neueenergie.net/index.php?id=1671>; 29.04.2010
- [23] Thurmond, W.; “Global Biodiesel Market Trends, Outlook and Opportunities”;  
Emerging Markets Online: Huston, TX; 2008
- [24] Vollhardt, K.P.C.; Schore, N.E.; Organische Chemie; Dritte Auflage; Weinheim:  
Viley-VCH; 2000
- [25] Codex Alimentarius; Volume 8; 2001; Codex Standard For Named Vegetable Oils;  
CX-STAN 210 – 1999
- [26] Ohne Autor; <http://www.hydrogeit.de/pflanzenoel.htm>; 29.04.2010
- [27] Weinert A.; "Katalytisches Cracken Alternativer EInsatzstoffe aus Erneuerbaren Ressourcen“; Diplomarbeit; TU-Wien: Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften; 2009
- [28] Adjaye, J.D.; Bakhshi, N.N.; “Catalytic Conversion of a biomass-derived oil to fuels and chemicals I: model compound studies and reaction pathways”;  
Biomass and Bioenergy; Vol 8; No. 3; 1995; pp 131-149
- [29] Ong, Y.K.; Bhatia, S.; “The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils”;  
Energy; 35; 2010; pp 111-119
- [30] GEXSI; “Global Market Study on Jatropha”;  
London/Berlin; 08.05.2008
- [31] Ohne Autor; <http://www.bayercropscience.com>; 29.04.2010
- [32] Achten, W.M.J. et al; “Jatropha Biodiesel production and use”;  
Biomass and Bioenergy; 32; 2008; pp. 1063-1084

- [33] Hager; „Handbuch der pharmazeutischen Praxis“; Folgeband 2: Drogen A-K; Springer Verlag; Berlin; Heidelberg; 1998
- [34] Ohne Autor, <http://www.jeremy-goldyn.com/2009/03/20/la-jatropha-curcas-dans-un-projet-de-developpement-durable-en-afrique>; 29.04.2010
- [35] Heller, J., “Physic nut. *Jatropha curcas* L. Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops”; 1. PhD Dissertation; Institute of Plant Genetic and Crop Plant Research; Gatersleben; Germany; und International Plant Genetic Resource Institute; Rome; Italy; 1996
- [36] Foidl et al, „*Jatropha curcas* L. as a source for the production of biofuel in Nicaragua”, *Bioresource Technology*, 58, 1996, pp. 77-82
- [37] Jongschaap, R.E.E., Corrè, W.J., Bindraban, P.S., Brandenburg, W.A., *Claims and Facts on *Jatropha curcas* L*; Wageningen 2007
- [38] Krist, S., Buchbauer, G., Klausberger C., *Lexikon der pflanzlichen Fette und Öle*, Wien: Springer, 2008
- [39] FACT Foundation, “*Jatropha handbook*”; [http://www.fact-foundation.com/en/Knowledge\\_and\\_Expertise/Handbooks](http://www.fact-foundation.com/en/Knowledge_and_Expertise/Handbooks); 29.04.2010
- [40] Teixeira, J.P.F., “Teor e composição do óleo de sementes de *Jatropha*” *Bragantia* (Campinas), 46 (1), 1987, pp. 151-157
- [41] Kandpal, J.B., Madan, M., “*Jatropha curcas* : a renewable source of energy for meeting future energy needs”, 6 (2), 1995, pp 159-160
- [42] Ohne Autor; <http://www.docstoc.com/docs/23102524/Biodiesel-%E2%80%93-Herstellung-mit-BK-12000>; 29.04.2010
- [43] Berchmans, H.J., “Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids”, *Bioresource Technology*, 99, 2008, pp. 1716-1721
- [44] Lu, H. et al., “Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil”, *Computers and Chemical Engineering*, 33, 2009, pp. 1091-1096
- [45] Hofbauer, H.; “Intern zirkulierende Wirbelschicht – Grundlagen und Anwendungen“; Habilitationsschrift; TU-Wien: Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik; 1993
- [46] Reichhold, A.; „Entwicklung von Reaktions/Regenerationsystemen für Adsorptions/Desorptionsprozesse und für katalytischen Cracken auf der Basis von intern zirkulierenden Wirbelschichten“; Dissertation; TU-Wien: Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik; 1996
- [47] Schablitzky, H.; „Katalytische Konversion pflanzlicher Öle in Kohlenwasserstoffe mittels vollkontinuierlicher FCC-Pilotanlage“; Dissertation; TU-Wien: Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften; 2008



- [48] Gonzalez Osende, R.; „Catalytic Cracking of Vacuum Gas Oil and Bio Oil in an FCC Unit with Internal CFB-Design“; Diplomarbeit; TU-Wien: Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften; 2008
- [49] Bartel, C.; “Experimentelle Untersuchungen zur Produktion von Benzin aus Palm- und Sojaöl in einer vollkontinuierlichen FCC-Anlage”; Diplomarbeit; TU-Wien: Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften; 2008
- [50] Paulitsch, C.; „Katalytische Spaltung von Fettsäuren in einer vollkontinuierlichen FCC-Pilotanlage“; Diplomarbeit; TU-Wien: Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften; 2009

**ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS**

°API	American Petroleum Institute Grad
ASPO	Association for the Study of Peak Oil and Gas
C	Kohlenstoff
C2	Moleküle mit 2 Kohlenstoffatomen
C3	Moleküle mit 3 Kohlenstoffatomen
C4	Moleküle mit 4 Kohlenstoffatomen
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
CZ	Cetanzahl
DK	Dieselmotortreibstoff
EN	Europäische Norm
ETBE	tert-Butylethylether
FAME	Fatty Acid Methyl Ester (Fettsäuremethylester)
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatografie
H <sub>2</sub> O	Wasser
Heizöl EL	Heizöl extraleicht
Heizöl L	Heizöl leicht
Heizöl M	Heizöl mittel
Heizöl S	Heizöl schwer
HEL	Heizöl extraleicht
HOS	Heizöl schwer
HS	Heizöl schwer
Hu	Heizwert
IEA	International Energy Agency
IZ	Iodzahl
KOH	Kaliumhydroxid
LCO	Light Cycle Oil
LPG	Liquified Petroleum Gas (Flüssiggas)
m%	Massenprozent

Mb	Megabarrel (10 <sup>6</sup> Barrels)
MOZ	Motor Oktanzahl
MTBE	tert-Butylmethylether
OECD	Organization for Economic Co-operation and Development
OPEC	Organization of Petroleum Exporting Countries
OZ	Oktanzahl
PIONA	Paraffine, Isoparaffine, Olefine, Naphthene, Aromaten
ppm	Parts Per Million
ROZ	Research Oktanzahl
SimDest	Simulierte Destillation
VAE	Vereinigte Arabische Emirate
VGO	Vakuumgasöl
vol%	Volumsprozent
VZ	Verseifungszahl
WEO	World Energy Outlook
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

**SYMBOLVERZEICHNIS**

$^{\circ}\text{API}$	American Petroleum Institute Grad [-]
$p_{\text{REG}}$	Regeneratordruck [bar]
$T_{\text{RAUM}}$	Raumtemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$K$	Konversion [%]
$m_{\text{g}}$	Masse gasförmiges Produkt [kg]
$m_{\text{f,BP}<215^{\circ}\text{C}}$	Masse flüssiges Produkt mit einem Siedepunkt unter $215^{\circ}\text{C}$ [kg]
$m_{\text{Feed}}$	Masse Öl [kg]
$U1$	Anteil einfach ungesättigter Fettsäuren an den Gesamtfettsäuren [%]
$U2$	Anteil einfach ungesättigter Fettsäuren an den Gesamtfettsäuren [%]
$U3$	Anteil einfach ungesättigter Fettsäuren an den Gesamtfettsäuren [%]
$UR$	Umlaufrate [kg/min]
$A_{\text{REG}}$	Querschnittsfläche des Regenerators [ $\text{m}^2$ ]
$\Delta p_{\text{REG}}$	Druckdifferenz im Regenerator [ $\text{kg/s}^2\text{m}$ ]
$g$	Erdbeschleunigung [ $\text{m/s}^2$ ]
$\Delta t$	Zeitdauer der Umlaufratenmessung [min]

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Bild 2.1:	Primärenergieverbrauch nach Energieträgern 1980-2007, Entwicklung bis 2030.....	9
Bild 2.2:	gesicherte Erdölreserven weltweit, Stand 2008.....	11
Bild 2.3:	Entwicklung der weltweiten Ölförderung 1935- bis 2030 .....	13
Bild 2.4:	Förderprofil ölproduzierender Nicht-OPEC-Länder sowie Venezuela und Angola .	14
Bild 2.5:	Beispielhaft: Einfluss von Konversionsanlagen.....	17
Bild 2.6:	Grundstruktur einer Raffinerie .....	18
Bild 2.7:	Chemischer Aufbau von Alumosilikaten .....	20
Bild 2.8:	Bildung von Carbenium-Ionen an der Katalysatoroberfläche.....	20
Bild 2.9:	Bildung von Carbenium-Ionen im Inneren des Katalysators .....	20
Bild 2.10:	Crackmechanismus, $\beta$ -Spaltung .....	20
Bild 2.11:	FCC – UOP Verfahren; FCC – Ultra Orthoflow Verfahren.....	23
Bild 2.12:	Produzierte und verbrauchte Biokraftstoffmengen in der EU .....	31
Bild 2.13:	Produzierte und verbrauchte Biokraftstoffmengen weltweit.....	31
Bild 2.14:	Entwicklung Kraftstoffabsatz in Österreich 2001-2008.....	33
Bild 2.15:	links: Kraftstoffabsatz in Österreich 2008.....	34
Bild 2.16:	Allgemeine Reaktionsgleichung zur Herstellung von Biodiesel mit Methanol .....	36
Bild 2.17:	Aufbau eines typischen Triglycerids .....	38
Bild 2.18:	Fettsäurezusammensetzung verschiedener Pflanzenöle .....	39
Bild 2.19:	Katalytisches Cracken von Bioölen – postulierter Reaktionsmechanismus 1.....	42
Bild 2.20:	Katalytisches Cracken von Bioölen – postulierter Reaktionsmechanismus 2.....	43
Bild 2.21:	Globale Verbreitung von <i>Jatropha curcas</i> und Ölpalme, 1986 – 2007.....	44
Bild 2.22:	Blatt, Frucht und Samen von <i>Jatropha curcas</i> L.....	45
Bild 2.23:	Verwertung von <i>Jatropha curcas</i> L. Komponenten .....	47
Bild 2.24:	Einfluss von Wasserversorgung und Bodenfruchtbarkeit auf die Samenausbeute ...	48
Bild 2.25:	Ölgehalt getrockneter <i>Jatropha curcas</i> Samen unterschiedlicher Herkunft, Zusammensetzung von <i>Jatrophasamen</i> .....	49
Bild 2.26:	Ertrag an Pflanzenöl unter optimalen Bedingungen.....	49
Bild 2.27:	Fettsäurezusammensetzung <i>Jatrophaöl</i> verschiedener Herkunft.....	51
Bild 3.1:	Schematische Darstellung der Technikumsanlage .....	53
Bild 3.2:	Schematische Darstellung Probenahme und Produktanalytik.....	59
Bild 3.3:	Sieverlauf der flüssigen Fraktion.....	60
Bild 3.4:	Zusammensetzung des verwendeten <i>Jatrophaöls</i> .....	63
Bild 3.5:	Viskositätsverlauf von <i>Jatrophaöl</i> .....	64
Bild 4.1:	Vergleich der entstehenden Produktanteile bei VGO und <i>Jatrophaöl</i> .....	68
Bild 4.2:	Produktspektrum – Vergleich verschiedener Einsätze .....	69
Bild 4.3:	Zusammenhang zwischen Fettsäurezusammensetzung und Produktgasanteil.....	71
Bild 4.4:	Zusammenhang zwischen Fettsäurezusammensetzung und Konversion .....	72
Bild 4.5:	Gesamtkonversion, Benzin- und Crackgasanteil in Abhängigkeit der mittleren Risertemperatur .....	73

Bild 4.6: Verschiedene Produktanteile in Abhängigkeit der mittleren Risertemperatur .....	74
Bild 4.7: Einfluss der Risertemperatur auf die Produktgaszusammensetzung .....	74
Bild 4.8: Zusammensetzung Produktgas bei unterschiedlichen Risertemperaturen.....	75
Bild 4.9: Gesamtkonversion, Benzin- und Crackgasanteil in Abhängigkeit der pro Zeit eingesetzten Feedmenge .....	76
Bild 4.10: Verschiedene Produktanteile in Abhängigkeit der pro Zeit eingesetzten Feedmenge .....	77
Bild 4.11: Abgaskonzentrationen in Abhängigkeit der pro Zeit eingebrachten Ölmenge .....	78
Bild 4.12: Siedeverläufe.....	80
Bild 4.13: Einfluss der Cracktemperatur auf die Produktzusammensetzung .....	81
Bild 4.14: Vergleich der PIONA-Analysen unterschiedlicher Öle .....	82

**TABELLENVERZEICHNIS**

Tabelle 2.1:	Zusammensetzung Gesamtenergieverbrauch.....	10
Tabelle 2.2:	Die zehn größten Erdölproduzenten,.....	11
Tabelle 2.3:	Einteilung der Rohöle nach °API.....	16
Tabelle 2.4:	Typische Reaktionsbedingungen bei FCC-Anlagen .....	22
Tabelle 2.5:	Raffinerieprodukte und Absatz; .....	25
Tabelle 2.6:	Anforderungen an unverbleiten Ottokraftstoff, EN 228:2008 .....	28
Tabelle 2.7:	Fettsäuren .....	39
Tabelle 2.8:	Physikalische und chemische Kennzahlen von Jatropaöl .....	51
Tabelle 3.1:	Dimensionen und Kenngrößen der Anlage .....	55
Tabelle 3.2:	Versuchsablauf .....	56
Tabelle 3.3:	Formelzeichen .....	58
Tabelle 3.4:	Konfiguration der SimDest GC.....	60
Tabelle 3.5:	Konfiguration der Gas GC .....	61
Tabelle 3.6:	Beispielhaft: Spezifikationen des Vakuumgasöls .....	62
Tabelle 3.7:	Konfiguration der Gaschromatografie .....	63
Tabelle 3.8:	Verwendete Viskosimeter .....	64
Tabelle 3.9:	Produktspektrum .....	65
Tabelle 4.1:	Standardbetriebspunkt der Technikumsanlage.....	67
Tabelle 4.2:	Produktspektrum – Vergleich verschiedener Einsätze.....	70
Tabelle 4.3:	Riserstützfluidisierungen.....	76
Tabelle 4.4:	abgebrannte Koksmenge während der Produktabsaugung, absolut .....	78
Tabelle 4.5:	Vergleich der Benzineigenschaften mit der geltenden Norm .....	79
Tabelle 4.6:	Flüchtigkeit laut Norm EN 228:2008.....	80