



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

VIENNA
UNIVERSITY OF
TECHNOLOGY

D I P L O M A R B E I T

Katalytisches Cracken Alternativer Einsatzstoffe aus Erneuerbaren Ressourcen

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

Alexander Weinert
Thorvaldsengasse 40/14
1120 Wien

Wien, 1. Dezember 2009

Kurzfassung

In einer vollkontinuierlichen FCC-Anlage im Technikumsmaßstab wurden fette Öle (Raps-, Soja- und Altspeiseöl), Fette (Tierfett, Kategorie 3) und andere Kohlenwasserstoffgemische (Rapsstrohpyrolyseöl) mit einem Equilibrium-Katalysator der Fa. Grace Davison katalytisch gecrackt. Neben Feed- wurden auch Risertemperaturvariationen durchgeführt. Die Pflanzenöle und Altspeiseöl ergaben durchwegs gute Konversionsraten (63%), Tierfett weniger (60%) und Pyrolyseöl mehr (73%). Pyrolyseöl hatte die größte Ausbeute an Benzin (58%), bei den restlichen Ölen war sie etwas geringer.

Die Einsätze wurden – wo möglich und sinnvoll – mit nasschemischen Methoden analysiert und die relevanten Fettkennzahlen (Verseifungs- und Iodzahl) wurden berechnet. Zur besseren Vergleichbarkeit und Anschauung wurden die Fettkennzahlen in eine mittlere Kettenlänge und einen durchschnittlichen Unsättigungsgrad umgerechnet.

Eine Abhängigkeit der Konversion von Cracktemperatur, C/O-Verhältnis und der Beschaffenheit des Einsatzstoffes (Unsättigungsgrad, Kettenlänge) wurde festgestellt.

Abstract

Oils (rapeseed, soybean and waste vegetable oil), fats (animal fat, category 3) and other carbohydrates (rapeseed straw pyrolysis oil) were cracked in a fully continuous FCC-pilot plant using an equilibrium catalyst by Grace Davison. Aside from variations of the feed, the mean riser temperature was altered as well. The vegetable oils allowed for good conversion rates (63%), animal fat was slightly less (60%) and the pyrolysis oil significantly more (73%). The latter one showed the best yields of gasoline (58%), with the vegetable oils and the animal fat it was slightly less.

The feeds were (when applicable) analyzed using titrational methods and their relevant lipid values (saponification and iodine value) were determined. In order to achieve better comparability and clarity, these values were converted into a mean chain length and an average degree of unsaturation.

A dependency of the conversion rate on the mean riser temperature, the cat/oil-ratio and the ratio of unsaturation could be shown.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	2
Abstract.....	2
Inhaltsverzeichnis	3
1 Einleitung	5
2 Ziele.....	6
3 Stand der Technik	7
3.1 Biomasseverflüssigung (BtL).....	7
3.2 Biodiesel	8
3.3 Bioethanol.....	8
4 Bioöle	10
4.1 Aufbau von Fetten und fetten Ölen	10
4.2 Beschreibung von Fetten und fetten Ölen	11
4.2.1 Qualitätsbeurteilende Kennzahlen.....	12
4.2.2 Charakterisierende Kennzahlen.....	14
4.2.3 Abgeleitete Beschreibungen.....	17
4.3 Zusammensetzung von Pyrolyseölen	23
5 Cracken	25
5.1 Grundlegende Crackmethoden	25
5.1.1 Thermisches Cracken	25
5.1.2 Katalytisches Cracken	25
5.2 Katalytisches Cracken von Mineralölen und -derivaten	26
5.2.1 Wichtige industrielle Verfahren	26
5.2.2 Mechanismus.....	32
5.3 Cracken von Bioölen und Fettsäuren	35
5.3.1 Mechanismus und Reaktionspfade	35
5.3.2 Lump-Modell.....	37
6 Experimentelle Arbeit	40
6.1 Anlagenbeschreibung	40
6.2 Versuchsdurchführung.....	43
6.2.1 Vorbereiten der Anlage	43
6.2.2 Erreichen eines stabilen Betriebspunktes	44

6.2.3	Probenahme	44
6.2.4	Beendigung des Versuches	45
6.3	Analysen	45
6.3.1	Produktanalyse	45
6.3.2	Abgasanalyse	48
6.3.3	Fettkennzahlen.....	48
7	Auswertung der Crackversuche.....	52
7.1	Crackversuche mit Altspeiseöl (ASO).....	53
7.2	Crackversuche mit Rapsöl (RAP)	56
7.3	Crackversuche mit Rapsstrohpyrolyseöl (RSPO)	59
7.4	Crackversuche mit Tierfett Kat. 3 (TF3)	63
7.5	Vergleich der Bioöle	65
7.5.1	Produktspektrum.....	65
7.5.2	Betrachtungen zur Konversionsrate	69
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	70
	Anhang A: Bedienungsanleitung für die FCC-Pilotanlage	72
A.1	Anfahren	72
A.2	Standardbetrieb	73
A.3	Produktabsaugung	73
A. 4	Abschaltung der Anlage	74
A. 5	Notabschaltung der Anlage.....	75
	Literaturverzeichnis	77
	Abkürzungsverzeichnis	79
	Symbolverzeichnis	80
	Abbildungsverzeichnis.....	82
	Tabellenverzeichnis.....	84

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit behandelt in erster Linie die zentrale Frage, wie gut und in welcher Qualität man aus Bioölen in einem Wirbelschicht-Crackverfahren (Bio)-Benzin erzeugen kann.

Zuerst soll näher darauf eingegangen, welche Konkurrenzverfahren bereits jetzt verfügbar und (zumindest annähernd) ausgereift sind. Es zeigt sich, dass es einige vielversprechende andere Möglichkeiten gibt, die auch zum Teil schon von der Politik gefördert und in (mehr oder minder) großem Maßstabe eingesetzt werden.

Danach sollen die Grundlagen etwas näher erläutert werden, besonderer Schwerpunkt soll auf den chemischen Aufbau von Bioölen (und -fetten) gelegt werden und ihre Charakterisierung. Dies geschieht in dieser Arbeit durch Verwendung der relativ kostengünstig zugänglichen Fettkennzahlen. Vor allem soll hier allerdings auf die versteckt in den Kennzahlen enthaltene chemische Information eingegangen werden. Diese Information betrifft im speziellen den mittleren Aufbau, also Kettenlänge und Doppelbindungszahl.

Der danach folgende, weitere theoretische Hintergrund beschäftigt sich mit dem chemischen Vorgang des Crackens, also dem Mechanismus und dem Unterschied zwischen dem Spalten von Erdölderivativkomponenten und (biogenen) Fetten und fetten Ölen. Es soll weiters das Lumpmodell zur Modellierung eines FCC-Prozesses vorgestellt werden.

In dem folgenden Kapitel soll die experimentelle Arbeit erläutert werden. Dazu gehören natürlich auch die Anlagenbeschreibung und die Versuchsdurchführung. Die durchgeführten Analysen, sowohl des Feeds als auch des Produktes und des Abgases, werden dargelegt, sowie die verwendeten Messgeräte beschrieben.

Das vorletzte Kapitel beschäftigt sich mit der Auswertung und Interpretation der erhaltenen Ergebnisse, wobei die Einsatzstoffe sowohl getrennt voneinander als auch im Vergleich miteinander untersucht werden.

Zum Schluss sollen die erhaltenen Ergebnisse noch einmal zusammengefasst und kurz interpretiert werden. Es wird auch ein Ausblick auf (mögliche) zukünftige Arbeiten gegeben.

2 Ziele

Auf der Suche nach alternativen Ressourcen und Einsatzstoffen für die chemische Industrie stellte sich heraus, dass pflanzliche Öle (wie etwa Raps- oder Sojaöl) ähnlich wie fossile Rohstoffe (VGO) mittels katalytischen Crackens in Wertstoffe umgewandelt werden können. Frühere Arbeiten beschäftigten sich hauptsächlich damit, dass sukzessive Bioöle zu VGO beigemischt wurden, um das Crackverhalten zu untersuchen (Schönberger, 2007, Schablitzky, 2008 und Osende, 2008). Schließlich wurde dazu übergegangen, reine Bioöle zu cracken und den Feed zu variieren (Bartel, 2008).

Diese Arbeit wurde fortgeführt, indem neue Arten von Fett (Tierfett, Altspeiseöl) und chemisch anders aufgebaute Einsatzstoffe (Pyrolyseöl) untersucht wurden. Dabei wurden sowohl das erhaltene Produktspektrum als auch die praktische Durchführbarkeit bewertet. Der ökonomische Vorteil liegt darin, dass die verwendeten Fette und Öle keine Konkurrenz zu angebauten Nahrungsmitteln (ölhaltige Pflanzen) darstellen.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, durch katalytisches Cracken in einem Wirbelbettverfahren aus reinem Rapsöl genug Benzin herzustellen, damit dieses in einem Standardverfahren in einem Prüfmotor auf sein reales Klopfverhalten getestet werden konnte. Diese Aufgabe konnte zur vollen Zufriedenheit erledigt werden, jedoch kam es bei den Motoren-Tests zu Verzögerungen, weswegen in der hier vorliegenden Arbeit nicht näher auf diese Ergebnisse eingegangen werden kann. Der Autor hofft, diese Ergebnisse zu einem späteren Zeitpunkt nachreichen zu können (etwa im Rahmen eines Papers, Vortrags oder einer Dissertation).

Darüber hinaus sollte jedoch auch den mechanistischen und kinetischen Teilaspekten des Crackprozesses bei Bioölen näher nachgegangen werden. Im Rahmen der apparativen Möglichkeiten wurde dieses Problem angegangen. Dabei wurde auf die molekularen Unterschiede zwischen den Einsatzstoffen (Unsättigung und Kettenlänge) Augenmerk gelegt. Die Information über den chemischen Aufbau wurde durch Bestimmung der Fettkennzahlen gewonnen. Es wurde dann versucht, eine Korrelation zwischen diesen (molekularen) Merkmalen einerseits und den Betriebsbedingungen andererseits, herzustellen.

3 Stand der Technik

Vor allem durch die weltweite Diskussion um eine Reduktion der CO₂-Emissionen sind alternative Möglichkeiten zur Energie- und vor allem zur Treibstoffgewinnung in das öffentliche Interesse gerückt.

In Europa entfallen mehr als 30 % des Gesamtenergieverbrauchs auf den Verkehrssektor. Um dieses CO₂-Einsparungspotential zu nutzen, hat sich das EU-Parlament durch eine Richtlinie (EG 2003) dieser Problematik angenommen. Ziel dieser Richtlinie ist, Biokraftstoffe oder andere erneuerbare Kraftstoffe als Ersatz für Otto- und Dieselmotorkraftstoff zu fördern. Der Umstieg von fossilen Energieträgern hin zu biogenen soll dabei in drei Schritten erfolgen (BMLFUW, 2008):

Seit 2005 wird eine Beimischung von 2 % Biokraftstoff verlangt. Ab 2010 wird dieser Anteil dann auf 5,75 % erhöht. Im März 2007 wurde darüber hinaus eine Beimischung von 10 % für 2020 beschlossen.

In Österreich gelten strengere Regeln. Seit 1. Oktober 2005 ist eine Beimischung von 2,5 % Biokraftstoff vorgeschrieben. Seit 2007 muss dieser Anteil 4,3 % betragen und seit 1. Oktober 2008 5,75 %. Es ist geplant, bis 2010 10 % und bis 2020 20 % Anteil an alternativen Kraftstoffen zu erreichen.

Im Folgenden soll auf die wichtigsten und gebräuchlichsten Verfahren etwas näher eingegangen werden.

3.1 Biomasseverflüssigung (BtL)

Es gibt mehrere Verfahren, um aus Biomasse einen flüssigen Treibstoff zu erhalten, etwa die Flashpyrolyse oder eine katalytische Depolymerisierung. Das wichtigste Verfahren ist jedoch die Biomassevergasung mit anschließender Fischer-Tropsch-Synthese. Dieses Verfahren soll hier näher beschrieben werden:

In einem ersten Schritt wird die Biomasse vergast, d.h. die Biomasse wird dabei mit einem Vergasungsmittel (bei einer anschließenden Fischer-Tropsch-Synthese ist dieses in der Regel Wasserdampf) in einer sauerstofflimitierten Atmosphäre zu Synthesegas (CO und H₂) umgesetzt. Aus diesem wird dann via Fischer-Tropsch-Synthese der flüssige Kraftstoff erzeugt.

Dabei erhält man – abhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen und dem eingesetzten Katalysator – längere Kohlenwasserstoffketten, die einem qualitativ sehr hochwertigen Diesel entsprechen (mit einer Cetanzahl von etwa 75-80 und Schwefel-, Stickstoff- und Aromatenfreiheit). Fast immer wird dieser BtL-Kraftstoff deswegen zur Verbesserung des konventionellen Raffineriediesels eingesetzt.

3.2 Biodiesel

Biodiesel erhält man durch Umesterung (sauer oder aber sehr häufig basisch katalysiert) von Fetten (Alt- oder Tierfett) oder Ölen (Raps-, Soja- oder Palmöl), d.h. es wird das „Glyceringerüst“ gegen Methanol ersetzt. Dabei erhält man Fettsäuremethylester (*fatty acid methyl ester*, FAME) und Glycerin als Produkte. Es ist wichtig, dass das verwendete Öl einen möglichst geringen Anteil an Wasser und freien Fettsäuren besitzt, da diese Komponenten zu einer unerwünschten Verseifungsreaktion führen, welche eine Emulsionsbildung ermöglicht, die ihrerseits den Umesterungsprozess beeinträchtigt.

In Europa verwendet man meist Rapsöl als Ausgangsstoff, man erhält also Rapsmethylester (RME). Vorteile davon sind die botanischen einerseits (gute Anbaubarkeit unter den gegebenen mitteleuropäischen Verhältnissen und ein relativ hoher Ölgehalt der Samen) und die ökonomischen andererseits (die Nebenprodukte Rapspresskuchen und Rapsextraktionsschrot werden als fett- und eiweißreiches Viehfutter eingesetzt).

Ein Vorteil der FAME ist, dass die Ester sehr gute Löseeigenschaften besitzen und dadurch die im Dieselmotor entstandenen Ablagerungen aus Tank und Leitungen auflösen können, die den Kraftstofffilter verlegen können. Dieser Vorteil ist zugleich auch ein gravierender Nachteil, da – abhängig vom Beimischungsgrad zu konventionellem Diesel – Kunststoffteile wie z.B. Dichtungen und Schläuche gegenüber Biodiesel beständig sein müssen.

Ein anderer Vorteil, der zugleich auch wieder einen Nachteil darstellt, ist die besonders leichte biologische Abbaubarkeit. Dies führt dazu, dass bei zu langer Lagerung Oxidation und Bakterienbefall die Eigenschaften des Treibstoffes beeinträchtigen.

3.3 Bioethanol

Die Herstellung von Bioethanol erfolgt analog zur Gewinnung von konventionellem (Lebensmittel-) Alkohol:

Stärke- und zuckerhaltige Rohstoffe (Zuckerrohr, Zuckerrüben, Mais, ...) werden vermahlen und durch eine enzymatisch katalysierte Reaktion („Verzuckerung“) wird die Stärke zu Zucker abgebaut. Zellulosehaltige Rohstoffe (Stroh) werden durch Säuren oder andere Enzyme ebenfalls zu Zucker zerlegt.

Die so gewonnene zuckerhaltige Maische wird mit Hefe versetzt und fermentiert. Es entsteht eine alkoholhaltige Maische mit etwa 12 % Ethanol. In einer Rektifikationsanlage wird diese Maische nun bis zu einer Konzentration von 96,4 % Ethanol (dem Azeotrop) aufgereinigt.

Für den Einsatz in Verbrennungsmotoren wird der Alkoholgehalt adsorptiv weiter erhöht, bis auf die geforderten ca. 99 % Ethanolgehalt.

Der so erhaltene Bioethanol wird in der Regel mit Benzin gemischt (dann als „Exx“ bezeichnet, wobei xx für den Prozentgehalt an Bioethanol steht). Bioethanol besitzt (bes. in hohen Mischungsanteilen) ein sehr gutes Löseverhalten, das die in KFZ anzutreffenden Kunststoffteile (Dichtungen, Leitungen) angreifen kann.

Totz (Totz, 2007) rechnet außerdem vor, dass sich aus 100 kg Getreide ca. 100 kg Brot herstellen lassen, jedoch nur 25 Liter Bioethanol, die Ernte von einem Hektar Anbaufläche reichte aus, um ca. 18 Menschen für ein Jahr zu ernähren oder Bioethanol für ein Fahrzeug mittlerer Kilometerleistung und mittleren Treibstoffverbrauchs für ein Jahr herzustellen.

4 Bioöle

Der Begriff „Bioöl“ meint in der Regel alle aus nicht fossiler Biomasse erzeugten Öle. Darunter fallen also im Allgemeinen alle Pflanzenöle (aber auch Tierfette), wie z.B. Raps- oder Sojaöl, jedoch umfasst die Bezeichnung auch andere Öle, wie z.B. Pyrolyseöl.

4.1 Aufbau von Fetten und fetten Ölen

Tierische und pflanzliche Fette und fette Öle (Lipide) werden auch als Triglyceride (richtiger: Triacylglycerine) bezeichnet. Der Grund dafür ist ihre einfache Grundstruktur: Sie bestehen aus einem Glycerin-Stamm, an den drei (meist verschiedene) Monocarbonsäuren über eine Esterbindung verbunden sind. Diese Carbonsäuren sind in der überwiegenden Zahl aller Fälle (sofern natürlichen Ursprungs) geradzahlig, da ihre Biosynthese über die Verknüpfung von C_2 -Einheiten der aktivierten Essigsäure (Acetyl-Coenzym A) verläuft.

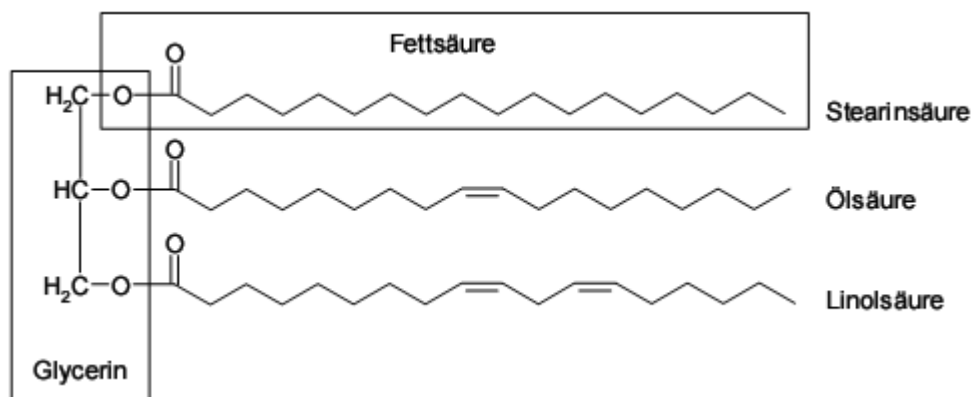


Abbildung 1: Chemischer Aufbau eines typischen Triglycerids. (Quelle: Ramakrishnan, 2004)

Man spricht von „gesättigten“ Fettsäuren, wenn diese ausschließlich aus C-C-Einzelbindungen bestehen. Sobald mindestens eine C=C-Doppelbindung vorliegt, spricht man von einer „ungesättigten“ Fettsäure. Gewöhnlich liegen diese Doppelbindungen in mehrfach ungesättigten Fettsäuren isoliert vor. Die ungesättigten Fettsäuren entstehen aus den gesättigten, wobei der Wasserstoff von NAD^+ (Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid, ein an zahlreichen Redoxreaktionen des Zellstoffwechsel beteiligtes Koen-

zym) übernommen wird. Diese Reaktion ist streng stereospezifisch und es kommt bei biologisch relevanten Fettsäuren fast ausschließlich zu Bildung von cis-Formen, es gibt jedoch auch Enzyme, die die Doppelbindung in trans-Form einführen können.

Die Fettsäuren werden in gekürzter Schreibweise durch ihre Kettenlänge und die Zahl ihrer Doppelbindungen bezeichnet, die Hochzahl des nachfolgenden Deltas bedeutet dabei die Position der Doppelbindungen (z.B. C 18:3($\Delta^{9, 12, 15}$) steht für Linolensäure, also *cis-,cis-,cis-9,12,15-Octa-decatriensäure*). Das letzte C-Atom der Kette wird dabei mit „ ω “ bezeichnet, eine Linolensäure (s. o.) ist also eine ω -3-Fettsäure. Analog dazu ist auch die Bezeichnung ω -6- oder auch ω -9-Fettsäure üblich, jedoch sind nur ω -3-Fettsäuren essentiell, d.h. sie können von Säugetieren nicht synthetisiert werden. (Bannwarth, 2007)

4.2 Beschreibung von Fetten und fetten Ölen

Das allgemeine Ziel der Analyse von Fetten und Ölen ist es, eine Aussage über die Identität, die Zusammensetzung (Reinheit) oder die Qualität (Lagerfähigkeit) zu gewinnen. Dazu existieren heutzutage mehrere Verfahren, sowohl nasschemische als auch spektroskopische und chromatographische.

Obwohl die Analysendauer und Präzision der letztgenannten Verfahren zweifelsohne den nasschemischen überlegen ist, haben diese doch auch heutzutage noch Berechtigung. Ein wichtiger Grund ist, dass die Genauigkeit von „einfachen“ Analysenmethoden (wie der Gravimetrie oder der Titration) der Genauigkeit von spektroskopischen oder chromatographischen Methoden überlegen ist, da erstgenannte eine deutlich kleinere Zahl an Grundschritten (wägen, Graduierungen ablesen, ...) benötigen. Hinzu kommt, dass bei nasschemischen Methoden systematische Fehler leichter zu identifizieren und quantifizieren sind (da die Abläufe direkt beobachtbar sind). Nicht zuletzt spricht auch der Kostenfaktor für die nasschemischen Methoden.

Es existieren einige nasschemisch sehr einfach zugängliche Parameter, die eine z. T. sehr große Aussagekraft über das untersuchte Öl haben. Dies sind auch die Hauptgründe für die weiterhin gegebene Relevanz dieser Kennzahlen. Diese Fettkennzahlen sollen im Folgenden näher beschrieben werden. Dabei soll zwischen den Kennzahlen unterschieden werden, die eher eine qualitätsbeurteilende Aussagekraft haben und jenen, die ein Fett/Öl chemisch charakterisieren.

4.2.1 Qualitätsbeurteilende Kennzahlen

Diese Kennzahlen werden in der Lebensmittelanalytik häufig herangezogen, um die Tauglichkeit eines Öles zum menschlichen Verzehr/Inverkehrbringen beurteilen zu können. Sie haben für diese Arbeit keine nähere Bedeutung und werden hier nur der Vollständigkeit halber erläutert.

4.2.1.1 Die Säurezahl (SZ)

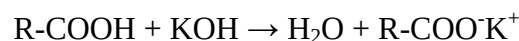
Die Säurezahl ist ein Maß für den in Fetten und Ölen auftretenden Gehalt an freien Fettsäuren. Bei der Bestimmung werden auch evtl. vorhandene Mineralsäuren erfasst, jedoch nicht (etwa als Ester) gebundene Säuren. Die Kenntnis der Säurezahl dient der Reinheitsprüfung und lässt (v. A. in Kombination mit anderen Kennzahlen, wie etwa der Peroxidzahl) Rückschlüsse auf stattfindende Zersetzungsprozesse zu. Die Säurezahl ist definiert als die Menge an KOH (in Milligramm), die benötigt wird, um die in einem Gramm Fett vorhandenen freien Fettsäuren zu neutralisieren.

Zur Bestimmung (nach DIN EN ISO 660) wird zuerst das Lösungsmittel bereitet. Dafür wird eine Mischung aus Ethanol (C_2H_5OH) und Toluol ($C_6H_5CH_3$) im Verhältnis 1:1 hergestellt. Dieses Lösungsmittelgemisch muss dann mit Kalilauge (KOH) neutralisiert werden (mit Phenolphthalein als Indikator). Nun kann eine genau gewogene Menge der Probe (1-20 g Fett, je nach zu erwartender Säurezahl) in diesem Lösungsmittel aufgenommen. Die so bereitete Probelösung wird mit Phenolphthalein als Indikator versetzt und mit (ethanolischer) Kaliumhydroxidmaßlösung (0,1 N) bis zum Endpunkt titriert. Analog dazu wird eine Blindprobe durchgeführt.

Die Auswertung erfolgt nach

$$SZ = \frac{(V_{Probe} - V_{Blind})}{m_{Fett}} \cdot M_{KOH} \cdot N_{KOH} \quad (4.1)$$

Die dabei ablaufende Reaktion kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:



Für Speisefette ist es dabei ein Qualitätsmerkmal, wenn die Säurezahl sehr niedrig ist. Maximal erlaubte Werte sind $SZ \leq 0,2$ für raffinierte Öle und $SZ \leq 1,6$ für extra native Öle. Bei unsachgemäßer Lagerung kann es zu enzymatischen Abbaureaktionen (v. A. durch Lipasen) kommen. Dabei wird das Triglycerid hydrolytisch gespalten und die als Ester gebundenen Fettsäuren werden freigesetzt. Die Entstehung dieser freien Fettsäuren ist auch der Grund für das sogenannte Ranzigwerden eines Öles. (Matissek, 2006)

4.2.1.2 Peroxidzahl (POZ)

Die Peroxidzahl ist ein Kriterium für die Beurteilung der oxidativen Alterung eines Fettes, da sie ein Maß für den in Hydroperoxiden gebundenen Sauerstoff eines Fettes ist. Sie ist definiert als die erfassbare Menge an aktivem Sauerstoff und wird in $1/8 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ angegeben. Durch Multiplikation mit der Äquivalentmasse des Sauerstoffs ($8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) erhält man die Masse des aktiven Sauerstoffs je kg Probe (in $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Wichtig bei der Beurteilung der Qualität eines Fettes (oder Öles) ist dabei, dass die Zahl der Peroxide infolge von Autooxidation zuerst ansteigt, ein Maximum erreicht und dann wieder abfällt (siehe Abbildung 2). Dabei ist zu Beginn (Bereich ①) ein sehr geringer Anstieg der Peroxide zu beobachten, man spricht in diesem Zusammenhang von der „Induktionsperiode“ eines Fettes. Bei Ölsäure beträgt diese etwa 82 Stunden bei 60°C (Zimmermann, 2009). Darauf folgt (Bereich ②) ein exponentieller Anstieg mit einem Maximum. Diesem folgt (Bereich ③) ein Abfall der Peroxidkonzentration, bedingt durch den Zerfall der Peroxide und beginnende Polymerisierungsreaktionen.

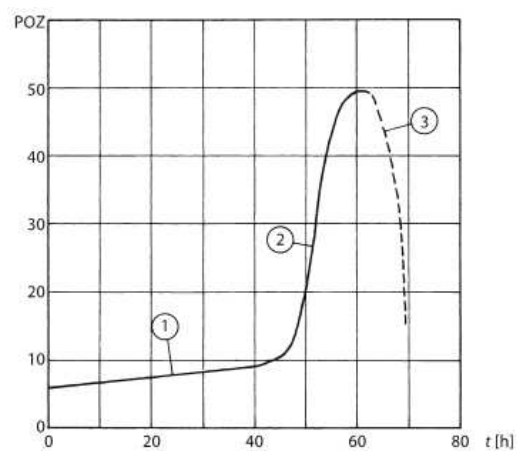


Abbildung 2: Zeitlicher Verlauf der Peroxidzahl bei Temperierung. (Quelle: Matissek, 2006)

Dies ist der Grund dafür, dass eine niedrige Peroxidzahl alleine noch keine fundierte Aussage über die Qualität der Probe zulässt. Diese Aussage kann erst im Kontext mit den anderen Kennzahlen erfolgen, wobei etwa die Zahl der freien Fettsäuren in die Beurteilung mit einfließt.

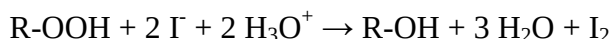
Die Peroxidzahl wird häufig nach der Methode nach Wheeler bestimmt (Matissek, 2006): Dazu wird die Probe (1 g) in einem Gemisch aus zwei Teilen Chloroform

(CHCl₃) und drei Teilen Eisessig (CH₃COOH, 96%ig) gelöst und mit einer Kaliumiodidlösung (KI aq. sat.) versetzt. Der Kolben wird nun für genau 60 Sekunden geschüttelt und unmittelbar danach mit 30 mL dest. Wasser verdünnt. Das ausgeschiedene Iod wird nun mit der Natriumthiosulfatlösung (Na₂S₂O₃, 0,1 N) titriert. Kurz vor dem Endpunkt (Entfärben der Lösung) wird etwas Stärkelösung als Indikator zugefügt. Die Titration wird nun bis zum Ende fortgesetzt.

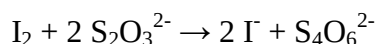
Die Auswertung erfolgt nach

$$POZ = \frac{(V_{Probe} - V_{Blind})}{m_{Fett}} \cdot N_{Na_2S_2O_3} \cdot 1000 \quad (4.2)$$

Dabei läuft im ersten Schritt (der Reaktion mit Kaliumiodid) folgende Reaktion ab:



Das so entstandene Iod wird nun im zweiten Schritt wieder zu Iodid reduziert:



Bei einwandfreien Proben ist die POZ < 6 (meist ist sogar $0 \leq POZ \leq 3$), eine POZ ≥ 10 deutet auf jeden Fall auf einen oxidativen Verderb hin. Eine Ausnahme stellt hier natives Olivenöl dar, welches in der Regel eine POZ von ≤ 15 aufweisen sollte (Matissek, 2006)

4.2.2 Charakterisierende Kennzahlen

Die Kenntnis dieser Kennzahlen liefert Informationen über die (mittlere) Fettsäurezusammensetzung der Probe bzw. über die (mittlere) Zahl der Doppelbindungen. Aus diesen experimentell einfach zugänglichen Daten lassen sich durch einige Umrechnungsschritte anschauliche Daten über die mittlere Probenzusammensetzung in der Art C n:m, wobei n für die Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Kette und m für die Anzahl an Doppelbindungen steht (für genauere Informationen siehe dazu Kapitel 4.2.3). Diese Information ist anschaulicher als die eigentlichen Kennzahlen.

4.2.2.1 Verseifungszahl (VZ)

Die Verseifungszahl ist definiert als jene Menge an Kalilauge (in Milligramm), die notwendig ist, um ein Gramm Fett vollständig zu verseifen. Dabei werden alle – sowohl die freien als auch die als Glycerid gebundenen – Fettsäuren mit KOH umgesetzt. Dies ist der Grund dafür, dass die Verseifungszahl ein Maß für die mittlere Molmasse eines Fettes ist. Je geringer die Verseifungszahl, desto größer ist die mittlere Kettenlänge der

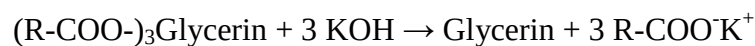
beteiligten Fettsäuren. Die VZ wird also als Reinheitskriterium in der Lebensmittelanalytik verwendet. (Matissek, 2006)

Zur Bestimmung der Verseifungszahl (nach DIN EN ISO 3657) wird die Probe (etwa 2 g) in einen Kolben eingewogen und mit 25 mL ethanolischer KOH (0,5 N) versetzt. Diese Mischung wird eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht (evtl. Siedesteinchen zusetzen). Anschließend versetzt man die noch heiße Probelösung mit einigen Tropfen Phenolphthalein und titriert mit 0,5 N Salzsäure (HCl) bis zum Endpunkt. Analog dazu erfolgt die Durchführung eines Blindversuches.

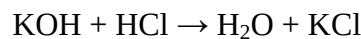
Die Auswertung erfolgt nach

$$VZ = \frac{(V_{Blind} - V_{Probe})}{m_{Fett}} \cdot M_{KOH} \cdot N_{KOH} \quad (4.3)$$

Zuerst läuft dabei die Verseifungsreaktion mit KOH im Überschuss ab, wobei das Triacylglycerin (veraltet oft Triglycerid genannt) in den Glycerin-Grundkörper und die Kaliumsalze der entsprechenden Fettsäuren gespalten wird:



Danach, bei der Titration wird das überschüssige KOH mit Salzsäure rücktitriert:



4.2.2.2 Esterzahl (EZ)

Die Esterzahl ist definiert als jene Menge an KOH (in Milligramm), die notwendig ist, um ein Gramm Neutralfett (d. h. eine Probe ohne freie Fettsäuren) vollständig zu verseifen (hydrolysieren). Aus der Definition wird klar, dass die EZ experimentell nicht direkt zugänglich ist. (Matissek, 2006)

Die einzige Möglichkeit, einen Wert für die Esterzahl zu erhalten, ist, indem sowohl die Verseifungszahl als auch die Säurezahl bestimmt werden und dann die Differenz gebildet wird. Es gilt:

$$VZ = SZ + EZ \quad (4.4)$$

woraus für die Esterzahl folgt

$$EZ = VZ - SZ \quad (4.5)$$

Für den Prozess des katalytischen Crackens ist es vollkommen unerheblich, ob die Fettsäuren in freier oder gebundener Form vorliegen. Es kann davon ausgegangen werden, dass spätestens beim direkten Kontakt des Bioöles mit dem heißen Katalysatormaterial

die vorliegenden Triglyceride thermisch zersetzt werden und anschließend als freie Fettsäuren vorliegen. Die Spaltung der Esterbindung ist ein sehr schneller Vorgang. Zur fast vollständigen Abspaltung der Fettsäuren bei Rapsöl genügen beispielsweise 50 ms bei 525°C. (Dupain, 2007)

4.2.2.3 Iodzahl (IZ)

Die Iodzahl gibt Aufschluss über die Anzahl der Doppelbindungen in einem Fett oder Öl. Sie ist umso größer, je höher der Grad der Unsattigung der Probe ist. Deswegen kann sie zur Reinheits- und Identitätsprüfung verwendet werden (für die Unterschiede siehe auch Tabelle 1).

Tabelle 1: Vergleich der Iodzahlen einiger wichtiger Fettsäuren in Abhängigkeit von der Unsattigung (Quelle: Matissek, 2006)

Fettsäure	Bezeichnung	IZ
Stearinsäure	C 18:0	0
Ölsäure	C 18:1	90
Linolsäure	C 18:2	181
Linolensäure	C 18:3	274

Die Iodzahl ist definiert als jene Menge an Halogen (bezogen auf Iod; in Gramm), die an 100 g Fett addiert wird. Zu beachten ist dabei, dass die zur Bestimmung der Iodzahl verwendeten Methoden nicht völlig übereinstimmende Resultate liefern, die verwendete Methode ist daher immer anzugeben. Iod selbst addiert nicht (bzw. nicht quantitativ) an Doppelbindungen. Daher wird – je nach Vorschrift – entweder Brom (Methode nach Kaufmann) oder ein Mischhalogenid wie etwa Iodchlorid (Methode nach Wijs) oder Iodbromid (Methode nach Hanuš) verwendet. Die Addition wird nicht nur durch die Art Halogens oder die Konstitution und Konfiguration der Doppelbindungen beeinflusst, sondern zu einem großen Ausmaß auch von dem verwendeten Lösungsmittel und den äußeren Einflüssen (Zeit, Temperatur, ...). Für eine ausreichend hohe Präzision ist daher auf eine genaue Durchführung und Einhaltung der standardisierten Parameter zu achten (Matissek, 2006).

Zur Bestimmung der Iodzahl nach Wijs (DIN EN ISO 3961) wird eine bestimmte Menge an Probe eingewogen. Die Einwaage richtet sich dabei nach der erwarteten Iodzahl

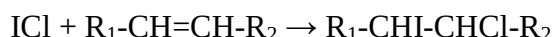
(IZ_{exp}) und sollte dabei zwischen 0,5 g Probe bei $IZ_{\text{exp}} \geq 20$ und 0,1 g Probe bei $IZ_{\text{exp}} \geq 150$ liegen. Zur Probe werden exakt 25 mL Wijs-Reagenz zugefügt, leicht geschüttelt bis die Probe vollständig gelöst ist und dann für genau eine Stunde im Dunkeln bei $20 \pm 3^\circ\text{C}$ stehen gelassen. Wenn sich die Probe nicht löst, ist es möglich, diese in einem inerten Lösungsmittel (etwa Essigsäure oder eine Mischung von Essigsäure mit Cyclohexan) vor Zugabe des Wijs-Reagenzes aufzulösen.

Nach Ablauf der Reaktionszeit werden 20 mL Kaliumiodidlösung (KI, 10%ig) und 150 mL Wasser zugegeben, geschüttelt und mit Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,1 N) bis kurz vor den Endpunkt titriert. Nach Zugabe von Stärkelösung (1%ig) als Indikator wird bis zur Entfärbung fertig titriert. Analog dazu wird ein Blindversuch durchgeführt.

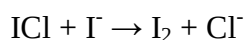
Die Auswertung erfolgt nach

$$IZ = \frac{(V_{\text{Blind}} - V_{\text{Probe}})}{m_{\text{Fett}}} \cdot T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 1,269 \quad (4.6)$$

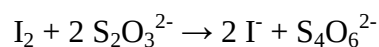
Im ersten Schritt (die Zugabe der Wijs-Lösung) läuft dabei folgende Additionsreaktion ab:



Nach Ablauf der einstündigen Wartezeit wird Kaliumiodidlösung zugesetzt, um das im Überschuss eingesetzte, bis dann unverbrauchte Iodchlorid zu elementarem Iod zu oxidieren:



Dieses so entstandene Iod wird bei der Rücktitration mit Thiosulfat dann kontrolliert zu Iodid reduziert:



4.2.3 Abgeleitete Beschreibungen

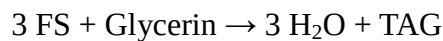
4.2.3.1 Berechnung der mittleren molaren Masse der Fettsäuren ($\overline{M}_{\text{FS}}$)

Wie bereits in Kapitel 4.2.2.1 erwähnt, ist die Verseifungszahl ein Maß für die mittlere Kettenlänge der Fettsäuren eines Triacylglycerines (TAG). Es ist naheliegend, sich zuerst die mittlere Molmasse der TAG zu berechnen. Dies geht einfach mit folgender Formel:

$$\overline{M}_{TAG} = \frac{1}{VZ} \cdot M_{KOH} \cdot 1000 \cdot 3 \quad (4.7)$$

Der Faktor 1000 darin dient der Umrechnung zwischen Milligramm und Gramm und der Faktor 3 trägt dem Verhältnis zwischen TAG und KOH (1:3, siehe Reaktionsgleichung der Verseifung) bei der Bestimmung der Verseifungszahl Rechnung.

Die mittlere molare Masse der Fettsäuren ($\overline{M}_{FS}$) erhält man nun, indem man die Reaktionsgleichung bei der Veresterung „umformt“, also aus



erhält man die folgende molare Massenbilanz:

$$3 \cdot \overline{M}_{FS} + M_{Glycerin} = 3 \cdot M_{H_2O} + \overline{M}_{TAG} \quad (4.8)$$

Aus dieser wird der folgende Zusammenhang abgeleitet:

$$\overline{M}_{FS} = M_{H_2O} + \frac{(\overline{M}_{TAG} - M_{Glycerin})}{3} \quad (4.9)$$

Einer bestimmten Verseifungszahl kann also genau eine mittlere molare Masse der enthaltenen Fettsäuren – und damit eine mittlere Fettsäurezusammensetzung – zugeordnet werden.

4.2.3.2 Berechnung des mittleren Unsättigungsgrades (DOU)

Für nachfolgende Überlegungen ist es zweckmäßig, das Konzept des aus der chemischen Strukturaufklärung bekannten (molekularen) Unsättigungsgrades (DOU_m) einzuführen:

$$DOU_m = \#C - \left(\frac{\#H + \#X}{2} \right) + \left(\frac{\#N}{2} \right) + 1 \quad (4.10)$$

In Formel (4.10) wird die Anzahl der jeweiligen Atome eines Moleküls eingesetzt, wobei X für Halogene und N für Stickstoff steht. Sauerstoff geht nicht in die Formel ein. Vereinfacht man diese allgemeine Gleichung, so gelangt man zu Gleichung (4.11):

$$DOU_m = \#C - \frac{\#H}{2} + 1 \quad (4.11)$$

Ein $DOU_m = 1$ entspricht dabei einer Unsättigung, also einer Doppelbindung oder einem Ringschluss im Molekül. Beispielsweise bedeutet $DOU_m = 2$, dass entweder zwei

Doppelbindungen, eine Doppelbindung mit Ringschluss oder eine Dreifachbindung im Molekül vorhanden sind.

Der Unsättigungsgrad ist anschaulicher als die Iodzahl, jedoch ist eine Umrechnung nicht so ohne weiteres möglich. Die Iodzahl trägt die Information über die Anzahl der Doppelbindungen in der Probe, der Unsättigungsgrad hingegen über ein einzelnes Molekül. Eine Verknüpfung kann also nur über die mittlere molare Masse erfolgen.

Der DOU_m ist als die Zahl der Doppelbindungen in einem Molekül definiert. Den (mittleren) Unsättigungsgrad (DOU) einer Probe erhält man, indem diese Definition auf mehrere Moleküle erweitert wird:

$$DOU = \frac{\sum DOU_m}{n} = \frac{n_{DB}}{n} \quad (4.12)$$

Der experimentell bestimmte mittlere Unsättigungsgrad (DOU) entspricht also der Summe der gemessenen Doppelbindungen bezogen auf die Zahl der in der Probe vorhandenen Moleküle (n). Wenn man z. B. ein Gemisch von einem Molekül Butan ($DOU_m = 0$) und einem Molekül Butadien ($DOU_m = 2$) betrachtet, erhält man

$$DOU = \frac{0 + 2}{2} = 1 \quad (4.13)$$

In diesem Beispiel beträgt der Unsättigungsgrad im Mittel also eins.

Um nun aus der Iodzahl einen DOU zu erhalten, ist es notwendig, den Mechanismus näher zu betrachten: ein Mol Iod (I_2 gemäß der Definition der IZ) addiert sich an ein „Mol“ Doppelbindung. Es gilt also

$$n_{DB} = n_{I_2} \quad (4.14)$$

Die Gesamtzahl der zur Bestimmung der IZ herangezogenen Moleküle entspricht der Molzahl der Triglyceride:

$$n = n_{TAG} \quad (4.15)$$

Diese Molzahl erhält man aus der Verseifungszahl. Auch hier wieder erhält man aus dem Reaktionsmechanismus, dass ein Mol Triglycerid mit drei Molen KOH reagiert:

$$n_{TAG} = \frac{n_{KOH}}{3} \quad (4.16)$$

Setzt man nun die Gleichungen (4.14), (4.15) und (4.16) in (4.12) ein, so erhält man

$$DOU = \frac{n_{I_2}}{n_{KOH}} \cdot 3 \quad (4.17)$$

Erweitert man nun (4.17) mit der Einwaage an Fett und führt die Molmassen von Iod und KOH ein, um die Umrechnung von Mol auf Gramm zu ermöglichen, führt das zu

$$DOU = 3 \cdot \frac{n_{I_2}}{n_{KOH}} \cdot \frac{m_{Fett}}{m_{Fett}} \cdot \frac{M_{I_2}}{M_{I_2}} \cdot \frac{M_{KOH}}{M_{KOH}} = 3 \cdot \frac{n_{I_2} \cdot M_{I_2}}{m_{Fett}} \cdot \frac{m_{Fett}}{n_{KOH} \cdot M_{KOH}} \cdot \frac{M_{KOH}}{M_{I_2}} \quad (4.18)$$

Erweitert man nun mit den entsprechenden Faktoren,

$$DOU = 3 \cdot \frac{m_{I_2}}{m_{Fett}} \cdot \frac{m_{Fett}}{m_{KOH}} \cdot \frac{M_{KOH}}{M_{I_2}} = 3 \cdot \frac{10^2}{10^2} \cdot \frac{m_{I_2}}{m_{Fett}} \cdot \frac{10^{-3}}{10^{-3}} \cdot \frac{m_{Fett}}{m_{KOH}} \cdot \frac{M_{KOH}}{M_{I_2}} \quad (4.19)$$

Wenn man nun die Definitionen der entsprechenden Kennzahlen wieder in Erinnerung ruft, sieht man, dass die Iodzahl wie folgt definiert ist:

$$IZ = \frac{m_{I_2}}{10^2 \cdot m_{Fett}} \quad (4.20)$$

Analog dazu lautet die Definition der Verseifungszahl:

$$VZ = \frac{10^{-3} \cdot m_{KOH}}{m_{Fett}} \quad (4.21)$$

Nun setzt man (4.20) und (4.21) in Gleichung (4.19) ein:

$$DOU = 3 \cdot 10^2 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{m_{I_2}}{10^2 \cdot m_{Fett}} \cdot \frac{m_{Fett}}{10^{-3} \cdot m_{KOH}} \cdot \frac{M_{KOH}}{M_{I_2}} \quad (4.22)$$

So erhält man für den gesuchten Zusammenhang zwischen dem Unsättigungsgrad und der Iodzahl, unter Zuhilfenahme der Verseifungszahl, den folgenden Ausdruck:

$$DOU = \frac{IZ}{VZ} \cdot \frac{M_{KOH}}{M_{I_2}} \cdot 0,3 \quad (4.23)$$

Ausdruck (4.23) ist in diesem Fall der mittleren Zahl der Doppelbindungen in einem Triglycerid-Molekül gleichzusetzen, da die hier vorliegenden Proben (Fette und Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs) keinen Ringschluss besitzen (die auf zum Unsättigungsgrad beitragen würden) und Dreifachbindungen de facto nicht vorkommen (Cheng, 2008).

4.2.3.3 Berechnung der mittleren Kettenlänge der Fettsäuren (#C)

In den beiden vorangegangenen Kapiteln wurde bereits das nötige Werkzeug bereitgelegt, um aus dem Wissen um die Verseifungs- und die Iodzahl einer Fettprobe die mittlere Kettenlänge (also die Anzahl der Kohlenstoffatome in einer Fettsäure durchschnittlicher Länge) zu berechnen.

Dazu werden Gleichungen (4.9) und (4.23) benötigt. Die allgemeine Formel soll anhand des Beispiels von Ölsäure hergeleitet werden:

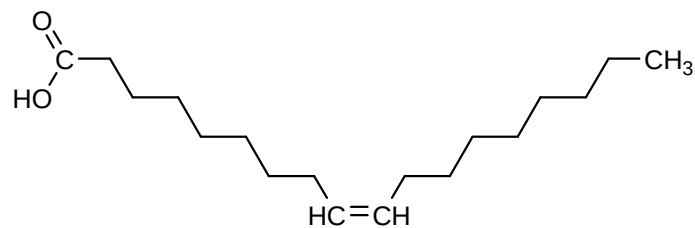


Abbildung 3: Struktur von Ölsäure, C 18:1; alle anderen Atomgruppen außer den CH₂-Gruppen sind der Übersichtlichkeit wegen hervorgehoben.

In einem ersten Schritt werden von der mittleren Molmasse ($\overline{M}_{FS}$) der Fettsäure die Molmasse des Säurerestes (M_{COOH}) abgezogen (die Kettenlänge verringert sich dabei um eins und muss am Ende wieder um diesen Betrag erhöht werden).

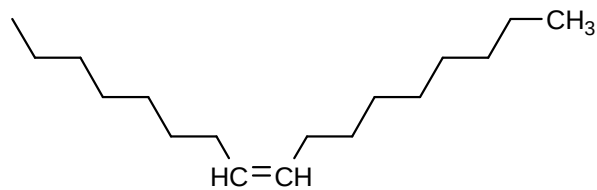


Abbildung 4: Die Molmasse der Säuregruppe wurde von der Molmasse abgezogen. Auch hier gilt wie zuvor, dass die unbeschrifteten Gruppen CH₂-Gruppen bezeichnen.

Im nächsten Schritt ist es zweckmäßig, das Molekül „virtuell“ abzusättigen. Dazu wird der zuvor bestimmte Unsättigungsgrad benötigt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass der DOU in der Definition von Gleichung (4.23) ein Triglycerid als Bezug hat, hier aber nur ein Drittel davon benötigt wird (dies ist zulässig, da der DOU als mittlere Unsättigung definiert wurde). Zur Sättigung wird nun die Molmasse um $(M_{H_2} \cdot \frac{DOU}{3})$ erhöht.

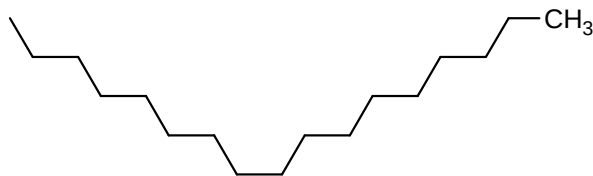


Abbildung 5: Das Molekül wurde virtuell abgesättigt. Es gibt nun nur noch eine CH_3 -Gruppe, der Rest des Moleküls besteht aus CH_2 -Einheiten.

Der letzte Schritt besteht darin, die Molmasse eines Wasserstoffatoms (M_H) vom Molekulargewicht der Fettsäure abzuziehen, um auch beim ω -Kohlenstoff eine CH_2 -Gruppe vorliegen zu haben.

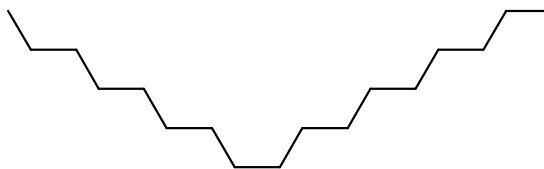


Abbildung 6: Das Molekül besteht (rechnerisch) nur noch aus CH_2 -Gruppen.

Das so erhaltene Molgewicht besteht nur noch aus Beiträgen von CH_2 -Gruppen, deren Anzahl kann also einfach dadurch bestimmt werden, dass durch M_{CH_2} dividiert wird. An dieser Stelle darf nicht darauf vergessen werden, dass das im ersten Schritt „entfernte“ Kohlenstoffatom wieder dazu gezählt wird.

Man erhält also für die Formel zur Berechnung der Kettenlänge:

$$\#C = \frac{\overline{M}_{FS} - M_{\text{COOH}} + M_{H_2} \cdot \frac{DOU}{3} - M_H}{M_{\text{CH}_2}} + 1 \quad (4.24)$$

Für das o. g. Beispiel berechnet sich so zu:

$$\#C = \frac{282,46 - 45,02 + 2,02 \cdot \frac{3}{3} - 1,01}{14,03} + 1 = 17,99 \approx 18 \quad (4.25)$$

Gleichung (4.24) wird benötigt, um aus den experimentell gewonnenen Daten (Verseifungs- und Iodzahl) eine deutlicher vorstell- und besser interpretierbare Information über die Probe in der allgemeinen Form $\text{C } n:m$ zu erhalten.

Der Parameter n ist dabei gleichbedeutend mit der Kettenlänge (#C). Wegen der Definition des DOU (bezogen auf ein TAG, siehe Gleichung (4.23)) ist m ein Drittel des DOU.

4.3 Zusammensetzung von Pyrolyseölen

Pyrolyse bezeichnet die Zersetzung beim Aufheizen unter Sauerstoffausschluss. Häufig wird bei der Herstellung von Pyrolyseölen Biomasse wie Holz oder Stroh als Ausgangsstoff verwendet. Die darin enthaltenen Makromoleküle (hauptsächlich Zellulose, Hemicellulose und Lignin) werden ab einer Temperatur von ca. 200-300°C irreversibel zerstört.

Das erhaltene Produktspektrum hängt hauptsächlich von der erreichten Temperatur und der Aufheizrate ab. Abbildung 7 zeigt die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte am Beispiel von Holz. Das Zersetzungsverhalten von Stroh oder Gräsern unterscheidet sich nur unwesentlich.

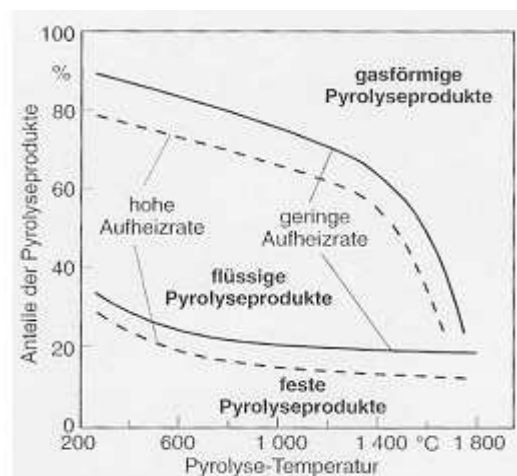


Abbildung 7: Phasen der thermischen Umwandlung am Beispiel Holz. (Quelle: Hofbauer, 2007)

Gasförmige Pyrolyseprodukte bestehen hauptsächlich aus kürzerkettigen Verbindungen wie Methan. Flüssige Bestandteile setzen sich aus langkettigen und polyaromatischen Kohlenwasserstoffen zusammen. Der Pyrolysekoks (die feste Phase) besteht zu einem großen Anteil aus Kohlenstoff. Bei Temperaturen von 500°C enthält er auch noch wesentliche Mengen an Lignin (55%), welches unzersetzt als Pyrolyserückstand verbleibt.

Die Pflanzentrockenmasse besteht zu ca. 45 % aus Kohlenstoff, 40 % aus Sauerstoff und jeweils etwa 5 % aus Wasserstoff und Stickstoff. Den Rest bilden Spurenelemente, Schwermetalle und Schwefel. Die Elementarzusammensetzung von Pyrolyseöl ist ähn-

lich. Je nach Verwendung wird das Pyrolyseöl jedoch eine Nachbehandlung unterzogen. Für einen Einsatz in der FCC beinhaltet dieser Schritt in erster Linie das Entfernen von Katgiften (Schwefel und Schwermetalle, die die Pflanze als Nährstoff aufgenommen hat). (Hofbauer, 2007)

5 Cracken

Unter Cracken versteht man die Umwandlung (Spaltung) höhersiedender Fraktionen in leichter flüchtige Reaktionsprodukte. Dazu verwendet man in der Regel hohe Temperaturen, die notwendig sind, um die C-C Bindungen (mit einer Bindungsenergie von $331 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Latscha, 2008) aufzubrechen.

Je nach beabsichtigtem Produktspektrum werden dabei unterschiedliche Prozessführungen angestrebt. Sehr häufig wird unter Verwendung eines Katalysators (meist Zeolithe) gecrackt, man spricht dann von katalytischem Cracken, während hingegen bei ausschließlicher Verwendung von hohen Temperaturen von thermischem Cracken gesprochen wird.

5.1 Grundlegende Crackmethoden

5.1.1 Thermisches Cracken

Thermisches Cracken findet bei hohen Temperaturen (ab ca. 360°C) statt. Der Vorgang folgt grundsätzlich einem radikalischen Mechanismus und ist anschaulich dadurch zu erklären, dass die Moleküle in starke Schwingungen versetzt werden. Dies führt dazu, dass einzelne Bindungen aufbrechen und kleinere Fragmente erhalten werden.

Aufgrund etlicher Vorteile, die katalytisches Cracken bietet, ist das thermische Cracken nur noch für einige Spezialanwendungen interessant. Dazu zählt einerseits das Visbreaking (ca. 460°C), das dazu eingesetzt wird, um die Viskosität des Einsatzstoffes (etwa atmosphärischer Rückstand oder Heizöl schwer) zu erniedrigen. Andererseits existiert Coking (ca. 500°C), das deutlich schärfer spaltet, wobei viel des namensgebenden Kokses anfällt (Winnacker, 1981).

5.1.2 Katalytisches Cracken

Katalytisches Cracken verwendet in der Regel niedrigere Temperaturen, da der eingesetzte Katalysator einen ionischen Spaltmechanismus ermöglicht. Dieser Reaktionsweg benötigt weniger Energie, weswegen Crackreaktionen bereits ab 400°C möglich sind.

Es gibt eine Vielzahl von Vorteilen, weswegen sich das katalytische Cracken durchgesetzt hat. Dazu zählen etwa die bereits erwähnte niedrigere Reaktionstemperatur und die damit verbundenen Einsparungen bei den Energiekosten. Hinzu kommt, dass die benötigten Reaktoren kompakter (und damit kostensparender) gebaut werden können, da die sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeiten nur geringe Verweilzeiten erfordern. Auch die erhaltenen Produkte sind hinsichtlich ihrer Qualität besser als jene, die bei rein thermischen Verfahren erhalten werden, da der Mechanismus entweder eine Isomerisierung ermöglicht (ein hoher Verzweigungsgrad führt zu hohen Oktanzahlen) oder eine Spaltung in β -Stellung zum Carbeniumion, die vorwiegend zu C_3 - und C_4 -Spaltprodukten führt (Produkte wie Propylen sind gute Edukte für die Kunststoffindustrie).

Als Hauptverfahren sind hier zum einen Hydrocracken zu nennen, wo durch die Wahl der Reaktionsbedingungen zwar sehr selektiv die erhaltenen Produkte bestimmt werden können, der dafür benötigte reine Wasserstoff führt jedoch zu erheblichen Mehrkosten. Zum anderen existiert noch das Wirbelbett-Verfahren. Dies ist heute das wichtigste Verfahren zum Cracken von schweren Destillationsrückständen. Ohne das so erzeugte Benzin wäre es nicht möglich, die weltweit hohe Nachfrage an qualitativ hochwertigem Otto-Kraftstoff (durch fraktionierte Destillation alleine) zu stillen (Winnacker, 1981).

5.2 Katalytisches Cracken von Mineralölen und -derivaten

5.2.1 Wichtige industrielle Verfahren

Zu Beginn der großtechnischen Verfahren wurden vor allem Festbettreaktoren benutzt. Mit voranschreitender Entwicklung wurden Reaktoren mit bewegten Katalysatoren (*Termofor Catalytic Cracking*) gebaut, die dann schließlich von den heute gebräuchlichen Wirbelschichtreaktoren (*Fluid Catalytic Cracking*) abgelöst wurden.

Bevorzugte Einsatzstoffe sind Vakuum-Destillate mit einem Siedeschnitt von 350-550°C und entasphalтиerte Vakuumrückstände (Vakuumgasöl, VGO). Zumeist werden eine Reaktortemperatur von ca. 500°C und ein C/O-Verhältnis von etwa 8:1 eingehalten. Diese beiden sind gleichzeitig die beiden wichtigsten Betriebsparameter einer Anlage, da sie unmittelbaren Einfluss auf das Produktspektrum haben. Eine höhere Reaktionstemperatur bewirkt einen „schärferen“ Crackvorgang, d. h. das Spektrum verschiebt sich hin zu kleineren Molekülen, man erhält also eine höhere Ausbeute an gasförmigen Kohlenwasserstoffen.

Ähnlich gelagert ist die Sache beim C/O-Verhältnis. Steht mehr Katalysator zur Verfügung, existieren mehr aktive Zentren je Edukt-Molekül. Crackvorgänge laufen also wahrscheinlicher und damit häufiger ab, was ebenfalls in einem „schärferen“ Cracken resultiert.

Allen Reaktorbauweisen ist gemein, dass sie zusätzlich zu dem Reaktionsbereich auch einen Regeneratorbereich haben. Das ist notwendig, weil es während des Crackens zur Bildung von Koks kommt, der sich am Katalysator abscheidet. Dort verlegt der Koks die aktiven Zentren. In der Regeneratorzone wird der Koks abgebrannt. Das geschieht bei Temperaturen von ca. 600°C, in Hochtemperaturfahrweise bis zu 750°C. Moderne Katalysatoren sind mit Abbrandpromotoren (*combustion promoter*) ausgestattet, um die vollständigen Regeneration zu erleichtern.

Ebenfalls haben alle Verfahren gemein, dass der Katalysator im Kreis geführt wird und nicht etwa ausgeschleust und außerhalb regeneriert wird. Der Grund dafür liegt darin, dass die beim Abbrand entstehende Wärme für eine kosteneffiziente Betriebsweise sinnvoll für die endotherme Crackreaktion genutzt werden kann. Diese Wärme kann bei einer internen Zirkulation bestmöglich ausgenutzt werden. Diese Bauweise hat jedoch den Nachteil (gegenüber einer extern zirkulierenden Wirbelschicht), dass die resultierende Wärmekopplung zwischen Regenerator und Riser nicht (gut) beeinflusst werden kann. Darum ist die Reaktionstemperatur nur eingeschränkt wählbar (siehe auch Kapitel 6.1).

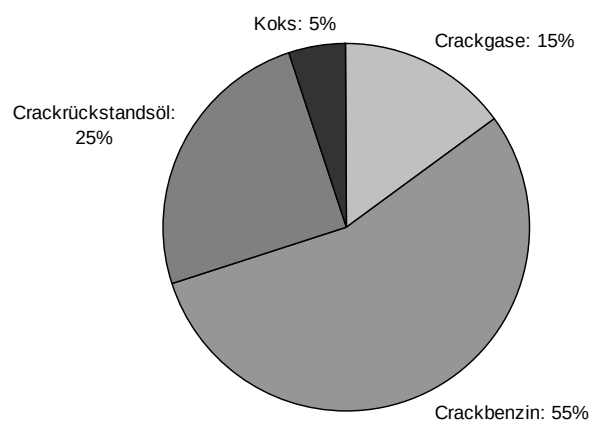


Abbildung 8: Richtwerte für die Produktzusammensetzung. (Quelle: Winnacker, 1981)

Abbildung 8 gibt das ungefähr zu erwartende Produktspektrum wieder. Obwohl katalytisches Cracken in der Wirbelschicht ursprünglich dazu entwickelt wurde, um die Ben-

zinausbeute zu erhöhen (was man an der relativ hohen Ausbeute an Crackbenzin erkennen kann), gehen heutzutage viele Raffinerien bereits einen anderen Weg. Moderne Katalysatoren und Prozeßbedingungen sind auf eine höhere Gasausbeute getrimmt, da der Marktpreis von Ethylen oder Propylen meist deutlich über dem von Benzin liegt.

5.2.1.1 UOP-Verfahren (*Universal Oil Products*)

Dieses Verfahren gehört zu den am zahlreichsten vertretenen Verfahrenstypen. In Abbildung 9 ist eine Weiterentwicklung der zuvor üblichen vertikalen Bauweise dargestellt. Hierbei ist der Reaktor neben dem Regenerator angebracht. Durch den sehr kurzen Riser in Verbindung mit einer extrem raschen Trennung von Katalysator und Reaktionsprodukten ist eine hochselektive Herstellung verschiedener Produkte aus unterschiedlichsten Einsätzen bei gleichzeitig niedriger Katalysatorbelastung möglich.

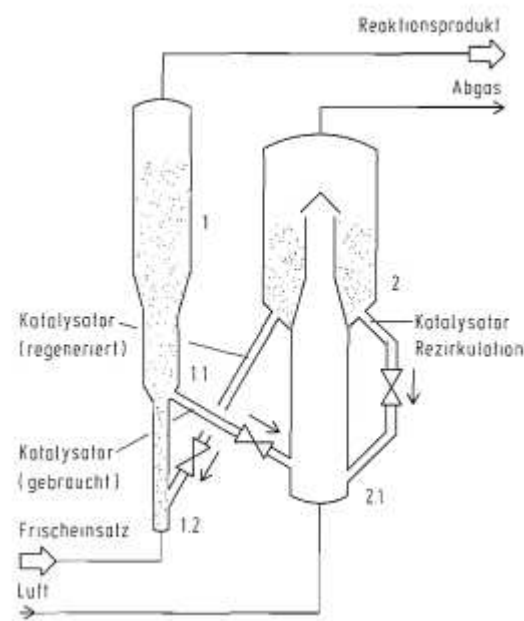


Abbildung 9: Fluid Catalytic Cracking (UOP-Verfahren). 1 Reaktor, 1.1 Katalysator-Stripper, 1.2 Riser, 2 Hochleistungsregenerator, 2.1 Brennkammer. (Quelle: Winnacker, 1981)

Das Regeneratorsystem ist für hohe Strömungsgeschwindigkeiten ausgelegt, was eine intensive Vermischung des Katalysators mit der Verbrennungsluft zur Folge hat. Eine Konsequenz daraus ist, dass die Regeneratorgase mit relativ geringer Austrittstemperatur anfallen (gut für die Energieeffizienz) und dass der Koksabbbrand gleichzeitig vollständig und mit kaum Kohlenmonoxidbildung geschieht (Winnacker, 1981).

5.2.1.2 Ultra-Orthoflow-Verfahren

Bei diesem Verfahren ist das offensichtlichste Merkmal die Bauweise mit einem Riser-Reaktor (siehe Abbildung 10). Das Wirbelschichtsystem wird in schneller, also austragender, Weise betrieben. Dies macht die Trennung von Katalysator und Reaktionsprodukten mittels Zyklonen notwendig. Die so erfolgte Trennung von Katalysator und Reaktionsprodukten ist sehr effizient und ermöglicht einen sofortigen Abbruch der Spaltreaktionen. Der beladene Katalysator zirkuliert extern und wird regeneriert.

Die Bauweise des Regenerators ermöglicht es, dass zum einen eine nahezu vollständige Kohlenmonoxid-Verbrennung stattfindet (auch ohne CO-Nachverbrennung) und zum anderen am regenerierten Equilibrium-Katalysator eine Restbeladung von nur 0,02-0,05 % Koks verbleibt.

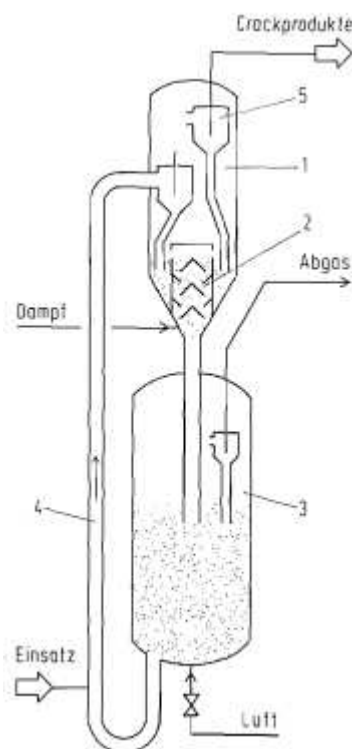


Abbildung 10: Fluid Catalytic Cracking (Ultra-Orthoflow-Verfahren). 1 Reaktor, 2 Stripper, 3 Regenerator, 4 Riser-Reaktor, 5 Zyklon. (Quelle: Winnacker, 1981)

Ein großer Vorteil dieser Reaktorbauweise ist, dass von Auslegung bis hin zum Betrieb eine Anpassung an maximale Produktion von Crackbenzin (mit hoher Oktanzahl), von leichten Olefinen (als Rohstoff für die petrochemische Industrie oder zur Alkylierung)

oder von Crackgasöl (als Heizöl oder Beimischung zu Dieselkraftstoff) möglich ist (Winnacker, 1981).

5.2.1.3 Verwendete Katalysatoren

Eine der wichtigsten Komponenten im katalytischen Crackprozess ist der Katalysator selbst. Fast immer ist dies ein Matrix-Zeolith-Katalysator.

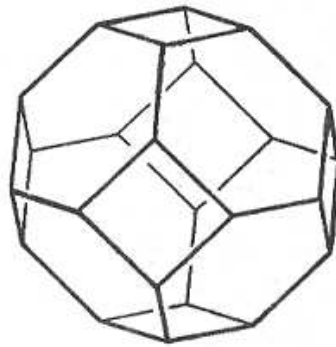


Abbildung 11: Die Grundeinheit von Zeolith: der Sodalithkäfig. (Quelle: Ramakrishnan, 2004)

Seine Grundeinheit ist ein Sodalithkäfig (Abbildung 11), der aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern besteht, die ihrerseits wieder über O-Brücken miteinander verbunden sind. Eine wichtige Kenngröße für den Katalysator ist das Modul, also das Verhältnis von $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$. Ein hohes Modul (SiO_2 überwiegt) resultiert in einer höheren Temperaturstabilität des Katalysators und einer höheren Stabilität gegenüber Mineralsäuren (wobei die Empfindlichkeit gegenüber Laugen steigt), gleichzeitig erhöht sich die Hydrophobizität der inneren Oberfläche (Knaus, 2005).

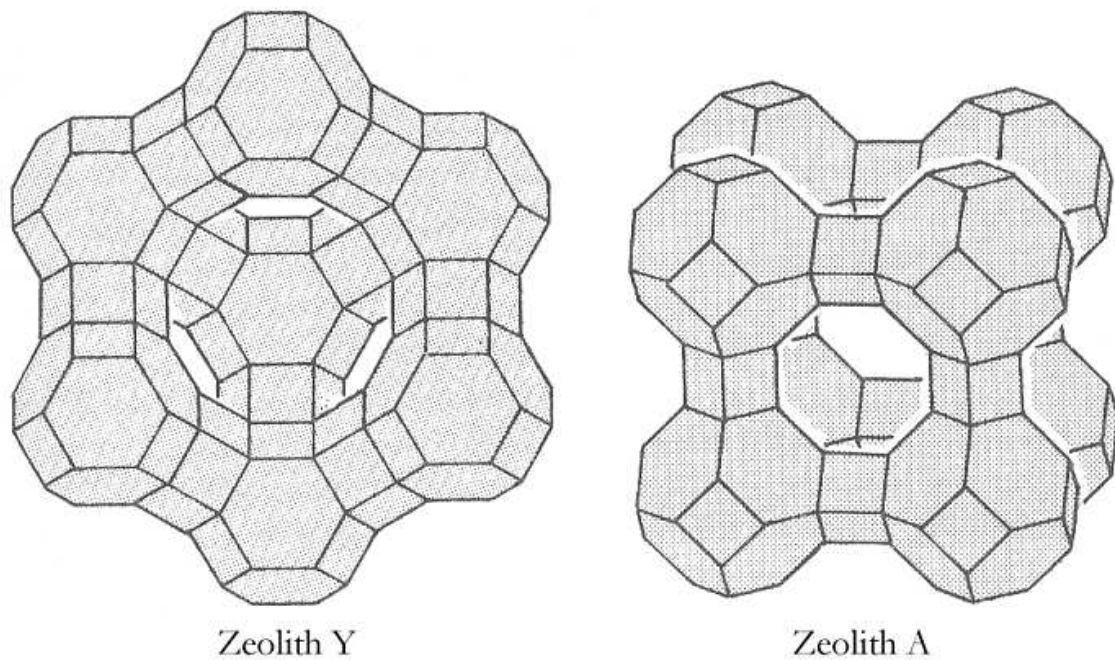


Abbildung 12: Die Kristallstruktur der beiden wichtigsten Zeolithtypen (Typ Y und Typ A).

Die Sodalithkäfige sind untereinander über ihre Seitenflächen (im Fall des Y-Typs: die hexagonalen; beim A-Typ: die quadratischen) verknüpft (Abbildung 12) und bilden so die eigentlichen Zeolithe. Diese sind daher folgerichtig Polyanionen, die korrespondierenden Kationen sitzen in der Mitte des so gebildeten Käfigs. Häufig sind die Gegenionen etwa Natrium oder Calcium. Für einen Einsatz als Katalysator ist es jedoch zweckmäßig, wenn das Kation gegen Protonen oder Metalle aus der Gruppe der seltenen Erden (oft Lanthan oder Cer) ausgetauscht wird. Der Grund dafür ist, dass die aktiven, also katalytisch wirksamen, Stellen am (eigentlich im) Zeolith die (Lewis)- sauren Zentren sind, diese jedoch während der Herstellung des Zeoliths von einem Natrium-Ion (oder Calcium) besetzt werden.

Wie bereits zuvor erwähnt, wird im Crackprozess selbst ein Matrix-Zeolith-Katalysator verwendet. Dies war jedoch nicht immer der Fall. In den Anfängen wurde der reine Zeolith eingesetzt, was jedoch (auch in Verbindung mit den damals noch sehr hohen Verweilzeiten im Reaktor) zu starkem Übercracken führte. Dies resultierte in der Bildung von sehr viel Koks und gasförmigen Produkten, zu Lasten von der – eigentlich gewünschten – flüssigen Fraktion.

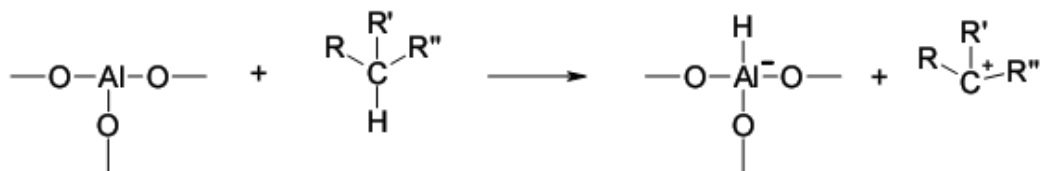
Die weitere Entwicklung führte dann dazu, dass der reine Zeolith in eine Bindermatrix eingebettet wurde. Dazu verwendete man Kieselgel und/oder amorphes Alumosilicat. Diese Kombination sorgt für eine erheblich verringerte Dichte der aktiven Zentren und

damit zu einer Erhöhung der Ausbeute der flüssigen Produkte. Modernen Crack-Katalysatoren wird darüber hinaus eine Reihe an Additiven zugesetzt, um einige Eigenschaften zu verbessern. Darunter fallen etwa Zusätze zur Oxidation von CO zu CO₂ im Regenerator und solche zum Abfangen von Schwermetallen im Einsatz. Häufige Katgifte sind Nickel, Eisen und Vanadium (ca. 2000 bis 10.000 ppm im eingesetzten Rückstand, abhängig von der Rohölsorte). Nickel lagert sich hauptsächlich an der Oberfläche des Katalysators an, wo es die Dehydrogenierung begünstigt (bemerkt an der erhöhten Entstehung von H₂ und Koks und der verringerten Ausbeute an Benzenen und Olefinen). Eisen und Vanadium stören ebenfalls durch die genannte Reaktion (jedoch weniger als Nickel).

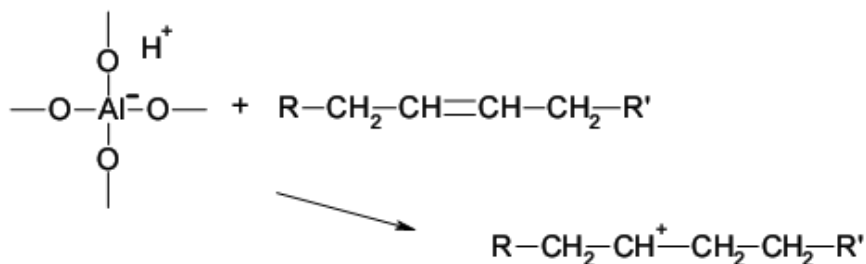
Vanadium ist darüber hinaus noch in der Lage, die Struktur des Zeolithen zu zerstören (was zu einer rapiden Inaktivierung des Katalysators führt). Der Mechanismus dieser Zerstörung basiert darauf, dass die Vanadiumverbindungen im Feed unter Regeneratorbedingungen zu V₂O₅ umgewandelt werden und dann in Gegenwart von Dampf weiter zu Vanadinsäure (H₃VO₄) reagieren. Vanadinsäure bildet mit Zeolithen und Alkalimetallen vor allem die Verbindungen Na₂V₂O₅, Na₂OV₂O₄ · 5V₂O₅, welche einen niedrigen Schmelzpunkt haben und damit unter Regeneratorbedingungen die Zeolithstruktur zerstören (Jeon, 2006).

5.2.2 Mechanismus

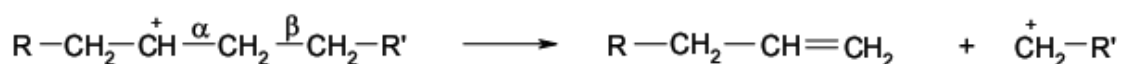
Wie bereits zuvor erwähnt, läuft das katalytische Cracken über einen ionischen Mechanismus ab (Knaus, 2005; Winnacker, 1981; Ramakrishnan, 2004). Der Schlüssel dabei ist, dass der Katalysator mit seinen stark sauren Zentren die Bildung von Carbeniumionen ermöglicht. Dies geschieht zum einen an der Oberfläche des Katalysators (der hierbei als Lewis-Säure fungiert):



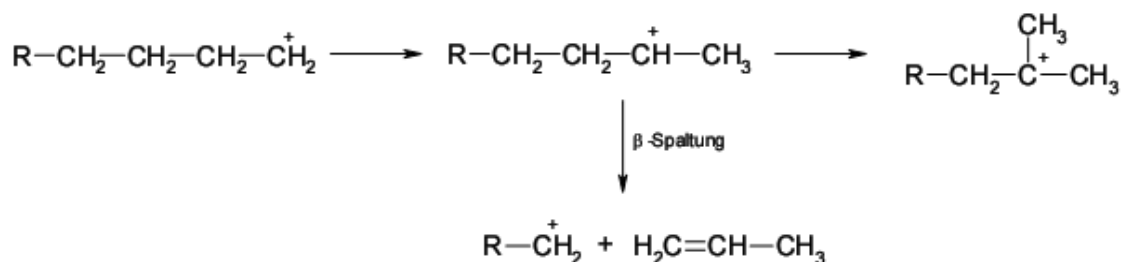
Zum anderen geschieht die Bildung der Carbeniumionen auch im Inneren des Katalysators. Hierbei wird das Proton von der Doppelbindung wegen deren höherer Elektronendichte angegriffen, die Doppelbindung wird protoniert:



Die nun folgende β -Spaltung stellt die eigentliche Crackreaktion dar. Dabei greift die benachbarte Bindung (in β -Stellung) das Carbeniumion selbst an, wodurch eine Allylgruppe entsteht:

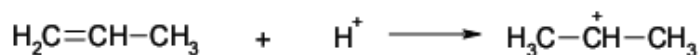


Das abgespaltene primäre Carbeniumion ist relativ instabiler als ein sekundäres Carbeniumion, welches durch einen zusätzlichen positiven induktiven Effekt stabilisiert und dadurch favorisiert wird. Das entstandene Carbeniumion kann sich nun aus dem gleichen Grund zu einem tertiären Carbeniumion umlagern (Isomerisierung) oder wie bereits zuvor einer β -Spaltung unterliegen:



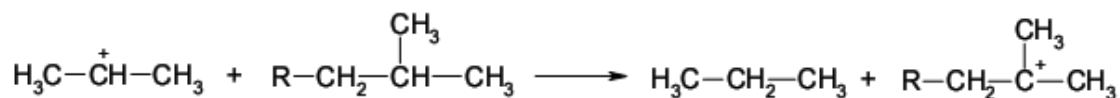
Es ist leicht zu erkennen, dass das kleinste auf diese Art gebildete Molekül ein Propylen ist. Ethylen kann nur entstehen, wenn ein primäres Carbeniumion einem β -Zerfall unterliegt (was aufgrund der höheren Instabilität eines primären relativ zu einem sekundären Carbeniumion eine geringere Wahrscheinlichkeit hat).

Die Doppelbindung von Propylen (oder Ethylen, ...) ist jedoch weiterhin reaktiv und kann etwa mit einem Proton zu einem Carbeniumion reagieren:



Die Wahrscheinlichkeit, dass dieses (sehr kleine) Carbeniumion erneut einer (β)-Spaltung unterliegt ist extrem gering, da es sich in ein primäres Carbeniumion umlagern müsste (eher unwahrscheinlich) und die dann entstehenden Produkte wären Ethylen (möglich) und ein Methylkation (extrem instabil).

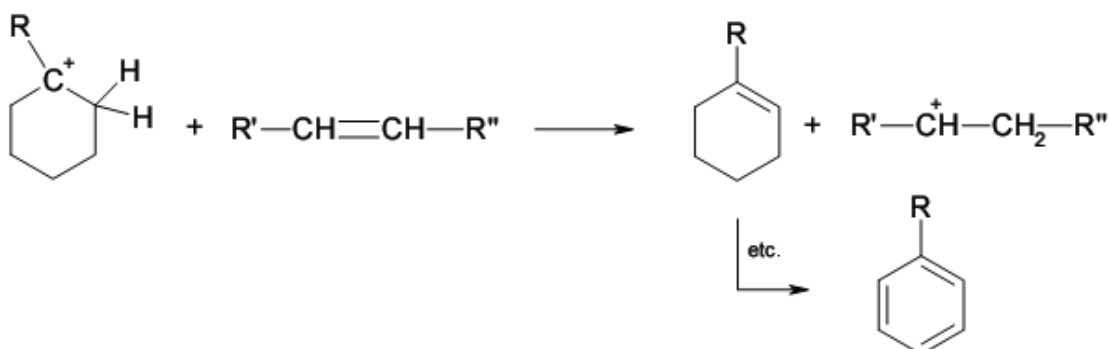
Der weitaus wahrscheinlichere weitere Reaktionspfad läuft über die Hydridaufnahme eines (möglicherweise verzweigten oder cyclisierten) Alkans. Dieser Weg führt so zu Propan (bzw. Ethan, ...):



Cyclisierte Aliphaten (Naphthene) sind aufgrund ihrer relativ stabilen Reaktionsprodukte ebenfalls gut geeignet, Hydride abzugeben:



Das so entstandene tertiäre Carbeniumion ist nun in der Lage durch Protonierung eines nukleophilen Zentrums (etwa eine Doppelbindung, siehe Reaktionspfad von Propylen weiter oben) selbst eine Doppelbindung auszubilden. Wiederholt sich dieser Vorgang noch zwei weitere Male, dann ist aus dem Naphthen ein Aromat entstanden. Folglich spricht man hier von Aromatisierung:



Die andere Möglichkeit wäre, dass die Doppelbindung erneut den Katalysator angreift und so eine weitere β -Spaltung initiiert wird. Dies ist eher unwahrscheinlich, da die Reaktionsgeschwindigkeit von Olefinen signifikant höher ist als jene von Paraffinen und Naphthenen. Erstgenannte sind schneller in Ionen überführbar als Paraffine, während bei Naphthenen erst eine Ringöffnung erfolgen muss.

Aromatische Ringsysteme sind stabil und werden nicht vom Katalysator angegriffen. Bei längerer Verweilzeit in der Reaktionszone kondensieren sie zu polyaromatischen Ringsystemen. Dieser Koks lagert sich am Katalysator ab und verringert so seine Aktivität. Im Betrieb wird der Koks in der Regenerationszone abgebrannt.

5.3 Cracken von Bioölen und Fettsäuren

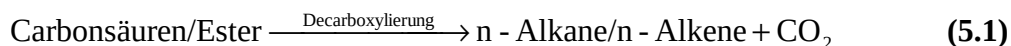
Zur näheren Betrachtung des Crackvorganges sollen hier nochmals die wichtigsten Unterschiede zwischen Erdölderivaten und Bioölen herausgearbeitet werden. Ein Merkmal ist, dass Bioöle – bedingt durch die Esterbindung einen signifikanten Anteil an Sauerstoff aufweisen (ca. 10%). Außerdem bestehen Bioöle zum Teil aus ungesättigten Fettsäuren, während Erdöl (und folglich auch VGO) hauptsächlich aus Paraffinen, Naphthenen und Aromaten, jedoch keinen Olefinen, zusammengesetzt ist.

5.3.1 Mechanismus und Reaktionspfade

Es ist wichtig anzumerken, dass der der Spaltreaktion zugrunde liegende Mechanismus sehr stark vom verwendeten Katalysator und den Reaktionsbedingungen abhängt. Man unterscheidet zwei wichtige Reaktionspfade, die im Folgenden näher beschrieben werden. Diese beiden Pfade sind zwei theoretische Extremfälle, die normalerweise nicht getrennt voneinander stattfinden.

5.3.1.1 Die Decarboxylierung

Der erste Schritt ist die Decarboxylierung. Hierbei wird aus der Carboxylgruppe des Esters bzw. der Fettsäure CO_2 abgespalten. Übrig bleiben nur die entsprechenden Alkane (oder Alkene, wenn die Fettsäure ungesättigt war).



Diese linearen Kohlenwasserstoffe unterlaufen dann die bereits vorher beschriebenen Crackmechanismen und bilden in erster Linie gasförmige, aber auch flüssige Produkte.



Signifikant für diesen Reaktionspfad ist die Bildung von CO_2 wie man später sieht, da diese nur in diesem Pfad auftritt. (Ramakrishnan, 2004)

5.3.1.2 Die Desoxygenierung

Die Desoxygenierung beginnt damit, dass zwei Ester oder Carbonsäuren zusammen eine Kondensationsreaktion unterlaufen, wobei Wasser abgespalten wird.



Diese Aldehyde oder Ketone können dann erneut kondensieren und höhere Aldehyde oder Ketone bilden. Es entsteht noch mehr H_2O .



Die so gebildeten (höheren) Aldehyde und Ketone können nun entweder der Spaltreaktion unterliegen, wobei erneut gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe auftreten.



Gleichzeitig ist es aber auch möglich, dass eine Cyclisierung mit anschließender Aromatisierung stattfindet, wobei diese Aromaten dann polymerisieren und Koks bilden.



Dieser Reaktionspfad ist durch die Bildung von H_2O gekennzeichnet. (Ramakrishnan, 2004)

5.3.1.3 Beobachtungen rund um Kohlenmonoxid

Es wurde im Rahmen der Versuchsdurchführung festgestellt, dass nicht nur im Abgas-, sondern auch im Produktgasstrom nennenswerte Mengen an CO vorkommen. Nach Verifizierung und Ausschluss sämtlicher anderer Möglichkeiten (Leckagen, Ansaugen von Luft und anschließender unvollständiger Oxidation der gebildeten Kohlenwasserstoffe) wurde im Sinne einer genaueren Auswertung auch CO im Produktgasspektrum berücksichtigt.

Es gibt einige Möglichkeiten, im Rahmen derer eine Bildung wahrscheinlich scheint. Eine Möglichkeit ist, dass das CO bei der Decarboxylierung auftritt, wobei sich in einem Teil aller Fälle CO anstelle CO_2 bildet. Das Problem bei dieser Möglichkeit ist, dass der verbliebene Sauerstoff (als Ether gebunden) dann ebenfalls als CO abgehen müsste, wobei unklar ist, ob eine solche Spaltung unter den vorliegenden Bedingungen überhaupt energetisch günstig ist. Nicht zuletzt ist CO_2 eine gute Abgangsgruppe (da das Endprodukt stabil ist) und daher scheint es eher weniger plausibel zu sein.

Eine andere offensichtliche Möglichkeit ist, dass das CO bei der Desoxygenierung entsteht. Dabei ist es denkbar, dass die Bildung von CO der Entstehung von Aldehyden und Ketonen nachfolgt. Diese beiden Produkte würden bereits die Carbonylgruppe in sich tragen. Wenn es nun zu einer Umlagerung käme, könnte dabei CO abgespalten werden. Unter Umständen spielt auch der Katalysator dabei eine Rolle.

Eine weitere Möglichkeit ist, dass es in Anbetracht der beim Cracken auftretenden Temperaturen – zusätzlich zum ionischen Crackmechanismus am Katalysator – zu einer

radikalischen Spaltung kommt. In diesem Fall erwartet man ein breites Spektrum an verschiedenen Produkten, das jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach von den Spaltprodukten des katalytischen Crackens überdeckt werden würde. Nur das CO wäre dann zu detektieren. Wie Dupain (Dupain, 2007) bereits beschrieben hat, dürfte der erste Schritt im Cracken von Bioölen ein Abspalten der Fettsäuren sein. Dieser Vorgang erfolgt bereits thermisch induziert. Ein Katalysator ist dazu nicht notwendig.

Es kann im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit nicht beurteilt werden, welcher dieser Mechanismen (oder vielleicht gar ein anderer) sich für die Bildung von CO verantwortlich zeigt. Dies müsste experimentell näher überprüft werden und gegebenenfalls sollten die Reaktions-(zwischen)-produkte hinsichtlich ihrer Stabilität (und damit Entstehungswahrscheinlichkeit) rechnerisch am Computer überprüft werden (GAUSSIAN oder GAMESS sind zwei dafür geeignete Programme).

5.3.2 Lump-Modell

Das Lumpmodell beschreibt eine beliebte Vereinfachung in der Modellierung des FCC-Prozesses. Dabei werden die unzähligen Substanzen sowohl im Einsatzstoff (Erdöl ist ja eine hochkomplexe Mischung aus verschiedensten Kohlenwasserstoffen und der Standardfeed für die FCC ist nur ein Ausschnitt aus diesem Spektrum) als auch im Produkt zu Klassen (engl. *Lumps*) zusammengefasst.

Diese Lumps zeichnet eine ähnliche Eigenschaft hinsichtlich ihrer Reaktivität aus. Man kann also bei der Modellierung mit „globalen“ Reaktionsraten, -ordnungen und Geschwindigkeitskonstanten arbeiten. Dieses aus der Raffinerietechnik bewährte Konzept wurde auf Bioöle umgelegt und angepasst (Ramakrishnan, 2004).

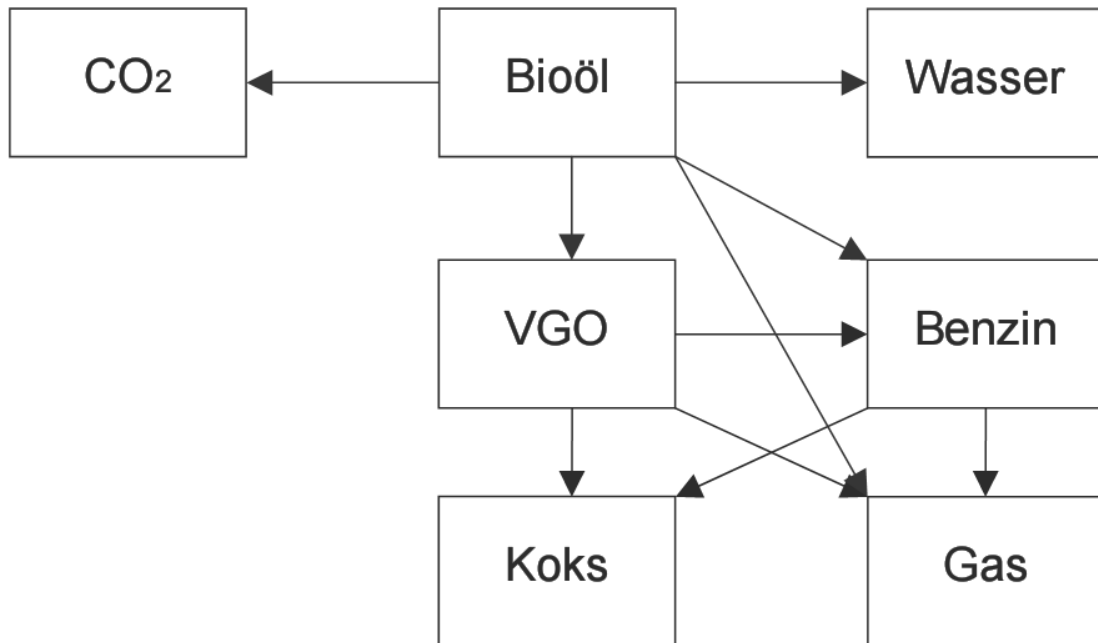


Abbildung 13: Das 7-Lump-Modell zur Modellierung des FCC-Prozesses mit Bioöl-Zumischung. (Quelle: Ramakrishnan, 2004)

Das in Abbildung 13 dargestellte Modell wurde von Crackversuchen mit VGO und Bioölbeimischungen abgeleitet. Die Verwendung von reinem Bioöl sollte für das Modell keinen allzu großen Unterschied machen, stellt doch der Wegfall von VGO eine Vereinfachung dar. Zusätzlich wurde dieses Modell bereits um einen Lump erweitert. Dieser berücksichtigt die Entstehung von LCO (*light cycle oil*) und Rückstand.

Die Zuordnung der Produkte zu den jeweiligen Lumps erfolgt gemäß Tabelle 2.

Tabelle 2: Zuordnung des Produktspektrums zu den entsprechenden Lumps

Lump	Produktfraktion
CO ₂ -Lump	CO ₂
Gas	C ₁ -C ₄ Kohlenwasserstoffe
Benzin	flüssiges Produkt mit $T_S \leq 215^\circ\text{C}$
LCO + Rückstand	LCO: $215^\circ\text{C} < T_S \leq 350^\circ\text{C}$ Rückstand: $350^\circ\text{C} < T_S$
Wasser	Wasser
Koks	Koks (Polyaromaten)

Für die Auswertungen hat sich das Lump-Modell als ausreichend herausgestellt, jedoch ist es notwendig, der Bildung von CO (siehe vorigen Abschnitt) Rechnung zu tragen. Solange der genaue Entstehungsmechanismus nicht geklärt ist, kann nicht darüber befunden werden, ob für CO ein eigener Lump nötig ist oder es in einen bereits bestehenden Lump „integriert“ werden kann (beispielsweise in den CO₂-Lump).

6 Experimentelle Arbeit

6.1 Anlagenbeschreibung

Die für diese Arbeit verwendete Anlage im Technikumsmaßstab wurde in seiner ursprünglichen Form von Hofbauer und Reichhold entwickelt (Hofbauer, 1993 und Reichhold, 1996).

Anders als in großindustriellen Prozessen, ist die hier verwendete Bauweise die einer intern zirkulierenden Wirbelschicht (siehe dazu Abbildung 14).

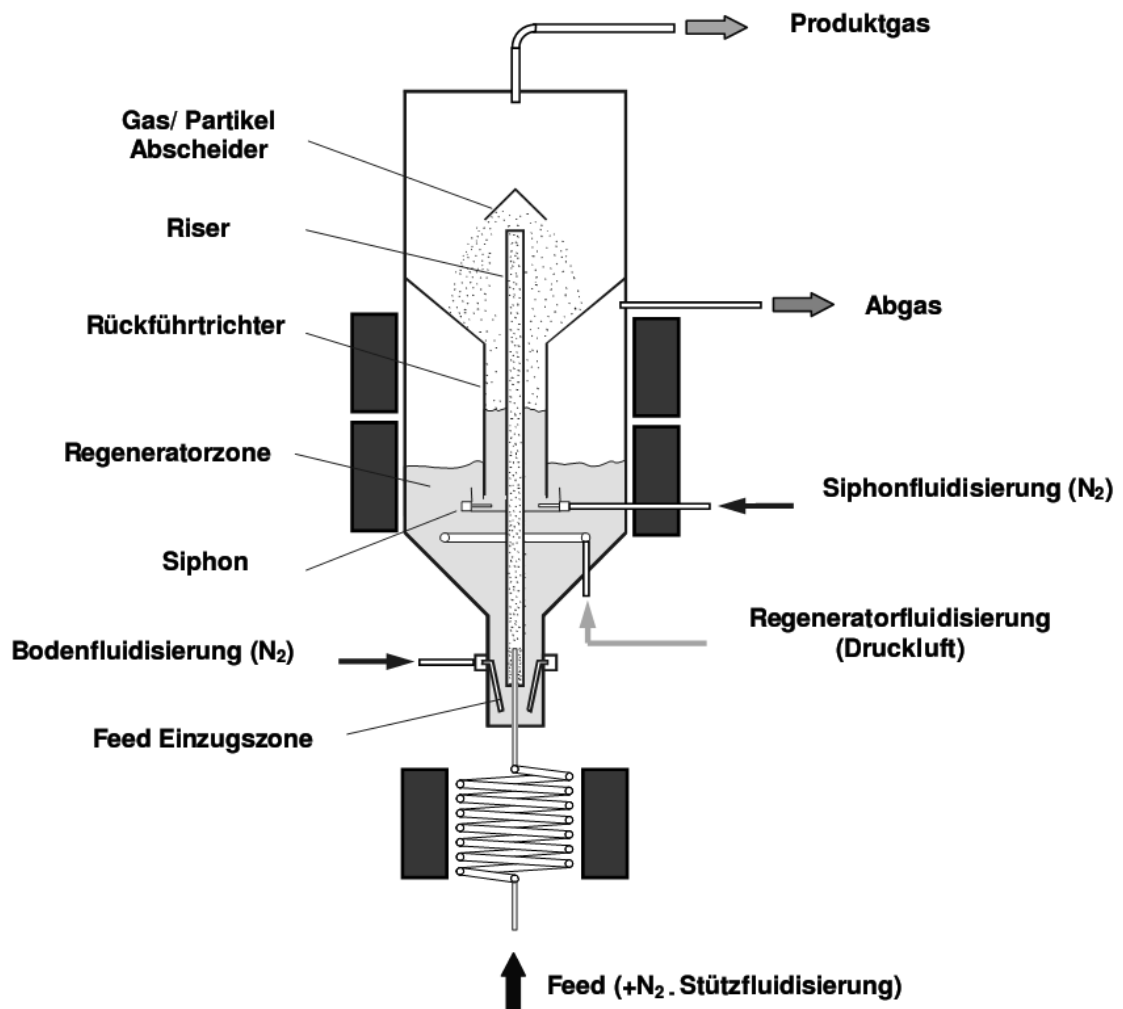


Abbildung 14: Schematische Darstellung der verwendeten FCC-Pilotanlage im Technikumsmaßstab.

Der Einsatz (Feed) wird – je nach Beschaffenheit – zuerst in einem Vorwärmgefäß auf eine Temperatur von ca. 80°C gebracht. Dies dient dazu, dass die daran anschließende Pumpe die – bei Raumtemperatur – häufig sehr viskosen Öle (oder gar festen Fette) besser fördern kann. Der Einsatz wird zusammen mit einer N₂-Stützfluidisierung (die jedoch nur bei niedrigen Feedraten, also besonders beim An- und Abfahren, benötigt wird) in einen Röhrenofen gepumpt, wo er auf etwa 250°C vorgewärmt wird.

Das Öl wird vorgewärmt in den Reaktor gefördert. Beim Kontakt mit dem heißen Katalysator-Bettmaterial kommt es dabei zu einem schlagartigen Verdampfen (und wahrscheinlich auch einem leichten thermischen Vorcracken, also einer Spaltung der Esterbindung; siehe Dupain, 2007). Bedingt durch die sehr große Volumenzunahme beim Verdampfen und anschließend beim Cracken (da hierbei aus einem Mol Gas sehr viele Mole erzeugt werden und das molare Volumen eines Gases praktisch nicht von der Größe der Moleküle abhängt) erfolgt ein sehr rascher Transport durch den Riser. Eine genaue Berechnung ist sehr aufwendig, jedoch kann man von einer Verweilzeit von weniger als 2 Sekunden ausgehen.

Die hier vorliegende Wirbelschicht arbeitet im Bereich des pneumatischen Transportes. Dabei übersteigt die Strömungsgeschwindigkeit die Austragsgeschwindigkeit um ein vielfaches. Es kommt zum Austrag des Bettmaterials (was in diesem Fall erwünscht ist, da der verbrauchte Katalysator regeneriert werden muss). Die Trennung des Gases von den Katalysatorpartikeln erfolgt durch einen Prallkegel, der am Ende des Risers angebracht ist. Während das Bettmaterial beim Stoß gegen die Wände des Abscheiders eine Impulsumkehr erfährt und nach unten in den Rückführtrichter fällt, kann das gespaltene Produktgas den Prallabscheider umströmen.

Das Produktgas gelangt dann durch die Produktgasleitung zur Fackel, wo es verbrannt wird. Während eines Versuches erfolgt die Entnahme des gebildeten Produktes durch Absaugen eines Teilgasstromes aus der Produktgasleitung mit anschließender Kondensation der (bei Raumtemperatur) flüssigen Fraktion.

Im Rückführteil sammelt sich der Katalysator, bevor er durch einen Siphon in den Regeneratorteil fließt. Der Siphon ist ein sehr wichtiger Bestandteil dieser Konstruktion. Da für den Abbrand des Koks im Regenerator Sauerstoff benötigt wird, die heißen Kohlenwasserstoffe im Riser jedoch bei Anwesenheit von Sauerstoff sofort verbrennen würden, muss eine Trennung zwischen beiden Bereichen erfolgen. Das geschieht durch den Siphon. Dies ist keine perfekte Trennung, jedoch konnte in früheren Arbeiten

(Schönberger, 2007) gezeigt werden, dass die Leckage vom Riser in den Regenerator praktisch nicht existent ist (ca. 0 %), in der anderen Richtung es jedoch zu einem geringen Gasaustausch kommt. Dies ist bei der Auswertung zu beachten, da ein Teil des im Produktgasstrom detektierten CO_2 dieser Leckage zuzuschreiben ist.

Der Siphon hat darüber hinaus einen weiteren „Nutzen“. Reichhold (Reichhold, 1996) hat ein Verfahren entwickelt, das eine Umlaufratenmessung ermöglicht. Dieser sehr wichtige Parameter (aus der Umlaufrate wird das C/O-Verhältnis berechnet) ist normalerweise nur sehr schwer und mit hohem Aufwand zugänglich. Das hier verwendete Verfahren der Umlaufratenmessung beruht darauf, dass die Siphonfluidisierung abgestellt wird. Dies führt dazu, dass der Katalysator im Rückführteil aufgestaut wird und entsprechend im Regenerator die Betthöhe sinkt. Die Betthöhe ist dem Druckverlust direkt proportional, man kann also aus der Abnahme des Regeneratordrucks die Umlaufrate bestimmen (siehe auch Schönberger, 2007).

$$U = \frac{\frac{\Delta p_{\text{Reg}}}{\Delta t} \cdot A_{\text{Reg}}}{g} \cdot 6000 \quad (6.1)$$

Den Zusammenhang zwischen Umlaufrate und Abnahme des Regeneratordruckverlustes kann man Formel (6.1) entnehmen. Der Faktor 6000 hierin rührt von der Umrechnung von Sekunden auf Minuten, sowie von Millibar auf Pascal.

In Abbildung 15 sieht man den Verlauf einer solchen Umlaufratenmessung. Auf der rechten Ordinate ist der Volumenstrom der Siphonfluidisierung aufgetragen (grauer Graph) und auf der linken Ordinate zeichnet die Druckverlustkurve (schwarz) gemessen im Regenerator. Man erkennt sehr gut, dass der Verlauf der Druckverlustkurve zu Beginn sehr stabil ist. Sobald die Siphonfluidisierung ausgeschaltet wird, beginnt der Druckverlust zu sinken. Dieser Abfall ist praktisch linear und wird, wie dargestellt, durch eine Regressgerade angenähert. Die Steigung dieser Geraden wird zur Berechnung herangezogen. Sofort nach dem Wiedereinschalten der Siphonfluidisierung beginnt der zurück gestaute Katalysator in den Regenerator zu rinne, wodurch der Druckverlust (wegen der größeren Betthöhe) wieder rasch auf seinen Ausgangswert ansteigt.

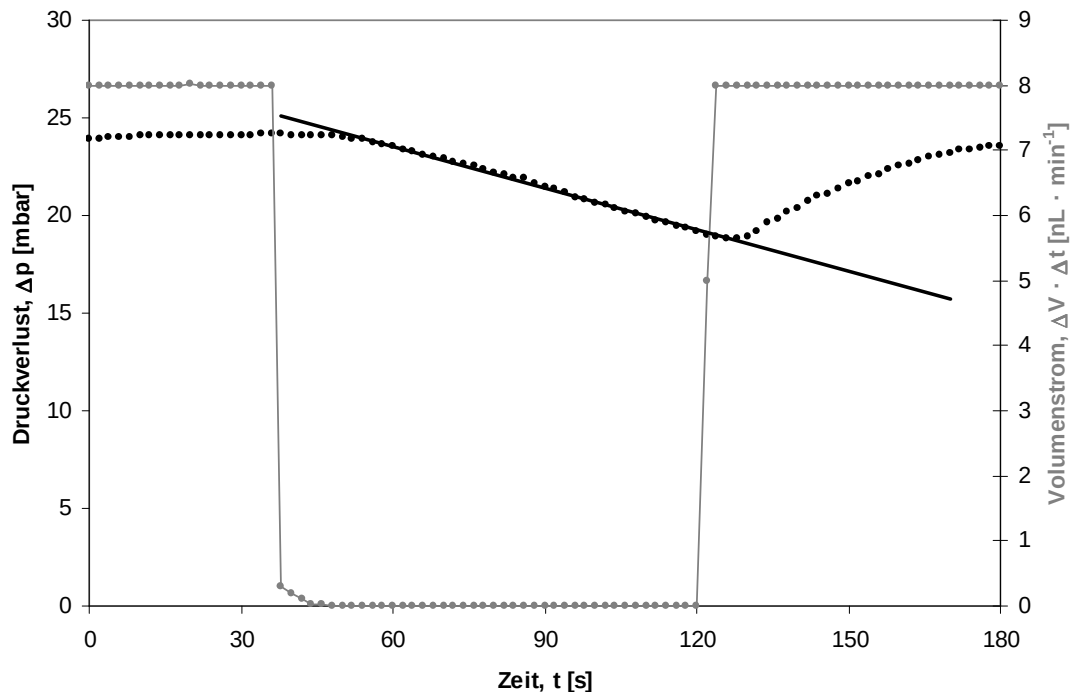


Abbildung 15: Darstellung der Umlaufratenmessung.

Das Fluidisierungssystem im Regenerator ist für eine sehr intensiv fluidisierte, Blasen bildende Wirbelschicht ausgelegt. Dabei wird das System mit Pressluft betrieben. Der so erfolgte Sauerstoffeintrag ist notwendig, damit der Koks am Katalysator abbrennen kann. Dabei helfen die im Katalysator eingebetteten Verbrennungspromotoren.

Im Boden weiter unten ist eine zusätzliche Fluidisierung angebracht, die einen reibungslosen Wiedereinzug in den Riser ermöglicht.

6.2 Versuchsdurchführung

An dieser Stelle soll der allgemeine Ablauf eines Versuches genauer beschrieben werden. Die genaue Verfahrensanweisung für die Bedienung der Technikumsanlage kann in Anhang A: Bedienungsanleitung für die FCC-Pilotanlage nachgeschlagen werden.

6.2.1 Vorbereiten der Anlage

Die Schritte zum Vorbereiten und Anfahren der Anlage umfassen in erster Linie das Einschalten der Fluidisierungen und der Heizschalen. Das System wird zu diesem Zeitpunkt aus Kostengründen mit Pressluft betrieben. Das Aufheizen selbst nimmt ca. zwei Stunden in Anspruch.

Am wichtigsten ist für die Güte der Ergebnisse der nun folgende Schritt: das Kalibrieren der Abgasmessgeräte. Diese dienen dazu, die Gase CO, CO₂ und O₂ im Regeneratorabgas zu detektieren. Bei der Auswertung wird aus der Gesamtkohlenstoffmenge auf die Koksmenge rückgerechnet.

6.2.2 Erreichen eines stabilen Betriebspunktes

Wenn die Endtemperatur (bes. im Regenerator) erreicht ist, kann begonnen werden, der Anlage Feed zuzuführen.

Dazu ist es wichtig, dass zuvor die Fluidisierungen (Boden, Riser und Siphon) von Luft auf Stickstoff umgeschaltet werden. Darüber hinaus muss aus Sicherheitsgründen darauf geachtet werden, dass die Fackel am Ende der Produktgasleitung brennt.

Wenn der gesamte Produktbereich mit Stickstoff gespült ist, kann Feed zugeführt werden. Dazu ist es notwendig, dass gegengleich mit der Steigerung der Pumpleistung die Riserfluidisierung zurückgenommen wird.

Sobald die Temperaturen (Riser und Regenerator) stabil sind, sollten die Abgaswerte gleichfalls zur Ruhe kommen. Wenn die Werte über einen längeren Zeitraum stabil sind, kann mit einer Absaugung (= Probenahme) begonnen werden.

6.2.3 Probenahme

Vor der Probenahme ist es wichtig, dass alle notwendigen Daten aufgezeichnet wurden (etwa Leergewicht der Probeflasche, Stand der Gasuhr, ...). Ist dies der Fall, wird die Membranpumpe aktiviert und Produktgas aus der Produktgasleitung wird über einen Intensivkühler geleitet. Dort kondensiert ein Großteil aller flüssigen Produkte aus. Die nicht kondensierbaren Anteile werden durch eine Gasmaus geleitet, von dort an einer Gasuhr vorbei und wieder zurück zur Fackel.

Am Ende der Probenahme (genau definierter Bilanzzeitraum) werden die kondensierten Anteile in einer Probeflasche gesammelt und die Gasmaus wird (möglichst sofort) zur Analyse zum Gas-GC gebracht. Die nun noch fehlenden Daten werden erneut aufgezeichnet (Gasuhrstand, Volumen der flüssigen Phase, ...).

Nach einer geeigneten Wartezeit (ca. 1,5 Stunden) wird eine weitere Probenahme durchgeführt und danach eine dritte.

6.2.4 Beendigung des Versuches

Am Ende des Versuches wird ein Feedstop durchgeführt. Dazu wird die Feedpumpe abgeschaltet und wenig später die Riserfluidisierung langsam aufgedreht. Dieser Schritt sollte langsam erfolgen, da es sonst zu einer punktuellen Überlastung des Kamins kommen kann.

Nun kann die Anlage ausgeheizt werden. Dazu wird die Temperatur im Regenerator auf 700°C erhöht. Sobald die Abgaswerte im Regenerator anzeigen, dass praktisch aller Koks verbrannt ist (CO₂ auf 0%), kann mit den Nachbereitungen (Reinigung, Austausch von Verschleißteilen, ...) begonnen werden.

Die Heizschalen können nun abgeschaltet werden, die Fluidisierung muss jedoch weiter laufen, solange das System noch deutliche Restwärme aufweist.

6.3 Analysen

6.3.1 Produktanalyse

6.3.1.1 Gas-GC

Die Analyse der gasförmigen Produkte erfolgt in einem GC der Firma Shimadzu mit der Typenbezeichnung LC 17A.

Dazu wird ein genau bekanntes Gasvolumen (100 µL) mittels einer gasdichten Hamiltonspritze aus der Gasmaus entnommen und in den Injektor des GCs eingespritzt. Im GC selbst wird der Gasstrom in zwei Teilströme aufgespaltet, wobei ein Teilstrom zum Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) gelangt und der andere zum Flammenionisationsdetektor (FID). Das verwendete Trägergas ist Helium.

Die Detektion der Kohlenwasserstoffe erfolgt am FID, die restlichen Gase (CO, CO₂, N₂ und O₂) werden am WLD gemessen.

Tabelle 3: Verwendete Trennsäulen in dem Gas-GC.

Säule	Detektor	Trägergas
Carboplot P7 27,5 m x 0,53 mm x 25 µm	WLD (80°C)	He
Petrocol DH 150 m x 0,53 mm x 1 µm	FID (200°C)	

Die genaue Konfiguration kann Tabelle 3 entnommen werden.

Die Bestimmung erfolgt hier durch eine Kalibrierung mit einem externen Standard. Dabei sind die Retentionszeiten den einzelnen Substanzen zugeordnet und die Peakflächen entsprechen den Konzentrationen. Deswegen ist es von großer Wichtigkeit, dass die Probe immer im exakt selben Volumen wie der Standard aufgegeben wird.

Die gasförmige Probe enthält auch einen gewissen Anteil an nicht kondensierten höheren Kohlenwasserstoffen (C_5 und C_6 hauptsächlich), die später bei der Auswertung der flüssigen (Benzin)- Fraktion zugeschlagen werden.

6.3.1.2 SimDest-GC

Die Analyse der flüssigen Produkte ist etwas aufwendiger. Da das Produkt noch mitgerissenes Katalysatormaterial enthält, muss die Probe filtriert werden. Das flüssige Produkt enthält auch noch das beim Cracken entstandene Wasser, welches ebenfalls abgetrennt werden muss.

Zur weiteren Auswertung ist es notwendig, dass auch die Dichte der flüssigen Probe ermittelt wird. Dies geschieht nach allen Trennungsschritten mittels eines Pyknometers. Erst wenn die flüssigen Proben derart aufbereitet sind, können sie im GC auf ihre Siedekurve hin untersucht werden. Der SimDest-GC ist – wie auch der Gas-GC – ein LC 17A der Fa. Shimadzu.

Tabelle 4: Verwendete Trennsäulen in dem SimDest-GC

Säule	Detektor	Trärgas
HP-1 (Polymethylsiloxan) 60 m x 0,25 mm x 0,25 μ m	FID (325°C)	H ₂

Die genaue Konfiguration kann Tabelle 4 entnommen werden.

Die Auswertung erfolgt über eine Kalibrationskurve, die mittels der homologen Reihe an n-Alkanen erstellt wurde. Die Kalibrationskurve ist in Abbildung 16 dargestellt.

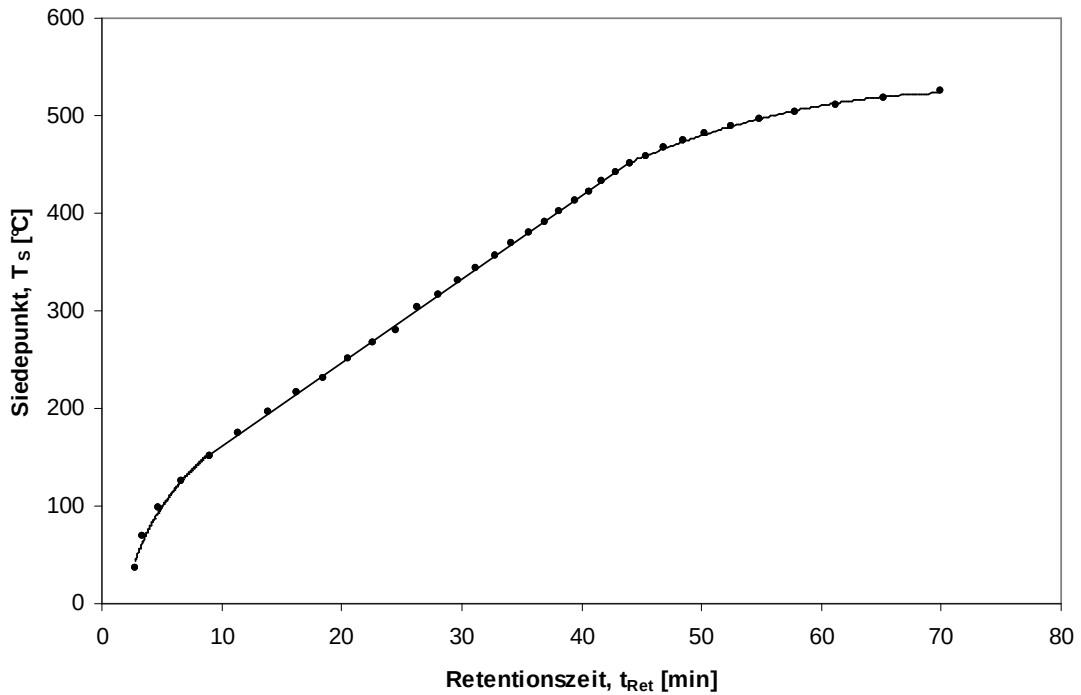


Abbildung 16: Kalibrationskurve für die SimDest Auswertung.

Diese stellt einen Zusammenhang zwischen der Retentionszeit und dem Siedepunkt eines Kohlenwasserstoffes dar. Aus den Siederverläufen erhält man durch Integration den Anteil an Benzin (per hier verwendeter Definition alle flüssigen Kohlenwasserstoffe, die einen Siedepunkt von $T_s \leq 215^\circ\text{C}$ aufweisen, alles darüber ist LCO und Rückstand).

In Abbildung 17 ist eine solcherart erhaltene Siedekurve exemplarisch dargestellt.

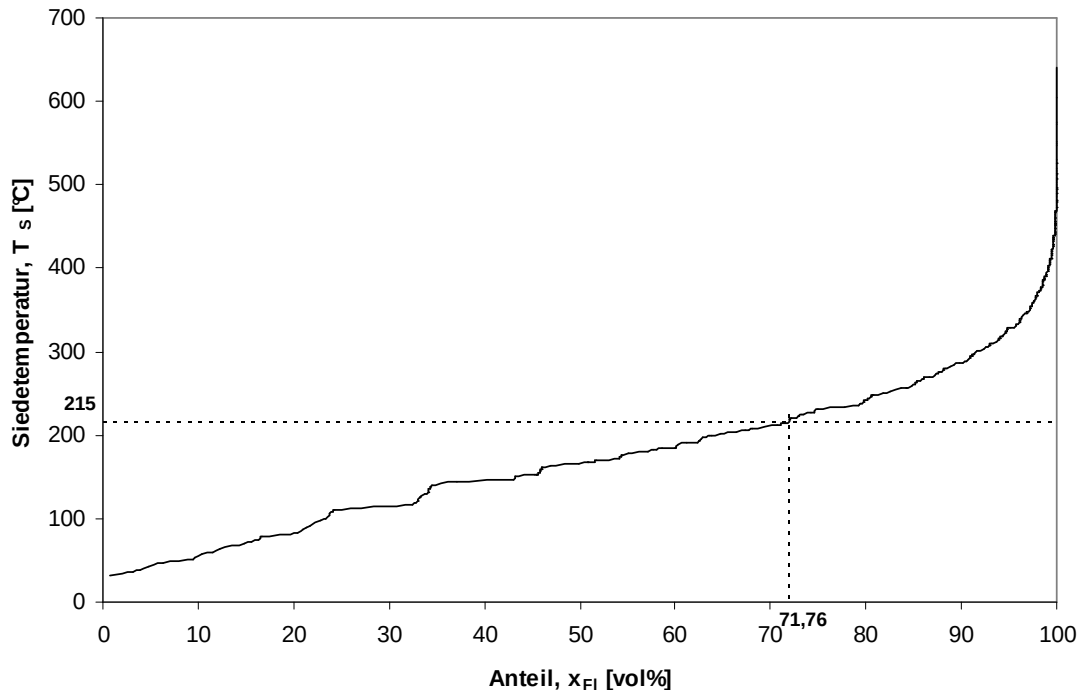


Abbildung 17: Siedekurve von des flüssigen Produktes aus einem Versuch mit Rapsöl (RaMot 2b).

6.3.2 Abgasanalyse

Der aus dem Regenerator kommende Abgasstrom wird kontinuierlich analysiert und online dargestellt.

Ein Gasanalysator der Fa. Rosemount bestimmt dazu laufend die Konzentration an CO, CO₂ und O₂. Die beiden ersteren werden dabei mittels NDIR-Analysator detektiert. Der Sauerstoff, der keine IR-aktive Schwingung aufweist, wird paramagnetisch detektiert.

Dem Analysator vorgeschaltet sind sowohl ein Filter, um ausgetragene Katalysatorpartikel zurückzuhalten, wie auch ein Kühlkoffer. Dieser dient dazu, das im Abgas vorhandene Wasser (das die empfindlichen Messgeräte stören würde) zu kondensieren und so aus dem Gasstrom zu entfernen.

6.3.3 Fettkennzahlen

Die Bestimmung der Fettkennzahlen erfolgte wie bereits zuvor erwähnt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Arbeitsvorschrift möglichst exakt eingehalten wurde.

Im Folgenden wurden die in Tabelle 5 dargestellten Abkürzungen (siehe auch Abkürzungsverzeichnis) verwendet.

Tabelle 5: Überblick über die verwendeten Abkürzungen der Einsatzstoffe.

Probenname	Altspeiseöl	Tierfett, Kat. II	Tierfett, Kat. III	Rapsöl	Sojaöl
Abkürzung	ASO	TF2	TF3	RAP	SOJ

6.3.3.1 Verseifungszahl

Die ermittelten Verseifungszahlen der in dieser Arbeit behandelten Proben sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Ergebnisse der Bestimmungen der Verseifungszahlen der untersuchten Proben.

Probe	ASO	TF2	TF3	RAP	SOJ	Einheit
Verseifungszahl	199	155	191	207	205	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$

Zur Erinnerung sei hier noch einmal erwähnt, dass die Verseifungszahl indirekt proportional zur mittleren molaren Masse eines Triglycerids ist. Die hier bestimmten Verseifungszahlen weisen eine gute Übereinstimmung untereinander auf, einzig TF2 scheint hier aus dem Rahmen zu fallen. Dies kann sowohl ein Ausreißer sein, als auch seine Ursache im Ursprung des Fettes haben. Tierfett der Kategorie 2 bedeutet, dass das Fett nicht aus Risikomaterial (etwa Rinderhirn oder -rückenmark) stammt, jedoch auch nicht für den menschlichen Verzehr freigegeben ist. Es besteht also ein Unterschied bezüglich der Herkunft zwischen TF3 und TF2.

In jedem Fall macht es keinen großen Unterschied, da TF2 zwar einer Fettanalyse unterzogen, jedoch nicht in der FCC-Anlage gecrackt wurde.

6.3.3.2 Iodzahl

Die ermittelten Iodzahlen der in dieser Arbeit behandelten Proben sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Ergebnisse der Bestimmungen der Iodzahlen der untersuchten Proben.

Probe	ASO	TF2	TF3	RAP	SOJ	Einheit
Iodzahl	86	57	62	122	131	$\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$

Die Iodzahl ist der Unsättigung direkt proportional. Die Tendenz der Iodzahlen ist sehr eindeutig und deckt sich mit der Erwartung. Auch hier fällt auf, dass die Tierfette (allen voran TF2) eine hohe Sättigung aufweisen (im Vergleich zu Raps- und Sojaöl).

6.3.3.3 Ergebnisse

Die Verseifungszahlen konnten mit Hilfe von Formel (4.9) in mittlere molare Massen der Fettsäuren umgerechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt. Für Raps- und Sojaöl wurden in einem externen Prüflabor Analysen der mittleren Fettsäurezusammensetzung durchgeführt. Die daraus errechneten molaren Massen sind als Literaturwerte gekennzeichnet und dienen als Vergleich.

Tabelle 8: Bestimmung der mittleren molaren Masse aller beteiligten Fette.

Probe	ASO	TF2	TF3	RAP	RAP _{Lit.}	SOJ	SOJ _{Lit.}	Einheit
$\overline{M}_{TAG}$	845,8	1085,9	881,2	813,1	882,0	821,1	874,4	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\overline{M}_{FS}$	269,3	349,3	281,1	258,4	281,3	261,0	278,8	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Die Abweichung der experimentell gewonnenen Daten von den Literaturwerten beträgt ca. 10%. Dieser relative Fehler ist nicht vernachlässigbar, und muss bei der Interpretation der Folgenden Ergebnisse berücksichtigt werden. Die experimentellen Daten wurden einer Mehrfachbestimmung unterzogen. Dabei stellte sich heraus, dass die Abweichungen innerhalb einer Messserie gering waren. Daraus kann geschlossen werden, dass bei der Durchführung ein systematischer Fehler auftrat. Dieser konnte jedoch nicht identifiziert werden. Da der Fehler als systematisch angenommen wird, sind die Ergebnisse untereinander vergleichbar. Sie fließen daher in die Auswertung mit ein.

Die Bestimmung der mittleren molaren Masse der Fettsäure der Probe war ein wichtiger Zwischenschritt bei der Errechnung des Unsättigungsgrades nach Formel (4.23). Nachdem der DOU errechnet war, konnte die mittlere Kettenlänge des Fettsäuremoleküls gemäß (4.24) ermittelt werden.

Für nachfolgende Vergleiche zwischen den Fetten und Ölen war es notwendig, einen Unsättigungsanteil zu definieren:

$$\text{Unsättigungsanteil} = \frac{\frac{DOU}{3}}{\#C} \cdot 100 \quad (6.2)$$

Der Unsättigungsanteil gibt die Zahl der Doppelbindungen bezogen auf die Kettenlänge einer Fettsäure wieder (in Prozent). Je geringer dieser Wert ist, desto gesättigter ist das Fettsäuremolekül.

Tabelle 9: Überblick über die (Un)- Sättigung der in dieser Arbeit behandelten Fette und fetten Öle.

Probe	ASO	TF2	TF3	RAP	RAP_{Lit.}	SOJ	SOJ_{Lit.}
Unsättigungsgrad (DOU)	2,9	2,5	2,2	3,9	3,9	4,2	4,5
mittlere Doppelbindungsanzahl	1,0	0,8	0,7	1,3	1,3	1,4	1,5
mittlere Kettenlänge	17,1	22,7	17,9	16,3	18,0	16,5	17,8
Unsättigungsanteil	5,6%	3,6%	4,0%	8,0%	7,3%	8,6%	8,4%

Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass die Definition für den Unsättigungsgrad (DOU) auf ein Triglycerid bezogen ist, mittlere Doppelbindungsanzahl, Kettenlänge und der Unsättigungsanteil jedoch auf eine einzelne Fettsäure. Auch hier wurden die Analysenergebnisse eines externen Prüflabors zu Vergleichszwecken herangezogen. Man erkennt, dass die Übereinstimmung des Unsättigungsgrades und der mittleren Doppelbindungsanzahl mit den experimentell bestimmten Daten sehr gut ist. Die mittlere Kettenlänge zeigt die in Tabelle 8 beschriebene Abweichung von ca. 10%. Daraus resultiert eine Abweichung des Unsättigungsanteiles. Diese ist bei Rapsöl ausgeprägter als bei Sojaöl.

Im Folgenden wird hauptsächlich mit dem Unsättigungsanteil gearbeitet, da dieser eine anschauliche Größe darstellt. Der Unsättigungsanteil ist ein Indikator für die Sättigung und Größe eines Moleküls (einer Fettsäure, um genau zu sein). Ob dieser einzelne Parameter ausreichend ist, um das Crackverhalten einer Probe näher zu beschreiben, soll im folgenden Kapitel geklärt werden.

7 Auswertung der Crackversuche

Im Folgenden wird versucht, einen Zusammenhang zwischen der Konversionsrate und den Parametern C/O-Verhältnis und mittlere Risertemperatur zu zeigen.

Die Konversion (siehe auch Bartel, 2008) setzt sich aus den erhaltenen Wertstoffen (flüssige und gasförmige) bezogen auf die eingesetzte Menge an Feed zusammen.

$$Konversion = \frac{m_{Benzin} + m_{Gas}}{m_{Feed}} \cdot 100 \quad (7.1)$$

Eine hohe Konversion ist das Ziel des Crackens, wobei beachtet werden muss, dass aufgrund der Definition der Konversion ein Erreichen von 100 % (bedingt durch das Auftreten von Wasser und Koks) nicht möglich ist. Konversionsraten von ca. 70 % sind dabei als sehr gut zu bewerten.

Der Einfluss des Katalysator/Öl-Verhältnisses bestimmt die mögliche Häufigkeit der Crackvorgänge, da bei einem höheren Verhältnis mehr aktive Zentren zur Verfügung stehen. Ein direkter Zusammenhang kann dabei erwartet werden.

Die mittlere Risertemperatur hat ebenfalls einen großen Einfluss auf den Crackvorgang. Wie bereits beschrieben, benötigt dieser Energie, die in Form von Wärme bereitgestellt wird. Eine höhere Risermitteltemperatur sollte daher einem schärferen Cracken entsprechen. Ist die Temperatur allerdings zu hoch, nimmt die Koksbildung überhand.

7.1 Crackversuche mit Altspeiseöl (ASO)

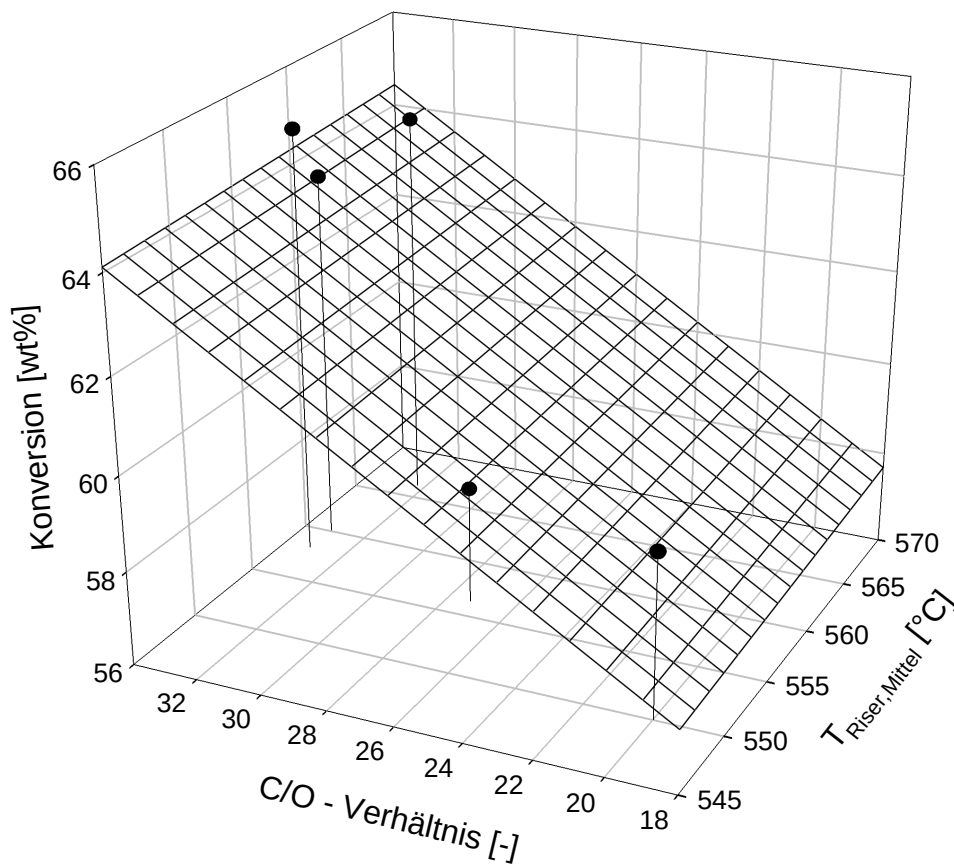


Abbildung 18: Einfluss der mittleren Risertemperatur und des Katalysator-Öl-Verhältnisses auf die Konversionsrate von Altspeiseöl.

In Abbildung 18 ist der Einfluss der mittleren Risertemperatur und des Katalysator-Öl-Verhältnisses auf die Konversionsrate zu sehen. Die Risermitteltemperatur steht dabei für den Energiebeitrag zur Crackreaktion, wohingegen das C/O-Verhältnis der Tatsache Rechnung trägt, dass mehr Katalysator (also mehr aktive Zentren) ein schärferes Cracken begünstigt.

Entsprechend sieht man eine starke Abhängigkeit der Konversionsrate vom C/O-Verhältnis: Je höher dieses Verhältnis ist (also je mehr Katalysator auf eine bestimmte Menge Öl kommt), desto höher ist die Konversion. Dieser Zusammenhang scheint jedoch deutlich ausgeprägter zu sein, als er bei etwa Rapsöl zutage tritt. Ein möglicher Ansatz zur Erklärung ist, dass Altspeiseöl einen niedrigeren Unsättigungsgrad als Rapsöl aufweist (siehe auch Tabelle 9 auf Seite 51), daher auch stärker für die Angriffe des

Katalysators empfänglich ist und folglich empfindlicher auf eine Erhöhung des C/O-Verhältnisses reagiert.

Die Temperaturabhängigkeit der Konversionsrate ist (zumindest hier) nicht sehr stark ausgeprägt, obwohl die Tendenz in die erwartete Richtung deutet, also eine höhere Temperatur ein intensiveres Cracken begünstigt.

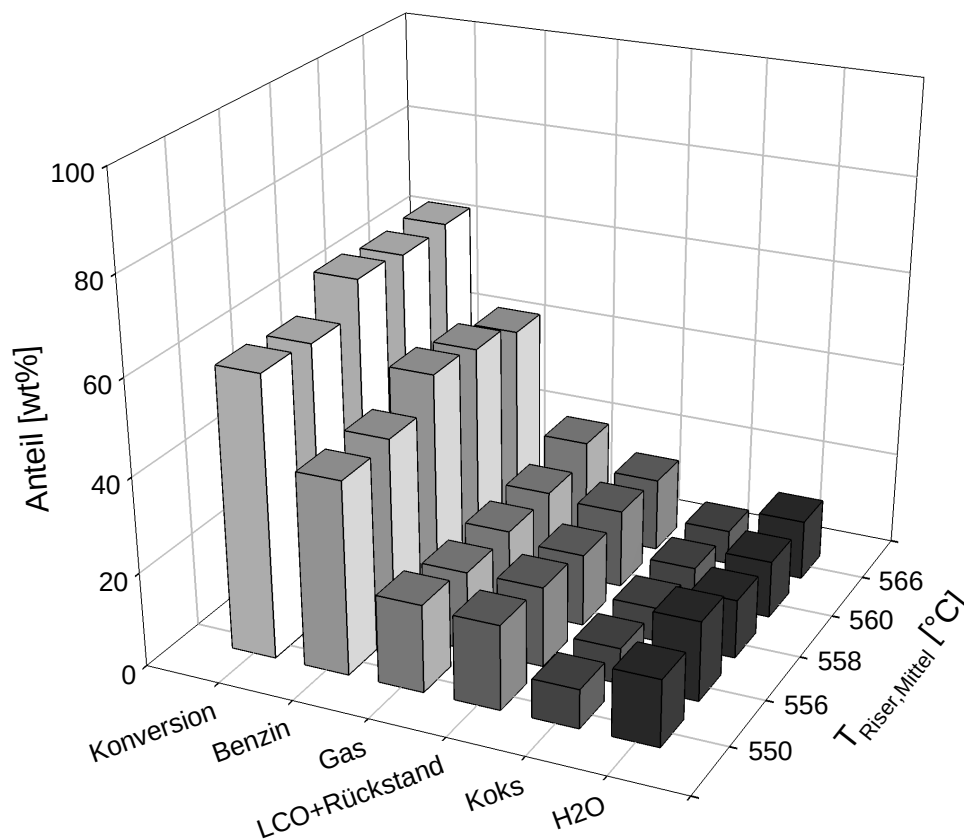


Abbildung 19: Erhaltenes Produktspektrum bei der Crackreaktion von Altspeseöl in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abbildung 19 zeigt das Produktspektrum von Altspeseöl in Abhängigkeit von der Risermitteltemperatur.

Man erkennt, dass die Konversionsrate bei höheren Temperaturen etwas größer ist. Diesen Trend kann man auch bei der Benzinfraktion erkennen, wobei man auch sehen kann, dass die Benzinausbeute bei noch höheren Temperaturen wieder leicht zurück geht.

Analog dazu steigt die Ausbeute an gasförmigen Produkten bei noch höheren Temperaturen leicht an. Der Grund für diesen gegengleichen Trend ist in einem schärferen Cracken zu finden.

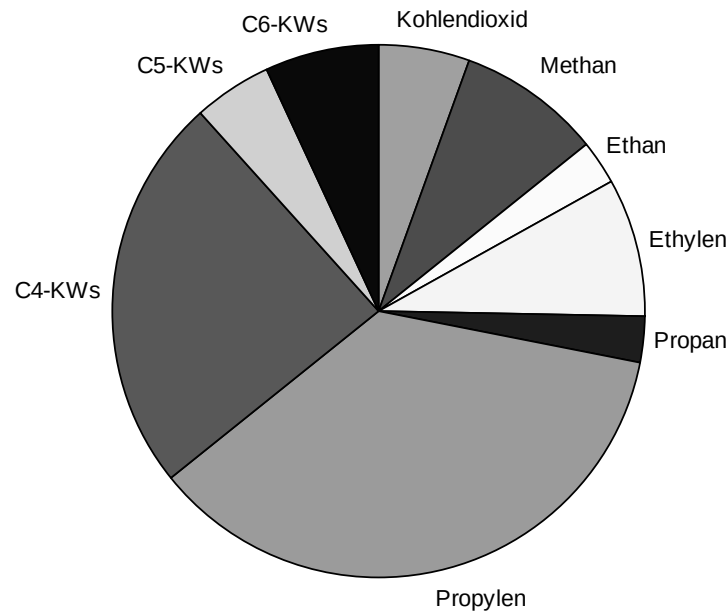


Abbildung 20: Zusammensetzung der Produktgasfraktionen der Crackversuche mit Altspeiseöl.

Abbildung 20 zeigt die mittlere Produktgaszusammensetzung. Die Hauptwertstoffe sind die Gase Ethylen und Propylen. Der ebenfalls enthaltene Stickstoff wurde in dieser Abbildung nicht dargestellt, da er nicht durch den Crackprozess entsteht, sondern über die Fluidisierung der Anlage eingebracht wird. Der gemessene Anteil an C_5 - und C_6 -Kohlenwasserstoffen wurde dem Benzin-Lump zugerechnet.

7.2 Crackversuche mit Rapsöl (RAP)

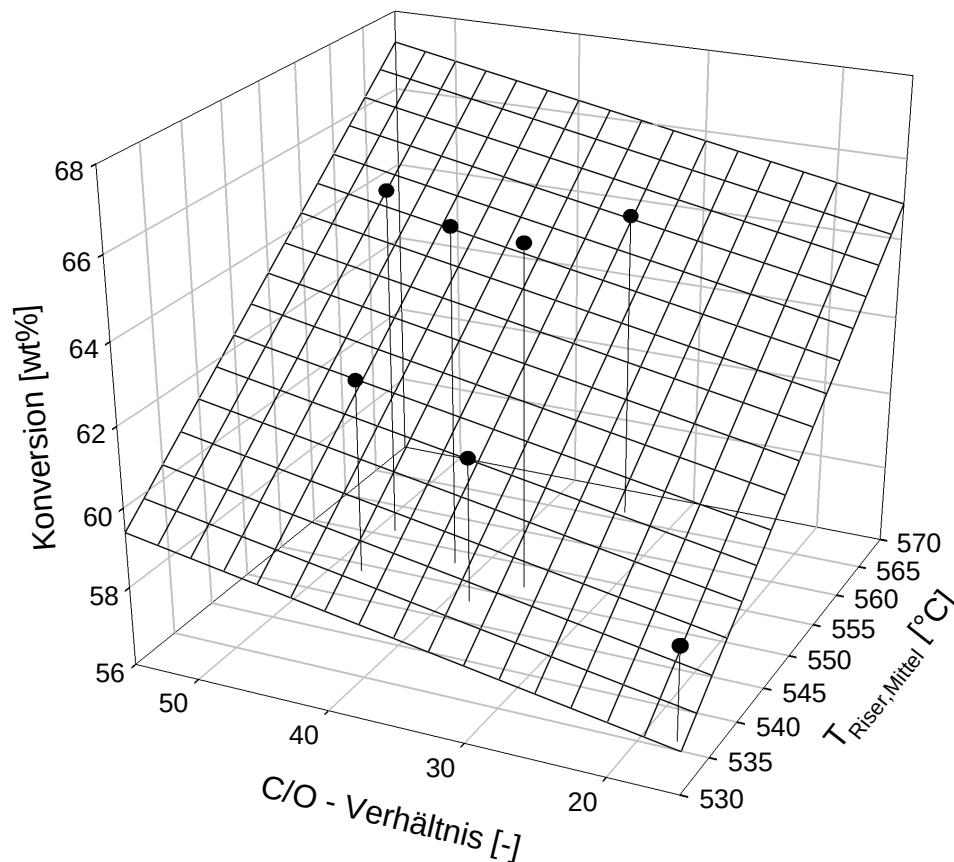


Abbildung 21: Einfluss der mittleren Risertemperatur und des Katalysator-Öl-Verhältnisses auf die Konversionsrate von Rapsöl.

In Abbildung 21 ist die Abhängigkeit der Konversionsrate von den Parametern Risermitteltemperatur und C/O-Verhältnis dargestellt.

Auffällig ist, dass das C/O-Verhältnis im Vergleich zu Altspeiseöl einen eher geringen Einfluss auf die Konversionsrate hat. Wie dort näher ausgeführt, wäre eine mögliche Ursache der unterschiedliche Unsättigungsanteil der beiden betrachteten Einsatzstoffe. Man kann allerdings klar erkennen, in welche Richtung der Einfluss des C/O-Verhältnisses geht, nämlich umso höher, desto größer ist die Konversionsrate.

Der Einfluss der Risermitteltemperatur (die Temperatur ist besonders für eine endotherme Reaktion wichtig, damit die nötige Energie für den Ablauf bereitgestellt wird) auf die Konversionsrate scheint sehr groß zu sein, jedenfalls deutlich größer, als dies bei Altspeiseöl der Fall ist. Auch hier ist ein denkbarer Erklärungsansatz, dass die Unsätti-

gungsrate von Rapsöl größer als die von Altspeiseöl ist. Die Bindungsenergie von C=C-Doppelbindungen ist mit $620 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ nicht ganz doppelt so groß wie die einer C-C-Einfachbindung mit $331 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Latscha, 2008). Zum Spalten einer Doppelbindung ist daher mehr Energie notwendig. Bei höherer Risermitteltemperatur wird dem System mehr Energie zugeführt. Eine Abhängigkeit ist also naheliegend.

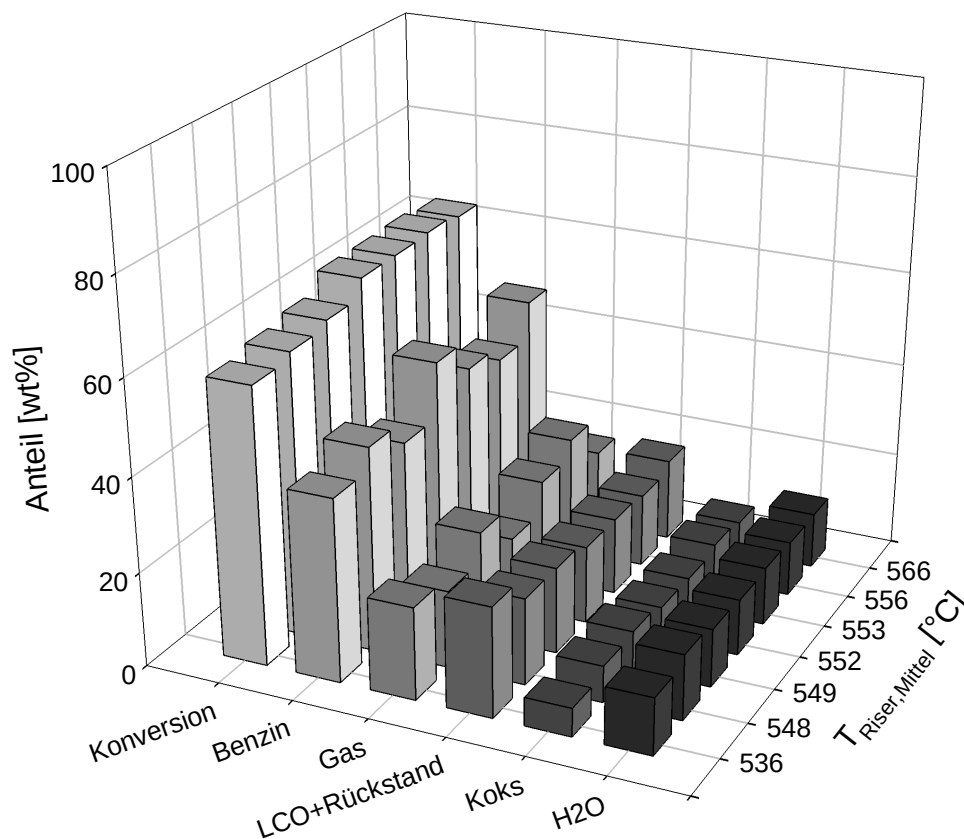


Abbildung 22: Erhaltenes Produktspektrum bei der Crackreaktion von Rapsöl in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Die Versuche mit Rapsöl (siehe Abbildung 22) zeigen deutlich, dass mit steigender Temperatur eine höhere Konversion erreicht werden kann. Tendenziell steigt die Ausbeute an Benzin, genauso wie die erhaltene Gasmenge. Die Zuwächse gehen zu Lasten von LCO und Rückstand, was prinzipiell wünschenswert ist.

Erwartungsgemäß bleibt die erhaltene Menge an Wasser nahezu konstant, genau wie die Koksmenge.

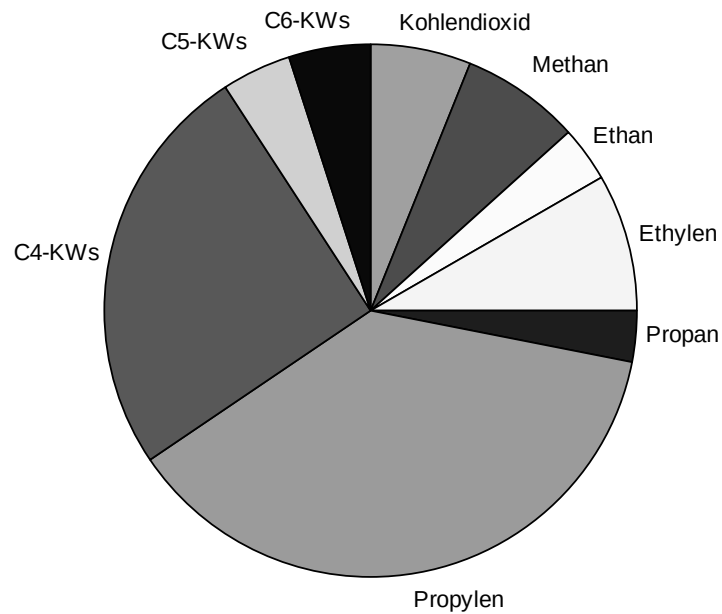


Abbildung 23: Zusammensetzung der Produktgasfraktionen der Crackversuche mit Rapsöl.

Abbildung 23 zeigt die mittlere Produktgaszusammensetzung. Die Hauptkomponenten sind neben Stickstoff die Wertstoffe Propylen und Ethylen. Der gemessene Anteil an C₅- und C₆-Kohlenwasserstoffen wurde dem Benzin-Lump zugerechnet.

7.3 Crackversuche mit Rapsstrohpyrolyseöl (RSPO)

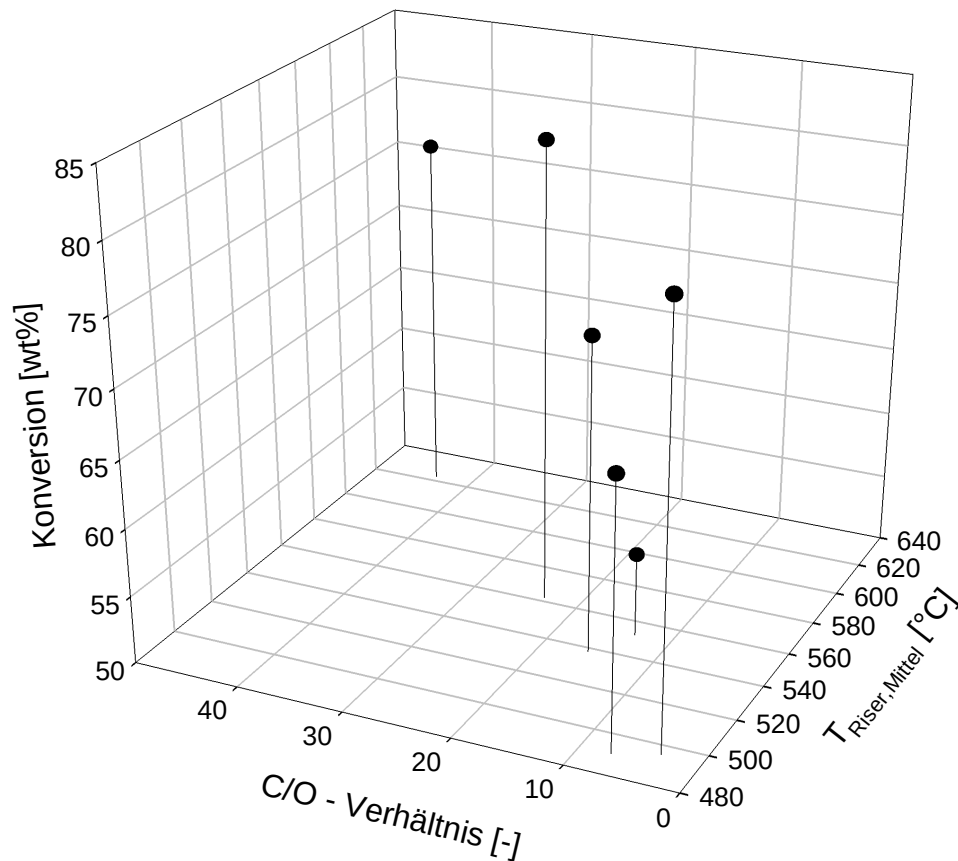


Abbildung 24: Einfluss der mittleren Risertemperatur und des Katalysator-Öl-Verhältnisses auf die Konversionsrate von Rapsstrohpyrolyseöl.

In Abbildung 24 sieht man, wie sich die Konversionsrate mit der Risermitteltemperatur und dem Katalysator-Öl-Verhältnis verändert.

Das geringe C/O-Verhältnis von < 10 ist bei der hier verwendeten Anlage ein Indikator für einen mangelnden Katalysatorumlauf. Dies ist auch durch die zu geringe Risermitteltemperatur bedingt.

Da dieser Feed bei der Dosierung und Vorwärmung problematisch war und nur wenige Daten vorliegen, können nur Tendenzen aufgezeigt, aber keine detaillierten Schlüsse gezogen werden.

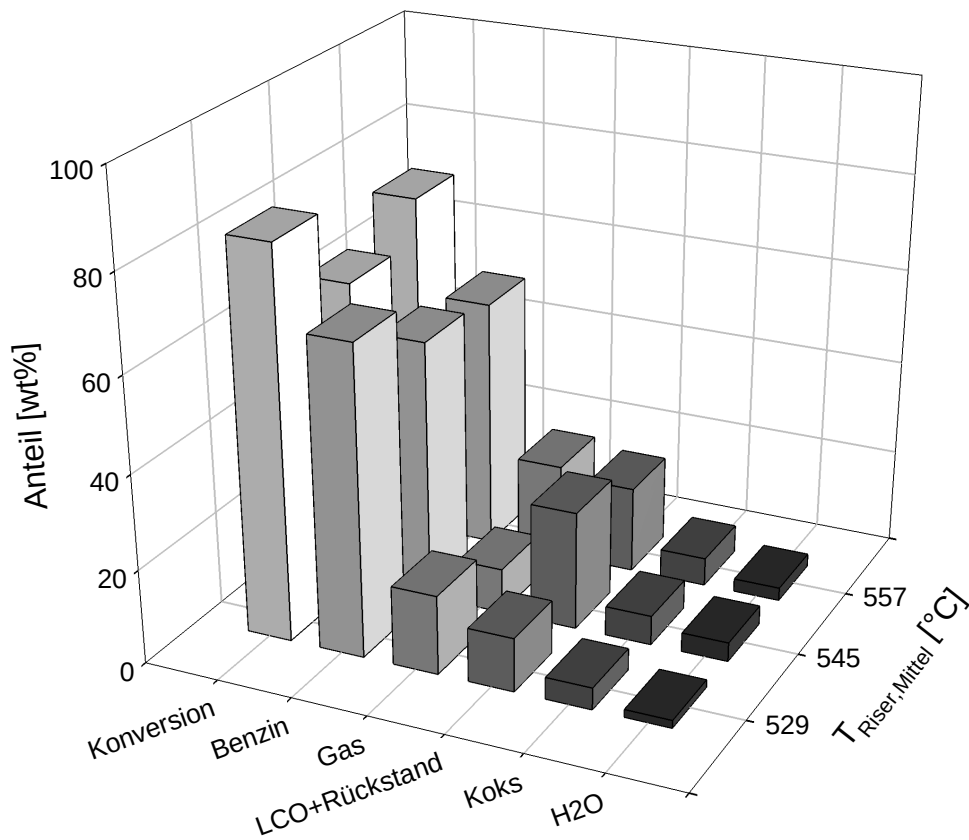


Abbildung 25: Erhaltenes Produktspektrum bei der Crackreaktion von Rapsstrohpyrolyseöl in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

In Abbildung 25 ist das erhaltene Produktspektrum von RSPO dargestellt.

Die größte Auffälligkeit liegt in der deutlich höheren Konversion und Benzinausbeute. Der Grund dafür ist, dass das Pyrolyseöl bereits katalytisch vorbehandelt wurde. Außerdem ist es ein Siedeschnitt mit nennenswerten Anteilen von ca. 100-300°C (siehe Abbildung 26).

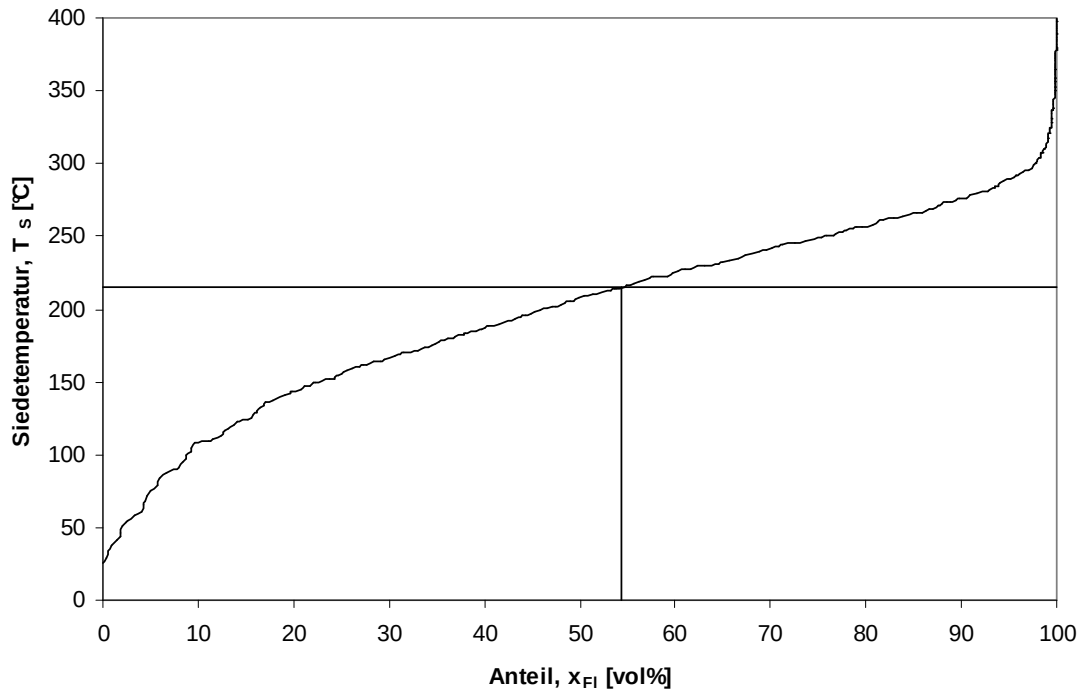


Abbildung 26: Siedekurve des eingesetzten Rapsstrohpyrolyseöls.

Der geringe Wasseranteil sticht hervor. Da von diesem Feed keine Elementaranalyse vorliegt, kann nur spekuliert werden, ob dies auf einen niedrigen Sauerstoffgehalt zurückzuführen ist.

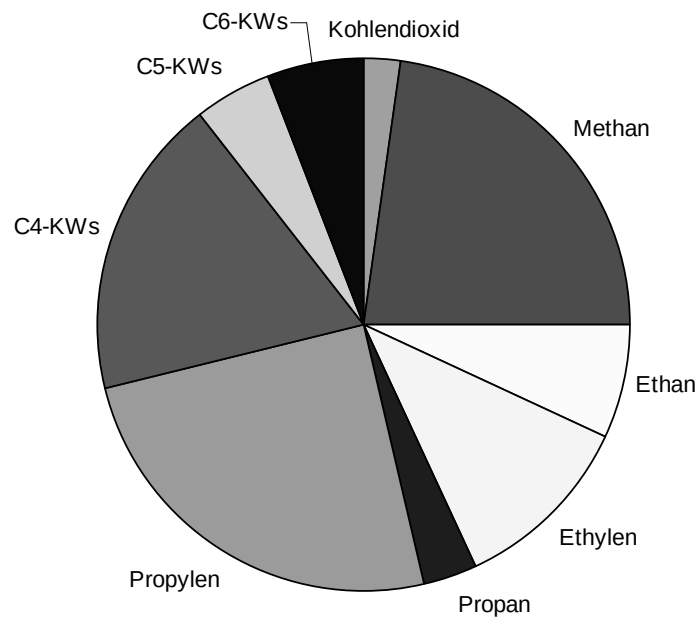


Abbildung 27: Zusammensetzung der Produktgasfraktionen der Crackversuche mit Rapsstrohpyrolyseöl.

Abbildung 27 zeigt die mittlere Produktgaszusammensetzung. Es fällt auf, dass Methan überdurchschnittlich stark vertreten ist. Dies kann mit den bereits erwähnten Besonderheiten (Vorbehandlung des Feeds, Probleme bei der Durchführung) begründet werden.

7.4 Crackversuche mit Tierfett Kat. 3 (TF3)

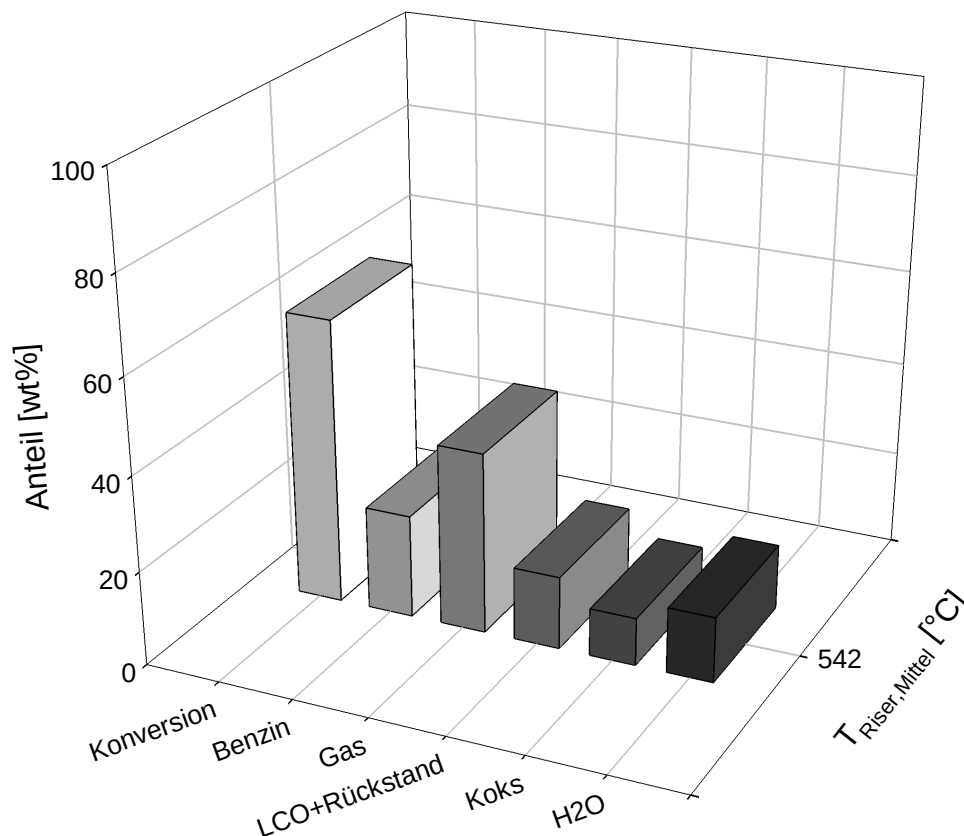


Abbildung 28: Erhaltenes Produktspektrum bei der Crackreaktion von TF3 in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abbildung 28 zeigt das Produktspektrum von TF3. Wie später noch näher erläutert wird, ist die Verwendung von TF3 nur bedingt ohne weitere Adaptionen möglich. Die relativ hohe Koksbildung (etwa 40% mehr) erschwert die praktische Arbeit. Deswegen wurde nur ein Versuch mit diesem Feed durchgeführt.

Da bei diesem Versuch mit TF3 nur eine Probenahme erfolgte, ist kein repräsentativer Querschnitt gegeben. Es kann daher nur eine ungefähre Aussage über die zu erwartenden Produkte getroffen werden.

Im Vergleich mit den anderen Einsatzstoffen zeigte sich, dass TF3 zu einer geringeren Konversion (hauptsächlich durch die geringere Erzeugung von Benzin) auf der einen

Seite und aber zu einer geringfügig besseren Ausbeute an Crackgas auf der anderen Seite führt.

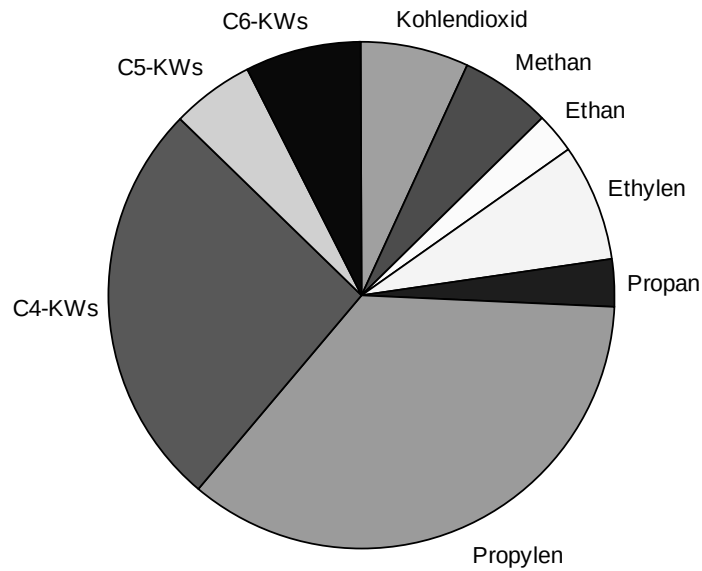


Abbildung 29: Zusammensetzung der Produktgasfraktionen der Crackversuche mit Tierfett Kat. 3.

Abbildung 29 zeigt die mittlere Produktgaszusammensetzung. Die Bildung von kleineren Kohlenwasserstoffen (Methan, Ethan und Ethylen) war geringer.

7.5 Vergleich der Bioöle

7.5.1 Produktspektrum

Zuerst soll das erhaltene Produktspektrum näher beleuchtet werden. In Abbildung 30 sind die wichtigsten Kenngrößen graphisch dargestellt. Die dieser Abbildung zugrunde liegenden Daten sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

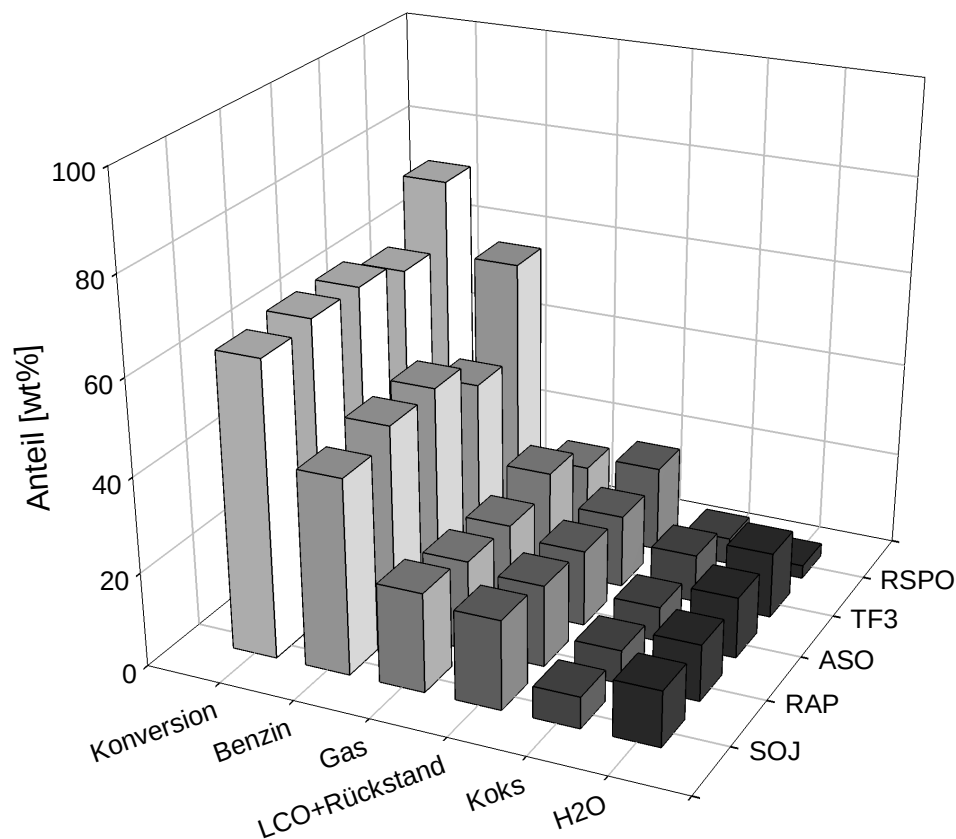


Abbildung 30: Im Durchschnitt erhaltenes Produktspektrum in Abhängigkeit vom verwendeten Einsatz.

Der größte Unterschied in den erhaltenen Produkten liegt im Vergleich von Pyrolyseöl mit den anderen Einsatzstoffen. RSPO weist hier die höchste Konversionsrate auf. Der Grund dafür ist, dass der Benzinanteil sehr hoch ist. Für den hohen Benzinanteil ist eine katalytische Vorbehandlung verantwortlich.

Das Tierfett zeigt eine geringere Konversionsrate (ca. 3-4 %) als die pflanzlichen Öle. Dies lässt sich nur durch die durch die stark gesunkene Benzin Ausbeute erklären, da die Gasmenge etwa vergleichbar mit den anderen Einsatzstoffen ist.

Auffällig ist auch, dass das Tierfett den größten Anteil an Koks produziert (etwa 40 % mehr).

Tabelle 10: Produktspektrum der gecrackten Bioöle.

Feed	SOJ	RAP	ASO	TF3	RSPO	Einheit
Unsättigungs-Verhältnis	8,6	8,0	5,6	4,0	-	-
Konversion	62	64	63	60	73	wt %
Gas-Lump	21	19	18	22	15	wt %
Benzin-Lump	41	44	45	38	58	wt %
LCO+Rückstand-Lump	19	17	16	15	18	wt %
Koks-Lump	7	7	7	10	6	wt %
Wasser-Lump	12	12	13	14	3	wt %

In Tabelle 10 erkennt man gut, dass der verbliebene Rückstand (und LCO) mit steigendem Unsättigungsanteil ebenfalls größer wird. Auch kann man sehr gut sehen, dass der Wasser-Lump bei allen verwendeten Fetten und Ölen annähernd gleich groß ist (ausgenommen RSPO, siehe dazu Kapitel 7.3). Der Grund dafür ist, dass die Bildung von Wasser weitestgehend von den Reaktionsbedingungen unabhängig ist. Sie wird hauptsächlich von dem Sauerstoffgehalt des Bioöles (oder –fettes) verursacht.

Das Produktspektrum von Pyrolyseöl ist mit dem der Anderen nicht direkt vergleichbar, da grundlegende Strukturunterschiede bestehen. Die Konversion liegt etwa zwischen der der Bioöle (ca. 63 %) und der von VGO (ca. 80 %; Bartel, 2007). Dies hängt mit der überdurchschnittlich hohen Ausbeute an Benzin zusammen (siehe Kapitel 7.3). Der Anteil an LCO und Rückstand bewegt sich in einem mit den Bioölen vergleichbaren Rahmen.

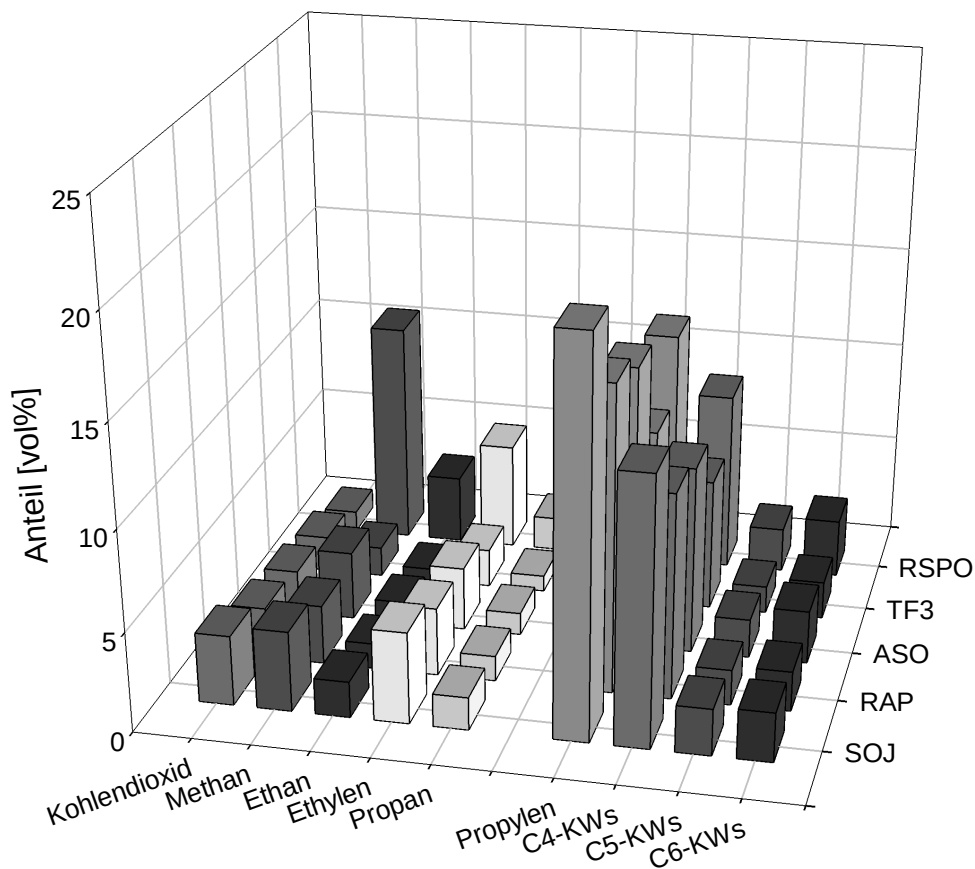


Abbildung 31: Mittlere Zusammensetzung des Produktgases in Abhängigkeit vom verwendeten Einsatzstoff.

In Abbildung 31 sieht man die mittlere Zusammensetzung des erhaltenen Produktgases in Abhängigkeit vom verwendeten Einsatzstoff. RSPO zeigt deutliche Abweichungen vom Produktspektrum der anderen Einsatzstoffe. Es wurde weniger CO_2 gebildet, dafür signifikant mehr Methan.

Tabelle 11 zeigt die genaue Zusammensetzung des im Mittel erhaltenen Produktgases. Dabei sieht man, dass bei RSPO die 3-4fache Menge an Methan entstanden ist. Eine qualitativ ähnliche Aussage kann man auch über Ethan treffen. Die Gase Ethylen und Propylen treten in einem mit den anderen Feeds vergleichbarem Ausmaß auf.

TF3 weist eine relativ hohe Abweichung von der Gesamtsumme (also 100%) auf. Der Grund liegt möglicherweise darin, dass die Gasprobe nicht exakt aufgegeben wurde. Dieser Fehler kann sich nicht relativieren, da nur ein Versuch durchgeführt wurde.

Tabelle 11: Zusammensetzung des Produktgases nach Einsatzstoff.

Feed	SOJ	RAP	ASO	TF3	RSPO	Einheit
Stickstoff	34,0	52,8	49,9	39,2	38,6	vol %
Kohlendioxid	3,5	2,5	2,2	1,8	1,0	vol %
Methan	4,0	2,9	3,4	1,5	11,1	vol %
Ethan	1,8	1,3	1,1	0,6	3,4	vol %
Ethylen	4,6	3,4	3,2	1,9	5,3	vol %
Propan	1,6	1,3	1,1	0,8	1,7	vol %
Propylen	19,5	15,2	14,1	8,9	11,9	vol %
C4-KWs	13,3	10,3	9,4	6,6	9,0	vol %
C5-KWs	2,3	1,8	1,9	1,3	2,2	vol %
C6-KWs	2,5	2,0	2,7	1,9	2,9	vol %
Summe	87,1	93,5	88,9	64,4	87,2	vol %

Bei Tierfett bilden sich nur etwa halb so viele C₄-Kohlenwasserstoffe als wie bei Sojaöl.

Der Anteil an C₅- und C₆-Kohlenwasserstoffen ist in allen Versuchsserien annähernd gleich hoch.

7.5.2 Betrachtungen zur Konversionsrate

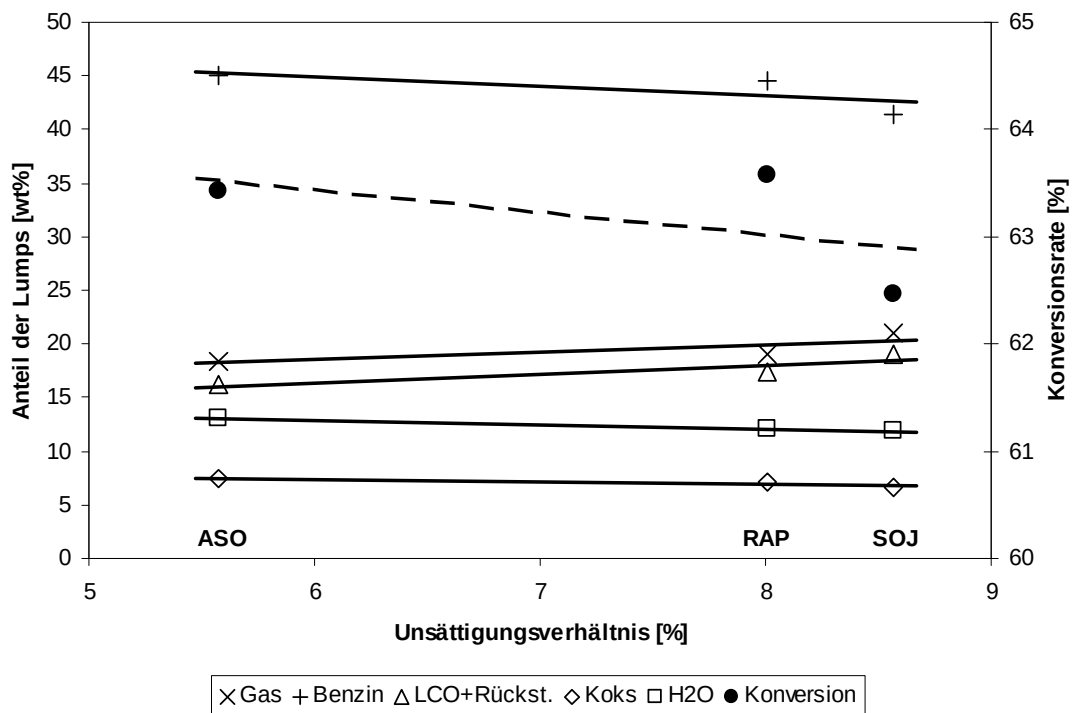


Abbildung 32: Abhängigkeit des Anteils der Produktlumps und der Konversion vom Unsättigungsverhältnis.

Erfahrungen aus früheren Arbeiten (Bartel, 2008) legen den Schluss nahe, dass Doppelbindungen die Crackreaktionen in einem gewissen Umfang stören. Damals wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der Konversion und einem gewichteten Anteil ungesättigter Fettsäuren festgestellt.

In dieser Arbeit wurde versucht, zusätzlich die mittlere Kettenlänge in die Auswertung mit einzubeziehen. Dazu wurde das Unsättigungsverhältnis (der Anteil der Doppelbindungen in einem Molekül) gebildet. In Abbildung 32 sind die Anteile der Produktlumps gegen das Unsättigungsverhältnis aufgetragen. Auf der Sekundärachse wird im selben Diagramm die Konversionsrate bezeichnet.

Alle Graphen wurden linear korreliert. Dabei zeigt sich – wie erwartet – eine klare Abhängigkeit der gebildeten Produktfraktion vom Unsättigungsverhältnis. Die Gesamtkonversion sinkt mit steigendem Unsättigungsverhältnis. Ein höheres Unsättigungsverhältnis bedeutet, dass mehr Doppelbindungen im Verhältnis zu den Einzelbindungen vorliegen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Es ist im Rahmen dieser Arbeit gelungen, verschiedenste Bioöle und Fette in einer intern zirkulierenden Wirbelschichtanlage zu cracken. Die verwendeten Einsatzstoffe umfassten sowohl gängige Öle (Raps- und Sojaöl) als auch ungewöhnliche Öle und Fette (Altspeiseöl und Tierfett). Auch ein Öl mit einem vollkommen anderen chemischen Aufbau (Pyrolyseöl) wurde gecrackt.

Es zeigte sich, dass – abgesehen von der Koksbildung – nur sehr minimale Unterschiede zwischen den Einsatzstoffen auftraten. Dies ist auch einer der größten Vorteile bei der Verwendung der Methode des katalytischen Crackens im Vergleich mit anderen konventionellen Herstellungsverfahren von Biotreibstoffen. Bei der Herstellung z. B. von Biodiesel ist es sehr wichtig, dass das verwendete Öl eine hohe Reinheit aufweist.

Dies ist beim katalytischen Cracken nicht erforderlich. Es ist durchaus sogar möglich, alte (und dadurch oxidativ und hydrolytisch angegriffene) Öle (wie eben Altspeiseöl) einer ausgezeichneten Verwendung zuzuführen.

Gute Ergebnisse lieferte der Einsatz von (Rapsstroh)- Pyrolyseöl. Dieser Rohstoff wird durch Pyrolyse von Biomasse gewonnen und besteht – wie Erdöl – aus einer Vielzahl unterschiedlichster chemischer Verbindungen. Die Ähnlichkeit mit Fetten und fetten Ölen ist also nicht sehr ausgeprägt. Dementsprechend ist die praktische Durchführbarkeit in der verwendeten Anlage schwer zu bewerkstelligen.

Die Verwendung von Tierfett, einem eher gesättigten Fett, in der FCC ist zwar prinzipiell möglich, aber aufgrund der Bildung einer beinahe 50% größeren Koksmenge nicht problemlos. Es zeigte sich, dass die Konstruktion der Anlage für den Abbrand solcher Koksmengen nicht ausgelegt ist (die nötige Sauerstoffmenge kann nicht bereitgestellt werden). Dies führte dazu, dass die Regeneration des Katalysators nicht mehr ausreichend verlief, wodurch ein kontinuierlicher Prozess (erreichen eines stabilen Betriebspunktes) deutlich erschwert wurde.

Eine weitere Charakteristik bei der Ausführung der Anlage als intern zirkulierende Wirbelschicht ist, dass eine (naturgemäße) Wärmekopplung zwischen Regenerator und Riser auftritt. Es ist daher nur schwer möglich, die Risertemperatur unter eine gewisse Grenztemperatur zu senken, da dazu die Regeneratortemperatur gleichfalls reduziert werden muss. Dies führt zu einem deutlich schlechteren Abbrand des Kokes.

Während der Untersuchungen und Experimente wurde festgestellt, dass beim Cracken (produktgasseitig) zusätzlich zu den detektierten und ausgewerteten Gasen noch Kohlenmonoxid (nur bei Bioölen) entsteht. Dies ist insofern bemerkenswert, weil CO im Modell berücksichtigt werden muss.

Die Vorteile des katalytischen Crackens von Bioölen in der Wirbelschicht liegen also hauptsächlich darin, dass es möglich ist, ohne gravierende Adaptionen an bereits bestehenden Anlagen durch einen einfachen Wechsel des Einsatzstoffes nahezu dasselbe Produktspektrum wie aus fossilen Rohstoffen zu erhalten.

Dies, sowie die Tatsache, dass der Gesetzgeber einen gewissen Anteil an erneuerbaren Ressourcen an verkauftem Kraftstoff vorschreibt, machen diese Technologie zukunfts-trächtig. Momentane Probleme sind jedoch wohl eher in den finanziellen denn in den technischen Details zu finden.

Anhang A: Bedienungsanleitung für die FCC-Pilotanlage

Die Anleitung entstammt ursprünglich Schönberger (Schönberger, 2007). In dieser Fassung ist sie jedoch auf einen Betrieb mit Vakuumgasöl (VGO) ausgelegt. Da bei dieser Arbeit nur Öle und Fette biogener Art untersucht wurden, wurde die Anleitung dahingehend (geringfügig) adaptiert.

A.1 Anfahren

1. Pressluft aufdrehen
2. Fluidisierungen einschalten
3. Heizschalen einschalten
4. Eingestellte Temperatur prüfen und Anlage aufwärmen lassen, bis Endtemperatur erreicht
5. Abgasmessgeräte (für CO₂, CO und O₂) und vorgeschalteten Kühlkoffer einschalten
6. Abgasmessgeräte kalibrieren (Prüf- und Nullgas)
7. Einsatz in Feed-Vorlagefass füllen, Heizbänder (60°C) und Rührer einschalten
8. Kryostat für Intensivkühler einschalten

Die nun folgenden Schritte müssen erst durchgeführt werden, wenn die Anlage auf Endtemperatur ist (oder kurz vorher)

9. Kühlwasser für Intensivkühler aufdrehen
10. Erdgas für Fackel aufdrehen, Flamme zünden (zu zweit!)
11. Feed aus Vorlagefass in Vorlageglas füllen (80°C)
12. Abzug des Kamins prüfen
13. Stickstoffflasche aufdrehen, Druck prüfen (ideal: 80 bar)
14. Vordruck auf 4-5 bar einstellen
15. Fluidisierungen von Riser, Boden und Siphon auf N₂ umschalten

16. Produktbereich öffnen (Quetschklemme) und Membranpumpe einschalten
 17. Produktbereich mit Stickstoff spülen (etwa 15 Minuten)
 18. Membranpumpe abschalten und Produktbereich wieder schließen (Quetschklemme)
 19. Feedpumpe aufdrehen und Riserfluidisierung auf etwa $1,5 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ reduzieren
 20. Riserfluidisierung schrittweise reduzieren, gleichzeitig Pumpleistung hochfahren
 21. Riserfluidisierung abschalten, Riserfluidisierungsventil schließen
 22. Temperaturen und Abgaswerte prüfen, bis stabil
- Stabiler Betriebspunkt erreicht

A.2 Standardbetrieb

Fortsetzung von A.1 Anfahren

1. Temperaturen, Drücke und Abgaswerte stetig beobachten (Stabilitätskontrolle)
2. Regelmäßige Überprüfung von Fackel und Abzugsfunktion (Sicherheitskontrolle)
3. Niveau im Feedvorlagenglas beobachten, ggf. nachfüllen
4. Kontrolle des Feedstromes (Zeitnehmung für ein bis zwei Markierungsstriche)
5. Kontrolle des Gasflaschendruckes (N_2), bei Bedarf ist ein Wechsel im Betrieb möglich, wobei eine Zeitdauer von 30-40 Sekunden ohne Sperrgas nicht überschritten werden sollte

Hinweis: Der Betrieb der Anlage ist zu jedem Zeitpunkt von zumindest einem Mitarbeiter zu überwachen. Unbeaufsichtigter Betrieb mit Feed ist nicht zulässig!

A.3 Produktabsaugung

Fortsetzung von A.2 Standardbetrieb

1. Prüfen, ob Gasmaus im Produktgasstrom hängt und Hähne geöffnet sind
2. Kühlwasserstrom prüfen
3. Sicherstellen, dass die Entleerarmatur für Flüssigkeit verschlossen ist und sich keine Flüssigkeit mehr im Produktsammelbehälter befindet
4. Bypass bei Gasuhr auf korrekte Position prüfen

5. Gasuhrstand ablesen und notieren
6. Quetschklemme öffnen
7. Membranpumpe einschalten, gleichzeitig die Zeitnehmung starten
8. Während Absaugung Anlage auf stabilen Betrieb hin überwachen
9. Zusätzlich Kontrolle, ob Produktgas an der Rückführlanze brennt
10. Nach einer festgelegten Zeitdauer (meist 15 Minuten, genaue Zeitnehmung!) Gasmausventile schließen und gleichzeitig die Membranpumpe abdrehen
11. Quetschklemme wieder anbringen
12. Gasuhrstand ablesen und notieren
13. Gasmaus mit Gasprobe entfernen und durch eine neue ersetzen
14. Gasprobe sofort zum Gas-GC bringen und einer Analyse zuführen
15. Durchführung einer Umlaufratenmessung (Abschalten der Siphonfluidisierung)
16. Flüssiges Produkt in eine tarierte Glasflasche ablassen und Auswaage notieren
17. Volumen der flüssigen Probe ablesen und notieren

Dieser Vorgang ist (im Normalfall) dreifach zu wiederholen (im Abstand von etwa 1,5 Stunden, jedenfalls ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass der Gas-GC eine gewisse Analysendauer hat). Diese Vorgangsweise entspricht der GLP (*Good Laboratory Practice*), da nur so ein Ausreißer unter den Meßdaten zweifelsfrei ermittelt werden kann und da nur so eine Mittelwertbildung unter Angabe eines Fehlers möglich ist.

A. 4 Abschaltung der Anlage

Fortsetzung von A.3 Produktabsaugung

1. Feedpumpe abschalten und Hahn bei Feedzuleitung verschließen
2. Heizplatte von Feedvorlageglas ausschalten
3. Heizbänder von Feedvorlagefass und Faßrührer ausschalten
4. Fackel beobachten, bis kein Produktgas mehr verbrannt wird
5. Riserfluidisierung (N_2 mit etwa $0,5 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$) einschalten
6. Riserfluidisierungsventil langsam (sic!) öffnen

7. Wenn Flamme zurückgegangen, Riserfluidisierung langsam schrittweise erhöhen
 8. Erneut Fackel beobachten, bis kein Produktgas mehr verbrannt wird
 9. Anlage ausheizen, dazu alle Temperaturen auf 700°C stellen
 10. Beobachten der Abgaswerte (bis CO₂ auf 0 % zurückgegangen ist)
 11. Produktbereich erneut mit Stickstoff spülen (siehe oben), dabei nicht auf Gasuhr vergessen (Bypass)
 12. Wenn Endtemperatur in Regenerator erreicht, Abschalten der Heizelemente
 13. Fluidisierung wieder auf Preßluft umstellen, Kontrolle an MFC-Regler übergeben
 14. Meßdatenerfassung laufen lassen (Kontrolle)
 15. Gas (Fackel) und Kühlwasser abdrehen, Stickstoffflasche zudrehen
 16. Meßgeräte ausschalten
 17. Fluidisierungen laufen lassen
- Erst fortfahren, wenn Anlage auf < 300°C abgekühlt ist, damit keine thermischen Spannungen im Stahl entstehen.
18. Fluidisierungen und dann Preßluft abschalten
 19. Hauptschalter abschalten
 20. Meßdatenerfassung abschalten, Daten auf Server kopieren, PC ausschalten

A. 5 Notabschaltung der Anlage

Im Fall einer dringenden Abschaltung (z. B. Rauchaustritt, defekte Peripheriegeräte, ...) sind folgende Schritte zu setzen

1. Feed-Stop (Abschalten der Feedpumpe)
2. Feedventil schließen
3. nach Bedarf normales Abfahren der Anlage (siehe oben)

Im Fall einer echten Notabschaltung (z. B. massiver Produktgasaustritt, Ausfall der Gasversorgung, ...) sind folgende Schritte zu setzen

1. Feed-Stop (Abschalten der Feedpumpe)
2. Feedventil schließen

3. Stromzufuhr zu Heizschalen unterbrechen (Hauptschalter Energiekreise)
4. Fluidisierungen mit Stickstoff weiter laufen lassen
5. Kollegen informieren und Technikum verlassen, Sicherheitsbeauftragten informieren

Literaturverzeichnis

- Bannwarth, H., Kremer, B. und Schulz, A.** (2007): Basiswissen Physik, Chemie und Biochemie. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg. p. 315ff.
- Bartel, C.** (2008): Experimentelle Untersuchungen zur Produktion von Benzin aus Palm- und Sojaöl in einer vollkontinuierlichen FCC-Anlage. Dissertation. TU Wien.
- Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt- und Wasserwirtschaft (BMLFUW)** (2008): Biokraftstoffe – Zahlen und Fakten. Wien.
- Cheng, H. Song, S.** (2008): Genetic modifications on industrial characteristics of seed oils. Yunnan Zhiwu Yanjiu. 30/1. p. 89ff.
- DIN Deutsches Institut für Normung e. V.** (1999): Tierische und pflanzliche Fette und Öle – Bestimmung der Iodzahl. Beuth Verlag. DIN EN ISO 3961:1999-08.
- DIN Deutsches Institut für Normung e. V.** (2003): Tierische und pflanzliche Fette und Öle – Bestimmung der Verseifungszahl. Beuth Verlag. DIN EN ISO 3657:2003-12.
- DIN Deutsches Institut für Normung e. V.** (2005): Tierische und pflanzliche Fette und Öle – Bestimmung der Säurezahl und der Azidität. Beuth Verlag. DIN EN ISO 660:2005-11.
- Dupain, X., Costa, D., Schaverien, C., Makkee, M., Moulijn, J.** (2007): Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions. Elsevier. APCATB 72:44-61.
- EG** (2003): 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. Amtsblatt der Europäischen Union. Brüssel.
- Hofbauer, H.** (1993): Intern zirkulierende Wirbelschichten – Grundlagen und Anwendungen. Habilitationsschrift. TU Wien.
- Hofbauer, H.** (2007): Thermische Biomassenutzung. Skriptum. TU Wien.
- Jeon, H., Park, S. Woo, S.** (2006): Evaluation of vanadium traps occluded in resid fluidized catalytic cracking (RFCC) catalyst for high gasoline yield. Elsevier. APCATA 306:1-7.
- Knaus, S.** (2005): Chemische Technologie organischer Stoffe. Skriptum. TU Wien.

- Latscha, H., Kazmaier, U., Klein, H.** (2008): Organische Chemie – Chemie-Basiswissen II. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg. p. 13.
- Matissek, R. und Steiner, G.** (2006): Lebensmittelanalytik. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Berlin, Heidelberg. pp. 40f, 44ff.
- Osende, R.** (2008): Catalytic Cracking of Vacuum Gas Oil and Bio Oil in an FCC Unit with Internal CFB-Design. Diplomarbeit. TU Wien.
- Ramakrishnan, C.** (2004): Umfassende Untersuchungen zur katalytischen Konversion von Bioölen in einer vollkontinuierlichen FCC-Technikumsanlage. Dissertation. TU Wien.
- Reichhold, A.** (1996): Entwicklung von Reaktions/Regenerationssystemen für Adsorptions/Desorptionsprozesse und für katalytisches Cracken auf der Basis von intern zirkulierenden Wirbelschichten. Dissertation. TU Wien.
- Reichhold, A., Hofbauer, H., Krobath, P.** (1996): Internally Circulating Fluidized Bed as a Reaction/Regeneration System for Catalytic Crackin. Circulation Fluidized Bed Technology Conference. Beijing. Proceedings.
- Schablitzky, H.** (2008): Katalytische Konversion pflanzlicher Öle in Kohlenwasserstoffe mittels vollkontinuierlicher FCC-Pilotanlage. Dissertation. TU Wien.
- Schönberger, C.** (2007): Katalytisches Cracken von Bioölen in einer FCC-Pilotanlage mit zirkulierender Wirbelschicht. Diplomarbeit. TU Wien.
- Totz, S.** (2007): Nein, Agrosprit ist nicht bio.
http://www.greenpeace.de/ueber_uns/geschaeftsfuehrung/artikel/-b587cd3745/.
16.09.2009.
- Winnacker, K., Küchler, L.** (1981): ÖMV-Sonderdruck – Verarbeitung von Erdöl/Raffinerietechnik. aus Chemische Technologie Bd. 5. Organische Technologie I. Carl Hanser Verlag. München, Wien. pp. 73, 75ff, 87ff.
- Zimmermann, J., Teuschler, J. und Woest, V.** (2009): Die Untersuchung von Olivenöl im Chemieunterricht. Wiley-VCH Weinheim. CKON 16/1:36.

Abkürzungsverzeichnis

ASO	Altspeiseöl
BtL	<i>Biomass to liquid</i> (Biomasseverflüssigung)
C/O	<i>Cat-to-oil-ratio</i> (Katalysator-zu-Öl-Verhältnis)
DOU	<i>Degree of unsaturation</i> (Unsättigungsgrad, Doppelbindungsäquivalent)
FAME	<i>Fatty acid methyl ester</i> (Fettsäuremethylester)
FID	Flammenionisationsdetektor
FS	Fettsäure
GC	Gaschromatograph
IR	Infrarotspektroskopie
LCO	<i>Light cycle oil</i>
MFC	<i>Mass flow controller</i> (Massendurchflussregler)
NDIR	Nicht-dispersive Infrarotspektroskopie
RAP	Rapsöl
RME	Rapsmethylester
RSPO	Rapsschrot- und Rapsstrohpyrolyseöl
SimDest	Simulierte Destillation
SOJ	Sojaöl
TAG	Triacylglycerin (veraltet: Triglycerid)
TF2	Tierfett, Kategorie II
TF3	Tierfett, Kategorie III
VGO	Vakuumgasöl
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Symbolverzeichnis

A_{Reg}	Regeneratorquerschnittsfläche [m^2]
$\#C$	Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül [-]
EZ	Esterzahl [$\text{mg KOH} \cdot \text{g Fett}^{-1}$]
DOU_m	molekulare Unsättigungsgrad [-]
g	Erdbeschleunigung [$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$]
$\#H$	Anzahl der Wasserstoffatome im Molekül [-]
IZ	Iodzahl [$\text{g I}_2 \cdot 100 \text{ g Fett}^{-1}$]
m_{Fett}	Einwaage an Fett [g]
M_{KOH}	Molare Masse von KOH [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]
$\overline{M}_{\text{FS}}$	mittlere molare Masse der Fettsäuren [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]
$\overline{M}_{\text{TAG}}$	mittlere molare Masse des Triacylglycerins [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]
$\#N$	Anzahl der Stickstoffatome im Molekül [-]
N_{KOH}	Normalität der verwendeten KOH [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]
$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	Normalität der verwendeten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]
n_x	(Stoff)- Menge an x [mol]
POZ	Peroxidzahl [$\text{mval O}_2 \cdot \text{kg Fett}^{-1}$]
Δp_{Reg}	Druckverlust am Regenerator [mbar]
SZ	Säurezahl [$\text{mg KOH} \cdot \text{g Fett}^{-1}$]
Δt	Zeitintervall [s]
$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$	Titer der verwendeten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [-]
T_s	Siedetemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
U	Umlaufrate [$\text{kg} \cdot \text{min}^{-1}$]

V_{Blind}	Verbrauch an Titrant für Blindprobe [mL]
V_{Probe}	Verbrauch an Titrant für Fettprobe [mL]
VZ	Verseifungszahl [mg KOH · g Fett ⁻¹]
#X	Anzahl der Halogenatome im Molekül [-]

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Chemischer Aufbau eines typischen Triglycerids. (Quelle: Ramakrishnan, 2004).....	10
Abbildung 2:	Zeitlicher Verlauf der Peroxidzahl bei Temperierung. (Quelle: Matissek, 2006)	13
Abbildung 3:	Struktur von Ölsäure, C 18:1; alle anderen Atomgruppen außer den CH ₂ -Gruppen sind der Übersichtlichkeit wegen hervorgehoben.	21
Abbildung 4:	Die Molmasse der Säuregruppe wurde von der Molmasse abgezogen. Auch hier gilt wie zuvor, dass die unbeschrifteten Gruppen CH ₂ -Gruppen bezeichnen.	21
Abbildung 5:	Das Molekül wurde virtuell abgesättigt. Es gibt nun nur noch eine CH ₃ -Gruppe, der Rest des Moleküls besteht aus CH ₂ -Einheiten.	22
Abbildung 6:	Das Molekül besteht (rechnerisch) nur noch aus CH ₂ -Gruppen.	22
Abbildung 7:	Phasen der thermischen Umwandlung am Beispiel Holz. (Quelle: Hofbauer, 2007).....	23
Abbildung 8:	Richtwerte für die Produktzusammensetzung. (Quelle: Winnacker, 1981).....	27
Abbildung 9:	Fluid Catalytic Cracking (UOP-Verfahren). 1 Reaktor, 1.1 Katalysator-Stripper, 1.2 Riser, 2 Hochleistungsregenerator, 2.1 Brennkammer. (Quelle: Winnacker, 1981).....	28
Abbildung 10:	Fluid Catalytic Cracking (Ultra-Orthoflow-Verfahren). 1 Reaktor, 2 Stripper, 3 Regenerator, 4 Riser-Reaktor, 5 Zyklon. (Quelle: Winnacker, 1981).....	29
Abbildung 11:	Die Grundeinheit von Zeolith: der Sodalithkäfig. (Quelle: Ramakrishnan, 2004).....	30
Abbildung 12:	Die Kristallstruktur der beiden wichtigsten Zeolithtypen (Typ Y und Typ A).	31
Abbildung 13:	Das 7-Lump-Modell zur Modellierung des FCC-Prozesses mit Bioöl-Zumischung. (Quelle: Ramakrishnan, 2004)	38
Abbildung 14:	Schematische Darstellung der verwendeten FCC-Pilotanlage im Technikumsmaßstab.	40
Abbildung 15:	Darstellung der Umlaufzeitenmessung.	43
Abbildung 16:	Kalibrationskurve für die SimDest Auswertung.....	47
Abbildung 17:	Siedekurve von des flüssigen Produktes aus einem Versuch mit Rapsöl (RaMot 2b).	48
Abbildung 18:	Einfluss der mittleren Riser-Temperatur und des Katalysator-Öl-Verhältnisses auf die Konversionsrate von Altspeiseöl.	53
Abbildung 19:	Erhaltenes Produktspektrum bei der Crackreaktion von Altspeiseöl in Abhängigkeit von der mittleren Riser-Temperatur.	54
Abbildung 20:	Zusammensetzung der Produktgasfraktionen der Crackversuche mit Altspeiseöl.	55

Abbildung 21:	Einfluss der mittleren Risertemperatur und des Katalysator-Öl-Verhältnisses auf die Konversionsrate von Rapsöl.....	56
Abbildung 22:	Erhaltenes Produktspektrum bei der Crackreaktion von Rapsöl in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.	57
Abbildung 23:	Zusammensetzung der Produktgasfraktionen der Crackversuche mit Rapsöl.....	58
Abbildung 24:	Einfluss der mittleren Risertemperatur und des Katalysator-Öl-Verhältnisses auf die Konversionsrate von Rapsstrohpyrolyseöl.....	59
Abbildung 25:	Erhaltenes Produktspektrum bei der Crackreaktion von Rapsstrohpyrolyseöl in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.....	60
Abbildung 26:	Siedekurve des eingesetzten Rapsstrohpyrolyseöls.....	61
Abbildung 27:	Zusammensetzung der Produktgasfraktionen der Crackversuche mit Rapsstrohpyrolyseöl.....	62
Abbildung 28:	Erhaltenes Produktspektrum bei der Crackreaktion von TF3 in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.	63
Abbildung 29:	Zusammensetzung der Produktgasfraktionen der Crackversuche mit Tierfett Kat. 3.	64
Abbildung 30:	Im Durchschnitt erhaltenes Produktspektrum in Abhängigkeit vom verwendeten Einsatz.....	65
Abbildung 32:	Mittlere Zusammensetzung des Produktgases in Abhängigkeit vom verwendeten Einsatz.....	67
Abbildung 33:	Abhängigkeit des Anteils der Produktlumps und der Konversion vom Unsättigungsverhältnis.	69

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Vergleich der Iodzahlen einiger wichtiger Fettsäuren in Abhängigkeit von der Unsättigung (Quelle: Matissek, 2006).....	16
Tabelle 2:	Zuordnung des Produktspektrums zu den entsprechenden Lumps	38
Tabelle 3:	Verwendete Trennsäulen in dem Gas-GC.....	45
Tabelle 4:	Verwendete Trennsäulen in dem SimDest-GC	46
Tabelle 5:	Überblick über die verwendeten Abkürzungen der Einsatzstoffe.	49
Tabelle 6:	Ergebnisse der Bestimmungen der Verseifungszahlen der untersuchten Proben.	49
Tabelle 7:	Ergebnisse der Bestimmungen der Iodzahlen der untersuchten Proben.....	49
Tabelle 8:	Bestimmung der mittleren molaren Masse aller beteiligten Fette.....	50
Tabelle 9:	Überblick über die (Un)- Sättigung der in dieser Arbeit behandelten Fette und fetten Öle.....	51
Tabelle 10:	Produktspektrum der gecrackten Bioöle.	66
Tabelle 11:	Zusammensetzung des Produktgases nach Einsatzstoff.....	68