

# **DIPLOMARBEIT**

## **Katalytisches Cracken von Bioölen in einer FCC-Pilotanlage mit zirkulierender Wirbelschicht**

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

Christoph SCHÖNBERGER

Matrikel Nr.: 0025172

Rüstorf 6

4690 Schwanenstadt

Wien, im Februar 2007

Christoph Schönberger



---

# Inhaltsverzeichnis

|       |                                       |    |
|-------|---------------------------------------|----|
| I     | Kurzfassung .....                     | 1  |
| II    | Abstract .....                        | 2  |
| 1     | Einleitung.....                       | 3  |
| 2     | Grundlagen.....                       | 5  |
| 2.1   | Erdöl.....                            | 5  |
| 2.1.1 | Definition Erdöl.....                 | 5  |
| 2.1.2 | Definition Cracken.....               | 6  |
| 2.1.3 | Thermisches Cracken .....             | 6  |
| 2.1.4 | Katalytisches Cracken.....            | 7  |
| 2.1.5 | Cracken im Raffinerieprozess .....    | 11 |
| 2.2   | Benzin .....                          | 13 |
| 2.2.1 | Allgemeines.....                      | 13 |
| 2.2.2 | Oktananzahl und Klopfestigkeit.....   | 13 |
| 2.3   | Bioöle .....                          | 15 |
| 2.3.1 | Allgemein chemischer Aufbau.....      | 15 |
| 2.3.2 | Rapsöl.....                           | 17 |
| 2.3.3 | Sojaöl .....                          | 18 |
| 2.3.4 | Palmöl .....                          | 18 |
| 2.3.5 | Sonnenblumenöl .....                  | 19 |
| 2.3.6 | Vergleich der verwendeten Bioöle..... | 20 |
| 2.3.7 | Cracken von Bioölen .....             | 21 |
| 3     | Technikumsanlage .....                | 24 |
| 3.1   | Funktionsweise.....                   | 24 |
| 3.1.1 | Allgemeines.....                      | 24 |
| 3.1.2 | Prinzip der internen Zirkulation..... | 24 |
| 3.1.3 | Aufbau und Funktion .....             | 25 |
| 3.1.4 | Fluidisierungen.....                  | 26 |
| 3.1.5 | Feedzufuhr .....                      | 27 |
| 3.2   | Messwerterfassung und Regelung .....  | 28 |
| 3.2.1 | Prozessparameter.....                 | 28 |
| 3.2.2 | Regelung.....                         | 29 |

---

|       |                                                 |    |
|-------|-------------------------------------------------|----|
| 3.2.3 | Messwerterfassung .....                         | 29 |
| 3.2.4 | Anordnung der Messstellen in der Anlage .....   | 30 |
| 3.3   | Probennahme und Analytik .....                  | 31 |
| 3.3.1 | Flüssiges Produkt.....                          | 32 |
| 3.3.2 | Gasförmiges Produkt .....                       | 35 |
| 3.3.3 | Abgas .....                                     | 36 |
| 3.4   | Verfahrensfließbild .....                       | 38 |
| 3.5   | Katalysator .....                               | 39 |
| 3.5.1 | Aufbau.....                                     | 39 |
| 3.5.2 | Eigenschaften des verwendeten Katalysators..... | 39 |
| 3.6   | Leckagen.....                                   | 42 |
| 3.7   | Umlaufrate und Katalysator-Öl-Verhältnis .....  | 44 |
| 3.7.1 | Umlaufrate und Umlaufratenmessung.....          | 44 |
| 3.7.2 | Katalysator-Öl-Verhältnis .....                 | 45 |
| 3.8   | Fotos der Technikumsanlage .....                | 46 |
| 4     | Durchführung der Versuche .....                 | 48 |
| 4.1   | Betrieb der Technikumsanlage.....               | 48 |
| 4.1.1 | Anfahren der Anlage .....                       | 48 |
| 4.1.2 | Standard-Betrieb .....                          | 48 |
| 4.1.3 | Produktabsaugung .....                          | 48 |
| 4.1.4 | Abschalten der Anlage .....                     | 49 |
| 4.1.5 | Notabschaltung .....                            | 49 |
| 4.2   | Versuchsplan.....                               | 49 |
| 4.3   | Eingestellte Betriebsparameter .....            | 50 |
| 4.4   | Auswertung der Versuche .....                   | 52 |
| 4.4.1 | Übersicht über die erzeugten Produkte .....     | 52 |
| 4.4.2 | Konversionsgrad .....                           | 54 |
| 4.4.3 | Analyse des Crackbenzins.....                   | 54 |
| 5     | Ergebnisse .....                                | 55 |
| 5.1   | Übersicht über das Produktspektrum .....        | 55 |
| 5.2   | Versuche mit raffinierten Bioölen.....          | 56 |
| 5.2.1 | Konversionsgrad .....                           | 56 |
| 5.2.2 | Benzin und Gas.....                             | 57 |
| 5.2.3 | Ethylen und Propylen .....                      | 59 |

---

|       |                                              |    |
|-------|----------------------------------------------|----|
| 5.2.4 | LCO + Rückstand und Koks.....                | 61 |
| 5.2.5 | Wasser und Kohlendioxid .....                | 62 |
| 5.2.6 | Analyse des Benzins .....                    | 64 |
| 5.2.7 | Überblick über die Produktspektren .....     | 67 |
| 5.3   | Versuche mit unraffinierten Bioölen.....     | 68 |
| 5.3.1 | Konversionsgrad .....                        | 68 |
| 5.3.2 | Benzin und Gas.....                          | 69 |
| 5.3.3 | Ethylen und Propylen .....                   | 70 |
| 5.3.4 | LCO + Rückstand und Koks.....                | 72 |
| 5.3.5 | Wasser und Kohlendioxid .....                | 73 |
| 5.3.6 | Überblick über die Produktspektren .....     | 75 |
| 6     | Zusammenfassung .....                        | 76 |
| 7     | Anhang.....                                  | 79 |
| 7.1   | Betriebsanweisung FCC-Technikumsanlage ..... | 79 |
| 7.2   | Literaturverzeichnis .....                   | 85 |
| 7.3   | Abbildungsverzeichnis.....                   | 87 |
| 7.4   | Tabellenverzeichnis.....                     | 89 |

## I Kurzfassung

Fossile Rohstoffe besitzen heute weltweit eine enorme wirtschaftliche und gesellschafts-politische Bedeutung. Zusätzlich erlangen Energieträger aus biogenen Quellen, insbesondere im Zusammenhang mit den schwindenden Rohölreserven und dem Treibhauseffekt, immer mehr an Bedeutung.

Pflanzliche Öle werden heute vor allem zur Herstellung von Biodiesel durch Umesterung verwendet. Daneben stellt das klassische katalytische Cracken, welches eines der wichtigsten Verfahren zur Herstellung von Benzin ist, eine weitere Möglichkeit dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, Öle biogenen Ursprungs in einer FCC-Technikumsanlage zu cracken und so zu Benzin und leichten Kohlenwasserstoffgasen umzusetzen.

Bei der verwendeten Technikumsanlage handelt es sich um eine voll-kontinuierliche Pilotanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht, die am Institut für Verfahrenstechnik der TU-Wien entwickelt wurde. Untersucht wurden dabei raffinierte pflanzliche Bioöle, wie Rapsöl, Sojaöl, Palmöl und Sonnenblumenöl sowie unraffiniertes Raps- und Sojaöl. Diese wurden zu Vakuumgasöl, welches als Standard-Einsatzstoff für FCC-Anlagen dient, in Konzentrationen von 10 % und 20 % beigemischt.

Es wurde beobachtet, dass die Gesamtkonversion bei 20 % Bioöllumischung etwa 3% unter dem Wert bei Standardbetrieb mit Vakuumgasöl liegt, wobei die Gasausbeute von diesem Rückgang stärker betroffen ist als die Benzinausbeute. Als wesentlicher Grund dafür kann die bei steigendem Bioölanteil zunehmende Bildung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O aus den Carboxylgruppen der Fettsäuren angenommen werden.

Aus technischer Sicht empfiehlt sich vor allem der Einsatz von Rapsöl, da bei diesem die geringsten Einbußen zu verzeichnen waren. Grundsätzlich kann aber davon ausgegangen werden, dass das katalytische Cracken von den hier untersuchten und allen ähnlichen Bioölen problemlos ohne wesentliche Modifikation bestehender Anlagen möglich ist und ebenso wie beim Cracken von Vakuumgasöl die gewünschten Produkte Benzin, Ethylen und Propylen gebildet werden.

## II Abstract

While the importance of fossil fuels concerning economical and social aspects is still unbroken, problems like the greenhouse effect or the finiteness of crude oil reserves are making renewable energy - for example bio fuels - to play a bigger role in the future.

Vegetable oils are mainly used nowadays for the production of biodiesel by transesterification. Aside from this catalytic cracking – one of the most important methods for producing gasoline – is another possibility for using vegetable oils as a source for energy. The task of this work was to investigate the cracking and conversion of different vegetable oils to gasoline and light hydrocarbons by using a FCC-pilot-plant.

The experiments were conducted in a fully continuously operated pilot-scale FCC-unit with internal circulating fluidized bed design, which was developed at the Institute of Chemical Engineering of the Vienna University of Technology. The investigated vegetable oils were refined rapeseed oil, soy bean oil, palm oil and sun flower oil as well as unrefined rapeseed oil and unrefined soybean oil. Test runs were carried out with 10 and 20 percent mass of vegetable oils mixed with vacuum gas oil, which is the most common input for FCC-units.

The experiments showed that the overall conversion was lowered by about 3 percent mass related to feed input at a vegetable oil rate of 20 % compared to standard vacuum gas oil test runs. A higher amount of vegetable oils leads to increased formation of carbon dioxide and water, originating from the carboxylic groups of the fatty acids. The decrease of the gas yield was much stronger than the decrease of the gasoline yield.

From the technical point of view the appliance of rapeseed oil can be recommended, as it showed the best results. Basically it can be said, that all here investigated vegetable oils could be cracked into the desired products like gasoline, ethylene and propylene without problems. Overall the use of vegetable oils is a good alternative input for catalytic cracking and it can be performed without having to essentially modify existing FCC-plants.

# 1 Einleitung

Erdöl ist einer der wichtigsten Rohstoffe der Erde und gilt als Ausgangsprodukt zur Herstellung von vielen Energieträgern, wie z.B. Benzin, Diesel, Kerosin. Ein Leben wie es heute in modernen Industriegesellschaften üblich ist, wäre ohne diesen Rohstoff nicht mehr denkbar. Die letzten Jahrzehnte haben allerdings gezeigt, dass diese Abhängigkeit zu vielen Problemen führen kann:

Die Endlichkeit der Rohölvorräte auf der Erde ist eine anerkannte Tatsache. Noch ist es zwar nicht möglich seriöse Angaben über die noch vorhandenen Mengen an Vorräten zu machen, doch ist klar, dass die heute üblichen Fördermengen nicht ewig Aufrecht erhalten werden können.

Bei der Verbrennung von aus Erdöl hergestellten Produkten, fällt Kohlendioxid an, welches meistens als nicht weiter brauchbares Nebenprodukt angesehen wird. Gelangt das Kohlendioxid in die Atmosphäre, so trägt es dort maßgeblich zum Treibhauseffekt bei.

Der Großteil der Erdölreserven liegt in Staaten die sich in politisch instabilen Regionen befinden, wodurch viele Industriestaaten die Sicherheit ihrer Versorgung gefährdet sehen. Der in den letzten Jahren ständig gestiegene Rohölpreis macht diese Abhängigkeit weiter sichtbar.

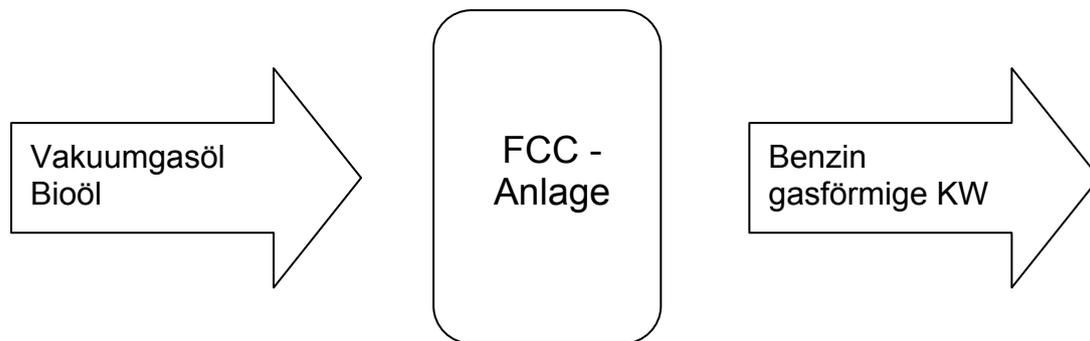
Die Europäische Union hat 2003 die so genannte „EU-Biokraftstoff-Richtlinie“ [1] erlassen, mit dem Ziel die Beimischung von biogenen Treibstoffen zum herkömmlichen fossilen Treibstoff zu fördern. In Österreich wurde diese Richtlinie mit der Novelle der Kraftstoffverordnung [2] im November 2004 in nationales Recht umgesetzt. Darin werden jene Stellen, die Kraftstoffe in Verkehr bringen (z.B. OMV) dazu verpflichtet den Biokraftstoffgehalt schrittweise zu erhöhen. Seit 1. Oktober 2005 beträgt dieser verpflichtende Anteil 2,5 %, gemessen am Energieinhalt. Ab 2007 wird der Anteil auf 4,3 % erhöht, und bereits 2008 soll in Österreich ein Anteil von 5,75 %, und somit die Erfüllung der EU-Biokraftstoff-Richtlinie erreicht werden.

Die OMV AG interessiert sich für Möglichkeiten zur praktischen Umsetzung von Technologien, die eine Erhöhung des Anteils an biogenen Quellen ermöglicht. Die Beimischung von Bioölen zum FCC-Prozess (Fluid Catalytic Cracking) stellt eine solche Möglichkeit dar.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen verschiedene Bioölen dem Vakuumgasöl, welches die OMV

AG zur Verfügung stellte, beigemischt werden, und die Einflüsse auf den Prozess, sowie die Qualität der erzeugten Produkte untersucht werden. Beim Vakuumgasöl handelt es sich um das leichteste Produkt der Vakuumdestillation (siehe Kapitel 2.1.5 Cracken im Raffinerieprozess). Für die Untersuchungen wurden Beimischungen von 10 % und 20 % Bioölanteil gewählt und mit den Ergebnissen aus Versuchen mit reinem Vakuumgasöl („Base-Case“) verglichen.

## 2 Grundlagen



**Abb. 2-1.** Inputs und Outputs

In Abb. 2-1 ist ein vereinfachtes Schema der Funktionsweise des katalytischen Crackens dargestellt, auf dem die vorliegende Arbeit basiert. Es zeigt die beiden Einsatzstoffe, Vakuumgasöl und Bioöl sowie die beiden wichtigsten Produkte, Benzin und die gasförmige Kohlenwasserstoffe sowie die FCC-Technikumsanlage, in der die Umwandlung stattfindet. Aufbauend auf diesem Schema sollen in den folgenden Kapiteln die Grundlagen für das Verständnis der Arbeit kurz erklärt werden.

### 2.1 Erdöl

#### 2.1.1 Definition Erdöl

*„Erdöl (Petroleum)“. Aus der Erde geförderte, ölige, brennbare, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, die hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen besteht.“ [3]*

Bei Erdöl handelt es sich um ein hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen (besonders Paraffine, Naphtene und Aromaten) bestehendes, lipophiles Stoffgemisch. Neben Kohlenstoff und Wasserstoff kommen auch noch Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff in wesentlich geringeren Konzentrationen vor. Ungereinigtes, unmittelbar aus der Erde kommendes Erdöl, wird häufig auch als Rohöl bezeichnet und kann eine Färbung von hellgelb bis fast schwarz aufweisen. Die Qualität bzw. die Eigenschaften der Rohöle können sich, in Abhängigkeit von der jeweiligen Quelle, stark voneinander unterscheiden. Sein hoher Energieinhalt, die einfache

Verarbeitung, sowie die Möglichkeit der Herstellung hochwertiger Folgeprodukte und Treibstoffe machen heute den Reiz des Rohstoffes Erdöl aus.

Zu Beginn der Erdölaufbereitung lag das Hauptaugenmerk in der Erzeugung von Petroleum und Heizöl. Im Laufe des 20. Jahrhunderts stieg der Bedarf an Benzin und Kerosin. Heute stellt Erdöl auch den wichtigsten Rohstoff für die Herstellung von Kunststoff dar. Während der letzten Jahrzehnte wurde eine Fülle von verschiedenen Methoden und Technologien entwickelt um die Ausbeute der verschiedenen Erdölprodukte an wechselnde Bedürfnisse anzupassen.

### **2.1.2 Definition Cracken**

Unter „Cracken“ versteht man den Prozess durch welchen Kohlenwasserstoffe hoher Kettenlänge in Kohlenwasserstoffe niedriger Kettenlänge, durch Aufbrechen von C-C Bindungen, umgewandelt werden. Somit lässt sich die Nachfrage nach kurzkettigen Kohlenwasserstoffen (z.B. Benzin, Diesel, leichtes Heizöl) decken, da diese nicht in ausreichender Menge im Erdöl enthalten sind, und langkettige Kohlenwasserstoffe (z.B. schweres Heizöl) nicht in diesem Ausmaß benötigt werden. Außerdem können durch Cracken gasförmige, kurzkettige Kohlenwasserstoffe wie Ethen, Propen und Butane, die als wichtige Rohstoffe für Herstellung von Kunststoffen gelten, erzeugt werden.

Beim Cracken kann zwischen zwei Hauptgruppen unterschieden werden: Dem thermischen und dem katalytischen Cracken.

### **2.1.3 Thermisches Cracken**

Bei Temperaturen über 360°C beginnen die Kohlenwasserstoffmoleküle so stark zu schwingen, dass die Bindungen zwischen den einzelnen Molekülen aufbrechen. Das thermische Cracken bedient sich dieses Effekts, und so entstehen Kohlenwasserstoffmoleküle kürzerer Kettenlänge. Die Reaktionen laufen dabei nach einem radikalischen Reaktionsmechanismus ab.

Früher wurde thermisches Cracken bei der Erdölaufbereitung zur Gewinnung von leichteren Fraktionen und zur Erhöhung der Oktanzahl von Benzin herangezogen. Die Zahl der großtechnischen Anlagen, die heute noch auf dem Prinzip des thermischen Crackens beruhen, hat jedoch stark abgenommen, da sich das Prinzip des katalytischen Crackens durchgesetzt

hat. Thermisches Cracken beschränkt sich somit auf einige Spezialanwendungen, wo das Cracken von Einsätzen mit sehr langen Kettenlängen im Vordergrund steht, wie z.B. Visbreaking- und Coking-Verfahren.

### **2.1.3.1 Visbreaking**

Beim Visbreaking handelt es sich um eine milde Form des thermischen Crackens, das heißt mit relativ niedrigem Konversionsgrad. Das Ziel liegt darin, die Viskosität des Einsatzes, meist Rückstand der atmosphärischen Destillation oder schweres Heizöl, zu erniedrigen sowie das Kälteverhalten zu verbessern. Vom ersteren Ziel leitet sich auch die Bezeichnung „Visbreaking = viscosity breaking“ ab. Die Cracktemperaturen von Visbreakern liegen bei ca. 460 °C.

### **2.1.3.2 Coking**

Ziel des Coking ist es die schwersten Rückstände in Destillate umzuwandeln und so die Kraftstoffausbeute zu erhöhen. Als wertvolles Nebenprodukt fällt Koks an, der vor allem als Grundstoff für die Elektrodenherstellung dient, und dem Verfahren seinen Namen gibt. Beim Coking, welches bei ca. 500 °C durchgeführt wird, handelt es sich im Gegensatz zum Visbreaking um ein scharfes thermisches Konversionsverfahren.

## **2.1.4 Katalytisches Cracken**

Beim katalytischen Cracken finden die Crackreaktionen ebenfalls bei erhöhter Temperatur, jedoch in Gegenwart eines Katalysators statt. Die nach einem ionischen Reaktionsmechanismus ablaufenden Reaktionen benötigen weit weniger Energie und so ist das katalytische Cracken schon ab Temperaturen von 400°C möglich. Eine genaue Erklärung der unterschiedlichen ablaufenden Reaktionen findet sich bei Ramakrishnan [7] bzw. Wlaschitz [8].

Mehrere Vorteile haben dazu geführt, dass sich das katalytische Cracken schnell gegen das thermische Cracken durchsetzen konnte:

- Die höheren Reaktionsgeschwindigkeiten an der Katalysatoroberfläche ermöglichen Anlagen von kleinerer Bauart.

- Es entstehen Produktgase mit einem erhöhten Anteil an C3/C4 Kohlenwasserstoffen, die für die Weiterverarbeitung von Bedeutung sind.
- Durch Isomerisierung entstehen Kohlenwasserstoffe mit hohem Verzweigungsgrad, was zu höheren Oktanzahlen der flüssigen Crackprodukte führt.

Als Nachteil des katalytischen Crackens ist anzumerken, dass in den Einsatzstoffen keine Metalle oder Schwefel enthalten sein sollten, da diese Anteile zur Beschädigung des Katalysators führen würden. In den meisten Raffinerien werden deshalb vor dem katalytischen Cracker Verfahrensschritte zur Entfernung problematischer Komponenten aus den Einsatzstoffen gesetzt.

Zwei Arten des katalytischen Crackens spielen heute eine besondere großtechnische Rolle: Das Hydrocracken, und das Fluid Catalytic Cracking.

#### **2.1.4.1 Hydrocracken**

Beim Hydrocracken finden die Crackreaktionen unter einer Wasserstoffatmosphäre bei ca. 100 bar statt. Verunreinigungen wie Schwefel und Stickstoff können leicht als Schwefelwasserstoff bzw. Ammoniak abgetrennt werden. Durch die Anwesenheit von Wasserstoff bilden sich während der Crackreaktionen keine freien Radikale und so entstehen als Produkte keine Alkene sondern Alkane mit niedrigem Siedepunkt. Die Koksbildung wird auf diese Weise ebenfalls vermieden.

Der größte Vorteil des Hydrocrackens liegt darin, dass je nach Katalysator und eingestellten Betriebsbedingungen der Einsatz fast ausschließlich in Benzin oder vorwiegend in Dieselmotortreibstoffe und leichtes Heizöl gecrackt werden kann. Beim Hydrocracken handelt es sich um ein sehr teures Verfahren, da es apparativ aufwendig ist und reiner Wasserstoff benötigt wird. Außerdem kann die Diffusion des Wasserstoffes durch die Wände bei hohem Druck nur durch den Einsatz teurerer Spezialstähle vermieden werden.

#### **2.1.4.2 Fluid Catalytic Cracking (FCC)**

Fluid Catalytic Cracking ist heute das am häufigsten verwendete Verfahren zum Cracken von schweren Destillationsrückständen und in nahezu jeder modernen Raffinerie zu finden. So genanntes „Crackbenzin“ aus FCC-Anlagen macht heute den größten Teil in Otto-

Kraftstoffen aus, da „Straight-Run-Benzin“ aus der fraktionierten Destillation von Rohöl die hohe Nachfrage nach Benzin bei weitem nicht decken kann.

Die ersten katalytischen Crack Anlagen wurden in der Zeit des Zweiten Weltkrieges in den USA entwickelt, um den damals hohen Bedarf an Flugbenzin zu decken. Anfänglich waren vor allem Festbettreaktoren gebräuchlich, wie das von Eugene Houdry in den Jahren 1936 bis 1941 entwickelte Festbettverfahren (Abb. 2-2). Die weitere Entwicklung, die sich in den darauf folgenden Jahrzehnten sehr rasch vollzog, führte über Reaktoren mit bewegten Katalysatoren (Thermofor Catalytic Cracking), zu den heute angewendeten Wirbelschichtverfahren (FCC)

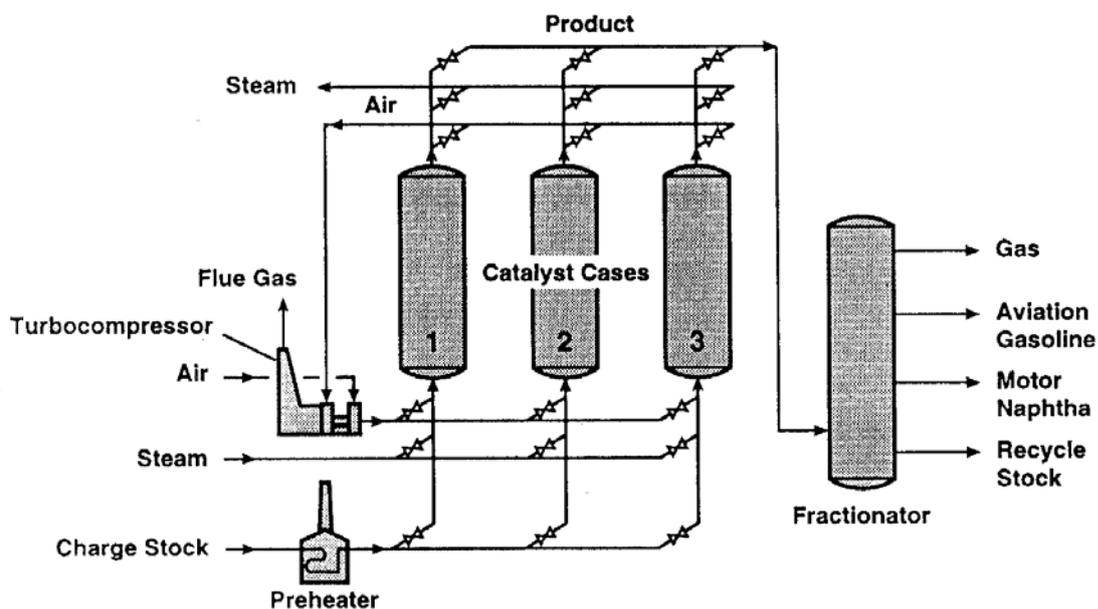


Abb. 2-2. Festbettverfahren nach Houdry

In Abb. 2-2 ist das Schema des Festbettverfahren nach Houdry dargestellt. Es arbeitet mit mehreren, parallel geschalteten Katalysatorbehältern, in denen alternierend gecrackt und regeneriert wird.

Durch Polykondensation entsteht als Nebenprodukt während des Crackens Koks, welcher aus komplexen Ringsystemen aus Aromaten besteht. Da sich der Koks an der Katalysatoroberfläche anlagert, vermindert er dessen Aktivität und muss wieder entfernt werden. Dies geschieht durch kontinuierliches Abbrennen, welches getrennt von der Crackreaktion im so genannten Regenerator stattfindet. Danach wird der regenerierte Katalysator wieder dem Prozess zugeführt. Bei modernen Anlagen lässt sich so durch die entstehende Verbrennungswärme der Wärmebedarf der endothermen Crackreaktionen decken.

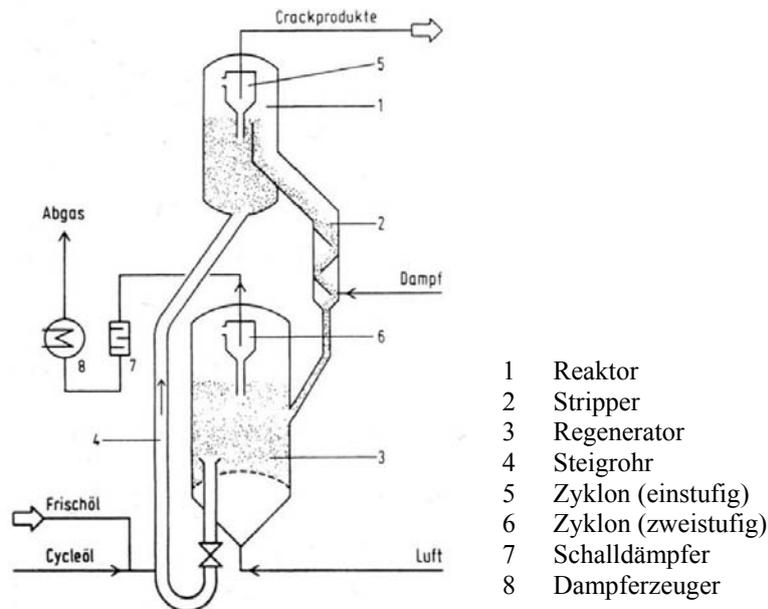


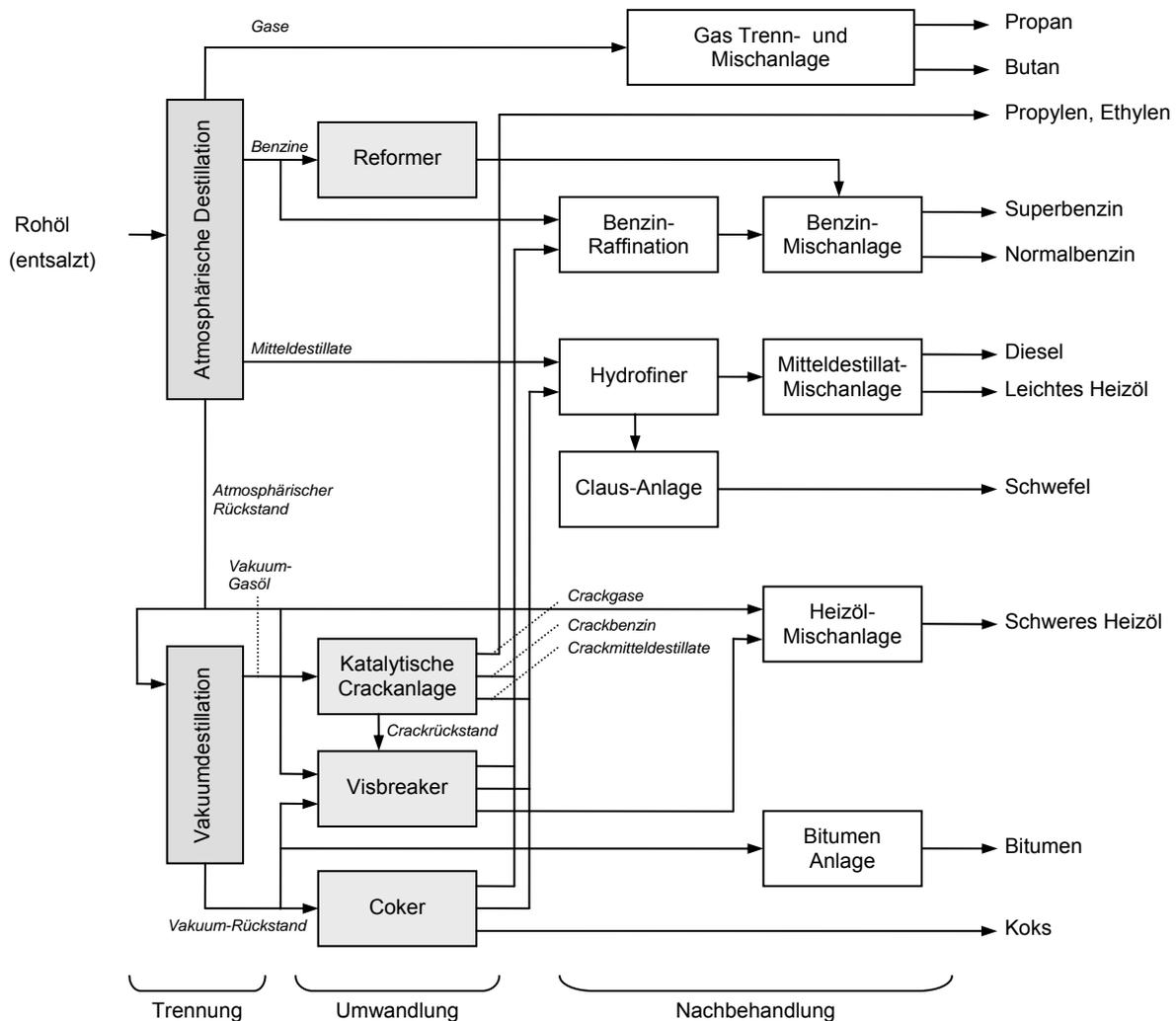
Abb. 2-3. UOP-Verfahren

Abb. 2-3 zeigt das Schema des so genannten UOP-Verfahrens, einer FCC-Anlage neuerer Bauart. Eine ähnliche Anlage ist auch in der Raffinerie der OMV AG in Anwendung. Anhand dieser Abbildung lässt sich das Funktionsprinzip einer FCC-Anlage gut erklären:

Reaktor (1) und Regenerator (3) sind baulich voneinander getrennt und durch ein Steigrohr bzw. einen „Riser“ (4) miteinander verbunden. Trifft der vorgewärmte Einsatz im Riser auf den heißen Katalysator, so kommt es zur Crackreaktion und zum unmittelbaren Verdampfen der entstandenen Produkte. Dadurch entsteht eine Sogwirkung im Riser. Im Reaktor werden die entstandenen gasförmigen Produkte durch einen Zyklon (5) vom mit Koks beladenen Katalysator getrennt. Ein mit Dampf betriebener Stripper (2) verhindert, dass Crackprodukte mit dem Katalysator in den Regenerator gelangen können und dort verbrennen. Im Regenerator befindet sich ein weiterer Zyklon (6) zur Vermeidung von Katalysatoraustrag mit dem Regeneratorabgas. Beim Regenerator selbst handelt es sich um eine Wirbelschicht, in welcher die angesammelten Katalysatorpartikel bei hohen Temperaturen ( $>600^{\circ}\text{C}$ ) mit Luft fluidisiert werden und der Koks vom Katalysator abgebrannt wird. Dieser Vorgang verleiht dem Fluid Catalytic Cracking seinen Namen.

Die Crackreaktionen finden beim FCC-Prozess bei Temperaturen zwischen  $450^{\circ}\text{C}$  und  $550^{\circ}\text{C}$  und bei einem Druck von ca. 1,4 bar statt. Dabei werden meist Zeolith-Katalysatoren auf Aluminiumsilikatbasis eingesetzt. Als Einsatz für FCC-Anlagen kann ein weiter Bereich an Vakuumdestillaten und schweren Erdölfraktionen verwendet werden.

### 2.1.5 Cracken im Raffinerieprozess



**Abb. 2-4.** Verarbeitungsschema einer Raffinerie.

Die oben stehende Abb. 2-4 zeigt die wichtigsten Teilanlagen eines Raffinerieprozesses wie er heute in modernen Raffinerien üblich ist. Der genaue Aufbau einer Raffinerie hängt vom Standort, den verwendeten Rohölen sowie den geforderten Produkten ab. Die wesentlichsten Verfahrensschritte und Produkte sind jedoch in fast jeder Raffinerie zu finden. Die Verfahrensweise des katalytischen Crackers sowie die vorangestellten Grundoperationen Rohöl-Destillation und Vakuumdestillation sollen in Folge kurz erklärt werden.

### **2.1.5.1 Rohöldestillation**

Im ersten Schritt des Raffinerieprozesses, der so genannten Rohöldestillation (oder auch fraktionierte Destillation oder atmosphärische Destillation genannt), wird entsalztes Rohöl unter Atmosphärendruck destilliert. Dabei entstehen die Primärprodukte des Rohöls (Flüssiggas, Rohbenzin, Kerosin, Gasöl, Destillationsrückstände), die danach im Regelfall einer Weiterbehandlung zugeführt werden. Die Rohöldestillation lässt sich nur bis zu einer Arbeitstemperatur von ca. 370°C anwenden, da sich bei höherer Erwärmung das Rohöl zersetzen würde. Heute wird die Rohöldestillation vor allem in Bodenkolonnen bei Normaldruck oder geringem Überdruck durchgeführt.

### **2.1.5.2 Vakuumdestillation**

Um weitere Destillate zu gewinnen, wird die Vakuumdestillation verwendet. Dabei wird die Temperatur nur geringfügig erhöht, der Druck jedoch deutlich abgesenkt (Vakuum) um die Siedepunkte der zu trennenden Flüssigkeiten zu erniedrigen. Als Einsatzstoff wird der Destillationsrückstand aus der Rohöldestillation verwendet und in Bitumen, schweres Heizöl und andere Schweröle getrennt. Die schwereren entstandenen Fraktionen können zur Herstellung von Schmieröl und als Einsatz für Crackanlagen verwendet werden.

Als leichte Fraktion entsteht das so genannte Vakuumgasöl (VGO), welches in seinen Eigenschaften dem schweren Gasöl der Rohöldestillation ähnlich ist. Vakuumgasöl wird häufig als Einsatzstoff für FCC-Anlagen verwendet, und wurde auch für die Durchführung der in dieser Arbeit beschriebenen Versuche herangezogen.

### **2.1.5.3 Katalytischer Cracker**

Katalytische Crackanlagen in modernen Raffinerien arbeiten heute meist nach dem Prinzip des Fluid Catalytic Cracking (FCC), welches in Kapitel 2.1.4.2 erklärt ist. Dabei wird das entschwefelte Vakuumgasöl aus der Vakuumdestillation in leichter siedende Kohlenwasserstoffe gecrackt. Als Produkte entstehen vor allem Benzin, wofür katalytisches Cracken als die Hauptquelle gilt, und gasförmige Kohlenwasserstoffe so genannte „Crackgase“, die in der petrochemischen Industrie als Rohstoffe zur Herstellung von Kunststoffen, Lösungsmitteln und als Ausgangsstoffe für organische Syntheseprodukte Verwendung finden.

## 2.2 Benzin

### 2.2.1 Allgemeines

*„Benzin ist die Sammelbezeichnung für ein Gemisch von gesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 5 bis 12 C-Atomen, in dem auch noch wechselnde Mengen von ungesättigten, naphthenischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen enthalten sein können.“ [3]*

Beim gewöhnlichen Benzin handelt es sich um eine wasserhelle Flüssigkeit, die leicht verdunstet und einen eigenen Geruch aufweist. Benzin ist gut löslich in absolutem Alkohol, Äther, etc., allerdings löst es sich nicht in Wasser. Außerdem ist es ein gutes Lösungsmittel für Fette, Öle und Harze.

In Tab. 2-1 sind einige Eigenschaften von Benzin angegeben. Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung können keine exakten Dichten oder Siedepunkte angegeben werden.

**Tab. 2-1.** Eigenschaften von Benzin

| Eigenschaft         | Wert         | Einheit |
|---------------------|--------------|---------|
| Flammpunkt          | < 21         | °C      |
| Schmelzpunkt        | - 40         | °C      |
| Siedebereich        | 40 - 200     | °C      |
| Dichte (bei 20°C)   | 0,72 – 0,775 | Kg/l    |
| Heizwert            | 42           | MJ/kg   |
| Zündgrenzen in Luft | 0,6 – 7,6    | Vol%    |

Oft wird für Benzin auch die Bezeichnung Ottokraftstoff verwendet. Darunter fallen auch die Benzinsorten Normalbenzin, Super und Super Plus.

### 2.2.2 Oktanzahl und Klopfestigkeit

Als eines der wichtigsten Qualitätsmerkmale für Ottokraftstoffe gilt die Oktanzahl. Diese ist ein Maß für die Klopfestigkeit, darunter ist die Eigenschaft des Kraftstoffes zu verstehen, nicht unkontrolliert durch Selbstzündung sondern nur durch den Zündfunken präzise gesteuert zu verbrennen. Durch Kraftstoffe mit einer niedrigen Klopfestigkeit kann der Motor stark geschädigt und seine Leistung vermindert werden.

In der Regel neigen unverzweigte Kohlenwasserstoffe eher zur Selbstzündung, während verzweigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, sowie Cycloalkane und Aromaten eine relativ hohe Klopfestigkeit besitzen. *n*-Heptan, ein unverzweigtes Alkan, wurde die Oktanzahl 0 zugeordnet, während Iso-Octan (2,2,4-Trimethylpentan), ein verzweigter Kohlenwasserstoff, die Oktanzahl 100 erhielt. Die Oktanzahl gibt nun an, wie viel Volumsprozent iso-Octan sich in einer Mischung mit *n*-Heptan befindetet, die die gleiche Klopfestigkeit aufweist wie der untersuchte Kraftstoff.

Die Bestimmung der Oktanzahl erfolgt in genormten Motoren unter genau definierten Prüfbedingungen. Je nach Prüfverfahren lassen sich verschiedene Oktanzahlen angeben. Am bekanntesten sind die Research-Oktanzahl (ROZ) sowie die Motor-Oktanzahl (MOZ). Beide werden nach dem Einzylinder-CFR- Prüfverfahren bestimmt, allerdings werden bei der Motor-Oktanzahl härtere Bedingungen, wie eine höhere Drehzahl und höhere Gemischvorwärmung, angewendet. Die Motor-Oktanzahl ist daher immer niedriger als die Research-Oktanzahl. Tab. 2-2 listet die beiden Oktanzahlen für häufig verwendete Otto-Kraftstoffe auf.

Daneben existieren auch noch die Straßenoktanzahl (SOZ) und die Front-Oktanzahl (FOZ), diese haben jedoch kaum Bedeutung und sind nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

**Tab. 2-2.** Oktanzahlen von Kraftstoffen

| Kraftstoff                        | ROZ  | MOZ    |
|-----------------------------------|------|--------|
| <i>n</i> -Heptan                  | 0    | 0      |
| Normalbenzin                      | > 91 | > 82,5 |
| Eurosuper                         | > 95 | > 85   |
| Super-Plus                        | > 98 | > 88   |
| iso-Octan (2,2,4-Trimethylpentan) | 100  | 100    |

Manche Substanzen, wie z.B. Toluol, Xylol oder Erdgas weisen Oktanzahlen größer als 100 auf, da sie eine größere Klopfestigkeit als iso-Octan besitzen.

Bis 1996 wurden Benzin als Anti-Klopfmittel metallorganische Verbindungen wie Tetraethylblei zugesetzt. Da die im Abgas freigesetzten Bleistäube jedoch ein großes Umwelt- und Gesundheitsproblem darstellen, ist die Zugabe mittlerweile nicht mehr erlaubt. Heute werden zur Erhöhung der Oktanzahl niedrig-oktanige Komponenten entfernt, bzw. hochoktanige zugesetzt. Außerdem wird als Anti-Klopfmittel Methyl-tertiär-butylether (MTBE) zugesetzt, allerdings ist auch dieser Zusatz wegen seiner schlechten Abbaubarkeit in Wasser nicht unumstritten.

## 2.3 Bioöle

### 2.3.1 Allgemein chemischer Aufbau

Fast alle Pflanzen enthalten, besonders in ihren Samen, Fette und Öle, wobei der jeweilige Gehalt von sehr geringen Mengen bis zu 70 % reichen kann. Der Unterschied zwischen Pflanzenölen und -fetten besteht darin, dass Öle bei Raumtemperatur flüssig und Fette fest sind. Allerdings unterliegt der Begriff „Raumtemperatur“ einer großen Schwankungsbreite, und so ist z.B. Palmöl, dessen Schmelzpunkt je nach Zusammensetzung zwischen 27 und 45 °C liegt, in unseren Breitengraden fest.

Chemisch gesehen bestehen diese Substanzen, im folgenden Bioöle genannt, zum Großteil aus Triglyceriden, also Ester aus dem dreiwertigen Alkohol Glycerin und 3 unterschiedlichen Fettsäuren. Abb. 2-5 zeigt die Grundstruktur eines Triglycerids (auch Glycerinester genannt).

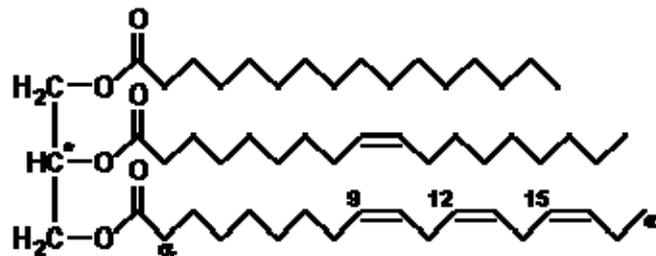


Abb. 2-5. Grundstruktur eines Triglycerids

Die beteiligten Fettsäuren unterscheiden sich durch ihre Kettenlänge, die von 4 bis 28 Kohlenstoff-Atome reichen kann, sowie durch die Anzahl und Lage der Doppelbindungen. Eine Vielzahl an unterschiedlichen Fettsäuren bzw. Glyceriden ist somit möglich. Eine ausführliche Erklärung der Nomenklatur von Fettsäuren findet sich bei Ramakrishnan [7].

Manche Fettsäuren kommen in verschiedenen Bioölen in erhöhten Konzentrationen vor, die sich experimentell erfassen lassen. Tab. 2-3 zeigt die Fettsäure-Zusammensetzungen der in dieser Arbeit untersuchten Bioöle.

**Tab. 2-3.** Fettsäure-Zusammensetzung der Bioöle in Massen-Prozent <sup>1</sup>

| Fettsäure und chemische Kurzform | Rapsöl | Sojaöl | Palmöl | Sonnenblumenöl | Rapsöl unraff. | Sojaöl unraff. |      |
|----------------------------------|--------|--------|--------|----------------|----------------|----------------|------|
| gesättigte Fettsäuren            | 8,7    | 14,1   | 49,0   | 12,3           | 7,7            | 15,4           |      |
| einfach ungesättigte Fettsäuren  | 57,7   | 24,7   | 41,3   | 23,6           | 61,2           | 23,7           |      |
| mehrfach ungesättigte Fettsäuren | 33,7   | 61,1   | 9,7    | 64,9           | 31,1           | 60,8           |      |
| Dodecansäure/Laurinsäure         | C12:0  | -      | -      | 0,6            | -              | -              | -    |
| Tetradecansäure/Mysterinsäure    | C14:0  | -      | -      | 3,1            | 0,1            | 0,1            | 0,1  |
| Hexadecansäure/Palmitinsäure     | C16:0  | 5,3    | 10,6   | 40,1           | 6,0            | 4,6            | 10,7 |
| Heptadecansäure                  | C17:0  | -      | -      | -              | -              | -              | -    |
| Octadecansäure/Stearinsäure      | C18:0  | 1,4    | 3,5    | 4,8            | 4,8            | 1,8            | 3,7  |
| Eicosansäure/Arachinsäure        | C20:0  | 1,4    | -      | 0,5            | 0,4            | 0,7            | 0,3  |
| Decosansäure                     | C22:0  | 0,5    | -      | -              | 0,7            | 0,3            | 0,3  |
| Tetracosansäure                  | C24:0  | -      | -      | -              | 0,2            | 0,1            | 0,2  |
| Hexadecensäure/Palmitoleinsäure  | C16:1  | -      | -      | 0,3            | 0,1            | 0,3            | 0,1  |
| Octadecensäure/Ölsäure           | C18:1  | 52,9   | 24,7   | 41,0           | 23,2           | 58,8           | 23,3 |
| Eicosensäure                     | C19:1  | -      | -      | -              | 0,2            | -              | -    |
| Decosensäure/Erucasäure          | C20:1  | 2,4    | -      | -              | 0,1            | 2,1            | 0,2  |
| Erucasäure                       | C22:1  | 2,4    | -      | -              | -              | -              | -    |
| Octadecadiensäure/Linolsäure     | C18:2  | 24,0   | 53,5   | 9,2            | 64,4           | 21,9           | 53,1 |
| Eicosadiensäure                  | C20:2  | -      | -      | -              | 0,5            | -              | -    |
| Octadecatriensäure/Linolensäure  | C18:3  | 9,6    | 7,6    | 0,5            | -              | 9,2            | 7,7  |

**Tab. 2-4.** Theoretische Elementarzusammensetzung der Bioöle in Massen-Prozent

| Element     | Rapsöl | Sojaöl | Palmöl | Sonnenblumenöl | Rapsöl unraffiniert | Sojaöl unraffiniert |
|-------------|--------|--------|--------|----------------|---------------------|---------------------|
| Kohlenstoff | 77,87  | 77,45  | 76,98  | 77,64          | 77,72               | 77,60               |
| Wasserstoff | 11,66  | 11,47  | 12,03  | 11,50          | 11,66               | 11,49               |
| Sauerstoff  | 10,47  | 11,09  | 10,99  | 10,86          | 10,72               | 10,91               |

<sup>1</sup> Quellen:

Rapsöl, Sojaöl, Palmöl: Henry Lamotte GmbH, Spezifikation, Bremen

Rapsöl unraffiniert und Sojaöl unraffiniert: Vereinigte Fettwarenindustrie GmbH, Fettspezifikation Fett, Wels

Sonnenblumenöl: Freie Arbeitsgemeinschaft Dietetics; ernährungsinfo, Lebensmittelanalysen, <http://ernaehrungs.info> [16]

### 2.3.2 Rapsöl

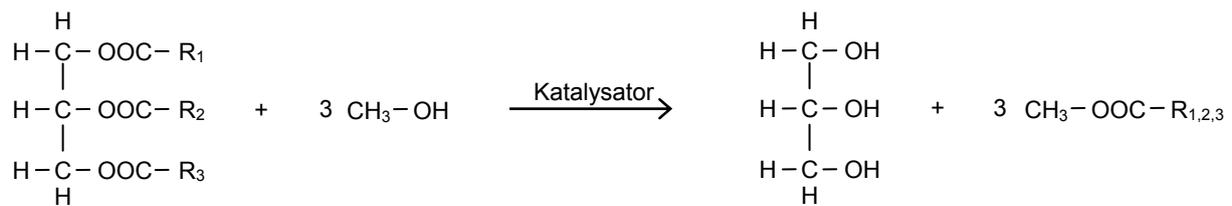
Rapsöl (auch oft als Rüböl bezeichnet) wird aus den Samen bestimmter Rapsorten, welche einen Öl-Anteil von 40 bis 45 % aufweisen, gewonnen. Diese werden zunächst gemahlen und anschließend kaltgepresst. Schwebstoffe können in der Regel durch Sedimentation oder Filtration abgetrennt werden. Zusätzlich wird Rapsöl oft raffiniert, worunter Entsäuern, Bleichen und Desodorieren fällt. Schließlich erhält man ein hellgelbes Öl, aus dem Geruchs-, Geschmacks- und Farbstoffe aus dem Öl entfernt wurden. Die genaue Aufbereitung von Rapsöl kann jedoch sehr verschieden sein und richtet sich in der Regel nach dem weiteren Verwendungszweck. Der nach dem Pressen übrig gebliebene „Schrot“ ist energetisch nicht weiter nutzbar und wird meistens als Tierfutter verwendet.

Die Hauptanbauggebiete der Rapspflanze befinden sich in den gemäßigten Zonen Europas, Nordamerikas und Ostasiens. In der EU ist Rapsöl das in größten Mengen gewonnene pflanzliche Bioöl.

Der Hauptverwendungszweck von Rapsöl liegt heute in der Herstellung von Speisefetten. Durch Züchtung ist es in den letzten Jahrzehnten gelungen, den Anteil der gesundheitsschädlichen Erucasäure und unbekömmlichen Bitterstoffen im Rapsöl zu minimieren. Daher leitet sich die Bezeichnung „00-Raps“ ab.

Ein weiterer Verwendungszweck liegt in der Herstellung von technischen Ölen, wie zum Beispiel von Schmierstoffen, Reinigungsmitteln und Kosmetika.

In den letzten Jahren erlangte Rapsöl eine immer größere Bedeutung als Energieträger. Hier sei vor allem die Herstellung von Rapsmethylester (RME) genannt, welches für seine Bedeutung als Biodiesel bekannt ist. Dabei wird das Pflanzenöl in Gegenwart eines Veresterungs-Katalysators (z.B. Schwefelsäure) mit Methanol versetzt. Bei der folgenden Umesterung tauschen die Fettsäuren ihren Platz am dreiwertigen Glycerin mit dem einwertigen Methanol. Aus einem Triglycerid entstehen so drei Fettsäuremethylester-Moleküle und ein Glycerin-Molekül. Abb. 2-6 zeigt die Reaktionsgleichung für die Herstellung von Biodiesel (RME) durch Umesterung von Triglyceriden. Glycerin fällt als wertvolles Nebenprodukt an, welches vielseitig einsetzbar ist.



**Abb. 2-6.** Umesterung von Rapsöl zu Biodiesel

Die Herstellung von Biodiesel aus Rapsöl in Umesterungsanlagen ist heute eine breit angewandte Technologie.

### 2.3.3 Sojaöl

Sojaöl wird aus den Samen der Sojapflanze, der Sojabohne gewonnen. Da der Fettanteil der Bohne gering ist (ca. 20 %) gilt die Gewinnung von Öl als Nebenprodukt beim Sojaanbau, welcher in erster Linie dem Kraftfutteranbau für die Viehzucht dient. Die Herstellung erfolgt hauptsächlich durch Extrahieren und Raffinieren, da Kaltpressen zu einer zu geringen Ausbeute führen würde. Nach der anschließenden Raffination (Entsäuerung, Bleichung, Extraktion) erhält man ein hellgelbes Öl, das fast neutral in Geruch und Geschmack ist, und dem Rapsöl sehr ähnelt.

Sojaöl wird hauptsächlich für die Herstellung von Lebensmitteln wie Margarine, Salatöl und Mayonnaise verwendet, findet aber auch Verwendung in der Pharmazie, Kosmetik und als Fettkomponente in der Mischfutterindustrie. Die größten Anbauflächen für Sojabohnen befinden sich in den USA, in Brasilien und Argentinien.

### 2.3.4 Palmöl

Palmöl wird aus dem Fruchtfleisch der Ölpalme, die ursprünglich aus Westafrika stammt, gewonnen. Das Fruchtfleisch enthält einen Ölanteil von 35 bis 60 % und wird, nachdem die Frucht mit Dampf sterilisiert wurde, mit Hilfe von Schraubenpressen entölt und in Zentrifugen entwässert. Danach besitzt das Öl einen spezifischen Geruch sowie eine gelblich-rote Färbung, welche durch weitere Raffination entfernt werden kann. Heute liegen die

Hauptanbaugebiete in Indonesien und Malaysia, wo ca. 80 % der Palmölproduktion stattfindet.

Palmöl besitzt einen Schmelzbereich, der je nach Zusammensetzung zwischen 27 und 45 °C liegt. Obwohl es in den gemäßigten Zonen in der Regel in festem Zustand vorliegt, ist die Bezeichnung Palmöl und nicht Palmfett üblich.

Palmöl dient heute hauptsächlich als Grundnahrungsfett in der Lebensmittelindustrie (Margarine, Süßigkeiten, etc.). Außerdem wird es für die Herstellung von Seifen, Waschmitteln und Kosmetika verwendet. Aufgrund seiner hervorragenden biologischen Abbaubarkeit findet Palmöl als Tensidgrundlage immer mehr Bedeutung. Palmöl eignet sich ähnlich wie Rapsöl für die Herstellung von Biodiesel.

Die weltweit steigende Nachfrage nach Palmöl, insbesondere als Ausgangsstoff für die Biodiesel-Produktion, führt allerdings auch zu ökologischen Problemen. So werden beispielsweise in Indonesien große Flächen an Regenwald gerodet um Platz für neue Palmöl-Plantagen zu schaffen.

### **2.3.5 Sonnenblumenöl**

Sonnenblumenöl wird aus den geschälten, ölhaltigen Samen der Sonnenblume durch Kaltpressen (kaltgepresstes Sonnenblumenöl) oder Extraktion/Raffination (raffiniertes Sonnenblumenöl) gewonnen. Die Sonnenblume stammt ursprünglich aus Nordamerika, wo sie bereits vor drei bis vier tausend Jahren angebaut wurde. Heute liegen die größten Anbaugebiete der Sonnenblume in Osteuropa und in Frankreich.

Kaltgepresstes Sonnenblumenöl ist auf Grund des hohen Anteils an ungesättigten Fettsäuren und Vitamin E ein besonders hochwertiges Nahrungsmittel. Wegen seines milden Geschmacks wird Sonnenblumenöl hauptsächlich für die Herstellung von Margarine oder als Speiseöl verwendet. In technischer Hinsicht wird es für die Erzeugung von Lacken, Farben und Seifen herangezogen. Die Rückstände nach dem Pressen können als Futtermittel eingesetzt werden.

### 2.3.6 Vergleich der verwendeten Bioöle

1999 betrug die Menge an weltweit produzierten, pflanzlichen Bioölen 104 Millionen Tonnen, wobei sich dieser Wert bis zum Jahr 2030 mit 217 Millionen Tonnen höchstwahrscheinlich mehr als verdoppeln wird. Der Anteil der vier wichtigsten Bioöle (Raps-, Soja-, Palm-, und Sonnenblumenöl) hat sich in den letzten Jahren stark erhöht. Betrug er in den 1970er Jahren 55 % so liegt er heute bei ca. 72 % und wird sich in den nächsten Jahrzehnten auf diesem Wert halten.

Die generelle Zunahme der weltweiten Bioöl-Produktion lässt sich vor allem auf den verstärkten Anbau in wenigen Ländern zurückführen. So zum Beispiel der boomende Soja-Anbau in Südamerika, wo neben der Gewinnung von Sojaöl, vor allem die Nachfrage nach Futtermittel auf Grund des steigenden Fleischverbrauchs die treibende Kraft ist. Ebenso sei die Subventionspolitik der Europäischen Union für Raps- und Sonnenblumenöl in Zusammenhang mit der Produktion von Biodiesel erwähnt. [9]

Die folgende Abb. 2-7 zeigt die Mengen der vier weltweit am meisten produzierten Bioöle, Raps-, Soja-, Palm-, und Sonnenblumenöl, die auch für die Durchführung der in dieser Arbeit beschriebenen Versuche verwendet wurden.

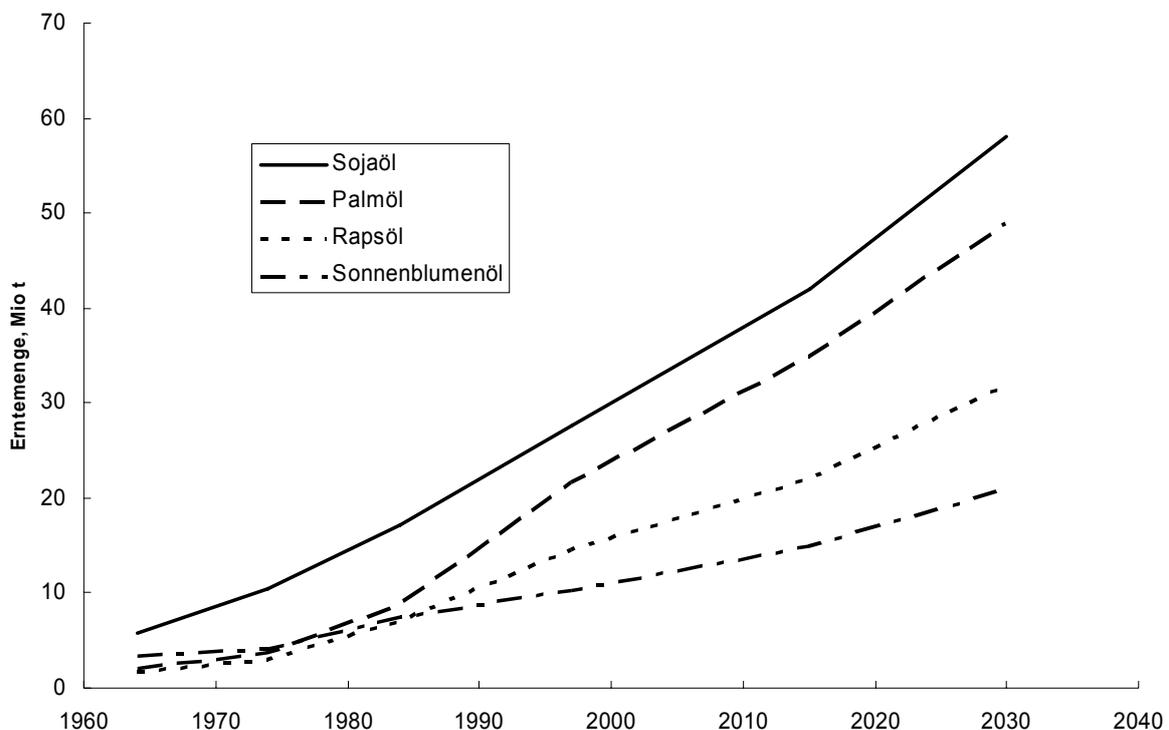


Abb. 2-7. Welternten von Bioölen 1965 bis 2030 [9]

Da es sich bei pflanzlichen Bioölen um Naturprodukte handelt, unterliegen ihre Eigenschaften großen Schwankungen und hängen unter anderem von der jeweiligen Pflanzensorte, den Verhältnissen beim Anbau sowie der Form der weiteren Bearbeitung ab. Die folgende Tabelle gibt einen groben Überblick über einige fettchemische Eigenschaften von raffinierten Bioölen.

**Tab. 2-5.** Eigenschaften der verwendeten, raffinierten Bioöle

| Fettchemische Größe        | Rapsöl                | Sojaöl                  | Palmöl                  | Sonnenblumenöl          |
|----------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Dichte (20°C)              | ca. 0,920 kg/l        | ca. 0,917 kg/l          | ca. 0,996 kg/l          | ca. 0,924 kg/l          |
| Brechungsindex (20°C)      | 1,470 - 1,474         | 1,465 – 1,475           | 1,450 - 1,460           | 1,473 – 1,474           |
| Säurezahl                  | max. 0,4              | max. 0,5                | max. 0,4                | max. 0,55               |
| Jodzahl                    | 108 – 124             | 120 – 141               | 50 – 57                 | 127 – 138               |
| Verseifungszahl            | 180 – 195             | 180 – 200               | 190 – 210               | 194 – 196               |
| Schmelzpunkt               | -8 bis -18 °C         | < 0°C                   | 27 bis 45 °C            | < 0°C                   |
| Flammpunkt                 | > 250°C               | > 250 °C                | > 250 °C                | > 250°C                 |
| Kinemat. Viskosität (20°C) | 74 mm <sup>2</sup> /s | 63,5 mm <sup>2</sup> /s | 39,6 mm <sup>2</sup> /s | 65,8 mm <sup>2</sup> /s |
| Energiedichte              | 39 MJ/kg              | 39 MJ/kg                | 35 - 40 MJ/kg           | 39 MJ/kg                |
| Cloudpoint                 | - 4 °C                | - 4°C                   |                         | 7 °C                    |
| Pourpoint                  | - 32°C                | - 12 °C                 |                         | - 15 °C                 |

### 2.3.7 Cracken von Bioölen

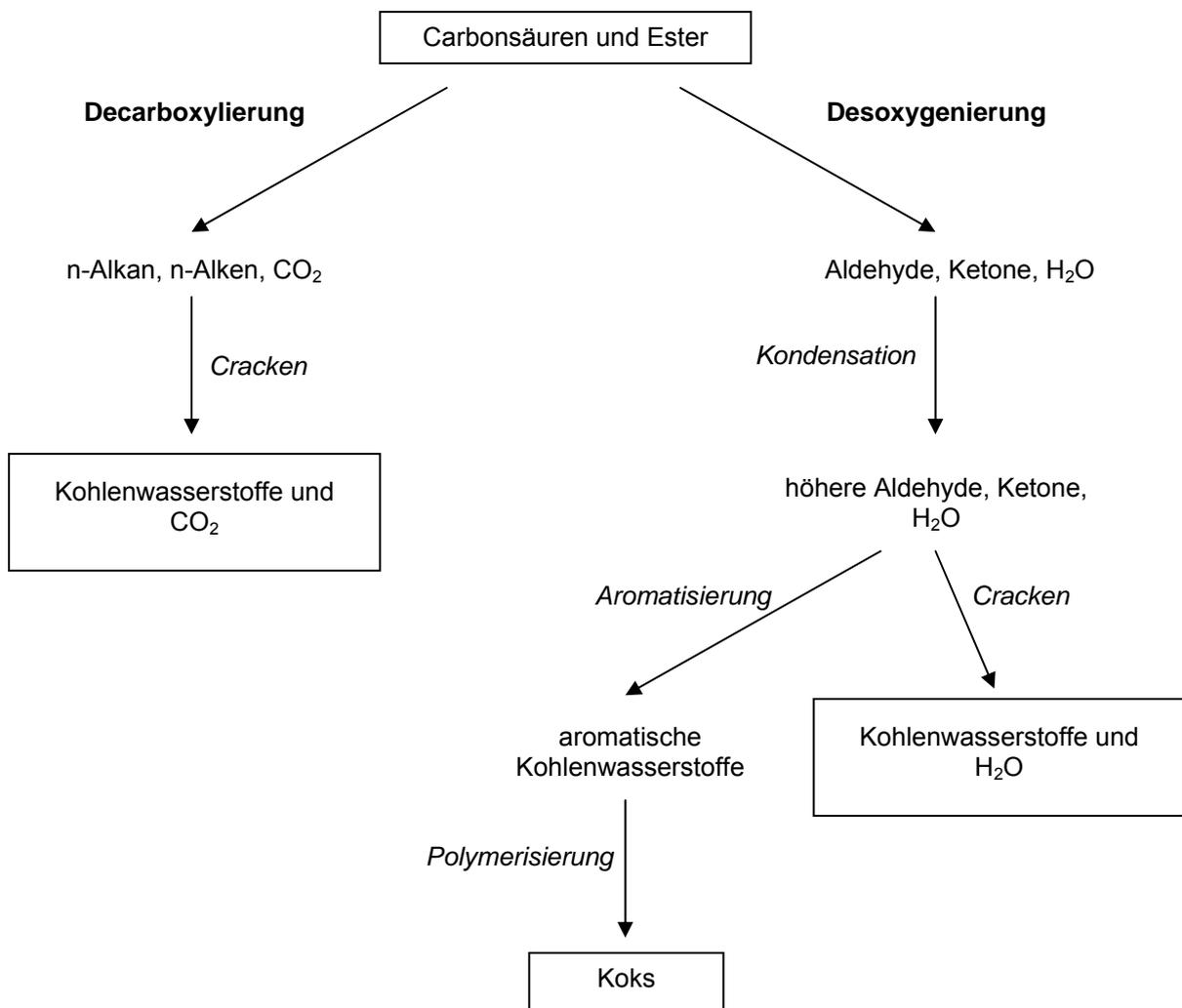
Die chemische Zusammensetzung von Bioölen (genauer chemischer Aufbau siehe Kapitel 2.3.1) ist dem paraffinischen Anteil des Erdöls ähnlich. In zwei Punkten, die für die Crackmechanismen von entscheidender Bedeutung sind, unterscheiden sie sich jedoch voneinander: Erstens handelt es sich bei Bioölen chemisch gesehen um Triglyceride, also um Ester von drei Fettsäuren mit einem dreiwertigen Alkohol (Glycerin-Molekül), was bedeutet, dass in Bioölen Sauerstoffmoleküle eingelagert sind, die im Erdöl nicht vorkommen. Zweitens enthalten Bioöle einfach oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren und weisen so im Gegensatz zum Erdöl Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen der Kette auf.

In der Literatur finden sich verschiedene Untersuchungen zu den Crackmechanismen von Bioölen. Davon wurden einige von Ramakrishnan [7] und anderen wissenschaftlichen Arbeiten die dieser Arbeit vorausgehen dargelegt. [10][11]

Grundsätzlich ist zu sagen, dass es sich bei Bioölen um komplexe Mischungen handelt, die sich sehr stark voneinander unterscheiden können. Daher ist es schwierig Ergebnisse aus

durchgeführten Versuchen in einer zufrieden stellenden Genauigkeit zu replizieren. Zusätzlich hängt der Mechanismus der Crackreaktionen stark vom verwendeten Katalysator ab.

Adjaye und Bakhshi [12] haben aus zahlreichen Untersuchungen zwei mögliche Reaktionswege, die beim katalytischen Cracken von Bioölen auftreten können, abgeleitet. Diese beiden Reaktionswege, die Decarboxylierung und Desoxygenierung, stehen demnach in direkter Konkurrenz und sind in der folgenden Abb. 2-8 schematisch dargestellt.



**Abb. 2-8.** Mechanismus des katalytischen Crackens von Bioölen

*Decarboxylierung:* Dabei wird Kohlendioxid aus der Carboxyl-Gruppe des Triglycerids abgespalten und ein paraffinisches Alkan bleibt zurück, welches anschließend weiter gecrackt werden kann. Als Nebenprodukt entsteht bei diesem Reaktionsweg ausschließlich Kohlendioxid.

*Desoxygenierung:* Dabei entstehen durch mehrfache Kondensationsreaktionen zwischen den Säuren oder Estern Aldehyde und Ketone, wobei Wasser als Nebenprodukt abgespalten wird. Diese Produkte können anschließend entweder weiter cracken, oder es bilden sich durch Aromatisierung aromatische Kohlenwasserstoffe, aus denen schließlich durch Polymerisation auch Koks entstehen kann.

Die beiden beschriebenen Reaktionswege stehen zueinander in Konkurrenz. Die Fragestellung ob bzw. welcher der beiden Reaktionswege beim katalytischen Cracken von Bioölen bevorzugt abläuft, soll in der Auswertung der durchgeführten Versuche berücksichtigt werden. Dabei muss aber gesagt werden, dass sich eine Vielzahl von Faktoren, wie z.B. der Katalysator oder die Cracktemperatur, auf die Crackmechanismen auswirken können. Eine Veränderung dieser Faktoren kann sehr schnell zur Bevorzugung des jeweils anderen Reaktionsweges führen.

Die Bestimmung der theoretischen Mechanismen des katalytischen Crackens von Bioölen bietet interessante Fragestellungen und eröffnet ein breites Spektrum an Möglichkeiten für weitere wissenschaftliche Untersuchungen.

## 3 Technikumsanlage

### 3.1 Funktionsweise

#### 3.1.1 Allgemeines

Die Technikumsanlage kann in zwei wesentliche Bereiche geteilt werden: In den Reaktionsbereich, wo die eigentliche Crackreaktion stattfindet und den Regenerationsbereich, in dem der Abbrand des entstandenen Koks stattfindet. Im Folgenden werden diese beiden Bereiche oft einfach Reaktor und Regenerator genannt.

Abb. 3-1 zeigt das Prinzip des Katalysatorumlaufs.

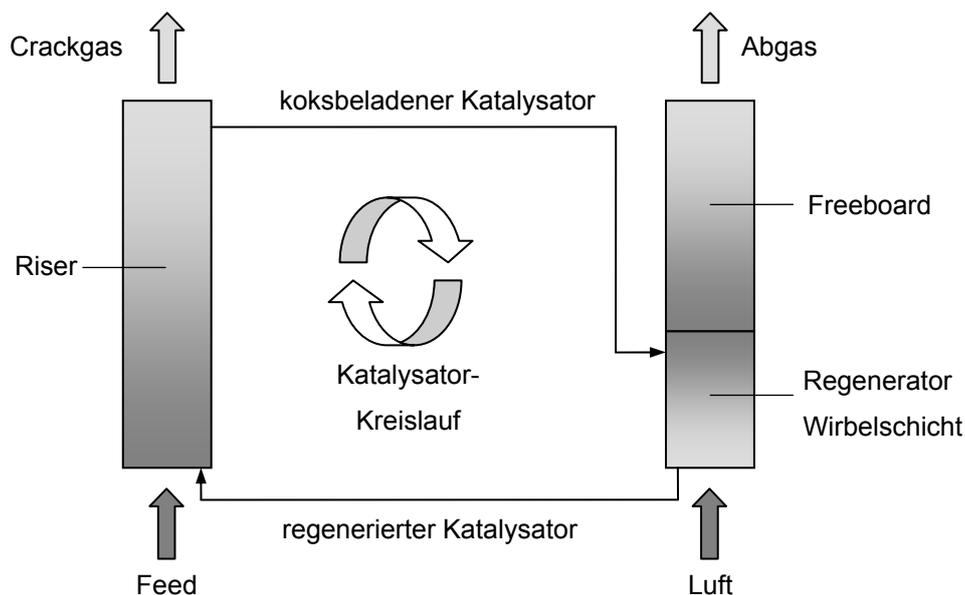


Abb. 3-1. Prinzip des Katalysatorumlaufs

#### 3.1.2 Prinzip der internen Zirkulation

In Abb. 2-3 sowie in Abb. 3-1 ist das Funktionsprinzip von extern zirkulierenden FCC-Anlagen, wie sie heute in vielen Raffinerien verwendet wird, erklärt. Am Institut für Verfahrenstechnik wurde in den 1990er Jahren von Hofbauer [13] und Reichhold [14][15] eine Technikumsanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht entwickelt. Das heißt Reaktor und Regenerator sind nicht voneinander getrennt sondern in einem Bauteil untergebracht.

Diese Technikumsanlage wurde für die Durchführung der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente verwendet.

### 3.1.3 Aufbau und Funktion

Abb. 3-2 zeigt den schematischen Aufbau der intern zirkulierenden Technikumsanlage an welchem deren Funktionsweise erklärt werden soll.

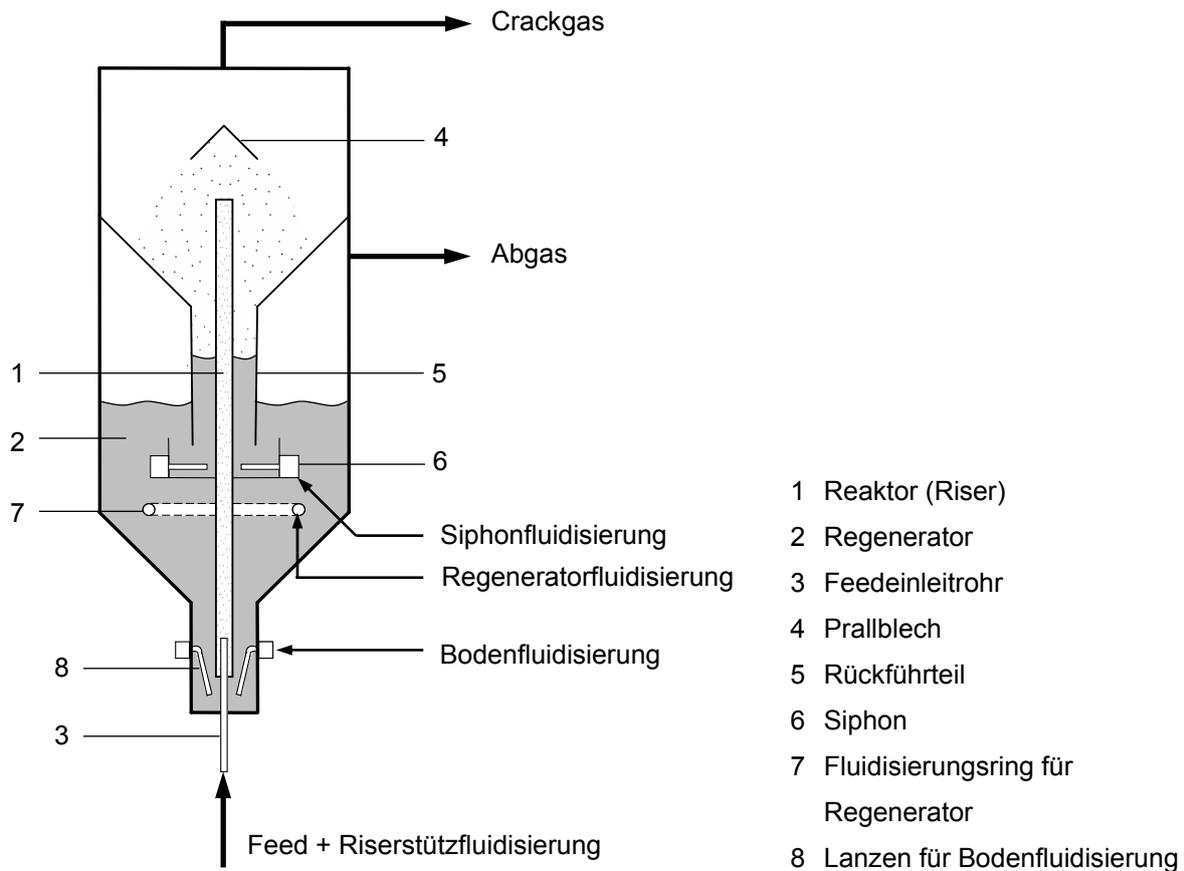


Abb. 3-2. Schematischer Aufbau der Technikumsanlage

Die Einsatzstoffe (im Folgenden „Feed“ genannt) gelangen über das Feedeinleitrohr (3) in den Reaktor, wo es zum Kontakt mit dem regenerierten Katalysator kommt und die Crackreaktionen stattfinden. Da es sich beim Reaktor (1) um ein schmales Steigrohr handelt, in dem der Katalysator und die entstandenen gasförmigen Produkte senkrecht nach oben steigen, wird dafür auch die Bezeichnung „Riser“ verwendet. Die Sogwirkung im Riser lässt sich durch die Tatsache erklären, dass beim Cracken der flüssige Feed in gasförmige Produkte

umgewandelt wird, die einen vielfach höheren Platzbedarf aufweisen, welcher durch das Entweichen des Gases nach oben gedeckt wird.

Über dem Riser ist ein Prallblech (4) angeordnet an welchem der Katalysator abgeschieden wird, während das Crackgas am oberen Ende die Anlage über eine Rohrleitung verlässt. Der mit Koks beladene Katalysator rieselt über den Rückführteil (5) in den Regenerator. Um ein Verstopfen des Rückführteils zu verhindern, befindet sich an dessen unteren Ende der so genannte Siphon (6) der mit Stickstoff fluidisiert ist, außerdem wird so gewährleistet, dass kaum Abgase aus dem Regenerator in den Produktgasbereich gelangen. Der Regenerator (2) selbst ist als Wirbelschicht mit einer eigenen Fluidisierung ausgebildet. Hier findet der Abbrand des Koks am Katalysator und somit dessen Regeneration statt. Die dabei entstandenen Abgase verlassen die Anlage über eine Abgasleitung.

Am unteren Ende des Regenerators befindet sich die Bodenfluidisierung. Diese soll ähnlich der Siphonfluidisierung eine Unterbrechung des Katalysatortransports vom Regenerator in den Riser verhindern und gleichzeitig gewährleisten, dass kein Abgas oder Luft aus der Regeneratorfluidisierung in den Reaktionsbereich gelangt, was die Crackreaktionen erheblich stören würde. Der regenerierte Katalysator hingegen wird durch die Sogwirkung im Riser wieder in Kontakt mit dem eingeleiteten Feed gebracht.

Die Vorteile einer intern zirkulierenden FCC-Anlage sind in erster Linie der geringere Platzbedarf durch die konzentrische Anordnung, sowie die bessere Wärmekopplung zwischen Reaktor und Regenerator. Diese Wärmekopplung ermöglicht es außerdem, trotz der endothermen Crackreaktionen, dass die Temperatur im oberen Riserbereich höher als im unteren eingestellt werden kann, was zu einer stärkeren Produktion von gasförmigen Produkten führt. Als Nachteil muss angeführt werden, dass eine entkoppelte Regelung einzelner Betriebsgrößen wie z.B. der Risertemperaturen nur schwer möglich ist, außerdem ist die Zugänglichkeit des Reaktors erst nach Demontage des ihn umgebenden Regenerators möglich.

### **3.1.4 Fluidisierungen**

Wie bereits oben erwähnt, sind für den Betrieb der Anlage Fluidisierungen notwendig. Mit Ausnahme der Regeneratorfluidisierung wird für die Fluidisierungen Stickstoff als Inertgas verwendet, um Reaktionen mit den in der Anlage befindlichen Stoffen zu verhindern. Um die Verbrennung im Regenerator zu beschleunigen, kann zur gewöhnlichen

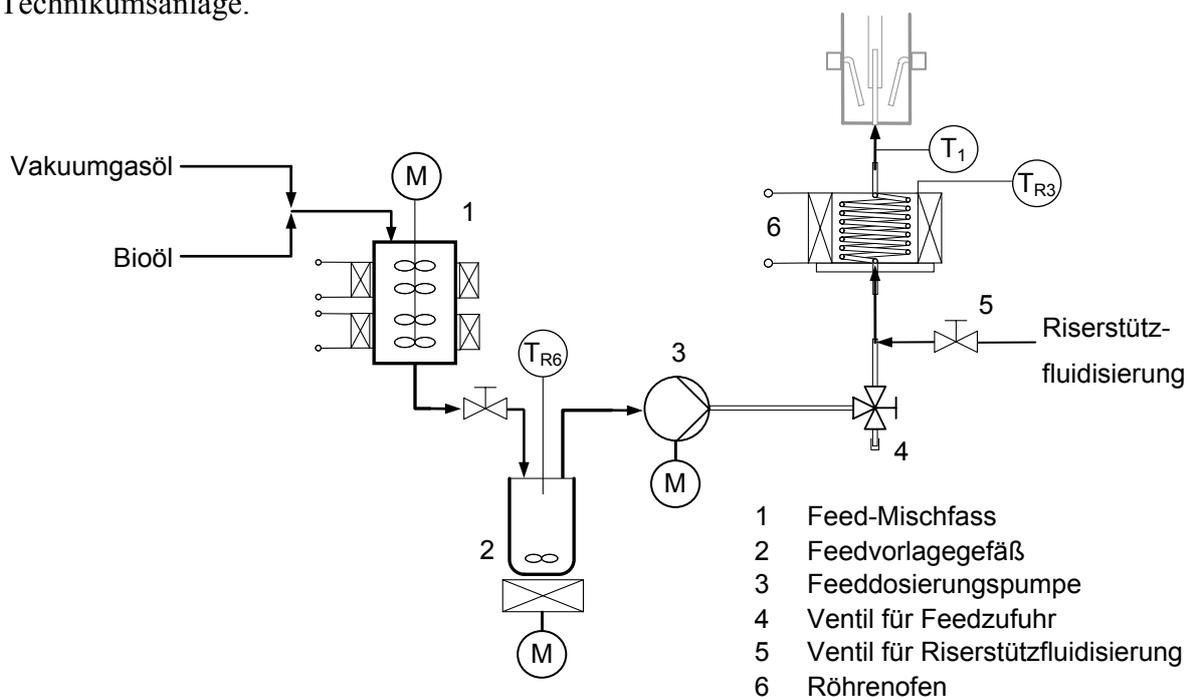
Regeneratorfluidisierung mit Luft, auch reiner Sauerstoff zudosiert werden. Von dieser Möglichkeit wurde aber bei den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten nicht Gebrauch gemacht. Die folgende Tab. 3-1 gibt einen kurzen Überblick.

**Tab. 3-1.** Fluidisierungen der Technikumsanlage

| Fluidisierung            | Gas                       | Funktion                                                                                                         |
|--------------------------|---------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Riserstützfluidisierung  | Stickstoff                | Transport von Katalysator und Feed durch den Riser während An- und Abfahren der Anlage                           |
| Bodenfluidisierung       | Stickstoff                | Trennung von Regenerator und Riser<br>Transport des Katalysators vom Regenerator in den Riser                    |
| Regeneratorfluidisierung | Pressluft bzw. Sauerstoff | Fluidisierung der Regeneratorwirbelschicht<br>Zuführen von Sauerstoff für die Verbrennung des Koks               |
| Siphonfluidisierung      | Stickstoff                | Trennung von Regenerator und Produktgasbereich<br>Transport des Katalysators vom Rückführteil in den Regenerator |

### 3.1.5 Feedzufuhr

Die nachstehende Abb. 3-3 zeigt den schematischen Aufbau der Feedzufuhr in die Technikumsanlage.



**Abb. 3-3.** Schema der Feedzufuhr

Der Feed (zumeist eine Mischung aus Vakuumgasöl und Bioöl) befindet sich im Mischfass (1), in welches er zuvor per Hand hineingeschüttet wurde. Dort wird der Feed mit Hilfe von Heizmatten auf eine Temperatur von ca. 60 bis 70°C gebracht und mit einem Rührer durchgerührt, so dass sich eine homogene Mischung ergibt. Über ein Ventil kann ein Teil des Feeds in das Feedvorlagegefäß (2) abgelassen werden, wo mit Hilfe einer Heizplatte mit integriertem Magnetrührer eine genaue Temperierung auf 80°C stattfindet. Eine Zahnradpumpe (3) fördert kontinuierlich Feed in die Anlage. Die Regelung des Feedstroms erfolgt manuell durch Anpassen der Pumpleistung und wird zusätzlich durch Ablesen des Füllstandes im Feedvorlagegefäß kontrolliert. Das angrenzende Ventil (4) dient dem Schließen der Feedzufuhrleitung nach Beendigung des Betriebs.

## 3.2 Messwerterfassung und Regelung

### 3.2.1 Prozessparameter

Bei den Prozessparametern, die die Funktion der Anlage charakterisieren, kann zwischen zwei verschiedenen Arten unterschieden werden: Den unabhängigen (geregelten) Größen, die durch den Anwender eingestellt werden können, sowie den abhängigen Größen, die sich aus den geregelten Größen ergeben. Die folgenden Tabellen geben einen Überblick über die bei der FCC-Technikumsanlage verwendeten Prozessparameter.

**Tab. 3-2.** Geregelte Prozessgrößen

| Größe        | Bezeichnung              | Einheit |
|--------------|--------------------------|---------|
| Temperatur   | Feedvorwärmung           | °C      |
|              | Heizschale Röhrenofen    | °C      |
|              | Heizschale Regenerator   | °C      |
|              | Heizschale Freeboard     | °C      |
|              | Heizband Produktgas 1    | °C      |
|              | Heizband Produktgas 2    | °C      |
| Massenstrom  | Feedmassenstrom          | kg/h    |
| Volumenstrom | Riserstützfluidisierung  | NI/min  |
|              | Bodenfluidisierung       | NI/min  |
|              | Regeneratorfluidisierung | NI/min  |
|              | Siphonfluidisierung      | NI/min  |

**Tab. 3-3.** Abhängige Prozessgrößen

| Größe         | Bezeichnung              | Einheit |
|---------------|--------------------------|---------|
| Temperatur    | Feedeintritt             | °C      |
|               | Risereintritt            | °C      |
|               | Riseraustritt            | °C      |
|               | Regeneratoreintritt      | °C      |
|               | Regeneratöraustritt      | °C      |
|               | Produktgasleitung        | °C      |
| Druck         | Regenerator              | mbar    |
|               | Risereintritt            | mbar    |
|               | Riseraustritt            | mbar    |
|               | Freeboard                | mbar    |
| Konzentration | O <sub>2</sub> im Abgas  | V%      |
|               | CO <sub>2</sub> im Abgas | V%      |
|               | CO im Abgas              | ppm     |

### 3.2.2 Regelung

Temperaturen: Die Regelung der Temperaturen der Anlage erfolgt über drei Heizschalen, die an der Außenseite der Anlage befestigt und einzeln regelbar sind. Außerdem wird die Feedtemperatur im Feedvorlagegefäß auf eine Temperatur von 80°C gebracht und konstant gehalten, bevor der Feed in den Röhrenofen gefördert wird.

Feedmassenstrom: Um einen kontinuierlichen Betrieb und somit vergleichbare Ergebnisse zu gewährleisten, ist eine konstante Feeddosierung in die Anlage notwendig. Dies wird durch eine Zahnradpumpe (Feeddosierungspumpe) erreicht, die den Feed aus dem Feedvorlagegefäß in den geheizten Röhrenofen pumpt.

Fluidisierungen: Wie unter 3.1.3 beschrieben, sind für den Betrieb der Anlage Fluidisierungen notwendig. Die Regelung des Volumenstroms dieser Fluidisierungen erfolgt über einzelne MFC (Mass-Flow-Controller) und kann an verschiedene Betriebspunkte angepasst werden.

### 3.2.3 Messwerterfassung

Mit Hilfe eines Computers und des Messwerterfassungsprogramms „Labtech Notebook“ werden die für die Auswertung der Versuche notwendigen Daten aufgezeichnet. Zu diesen aufgezeichneten Daten gehören sämtliche unter 3.2.1 beschriebenen Prozessgrößen. Also Drücke, Konzentrationen im Abgas, abhängige Temperaturen, sowie die Volumenströme der Fluidisierungen.

### 3.2.4 Anordnung der Messstellen in der Anlage

Abb. 3-4 zeigt die Anordnung der verwendeten Sensoren für die Temperatur-, Druck- und Volumenstrommessung sowie der Regelungselemente für die Temperaturregelung in der Technikumsanlage. Daneben sind der für die Feedvorwärmung notwendige Röhrenofen sowie die Heizschalen für Regenerator, Freeboard und Röhrenofen und die Heizbänder für die Produktgasleitung dargestellt. Die Regelung des Feedmassenstroms erfolgte manuell durch Ablesen des Füllstands am Feedvorlagegefäß.

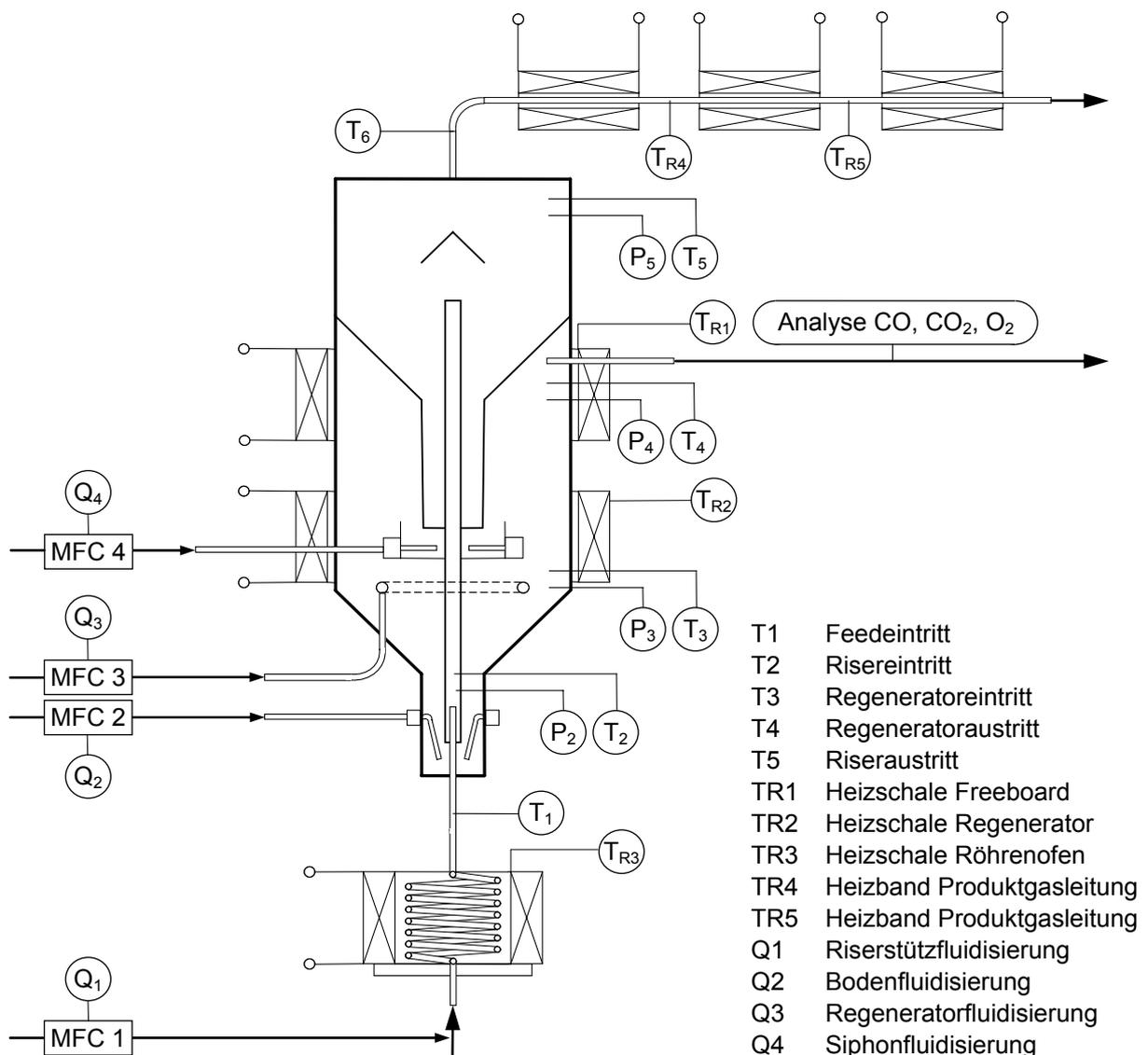


Abb. 3-4. Anordnung der Sensoren und Regelungselemente

### 3.3 Probennahme und Analytik

Die Probennahme dient dem Zweck, in der Technikumsanlage gecracktes, flüssiges und gasförmiges Produkt in einem für weitere Analysen geeigneten Zustand abzutrennen. Um diese Produkte zu erhalten, wird über einen genau definierten Zeitraum ein Teil des erzeugten Crackgases abgesaugt. Abb. 3-5 zeigt den schematischen Aufbau der Probennahme.

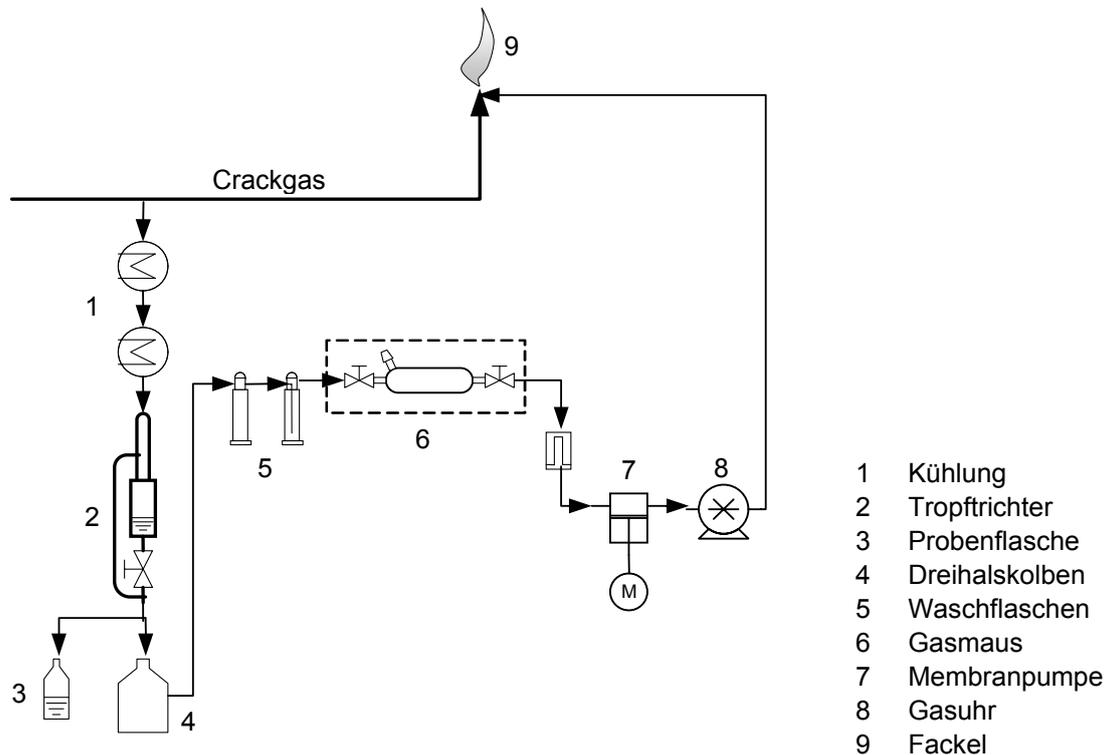


Abb. 3-5. Probennahme

Ein Teil des Crackgases wird, bevor es die Fackel erreicht, abgesaugt und durch zwei hintereinander angeordnete Kühler (1), einem Kühler aus Stahl und einem Intensivkühler, so weit abgekühlt, dass die Trennung in Flüssigphase und Gasphase möglich wird. Das flüssige Produkt sammelt sich im Tropftrichter (2) an und kann über ein Ventil in eine Probenflasche abgelassen werden. Vom restlichen Produkt werden im Dreihalskolben (4) und in zwei Waschflaschen (5) die noch vorhandenen flüssigen Anteile abgetrennt. Ein Teil des, auf diese Weise gewonnenen, gasförmigen Produkts kann in einer Gasmaus (6) für die Analyse isoliert werden. Die Pumpe (7) sorgt für die notwendige Saugwirkung und fördert das Gas durch die Gasuhr (8), wo eine genaue Bestimmung des abgesaugten Gasvolumens erfolgt. Der weitere Weg führt das Gas schließlich zur Fackel, wo es zusammen mit dem nicht abgesaugten Crackgas abgefackelt wird.

### 3.3.1 Flüssiges Produkt

Unter dem Begriff „flüssiges Produkt“ wird im Rahmen dieser Arbeit jener Teil des Crackgases verstanden, der bei Raumtemperatur vollständig auskondensiert ist.

Folgende Hauptbestandteile befinden sich im flüssigen Produkt:

- Benzin (Siedebereich <215°C)
- Kohlenwasserstoffe mit höherem Siedebereich
- Rückstände von ungecracktem Vakuumgasöl
- Wasser (bei Bioölanteilen im Feed)

Die erwähnten Rückstände führen dazu, dass das flüssige Produkt trotz eines Benzinanteils von 70 – 80 % eine dunkle, undurchsichtige Färbung aufweist.

#### 3.3.1.1 Benzinanteil

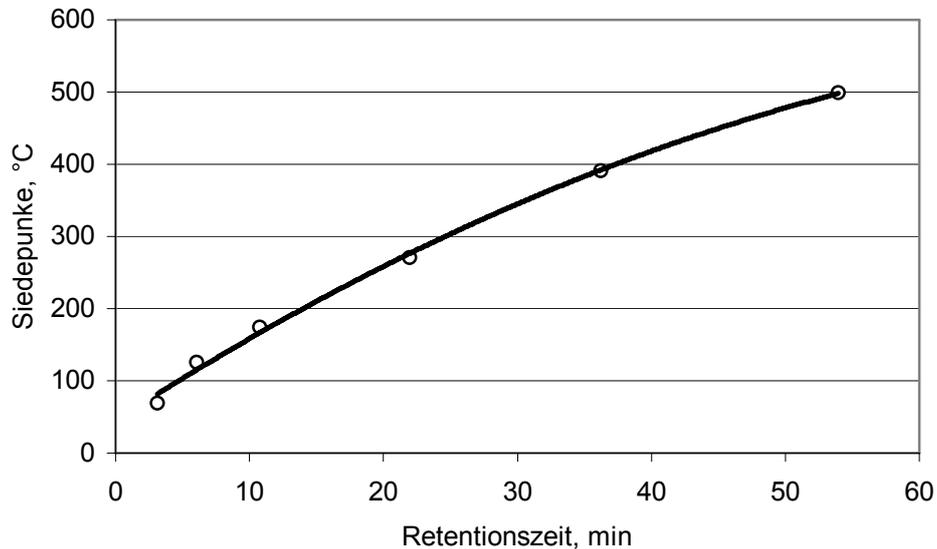
Die Analyse des flüssigen Produkts erfolgte mit Hilfe eines Gaschromatographen (GC), in dem eine simulierte Destillation („Simdest“) durchgeführt wurde. Mit dieser Methode lässt sich der genaue Siedeverlauf der untersuchten Substanz bestimmen. Im Vergleich zu einem aufwendigen Laborverfahren ist eine simulierte Destillation wesentlich schneller, weniger arbeitsintensiv und weniger fehleranfällig.

Auf einer unpolaren Säule wurde zunächst eine Referenzprobe (eine homologe Reihe von n-Alkanen) unter einem Temperaturprogramm chromatographiert. Dabei tritt die Probe mit der stationären Phase in Wechselwirkung und es erfolgt eine Auftrennung der Kohlenwasserstoffe entsprechend ihrer Kettenlänge. Je höher die Anzahl der C-Atome der Kohlenwasserstoffe, desto länger ist die Zeit, die sie benötigen um die Säule zu verlassen, wo sie detektiert werden. Diese Zeit wird in der Chromatographie „Retentionszeit“ genannt.

**Tab. 3-4.** Daten der Referenzprobe für SimDest

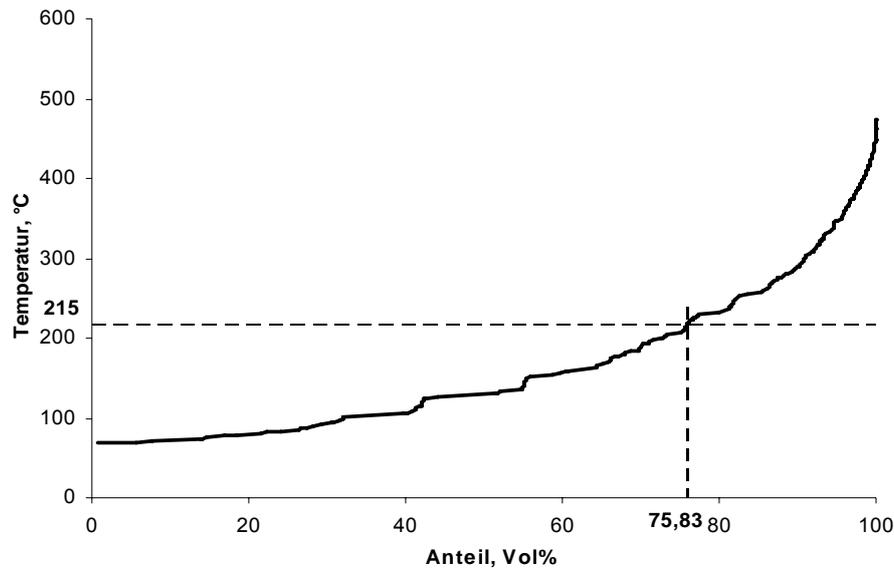
| Name           | Formel                          | Retentionszeit, min | Siedepunkt, °C |
|----------------|---------------------------------|---------------------|----------------|
| Hexan          | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>  | 3,13                | 68,75          |
| Oktan          | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>  | 6,04                | 125,65         |
| Dekan          | C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> | 10,74               | 174,15         |
| Pentadecan     | C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> | 21,93               | 270,65         |
| Tetracosan     | C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> | 36,23               | 391,00         |
| Hexatriacontan | C <sub>36</sub> H <sub>74</sub> | 53,97               | 499,00         |

Tab. 3-4 gibt die gemessenen Retentionszeiten sowie die Siedepunkte der Alkane an, die für die Erstellung der Kalibrierkurve, wie sie in Abb. 3-6 dargestellt ist, verwendet wurden.



**Abb. 3-6.** Kalibrierkurve für SimDest

Bei der zu untersuchenden Probe handelt es sich um ein Gemisch aus einer Vielzahl unterschiedlicher Kohlenwasserstoffverbindungen, die chromatographisch nicht gut voneinander getrennt werden können. Mit Hilfe der erstellten Kalibrierkurve kann aber den entsprechenden Volumsanteilen der Probe über die detektierte Retentionszeit ein Siedepunkt zugeordnet werden. Auf diese Weise ergibt sich eine Siedekurve für die untersuchte Probe, wie beispielhaft in Abb. 3-7 dargestellt.



**Abb. 3-7.** Siedeverlauf aus simulierter Destillation

Für die Auswertung der beschriebenen Versuche wurde angenommen, dass sich der Siedebereich von Benzin bis 215°C erstreckt. Daraus lässt sich der Anteil an Benzin im flüssigen Produkt bestimmen.

Chemisch gesehen, entspricht Benzin einem Gemisch aus Kohlenwasserstoffen aus 5 bis 12 C-Atomen. Deshalb werden die C5- und die C6-Anteile des gasförmigen Produkts in der Auswertung dem Benzin zugerechnet.

### 3.3.1.2 Wassergehalt

Wie unter 2.3.1 beschrieben, sind Bioöle Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerin und diversen Fettsäuren. Diese Verbindungen enthalten Sauerstoffmoleküle, die bei den Crackreaktionen mit freien Wasserstoffmolekülen zu Wasser reagieren. Bei Crackversuchen mit zugemischten Bioöl-Anteilen im Feed enthalten die flüssigen Proben also auch Wasser. Aufgrund der schlechten Mischbarkeit mit flüssigen Kohlenwasserstoffen sowie der höheren Dichte des Wassers, setzt sich dieses am Boden der Probe ab und kann mit Hilfe eines Scheidetrichters abgetrennt und gravimetrisch bestimmt werden.

### 3.3.1.3 Weitere Analysen

Außerdem wurden vom flüssigen Produkt folgende für die Auswertung notwendige Größen bestimmt:

- Masse
- Volumen
- Dichte

### 3.3.2 Gasförmiges Produkt

Unter dem Begriff „gasförmiges Produkt“ wird im Rahmen dieser Arbeit jener Teil des Crackgases verstanden, der bei Raumtemperatur gasförmig ist.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Hauptbestandteile des gasförmigen Produkts.

**Tab. 3-5.** Hauptbestandteile des gasförmigen Produkts

| Formel                         | Bezeichnung                         | Siedepunkt, °C      |
|--------------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| N <sub>2</sub>                 | Stickstoff                          | -196                |
| CO <sub>2</sub>                | Kohlendioxid                        | -78,5 (Sublimation) |
| CH <sub>4</sub>                | Methan                              | -160                |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | Ethan                               | -88                 |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | Ethen                               | -104                |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | Propan                              | -42                 |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>  | Propen                              | -48                 |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | Iso-Butan, n-Butan                  | -12, -0,5           |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>  | 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten | -6, 4, 1            |
| C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>  | 1,3-Butadien                        | -4                  |
| C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | Iso-Pentan, n-Pentan                | 28, 36              |
| C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> | 1-Penten                            | 39                  |
| C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> | n-Hexan                             | 69                  |

Die Analyse des gasförmigen Produkts erfolgt mit Hilfe eines Gaschromatographen (GC). Dabei wird ein genau definiertes Volumen (100 µl) aus der Gasmaus entnommen und in den GC eingespritzt.

Die Analyse erfolgt gemäß der externen Kalibrationsmethode, wobei die Kalibration des Gas-GC durch einen externen Standard mit Substanzen bekannter Konzentration erfolgt. Die Retentionszeiten werden den einzelnen Substanzen zugeordnet, die Peakflächen entsprechen den Konzentrationen der jeweiligen Substanz. Daher ist es bei dieser Methode von besonderer Wichtigkeit, dass die zu untersuchende eingespritzte Probe exakt dasselbe Volumen wie der Standard aufweist.

Das Ergebnis beinhaltet die Auflistung der Konzentrationen der einzelnen Komponenten der aufgegebenen Produktprobe und wird für die Auswertung der durchgeführten Versuche herangezogen.

In der Regel enthält das gasförmige Produkt auch Anteile an Kohlenwasserstoffen mit 5 bzw. 6 C-Atomen, da diese Siedepunkte besitzen, die nur geringfügig über der Raumtemperatur liegen. Diese Anteile wurden bei der rechnerischen Auswertung dem Benzin in der flüssigen Probe zugerechnet.

### 3.3.3 Abgas

Abb. 3-8 zeigt schematisch die Vorrichtung zur Analyse des Abgases aus dem Regenerator.

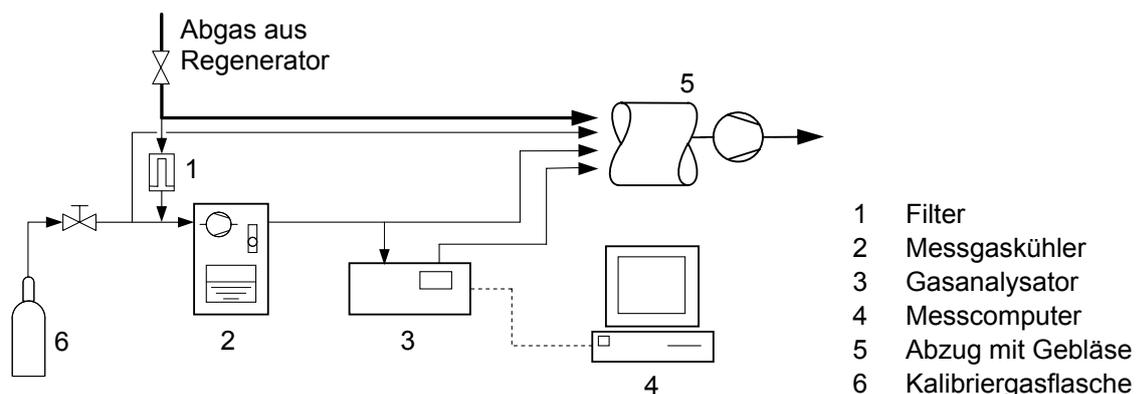


Abb. 3-8. Schema der Abgasanalyse

Ein Teilstrom des Regeneratorabgases erreicht, nachdem in einen Filter (1) Katalysatorreste entfernt wurden, den Messgaskühler (2). In diesem wird der im Abgas enthaltene Wasseranteil weitgehend auskondensiert, da Wasser die Funktion des Analysegerätes (3) beeinträchtigen würde. Außerdem verfügt der Messgaskühler über eine Pumpe, die für die nötige Sogwirkung sorgt. Im Gasanalysator wird der O<sub>2</sub>-, CO<sub>2</sub>-, und CO-Anteil bestimmt und

mit Hilfe eines Messcomputers (4) aufgezeichnet. Durch einen Abzug (5) an dessen Ende sich ein Gebläse befindet, verlassen das Abgas und der abgezogene Teilstrom den Anlagenbereich. Mit Hilfe von Kalibriergas (6) wird das Analysegerät in regelmäßigen Abständen neu kalibriert. Sowohl bei der Abgasanalyse als auch bei der Kalibrierung sind Bypässe vorhanden, die einen zu hohen Druckaufschlag auf das Analysegerät verhindern.

### 3.4 Verfahrensfliessbild

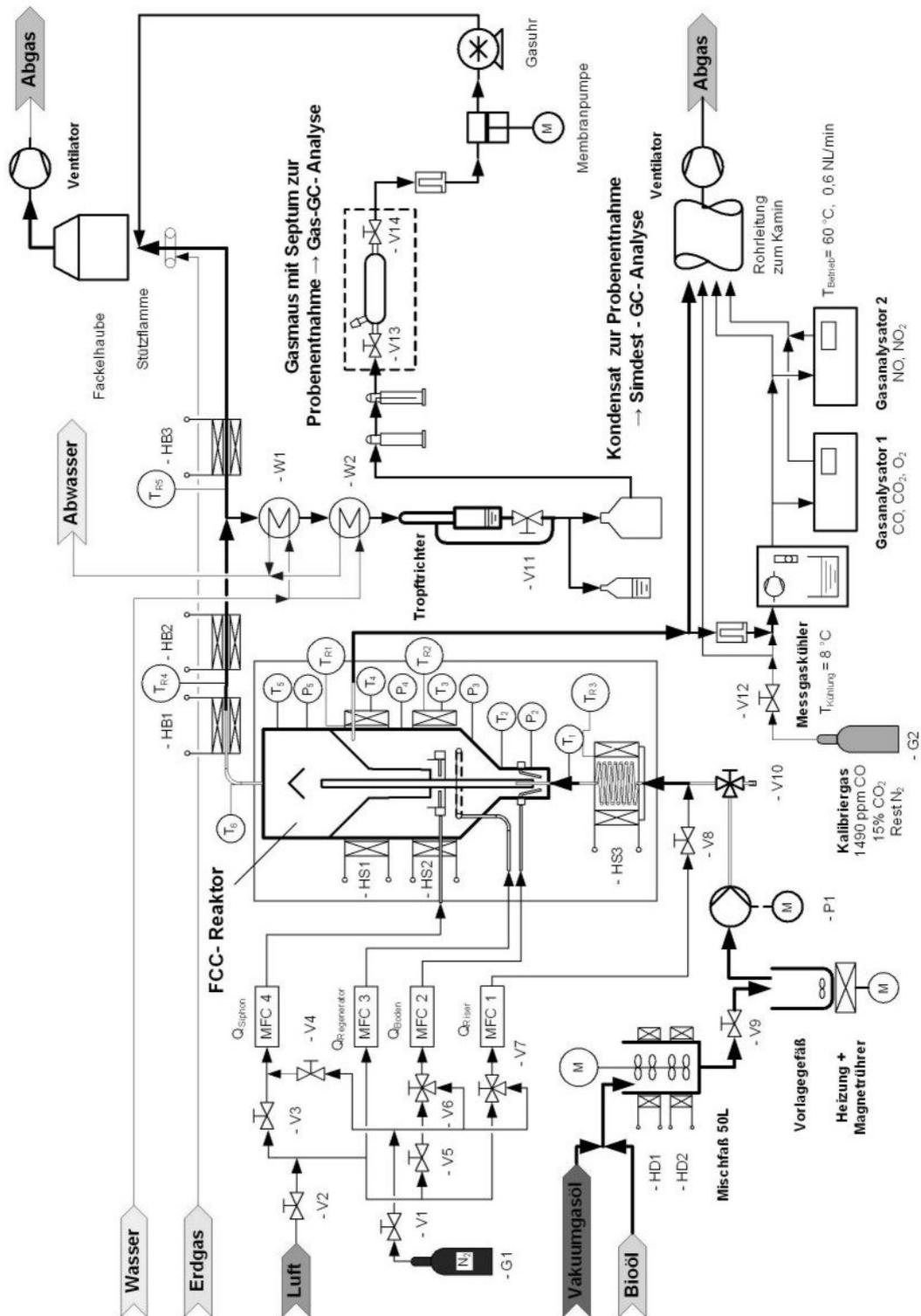


Abb. 3-9. Verfahrensfliessbild der Anlage inklusive Peripherie

## 3.5 Katalysator

*„Ein Katalysator ist ein Stoff, der ohne im Endprodukt der Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert.“ [3]*

FCC-Katalysatoren gehören zu den wichtigsten Komponenten des FCC-Prozesses. Sie ermöglichen den Ablauf der, im Gegensatz zum thermischen Cracken, ionischen Reaktionsmechanismen im Reaktor.

### 3.5.1 Aufbau

Bei der aktiven Komponente von FCC-Katalysatoren handelt es sich um Zeolithe. Darunter versteht man komplex aufgebaute Silikat Mineralien, wovon verschiedenste Ausführungen möglich sind. Das Grundgerüst besteht aus Silikaten, einer Verbindung aus Silizium und Sauerstoff ( $\text{Si}_x\text{O}_y$ ). An einzelnen Stellen des Silikatgerüsts sind Aluminiumatome eingelagert, die dem Gitter eine negative Ladung verleihen. Man spricht von Aluminiumsilikaten. Zum Ausgleich dieser negativen Ladung befinden sich an der inneren und äußeren Oberfläche des Zeolithen Kationen wie  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ . Eine genaue Erklärung über den strukturellen Aufbau von Zeolithen ist bei Ramakrishnan [7] beschrieben.

Bei den heute verwendeten Katalysatoren sind die Zeolithe in einer Bindermatrix integriert. Auf diese Weise ist es möglich „übercracken“, und somit die übermäßige Bildung von Koks und gasförmigen Produkten auch bei langer Verweilzeit des Öls im Reaktor, zu verhindern.

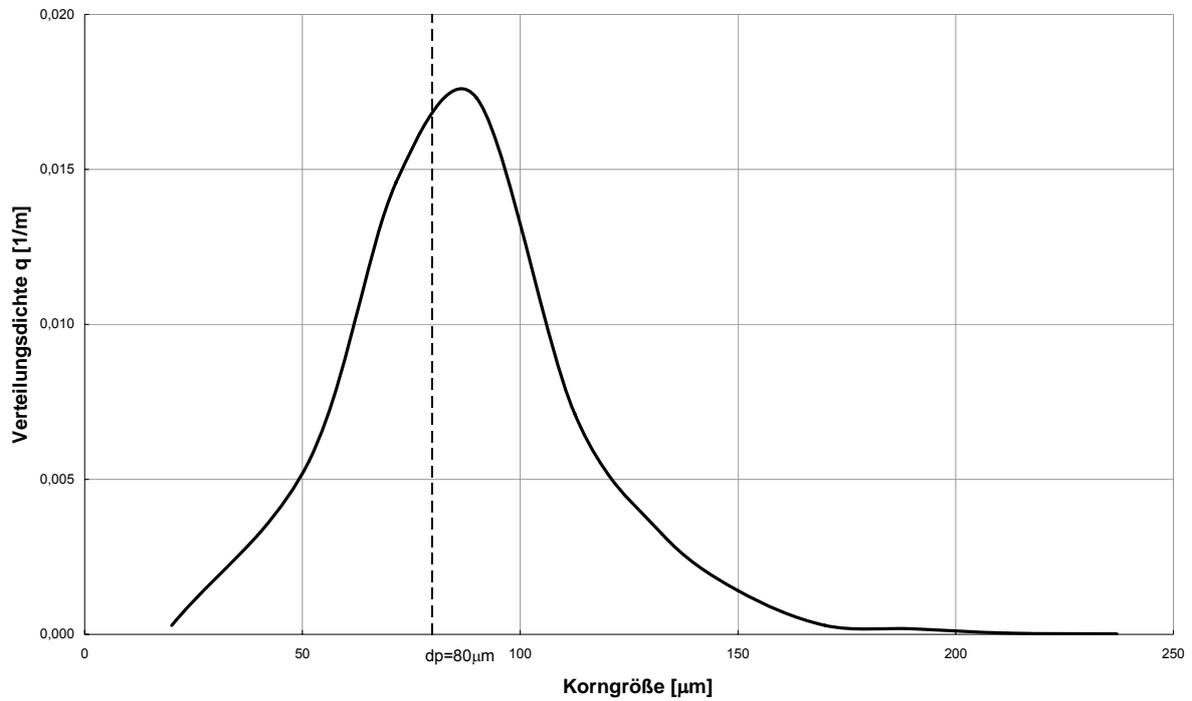
### 3.5.2 Eigenschaften des verwendeten Katalysators

Für die Durchführung der Versuche wurde ein formselektiver HZSM5-Equilibriumskatalysator verwendet. Genaue Informationen über den Aufbau, die Eigenschaften und die Herstellung von FCC-Katalysatoren sind nur schwer zugänglich, da sich die in dieser Branche tätigen Betriebe aus wirtschaftlichen Gründen meist bedeckt halten.

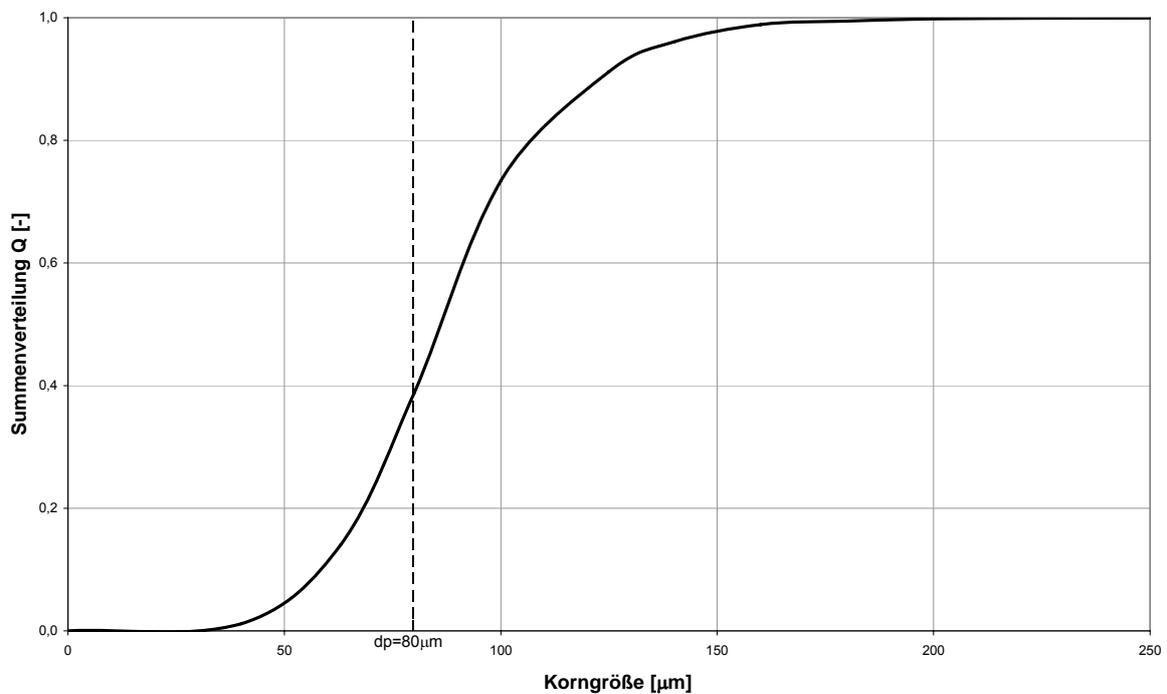
Zur Charakterisierung des verwendeten Katalysators wurde die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung, des mittleren Durchmessers und der Partikeldichte durchgeführt.

Die Bestimmung der Größenverteilungen basiert auf Messungen, die mit Hilfe von Rüttelsieben durchgeführt wurden. Die Mittelwerte dieser Messungen sind in Tab. 3-6

zusammengefasst. Die nachstehenden beiden Abbildungen Abb. 3-10 und Abb. 3-11 zeigen die Korngrößenverteilung sowie die Summenverteilung der Katalysatorpartikel.



**Abb. 3-10.** Korngrößenverteilung der Katalysatorpartikel



**Abb. 3-11.** Summenverteilung der Katalysatorpartikel

**Tab. 3-6.** Korngrößenanalyse der Katalysatorpartikel

| Maschenweite<br>Anfang<br>[μm] | Mittl. Korngr.<br>dpi<br>[μm] | Maschenweite<br>Ende<br>[μm] | Leergewicht<br>Sieb<br>[g] | beladen<br>Sieb<br>[g] | Delta G<br>[g] | Mengenanteil<br>xi<br>[-] | q im Intervall<br>[1/m] | Q<br>[-] | xi/dpi<br>[1/m] |
|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------|----------------|---------------------------|-------------------------|----------|-----------------|
| 0                              | 20                            | 40                           | 192,12                     | 193,29                 | 1,17           | 0,01165                   | 0,00029                 | 0,00000  | 0,000582565     |
| 40                             | 51,5                          | 63                           | 348,01                     | 360,91                 | 12,90          | 0,12848                   | 0,00559                 | 0,01163  | 0,002494814     |
| 63                             | 71,5                          | 80                           | 428,38                     | 453,28                 | 24,90          | 0,24798                   | 0,01458                 | 0,14011  | 0,0034683       |
| 80                             | 90                            | 100                          | 219,00                     | 253,74                 | 34,74          | 0,34599                   | 0,01730                 | 0,38797  | 0,003844375     |
| 100                            | 112,5                         | 125                          | 213,53                     | 231,39                 | 17,86          | 0,17782                   | 0,00711                 | 0,73406  | 0,001580593     |
| 125                            | 132,5                         | 140                          | 331,81                     | 336,71                 | 4,90           | 0,04878                   | 0,00325                 | 0,91191  | 0,000368122     |
| 140                            | 150                           | 160                          | 331,66                     | 334,49                 | 2,83           | 0,02814                   | 0,00141                 | 0,96070  | 0,000187616     |
| 160                            | 170                           | 180                          | 212,47                     | 213,05                 | 0,57           | 0,00572                   | 0,00029                 | 0,98885  | 3,36242E-05     |
| 180                            | 190                           | 200                          | 338,05                     | 338,41                 | 0,37           | 0,00364                   | 0,00018                 | 0,99456  | 1,9183E-05      |
| 200                            | 212                           | 224                          | 213,75                     | 213,84                 | 0,10           | 0,00096                   | 0,00004                 | 0,99821  | 4,50945E-06     |
| 224                            | 237                           | 250                          | 337,69                     | 337,73                 | 0,03           | 0,00034                   | 0,00001                 | 0,99916  | 1,42863E-06     |
| 250                            |                               |                              | 334,49                     | 334,54                 | 0,05           | 0,00050                   |                         | 0,99950  | dp=1/Σ(xi/dpi)  |
|                                |                               |                              |                            |                        | 100,418        | 1,00000                   |                         |          | =79,7           |

Aus diesen Messwerten lässt sich der mittlere Durchmesser  $d_p$  näherungsweise mit folgender Formel berechnen:

$$d_p = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_i}}$$

Was für den verwendeten Katalysator einen mittleren Durchmesser von ca.  $d_p = 80 \mu\text{m}$  ergibt.

Die Bestimmung der Partikeldichte erfolgte mit einem Pyknometer. Dabei wurde zunächst das leere Pyknometer abgewogen ( $m_0$ ) und danach mit Katalysator zur Hälfte gefüllt und wieder abgewogen ( $m_1$ ). Schließlich wurde der Rest des Pyknometers mit Wassers aufgefüllt, und noch einmal abgewogen ( $m_2$ ). Ist das Volumen des Pyknometers bekannt und wird die Dichte von Wasser mit 1 angenommen, so lässt sich die Partikeldichte mit folgender Formel berechnen:

$$\rho_{\text{Kat}} = \frac{m_{\text{Kat}}}{V_{\text{Kat}}} = \frac{m_1 - m_0}{V_{\text{Pyknometer}} - V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_1 - m_0}{V_{\text{Pyknometer}} - (m_2 - m_1)}$$

Für den verwendeten Katalysator ergibt sich eine Dichte von  $\rho_{\text{Kat}} = 1,37 \text{ kg/l}$ .

Bei der so berechneten Dichte ist der Einfluss der Benetzbarkeit der Katalysatorpartikel sowie der inneren Poren nicht berücksichtigt. Daher kann sich eine Abweichung von der tatsächlichen (aerodynamisch wirksamen) Dichte ergeben.

### 3.6 Leckagen

Bei der Technikumsanlage mit internem Katalysatorumlauf ist eine effektive Gastrennung zwischen Riser und Regenerator notwendig, um zu verhindern, dass Gase von einem Bereich in den anderen gelangen. Diese „Sperrwirkung“ erfüllen die Siphon- bzw. die Bodenfluidisierung. Als Sperrgas fungiert Stickstoff, da dieser inert ist und weder die Reaktionen im Riser noch im Regenerator beeinflusst. Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass der Großteil der Siphonfluidisierung in den Regenerator entweicht, ebenso wie der Großteil der Bodenfluidisierung in den Riser eingezogen wird. Eine genaue Beschreibung der weiteren Berechnung der Leckagen findet sich bei Reichhold [14].

Zur Bestimmung der Leckagen wurden hintereinander Siphon und Boden und Riser mit CO<sub>2</sub> fluidisiert und der CO<sub>2</sub>-Gehalt im Regeneratorabgas gemessen.

#### 1. Siphon:

Wird der Siphon mit CO<sub>2</sub> fluidisiert und der CO<sub>2</sub>-Gehalt im Regenerator gemessen, so gilt die folgende Beziehung:

$$\frac{\dot{V}_{\text{Siphon} \rightarrow \text{Regenerator}}}{\dot{V}_{\text{Regenerator}} + \dot{V}_{\text{Siphon} \rightarrow \text{Regenerator}} + \dot{V}_{\text{Boden} \rightarrow \text{Regenerator}}} = \text{CO}_2 \text{ im Regenerator} \quad (1)$$

Als Vereinfachung kann zunächst angenommen werden, dass die Bodenfluidisierung zur Gänze in den Riser eingezogen wird, und  $\dot{V}_{\text{Boden} \rightarrow \text{Regenerator}} = 0$  gesetzt werden. Sind  $\dot{V}_{\text{Siphon}}$  und  $\dot{V}_{\text{Regenerator}}$  bekannt, so lässt sich über die Beziehung  $\dot{V}_{\text{Siphon} \rightarrow \text{Regenerator}} + \dot{V}_{\text{Siphon} \rightarrow \text{Produktgas}} = \dot{V}_{\text{Siphon}}$  die Aufteilung des Siphonvolumenstroms annähernd berechnen.

#### 2. Boden:

Wird der Boden mit CO<sub>2</sub> fluidisiert und der CO<sub>2</sub>-Gehalt im Regenerator gemessen, so gilt die folgende Beziehung:

$$\frac{\dot{V}_{\text{Boden} \rightarrow \text{Regenerator}}}{\dot{V}_{\text{Regenerator}} + \dot{V}_{\text{Siphon} \rightarrow \text{Regenerator}} + \dot{V}_{\text{Boden} \rightarrow \text{Regenerator}}} = \text{CO}_2 \text{ im Regenerator} \quad (2)$$

Dabei kann als Vereinfachung angenommen werden, dass die Siphonfluidisierung zur Gänze in den Regenerator eingezogen wird, somit gilt:  $\dot{V}_{\text{Siphon} \rightarrow \text{Regenerator}} = \dot{V}_{\text{Siphon}}$ . Analog zur

Siphonfluidisierung kann mit Hilfe der Beziehung  $\dot{V}_{\text{Boden} \rightarrow \text{Regenerator}} + \dot{V}_{\text{Boden} \rightarrow \text{Produktgas}} = \dot{V}_{\text{Boden}}$  die Aufteilung des Bodenvolumenstroms berechnet werden.

Da nun die Aufteilung von Siphon- und Bodenfluidisierung annähernd bekannt ist, können die oben erwähnten Berechnungsschritte ohne Vereinfachungen wiederholt werden. Durch mehrmalige Iteration kann die Genauigkeit der so berechneten Werte weiter erhöht werden.

In Tab. 3-7 sind die der Berechnung zu Grunde liegenden Fluidisierungen sowie die berechneten Anteile der Siphon- und Bodenfluidisierung aufgelistet.

**Tab. 3-7.** Ergebnis der Berechnung der Aufteilung von Siphon- und Bodenfluidisierung

| Fluidisierungen                                    |                                                             | CO <sub>2</sub> -Gehalt im Regenerator | Ergebnis                                                                      |        |
|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|--------|
| $\dot{V}_{\text{Riser}} = 8 \text{ NI/min}$        |                                                             |                                        |                                                                               |        |
| $\dot{V}_{\text{Regenerator}} = 25 \text{ NI/min}$ |                                                             |                                        |                                                                               |        |
| Siphon                                             | $\dot{V}_{\text{Siphon}} = 5,6 \text{ NI/min}$              | 12,9 %                                 | $\dot{V}_{\text{Siphon} \rightarrow \text{Regenerator}} = 3,7 \text{ NI/min}$ | (67 %) |
|                                                    | $\dot{V}_{\text{Boden} \rightarrow \text{Regenerator}} = 0$ |                                        | $\dot{V}_{\text{Siphon} \rightarrow \text{Produktgas}} = 1,9 \text{ NI/min}$  | (33 %) |
| Boden                                              | $\dot{V}_{\text{Boden}} = 1,05 \text{ NI/min}$              | 0,63 %                                 | $\dot{V}_{\text{Boden} \rightarrow \text{Regenerator}} = 0,19 \text{ NI/min}$ | (18 %) |
|                                                    | $\dot{V}_{\text{Siphon}} = 8 \text{ NI/min}$                |                                        | $\dot{V}_{\text{Boden} \rightarrow \text{Riser}} = 0,86 \text{ NI/min}$       | (82 %) |

Mit diesen Ergebnissen lassen sich die Anteile an CO<sub>2</sub> im Regenerator sowie in der Produktgasleitung berechnen, welche gut mit den gemessenen Werten übereinstimmen.

**Tab. 3-8.** Berechnung der Leckagen (Gemessene Leckagen)

|                                        | CO <sub>2</sub> -Gehalt im Regeneratorabgas |           | CO <sub>2</sub> -Gehalt in Produktgasleitung |           |
|----------------------------------------|---------------------------------------------|-----------|----------------------------------------------|-----------|
|                                        | gemessen                                    | berechnet | gemessen                                     | berechnet |
| Siphon mit CO <sub>2</sub> fluidisiert | 12,9 %                                      | 12,9 %    | -                                            | 16,8 %    |
| Boden mit CO <sub>2</sub> fluidisiert  | 0,63 %                                      | 0,63 %    | 3,9 %                                        | 7,5 %     |
| Riser mit CO <sub>2</sub> fluidisiert  | ~ 0 %                                       | 0 %       | 56,2 %                                       | 59,2%     |

Die Tabelle zeigt vor allem, dass praktisch kein Anteil der Riserfluidisierung in den Regeneratorbereich gelangt und somit eine ausreichende Trennwirkung zwischen den beiden Bereichen gewährleistet ist. Bei der Auswertung der beschriebenen Versuche lässt sich das im Produktgas detektierte CO<sub>2</sub> zum Teil auf die Leckage vom Regenerator in den Produktgas zurückführen.

## 3.7 Umlaufrate und Katalysator-Öl-Verhältnis

### 3.7.1 Umlaufrate und Umlaufratenmessung

Bei der Umlaufrate handelt es sich um die Masse an Katalysator pro Zeiteinheit, die in der Technikumsanlage zirkuliert. Reichhold [14] hat für die Umlaufratenmessung eine Methode entwickelt, die auf einer einfachen Druckmessung beruht und somit auch während des Heißbetriebs angewendet werden kann.

Dazu wird der Siphon für einige Minuten abgeschaltet, was bewirkt, dass der Katalysatorfluss in den Regenerator über den Rückführteil unterbunden wird. Der Katalysator staut sich im Rückführteil auf, während gleichzeitig die Höhe der Wirbelschicht im Regenerator abnimmt, da der Katalysator den Regenerator weiterhin über den Bodenbereich verlässt. Da die Druckabnahme im Regenerator proportional der Höhe der Wirbelschicht ist, lässt sich über die Steigung der Druckabnahme auf die Umlaufrate rückrechnen. Dazu gilt folgende Beziehung:

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

Der Faktor 6000 dient der Umrechnung von mbar in Pa sowie von Sekunden in Minuten.

| Zeichen                 | Bezeichnung                         | Einheit          |
|-------------------------|-------------------------------------|------------------|
| U                       | Umlaufrate                          | kg/min           |
| $\Delta p_{\text{Reg}}$ | Druckdifferenz im Regenerator       | mbar             |
| t                       | Zeitintervall                       | s                |
| $A_{\text{Reg}}$        | Querschnittsfläche des Regenerators | m <sup>2</sup>   |
| g                       | Erdbeschleunigung                   | m/s <sup>2</sup> |

Für die Berechnung der Umlaufrate soll stets ein Zeitintervall gewählt werden, in dem der Regeneratordruck linear abfällt.

### 3.7.2 Katalysator-Öl-Verhältnis

Das Katalysator-Öl-Verhältnis, auch oft Kat-Öl-Verhältnis genannt, gibt das Verhältnis der Umlaufrate zum Feedmassenstrom an. Die folgende Formel gibt die Berechnung des Katalysator-Öl-Verhältnisses an:

$$C/O = \frac{U \cdot 60}{\dot{m}_{\text{Feed}}} = \frac{U \cdot 60}{\dot{V}_{\text{Feed}} \cdot \rho_{\text{Feed}}}$$

| Zeichen                 | Bezeichnung               | Einheit |
|-------------------------|---------------------------|---------|
| C/O                     | Katalysator-Öl-Verhältnis | [-]     |
| U                       | Umlaufrate                | kg/min  |
| $\dot{m}_{\text{Feed}}$ | Feedmassenstrom           | kg/h    |
| $\dot{V}_{\text{Feed}}$ | Feedvolumenstrom          | l/h     |
| $\rho_{\text{Feed}}$    | Dichte des Feeds          | kg/l    |

Das Katalysator-Öl-Verhältnis ist eine wichtige Größe für die Charakterisierung der Funktion der Anlage.

### 3.8 Fotos der Technikumsanlage

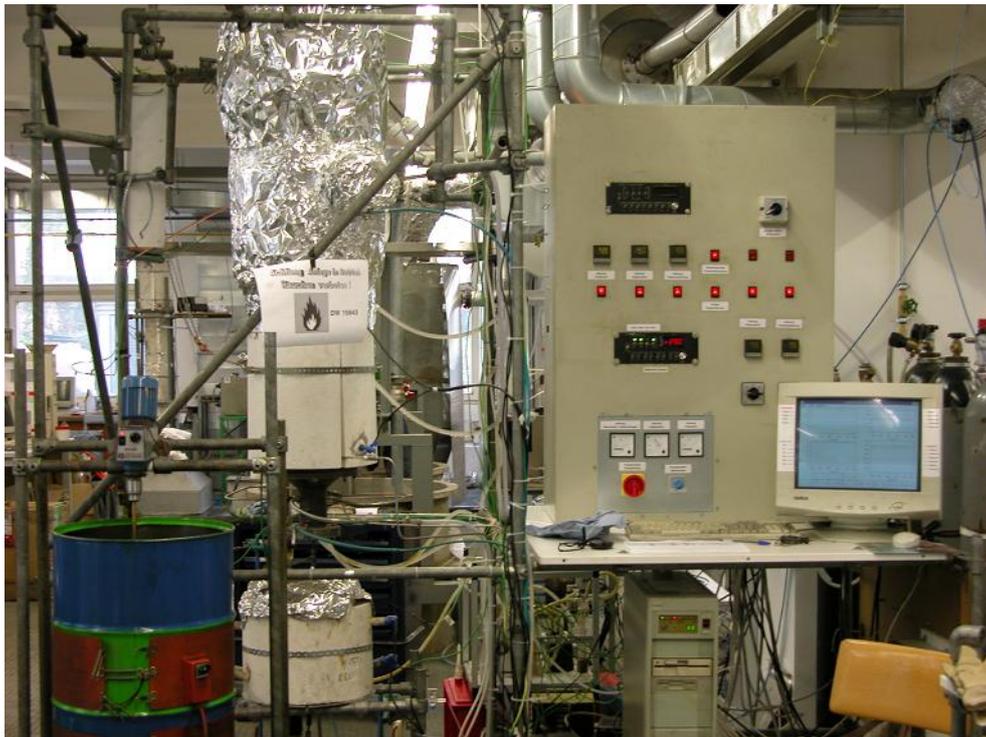


Abb. 3-12. Vorderansicht mit Schaltkasten und PC für Messwerterfassung



Abb. 3-13. Hinteransicht mit Rauchgasabzug



Abb. 3-14. Produktabsaugung



Abb. 3-15. Abgasmessung

## **4 Durchführung der Versuche**

### **4.1 Betrieb der Technikumsanlage**

Die folgenden Kapitel geben einen kurzen Überblick über den Betrieb der Technikumsanlage während der Durchführung von Versuchen. Eine detaillierte Beschreibung findet sich unter der „Betriebsanweisung FCC-Technikumsanlage“ im Anhang, die auch für die Bedienung der Anlage herangezogen wurde.

#### **4.1.1 Anfahren der Anlage**

Beim Anfahren wird die Technikumsanlage auf Temperatur gebracht, sowie das VGO-Bioöl-Gemisch erwärmt bis es flüssig ist, dabei erfolgen die Fluidisierungen mit Luft. Außerdem wird die Anlagenperipherie (Produktabsaugung, Abgasmessung, Datenerfassung, Abzug, etc.) auf ihre Funktion überprüft und vorbereitet. Nach Erreichen der Betriebstemperaturen werden die Fluidisierungen zum Teil auf Stickstoff umgeschaltet, und es wird damit begonnen mit Hilfe der Zahnradpumpe Feed in die Anlage zu fördern und schrittweise die Riserstützfluidisierung zu reduzieren. Reicht die durch die Crackreaktionen erzeugte Sogwirkung im Riser aus, den Katalysatorumlauf in der Anlage aufrecht zu erhalten, kann die Riserstützfluidisierung gänzlich abgedreht werden.

Der stabile Betriebspunkt ist erreicht, wenn die registrierten Temperaturen sowie die Abgaswerte ihre Soll-Werte konstant beibehalten.

#### **4.1.2 Standard-Betrieb**

Im Standardbetrieb läuft die Anlage stabil. Feed wird in die Anlage gefördert, die Crackreaktionen laufen stationär ab, und das erzeugte Crackgas wird abgefackelt.

#### **4.1.3 Produktabsaugung**

Bei der Probennahme wird über einen genau definierten Zeitraum ein Teilstrom des Crackgases abgesaugt und gekühlt, wodurch ein Teil auskondensiert. Dabei erfolgt die Trennung in einen flüssigen und gasförmigen Teil. Die gasförmige Probe wird unmittelbar nach Beendigung der Produktabsaugung in einem Gas-GC analysiert. Die flüssige Probe wird

zunächst in einem verschließbaren Glasbehälter gesammelt und zu einem späteren Zeitpunkt analysiert. Eine genaue Beschreibung der Probennahme erfolgt Kapitel 3.3.

Bei den dieser Arbeit zugrunde liegenden Versuchen wurden in der Regel 3 Probennahmen durchgeführt. Weiters wurde zwischen den beschriebenen Probennahmen zusätzlich flüssiges Produkt in größeren Mengen gewonnen und der OMV AG für weitere Analysen zur Verfügung gestellt. Dabei handelte es sich unter anderem um die Bestimmung des Sauerstoff-Anteils, der Klopffestigkeit sowie der genauen Zusammensetzung des Benzins.

#### **4.1.4 Abschalten der Anlage**

Nach Durchführung der Probennahmen kann die Anlage abgedreht werden. Dazu wird zunächst die Förderung des Feeds in die Anlage beendet und das restliche in der Anlage verbleibende Öl gecrackt, sowie die Riserstützfluidisierung wieder aktiviert. Deuten die Abgaswerte darauf hin, dass kein Koks mehr im Regenerator abgebrannt wird, können die Fluidisierungen auf Luft umgeschaltet werden. Danach können sämtliche Heizbänder und Heizschalen abgedreht werden, und die Anlage kühlt ab.

#### **4.1.5 Notabschaltung**

Eine Notabschaltung der Anlage kann unter anderem beim Austritt von Gas aus der Anlage, bei defekten Peripheriegeräten sowie beim Ausfall der Stützflamme notwendig werden. Dafür wird die Feedzufuhr beendet, und die Anlage gemäß der üblichen Vorgangsweise abgeschaltet. Besteht eine unmittelbare Gefahr für die Gesundheit z.B. bei massivem Austritt von Gas, so kann es notwendig werden, dass sämtliche Personen nach Beendigung der Feedzufuhr unverzüglich den Gefahrenbereich verlassen.

### **4.2 Versuchsplan**

Die Durchführung der Versuche lässt sich prinzipiell in drei Teile unterscheiden. Als erstes sollte auf der Technikumsanlage der so genannter „Base-Case“ eingestellt werden. Dies bedeutet, dass die Technikumsanlage in ihren eingestellten Reaktionsbedingungen und Produkten möglichst ähnlich der Großanlage der OMV AG ist, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu ermöglichen. Dazu wurde als Feed reines Vakuumgasöl verwendet, und die Prozessgrößen wie Risereintritts-, Riseraustritts- und Regenerator Temperatur entsprechend angepasst.

Im zweiten Teil sollten dem Feed in jeweils einzelnen Versuchen Bioöl-Anteile in der Höhe von 10 % und 20 % beigemischt werden, und die Veränderungen in den erzeugten Produkten sowie in der Funktion der Anlage zum Base-Case analysiert werden. Dazu wurden vier Sorten von Bioölen ausgewählt: Rapsöl, Sojaöl, Palmöl und Sonnenblumenöl. Diese sind die weltweit in größten Mengen erzeugten pflanzlichen Bioöle.

Im dritten Teil der Versuche wurde unraffiniertes Rapsöl und unraffiniertes Sojaöl dem Feed in denselben Konzentrationen beigemischt und dieselben Untersuchungen durchgeführt. Zwischen den Versuchsteilen sowie nach Abschluss der Versuche wurden wiederum Base-Case-Versuche durchgeführt um Abweichungen des Betriebspunktes rechtzeitig zu erkennen.

Tab. 4-1 gibt einen Überblick über den Versuchsplan

**Tab. 4-1.** Versuchsplan

|                             | Bioöl-Anteil im Feed |
|-----------------------------|----------------------|
| Base-Case                   | 0 %                  |
| <i>Raffinierte Bioöle</i>   |                      |
| Rapsöl                      | 10 %, 20 %           |
| Sojaöl                      | 10 %, 20 %           |
| Palmöl                      | 10 %, 20 %           |
| Sonnenblumenöl              | 10 %, 20 %           |
| <i>Unraffinierte Bioöle</i> |                      |
| Rapsöl                      | 10 %, 20 %           |
| Sojaöl                      | 10 %, 20 %           |

Die Herstellung der VGO-Bioöl-Mischungen erfolgte in der Regel vor dem jeweiligen Versuch. Die entsprechende Menge des jeweiligen Bioöls wurde dafür zum aufgewärmten Vakuumgasöl geleert und mit Hilfe eines Rührers durchmischt.

### 4.3 Eingestellte Betriebsparameter

In der folgenden Tab. 4-2 sind die für die Durchführung der Versuche eingestellten Betriebsparameter übersichtlich dargestellt. Dabei wurden die Temperaturen so gewählt, dass beim Base-Case die Zusammensetzung der erzeugten Produkte, trotz der geringeren Verweilzeit im Riser, dem Produktspektrum der OMV Großanlage entspricht. Im Vergleich zur Großanlage ist die Regenerator Temperatur der Technikumsanlage deutlich geringer, da

sich aufgrund der internen Zirkulation der Katalysator nicht genügend abkühlt und bei entsprechender Regenerator-Temperatur zu einer zu hohen Cracktemperatur führen würde.

**Tab. 4-2.** Eingestellte Betriebsparameter

| Temperaturen  | [°C]    |  |  |
|---------------|---------|--|--|
| Risereintritt | 550-570 |  |  |
| Riseraustritt | 540-555 |  |  |
| Regenerator   | 605-620 |  |  |
| Feedeintritt  | 290-310 |  |  |

| Fluidisierungen     | V<br>[Nl/min] | u<br>[m/s] | u/u <sub>L</sub><br>[-] |
|---------------------|---------------|------------|-------------------------|
| Regenerator (Luft)  | 29            | 0,0656     | 48                      |
| Siphon (Stickstoff) | 8             | 0,0884     | 60                      |
| Boden (Stickstoff)  | 1,5           | 0,0273     | 19                      |

|                               | V<br>[Nl/min] | u<br>[m/s] | u/u <sub>S</sub><br>[-] |
|-------------------------------|---------------|------------|-------------------------|
| Riser – Anfahren (Stickstoff) | 6             | 0,69       | 5,4                     |
| Riser – Betrieb <sup>2</sup>  | 0             |            |                         |

|           |         |
|-----------|---------|
| Feedstrom | 3,5 l/h |
|-----------|---------|

Bei den eingestellten Betriebstemperaturen handelt es sich eigentlich um abhängige Prozessgrößen, das heißt sie ergeben sich aus den geregelten Prozessgrößen, wie den eingestellten Temperaturen der Heizschalen, den Fluidisierungen, dem Feedstrom etc.

Bei der Durchführung der einzelnen Versuche wurde darauf geachtet, die Betriebsparameter so gut wie möglich konstant zu halten, um so eine gute Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse zu gewährleisten.

<sup>2</sup> Im stationären Betrieb wird der Riser nicht zusätzlich fluidisiert. Die Geschwindigkeit der Partikel im Riser kann messtechnisch nicht erfasst werden, sie ist jedoch groß genug für pneumatischen Transport.

## 4.4 Auswertung der Versuche

Die folgenden Kapitel sollen einen kurzen Überblick über die Auswertungsmethodik der Versuche geben. Eine detaillierte Beschreibung findet sich bei Fimberger [17]

### 4.4.1 Übersicht über die erzeugten Produkte

Abb. 4-1. gibt einen Überblick über die erzeugten Produkte und Produktgruppen sowie deren Zuordnung zu den einzelnen Fraktionen.

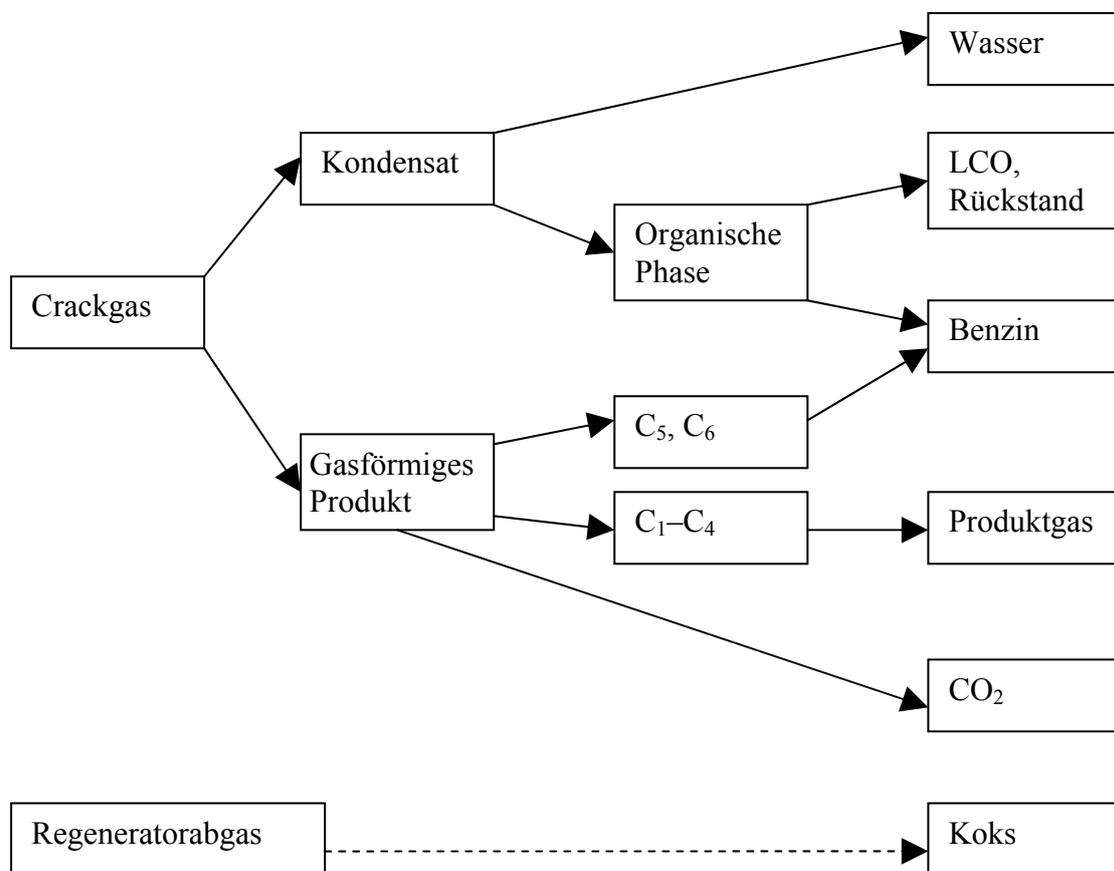


Abb. 4-1. Erzeugte Produkte bei Bioöl-Zumischung

#### 4.4.1.1 Wasser im Kondensat

Bei Bioöl-Zumischung im Feed entsteht Wasser im Kondensat, da die in den Triglyceriden eingelagerten Sauerstoff-Atome mit den Wasserstoff-Atomen der Kohlenwasserstoffe reagieren.

Um die Wassermenge zu quantifizieren wird die flüssige Probe (Kondensat) in einen Scheidetrichter gefüllt, wo sich das entstandene Wasser aufgrund seiner höheren Dichte absetzt. Dies ermöglicht eine gute Abtrennung des Wassers, welches danach abgewogen wird. In der Regel lässt sich bei höheren Bioöl-Zumischungen auch ein höherer Wasseranteil im Kondensat beobachten.

#### 4.4.1.2 Benzin, LCO und Rückstand

Bei LCO (Light Cycle Oil) handelt es sich im Sinne der hier beschriebenen Auswertung um jenen Anteil im Kondensat, dessen Bestandteile einen Siedebereich zwischen 215°C und 350°C aufweisen und beim Rückstand um jene mit Siedepunkten von über 350°C. Für die Auswertung der durchgeführten Versuche wurden die Anteile von LCO und Rückstand zu einer Fraktion zusammengefasst.

Bei Benzin handelt es sich um jenen Teil der wasserfreien flüssigen Probe dessen Siedebereich sich bis 215°C erstreckt. Zusätzlich werden dem Benzin auch noch die C5- und C6-Anteile des Produktgases zugerechnet.

#### 4.4.1.3 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe

Dabei handelt es sich um jenen Teil der gasförmigen Probe, der aus den gasförmigen Kohlenwasserstoffen mit ein bis vier C-Atomen besteht. Die Bestimmung der Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe in der gasförmigen Probe erfolgt mit Hilfe eines Gas-GC. Aufgrund der wirtschaftlichen Bedeutung wurde bei der Auswertung ein besonderes Augenmerk auf Ethylen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) und Propylen (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) gelegt. In Tab. 3-5 ist ein detaillierter Überblick über die Zusammensetzung des gasförmigen Produkts zu finden.

#### 4.4.1.4 CO<sub>2</sub> im Produktgas

Neben Wasser kommt es bei Bioöl-Zumischung im Feed auch zur Bildung von Kohlendioxid im Riser, welches schließlich im gasförmigen Produkt enthalten ist. Das CO<sub>2</sub> entsteht bei der

Reaktion der in den Triglyceriden eingelagerten Sauerstoff-Atome mit den C-Atomen der Kohlenwasserstoffe. Die Messung erfolgt wie bei den im Produktgas enthaltenen Kohlenwasserstoffen mit Hilfe eines Gas-GC.

#### 4.4.1.5 Koks

Bei den Crackreaktionen bildet sich Koks, welcher sich zunächst am Katalysator anlagert und so dessen Aktivität vermindert. Beim Abbrand des Koks im Regenerator wird der Katalysator „regeneriert“. Die gebildete Koksmenge kann daher nicht direkt quantifiziert werden, sondern muss indirekt über die Konzentrationen von CO<sub>2</sub> und CO im Regeneratorabgas bestimmt werden.

#### 4.4.2 Konversionsgrad

Der Konversionsgrad ist die wichtigste Größe, die bei Auswertung der Versuche bestimmt wird. Er gibt die massenbezogenen Anteile von Benzin und Gas in Bezug auf den eingesetzten Feed in Prozent an und somit den Anteil der verwertbaren Produkte.

$$\text{Konversionsgrad} = \frac{\text{Benzin} + \text{Gas}}{\text{Feed}} \cdot 100$$

In der Regel beträgt der Konversionsgrad zwischen 70 und 85 %.

#### 4.4.3 Analyse des Crackbenzins

Wie in Kapitel 4.1 erwähnt wurden bei den einzelnen Versuchen zusätzlich je ca. 2,5 Liter flüssiges Produkt abgesaugt, welches der OMV AG für weitere Analysen zur Verfügung gestellt wurde. Bei diesen Analysen handelte es sich um:

- Bestimmung des Benzinanteils im flüssigen Produkt (zusätzlich zu der am Institut für Verfahrenstechnik durchgeführten Simdest)
- Bestimmung der Bestandteile des Benzins (Aromaten, Paraffine, Olefine, Naphtene)
- Untersuchung der Klopfestigkeit des Benzins (ROZ, MOZ)
- Analyse der Sauerstoff-Verbindungen

## 5 Ergebnisse

Die Auswertung der Ergebnisse setzt sich zum einen aus der Untersuchung des Produktspektrums, also sämtlicher erzeugter Produkte, und zum anderen aus der Analyse des Hauptprodukts Benzin zusammen.

Die Anteile der untersuchten Produkte sind in feedbezogenen Massenprozent über dem prozentuellen Anteil des jeweiligen Bioöls im Feed aufgetragen. Dabei entspricht der Base-Case einer 0 %igen Bioöl-Beimischung. Zur Veranschaulichung der beobachteten Tendenzen sind zusätzlich zu den Messwerten Trendlinien eingezeichnet.

In den Diagrammen mit dem Ethylen- bzw. Propylengehalt werden für die Darstellung gasbezogene Massenprozent verwendet, das heißt es wird angegeben wie viel Prozent des Produktgases Ethylen bzw. Propylen sind.

### 5.1 Übersicht über das Produktspektrum

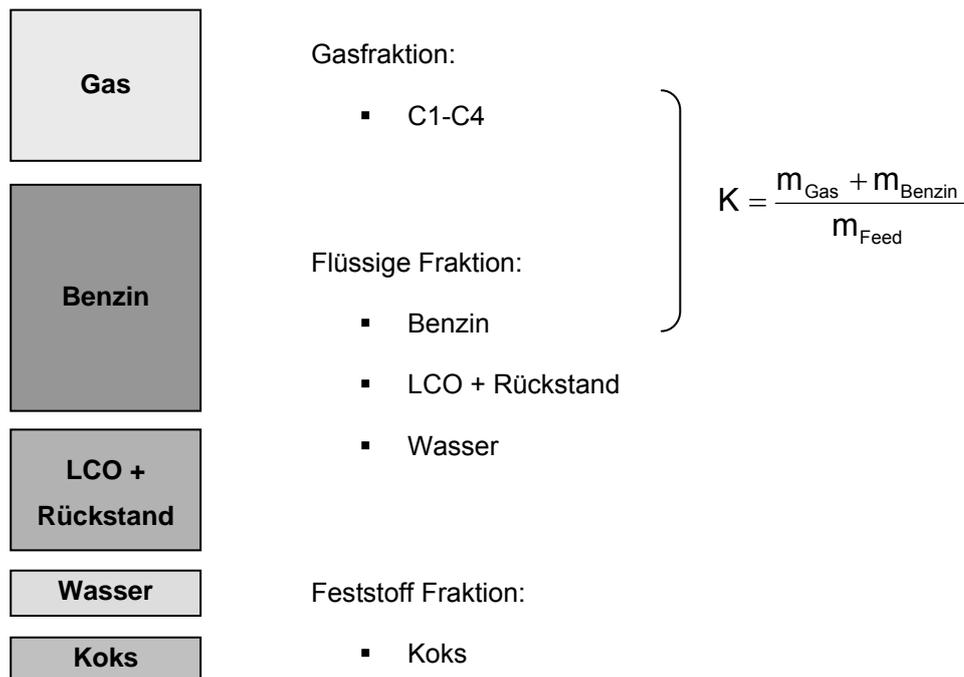


Abb. 5-1. Produktspektrum

Abb. 5-1 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung des Produktspektrums, welches einen wichtigen Teil der Ergebnisse darstellt. Dieses kann grundsätzlich in eine Gasfraktion, eine flüssige Fraktion und eine feste Fraktion aufgeteilt werden, wobei die flüssige Fraktion aus Benzin, LCO + Rückstand sowie Wasser besteht.

Bei der Berechnung des Konversionsgrades, einer der wichtigsten charakteristischen Größen, gehen die Massen der Benzin- und Gasfraktion ein.

## 5.2 Versuche mit raffinierten Bioölen

### 5.2.1 Konversionsgrad

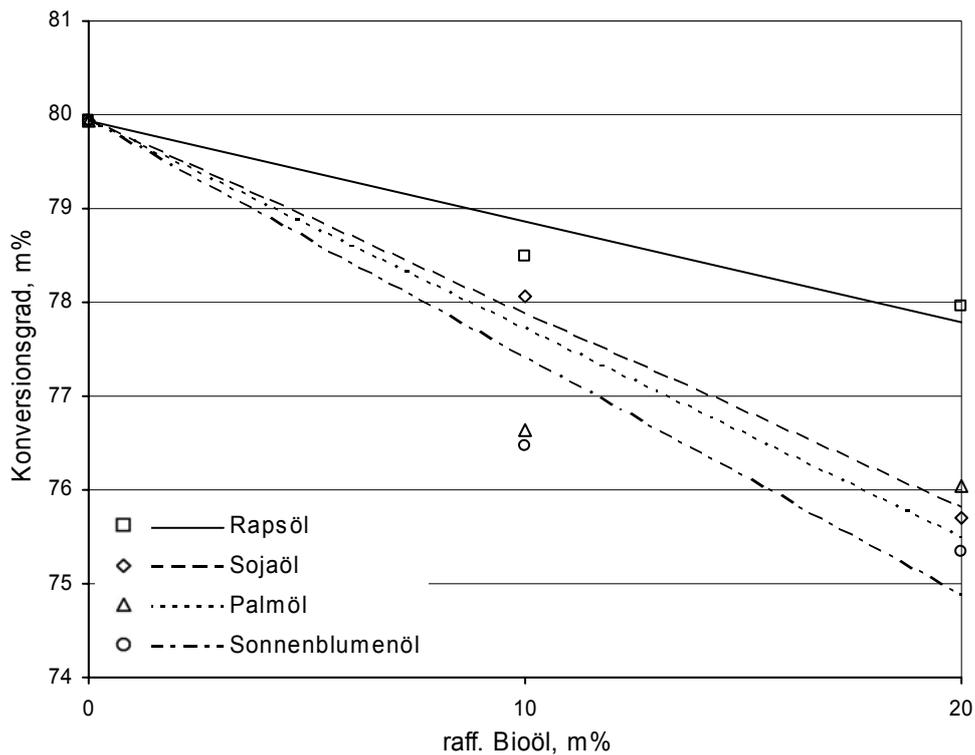


Abb. 5-2. Konversionsgrad in Abhängigkeit von der Bioöllumischung

Abb. 5-2 zeigt den Konversionsgrad (Gesamtkonversion) der vier untersuchten raffinierten Bioöle in Abhängigkeit von der Bioöllumischung zum Feed. Ausgehend vom Base-Case (Bioölanteil 0 %) dessen Konversionsgrad bei ca. 80 % liegt, ist ein kontinuierlicher Rückgang bei allen Bioölen mit steigender Zumischung festzustellen. Dabei sinkt die Konversion bei Rapsöl mit einem Rückgang von ca. 2 % deutlich weniger stark, als bei den anderen drei Ölen (Sojaöl, Palmöl, Sonnenblumenöl), bei denen der Rückgang ca. 4 % beträgt.

Der Konversionsrückgang lässt sich unter anderem durch den Sauerstoff-Anteil in den Bioölen erklären: Die eingelagerten Sauerstoffatome in den Triglyceriden verringern den relativen Anteil an Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen im Gegensatz zum VGO, das zu 100 % aus Kohlenwasserstoffen besteht. Mit höherem Bioöl-Anteil muss daher der Konversionsgrad, der sich aus den reinen Kohlenwasserstoffen ( $C_1$ - $C_4$  Anteile + Benzin) ergibt, sinken. Wie bereits früher erwähnt, reagiert der Sauerstoff während der Crackreaktionen zu Wasser und Kohlendioxid. Um die Konversionsabnahme ausschließlich auf den erhöhten Sauerstoff-Anteil zurückführen zu können, sollte daher der Massenanteil an gebildetem Wasser und Kohlendioxid gleich der Abnahme des Konversionsgrades sein. Dies ist allerdings nur bei Rapsöl annähernd der Fall. Bei den anderen drei Bioölen, deren Zumischung einen deutlich höheren Konversionsabfall bewirkt, muss die Konversionsabnahme auch auf andere Ursachen zurückgeführt werden.

Eine mögliche Erklärung für die leichten Unterschiede bei den Versuchen mit verschiedenen Bioölen könnte in der Fettsäure-Zusammensetzung liegen. Während Sojaöl und Sonnenblumenöl einen hohen Anteil an mehrfach ungesättigten Fettsäuren, insbesondere an Linolsäure aufweisen, besteht der Großteil von Rapsöl aus Ölsäure, einer einfach ungesättigten Fettsäure. Palmöl hingegen besteht fast ausschließlich aus Ölsäure und Palmitinsäure, einer gesättigten Fettsäure. Die Verifizierung des Einflusses der unterschiedlichen Fettsäuren auf die Konversion der Bioöle im Crackprozess bietet einen interessanten Ansatzpunkt für weiterführende wissenschaftliche Arbeiten.

Bei der Betrachtung der Diagramme fällt auf, dass die Trendlinien von den einzelnen Messwerten zum Teil erheblich abweichen. Die Trendlinien geben - wie ihr Name schon sagt - Informationen über den Trend eines Verlaufs und sind daher nicht als exakte Angaben zu verstehen. Außerdem unterliegen die Messwerte selbst einer gewissen Schwankungsbreite, die auf den Anlagenbetrieb sowie auf die Grenzen der Auswertegenauigkeit zurückzuführen ist.

### 5.2.2 Benzin und Gas

Abb. 5-3 zeigt eine bedeutend stärkere Abnahme des Gasanteils als des Benzinanteils, welcher einen relativ konstanten Verlauf zwischen 46 und 47 % aufweist. Lediglich bei Sonnenblumenöl ist eine deutliche Abwärtstendenz beim Benzinanteil, der auf ca. 45 % sinkt,

festzustellen. Daraus lässt sich schließen, dass die beobachtete Konversionsabnahme mit zunehmender Bioöl-Zumischung in erster Linie auf den Abfall des Gasanteils zurückzuführen ist. Dieser Rückgang fällt bei raffiniertem Rapsöl mit ca. 2 % am geringsten aus, während er bei den anderen Ölen zwischen 3 und 4 % liegt.

Beim Vergleich der Bioöle untereinander, weist Rapsöl sowohl beim Benzin- als auch beim Gasanteil die besten Werte auf. Unter den anderen drei Ölen hingegen lässt sich keine klare Reihung treffen, da die Unterschiede relativ gering sind.

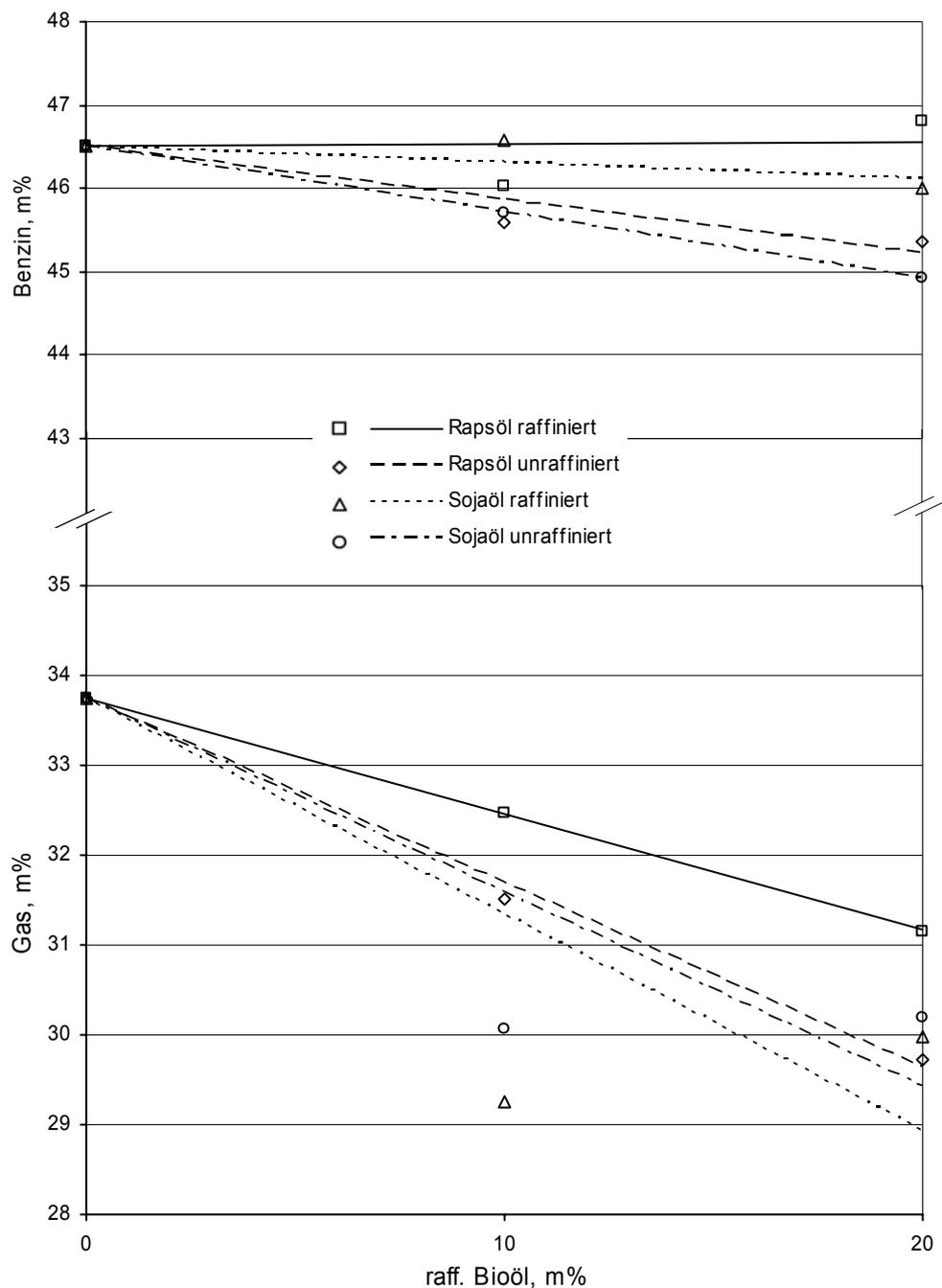


Abb. 5-3. Benzin und Gas in Abhängigkeit von der Bioöllumischung

### 5.2.3 Ethylen und Propylen

Die folgenden beiden Diagramme geben den Ethylen- bzw. Propylenanteil im Produktgas in Abhängigkeit der Bioölmischung an. Auf diese beiden gasförmigen Produkte wurde besonderes Augenmerk gelegt, da sie als Rohstoff für die Kunststoffindustrie von besonderer Bedeutung im Raffinerieprozess sind. Das Katalytische Cracken von Bioölen stellt also eine der wenigen technischen Möglichkeiten dar, Kunststoffe aus regenerativen Quellen herzustellen.

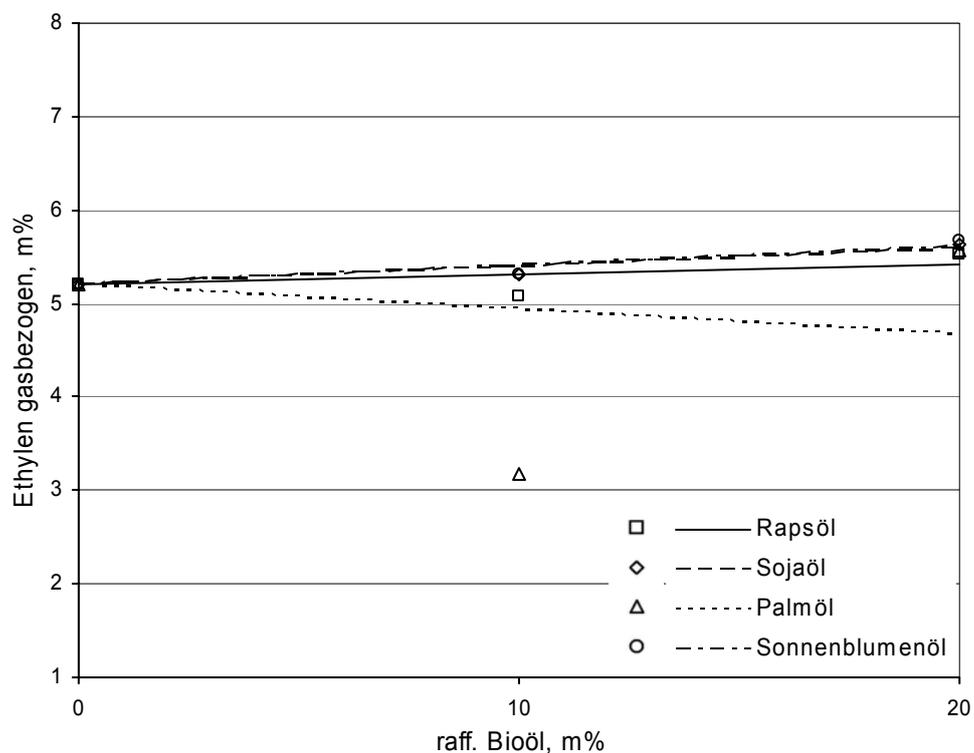
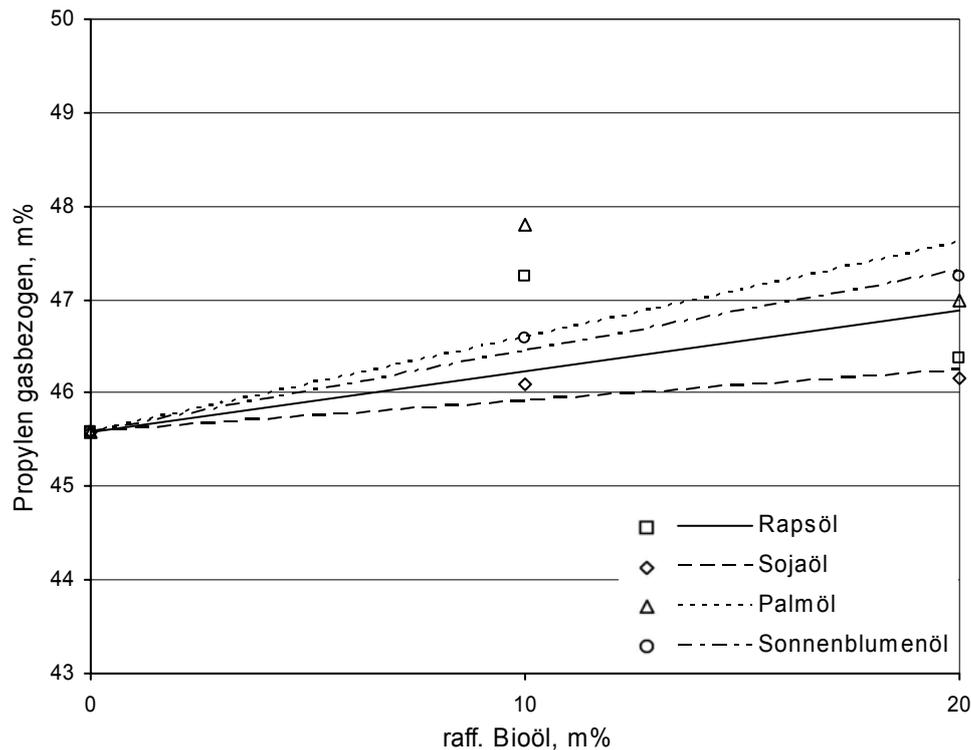


Abb. 5-4. Gasbezogener Ethylenanteil in Abhängigkeit von der Bioölmischung

Der Ethylenanteil zeigt bei allen Bioölen einen konstanten Verlauf, der bei ca. 5 % liegt. Deshalb nimmt die absolute Ethylenausbeute nur aufgrund der geringeren Gasausbeute bei steigender Bioölkonzentration geringfügig ab.



**Abb. 5-5.** Gasbezogener Propylenanteil in Abhängigkeit der Bioölzumischung

Beim Propylen lässt sich bei allen Bioölen ein deutlicher Anstieg um ca. 1 bis 2 % beim gasbezogenen Anteil beobachten. Dies bedeutet, dass der feedbezogene Anteil nur leicht zurückgeht. Dies ist auch in Tab. 5-1 erkennbar, in welcher die feedbezogenen Anteile aller im Produktgas enthaltenen Komponenten exemplarisch für eine Bioöl-Zumischung von 20 % dargestellt sind.

**Tab. 5-1.** Feedbezogene Anteile im Produktgas bei 20 % Bioölzumischung in m%

|               | Base-Case | 20 % Rapsöl | 20 % Sojaöl | 20 % Palmöl | 20 % Sonnenblumenöl |
|---------------|-----------|-------------|-------------|-------------|---------------------|
| Methan        | 1,13      | 1,04        | 1,04        | 1,02        | 1,01                |
| Ethan         | 0,73      | 0,65        | 0,72        | 0,75        | 0,72                |
| Ethylen       | 1,76      | 1,61        | 1,67        | 1,67        | 1,71                |
| Propan        | 2,01      | 1,69        | 1,64        | 1,77        | 1,66                |
| Propylen      | 15,38     | 14,60       | 13,73       | 14,09       | 14,27               |
| Isobutan      | 5,14      | 4,13        | 3,39        | 3,44        | 4,07                |
| trans-2-Buten | 6,61      | 6,49        | 6,23        | 6,52        | 6,00                |
| cis-2-Buten   | 0,98      | 0,78        | 0,77        | 0,72        | 0,74                |
| Summe         | 33,75     | 31,00       | 29,73       | 29,98       | 30,19               |

### 5.2.4 LCO + Rückstand und Koks

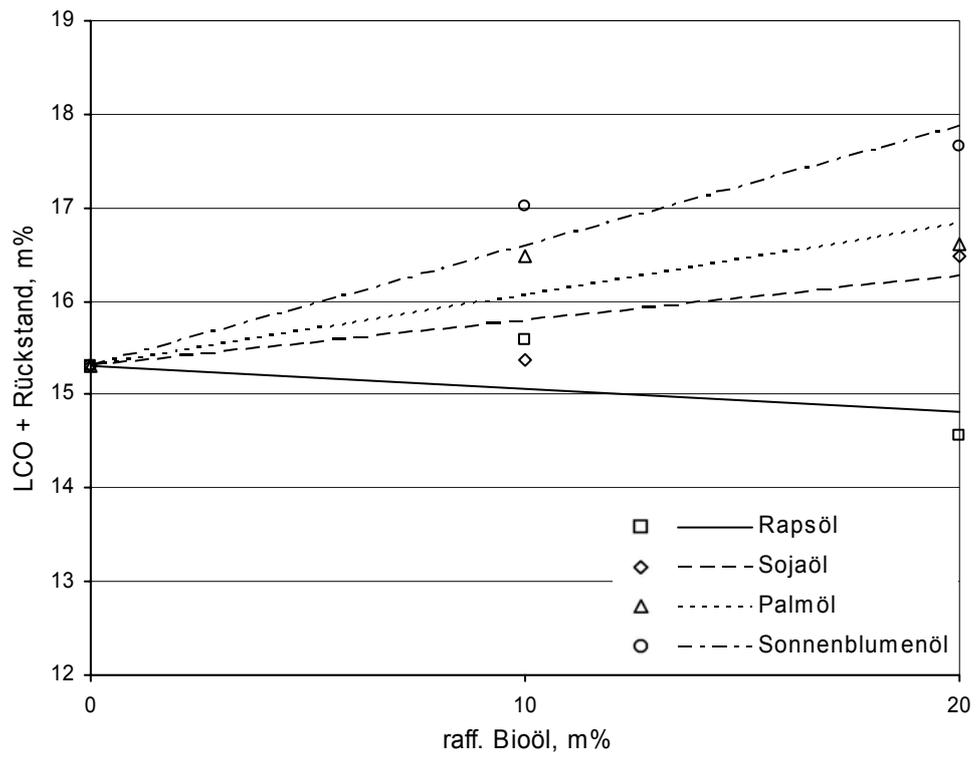


Abb. 5-6. LCO + Rückstand in Abhängigkeit von der Bioölzumischung

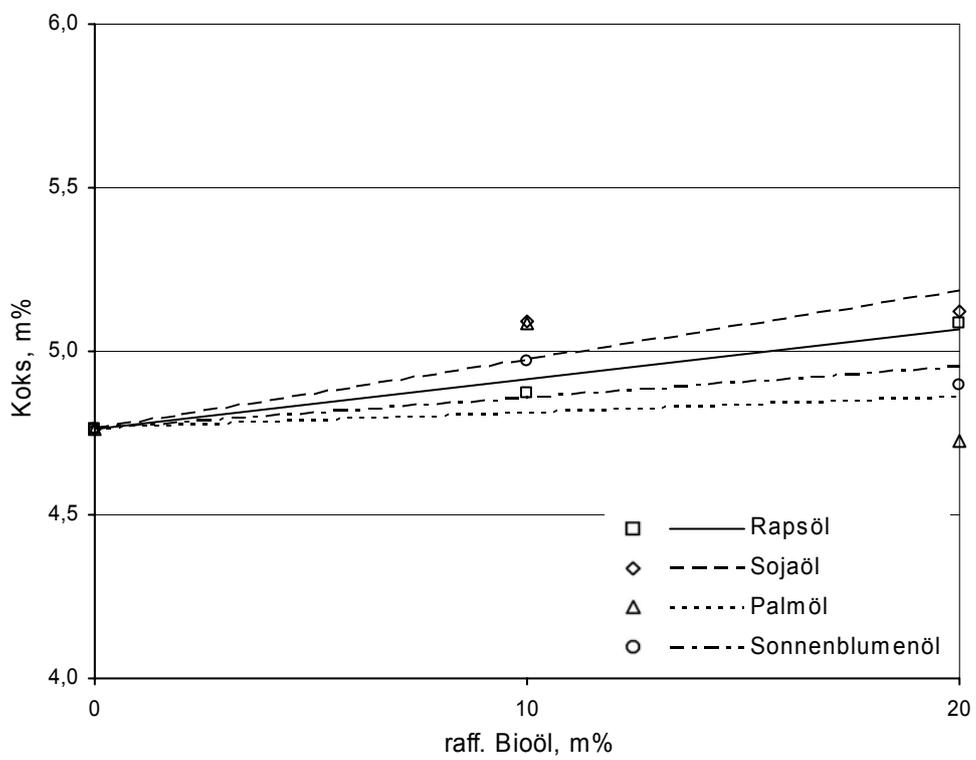
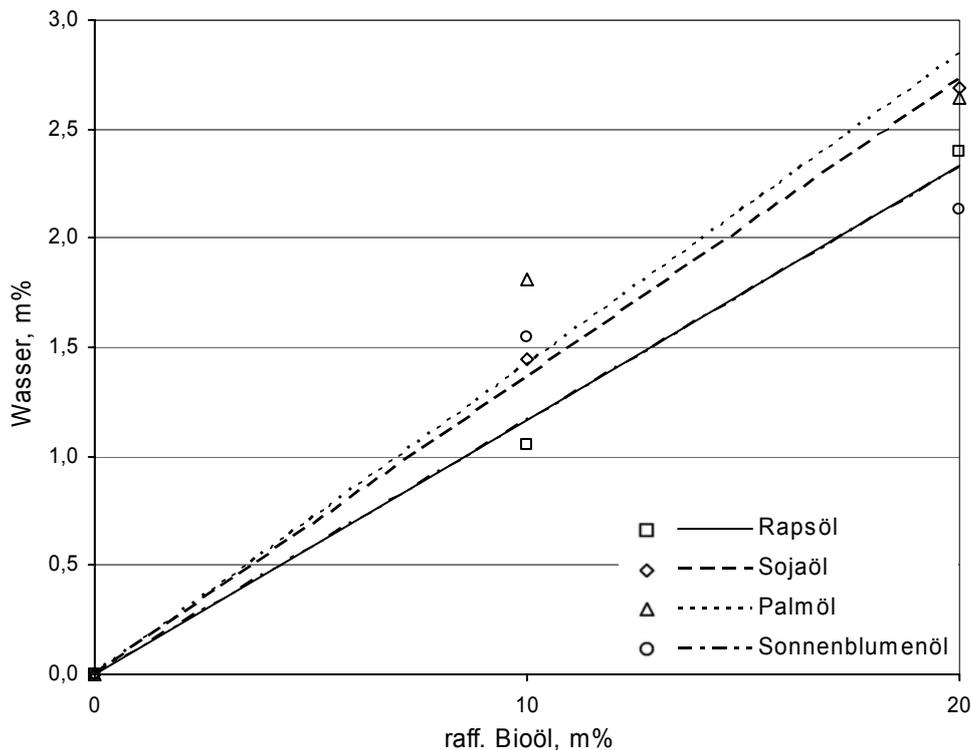


Abb. 5-7. Koks in Abhängigkeit von der Bioölzumischung

Für LCO + Rückstand lässt sich kein gemeinsamer Trend der Bioöle feststellen. Während der Anteil bei Rapsöl sogar leicht sinkt, steigt er bei den anderen drei Bioölen in unterschiedlichem Ausmaß.

Beim Koksanteil zeigt sich eine leichte Steigerung bei allen vier Bioölen. Auch wenn die Steigerung relativ gering ist, ist ein leichter Trend zur stärkeren Koksbildung bei höherer Bioöl-Zumischung feststellbar.

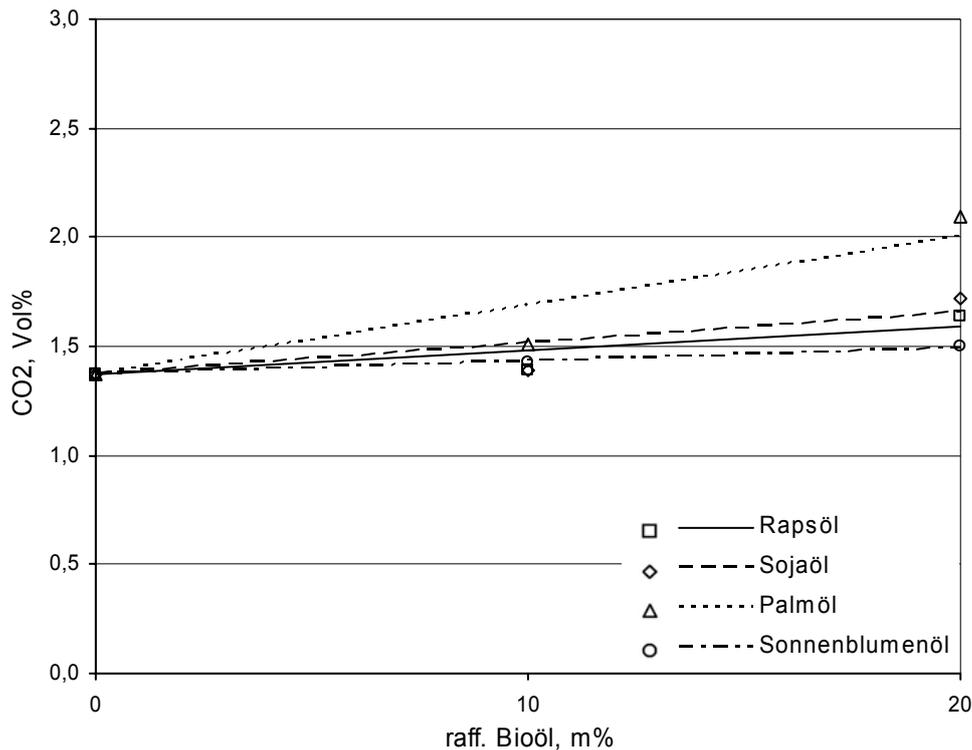
### 5.2.5 Wasser und Kohlendioxid



**Abb. 5-8.** Wasser im Kondensat in Abhängigkeit von der Bioöllumischung

Ein deutlicher Trend lässt sich beim Wasseranteil im Kondensat feststellen, der bei allen vier Bioölen von 0 % beim Base-Case linear auf ca. 2,5 % bei 20 %iger Bioöllumischung ansteigt. Diese Tendenz lässt sich auf den Sauerstoffanteil im Bioöl zurückführen, der laut der in Kapitel 2.3.7 beschriebenen Theorie zu Wasser und Kohlendioxid reagiert.

Ein höherer Wasseranteil im Kondensat führt zwangsläufig zu einer niedrigeren Gesamtkonversion, welche sich aus der Summe aus dem feedbezogenen Benzin- und dem Gasanteil zusammensetzt.



**Abb. 5-9.** CO<sub>2</sub> im Produktgas in Abhängigkeit von der Bioölmischung

Die Sauerstoffatome im Bioöl können auch, wie unter 2.3.7 beschrieben, im Reaktionsbereich zu Kohlendioxid reagieren, welches anschließend im Produktgas enthalten ist. In Abb. 5-9 ist der Anteil des Kohlendioxids im Produktgas in Volumsprozent über den Bioöl-Anteil im Feed angegeben.

Auch hier lässt sich bei drei Ölen ein minimaler Anstieg um ca. 0,2 Vol% mit einer Bioölmischung von 0 auf 20 % feststellen. Einzig beim Palmöl beträgt die Steigerung 0,6 Vol%.

Zu erwähnen ist, dass auch bei einer 0 %iger Bioöl-Beimischung (Base-Case) ein Anteil von ca. 1,4 Vol% im Produktgas vorhanden ist. Diese Beobachtung lässt sich durch die Leckagen in der Anlage erklären, welche dazu führen, dass ein kleiner Teil des beim Koksabbrand entstandenen Kohlendioxids trotz der Sperrwirkung der Siphon- und Bodenfluidisierung in den Produktgasbereich gelangen und schließlich im Produktgas detektiert werden.

Bei einem feedbezogenen Gasanteil von ca. 30 m% ergibt ein Anstieg des CO<sub>2</sub>-Anteils um 0,2 Vol% eine feedbezogene Zunahme um ca. 0,06 m%. Der Vergleich mit dem feedbezogenen Anstieg des Wasseranteils, welcher bei ca. 2,5 m% liegt, zeigt, dass der Sauerstoff in den Bioölen eindeutig dazu neigt zu Wasser zu reagieren. Die in Kap 2.3.7 gestellte Frage ob der Decarboxylierungs-Pfad, bei dem Kohlendioxid gebildet wird oder der

Desoxygenierungs-Pfad, bei dem Wasser gebildet wird, beim Cracken von Bioölen dominant ist, kann laut den in dieser Arbeit vorliegenden Ergebnissen eindeutig zugunsten des Desoxygenierungs-Pfads beantwortet werden.

## 5.2.6 Analyse des Benzins

Die Analyse des erzeugten Benzins erstreckt sich auf die Bestimmung der Anteile an Aromaten, Paraffinen, Olefinen und Naphthenen sowie der Klopfestigkeit, welche durch die Research-Oktanzahl (ROZ) und die Motor-Oktanzahl (MOZ) charakterisiert wird. Die Durchführung der Benzin-Analysen wurde von der OMV AG durchgeführt. Bei Abschluss dieser Arbeit lagen die Daten für die Zusammensetzung des Base-Case sowie der Versuche mit Raps- und Sojaöl und die ROZ- und MOZ-Werte für die Versuche mit Sojaöl vor.

### 5.2.6.1 Klopfestigkeit

**Tab. 5-2.** Oktanzahlen des Benzins bei Versuchen mit Sojaöl-Zumischung

| Versuch     | ROZ  | MOZ  |
|-------------|------|------|
| 10 % Sojaöl | 99,2 | 85,4 |
| 20 % Sojaöl | 99,2 | 86,3 |

Die angegebenen Oktanzahlen liegen im für Crackbenzin in Raffinerien üblichen Bereich. Es kann trotz fehlender weiterer Daten vermutet werden, dass sich die Oktanzahlen des Benzins bei Bioöl-Zumischung in der hier untersuchten Größenordnung nicht dramatisch verändern. Die Klopfestigkeit des erzeugten Benzins wird also durch die Beimischung von Bioölen kaum beeinflusst. In wenigen Wochen werden auch die jetzt noch ausstehenden Werte vorliegen.

### 5.2.6.2 Zusammensetzung des Benzins

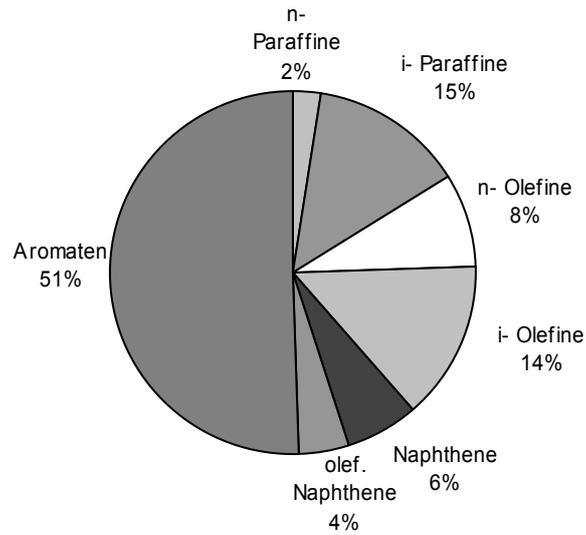


Abb. 5-10. Zusammensetzung des Benzins beim Base-Case

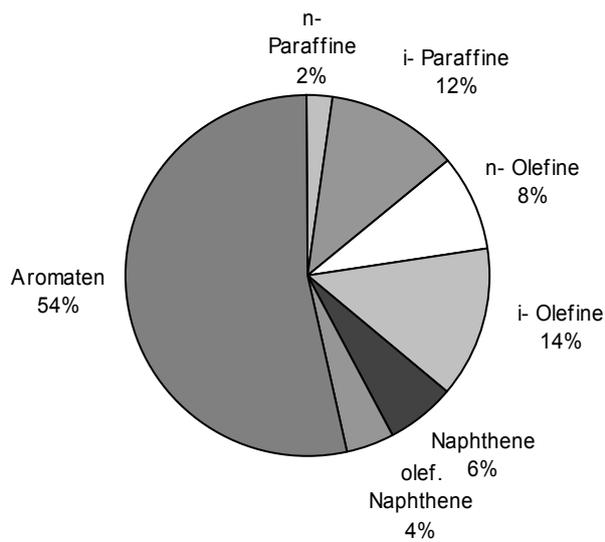


Abb. 5-11. Zusammensetzung des Benzins bei 10 % Rapsöl-Zumischung

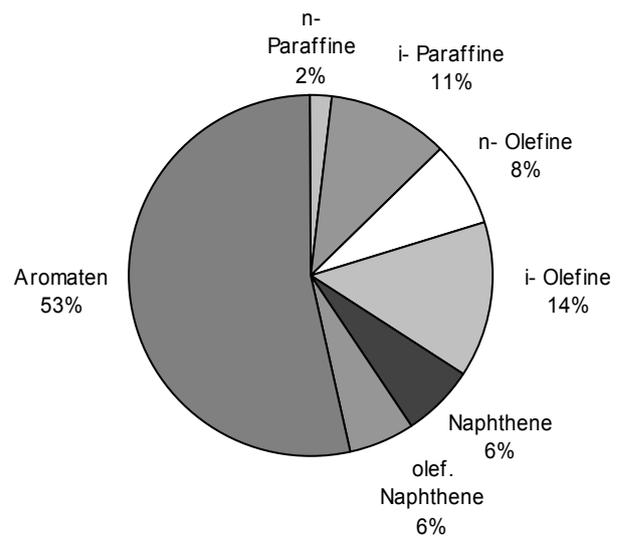
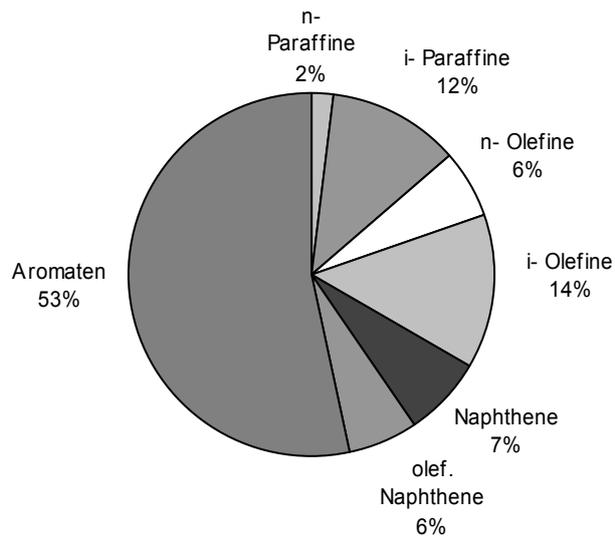
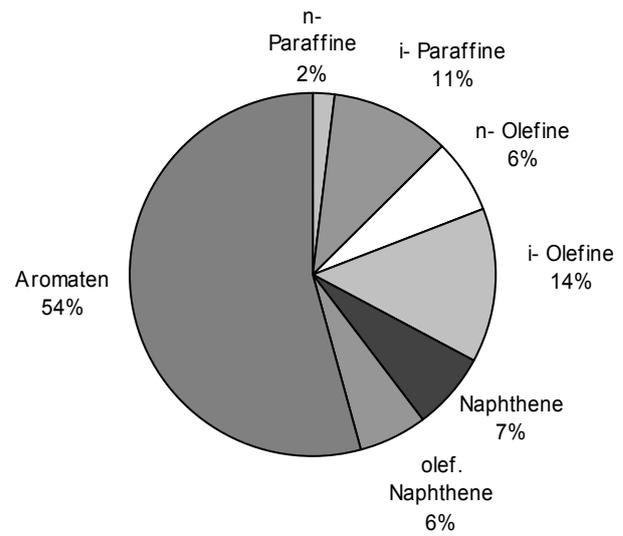


Abb. 5-12. Zusammensetzung des Benzins bei 20 % Rapsöl-Zumischung



**Abb. 5-13.** Zusammensetzung des Benzins bei 10 % Sojaöl-Zumischung



**Abb. 5-14.** Zusammensetzung des Benzins bei 20 % Sojaöl-Zumischung

Im Vergleich zu den Werten des Base-Case (Abb. 5-10) steigt der Anteil an Aromaten bei Zumischung von Raps- und Sojaöl leicht auf von 51 auf ca. 54 %. Dieser Anstieg geht vor allem zu Lasten der iso-Paraffine, die von 15 % auf ca. 11 % sinken. Der Anteil der anderen Bestandteile (Olefine, Naphthene und n-Paraffine) bleibt annähernd gleich. Auffallend ist, dass sowohl bei Raps- als auch bei Sojaöl kaum ein Unterschied zwischen der 10 %igen und 20 %igen Zumischung feststellbar ist.

Zusätzlich wurde das Benzin von der OMV auch auf die Anteile an Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel untersucht. Diese Anteile lagen jedoch bei allen Bioölen unter der Nachweisgrenze (0,1 %) der hier angewandten Methode.

### 5.2.7 Überblick über die Produktspektren

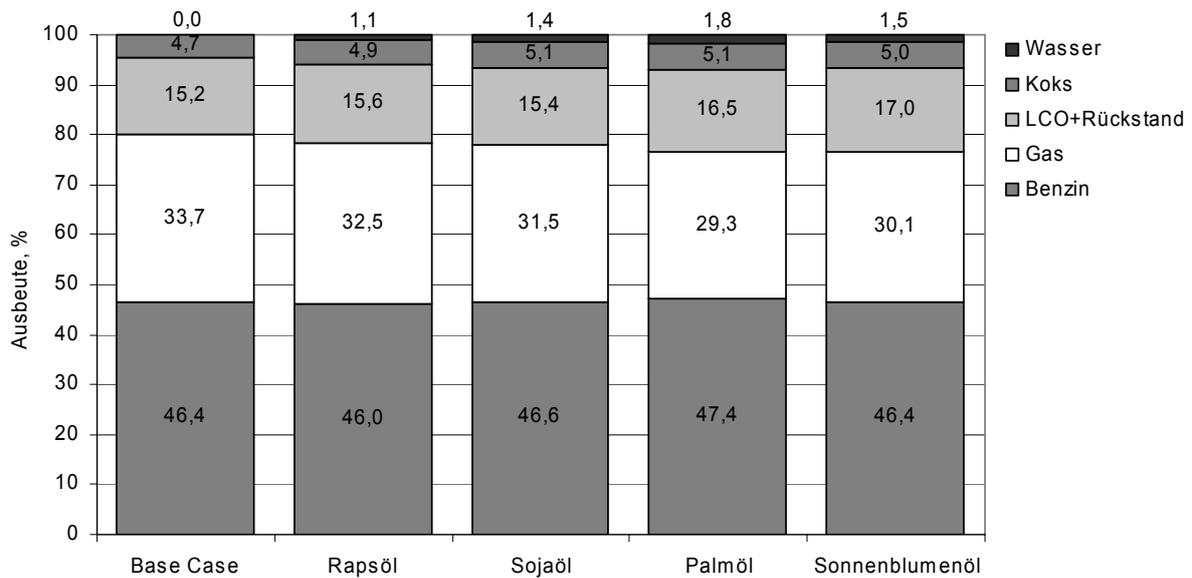


Abb. 5-15. Produktspektren bei 10 % Bioöl-Zumischung

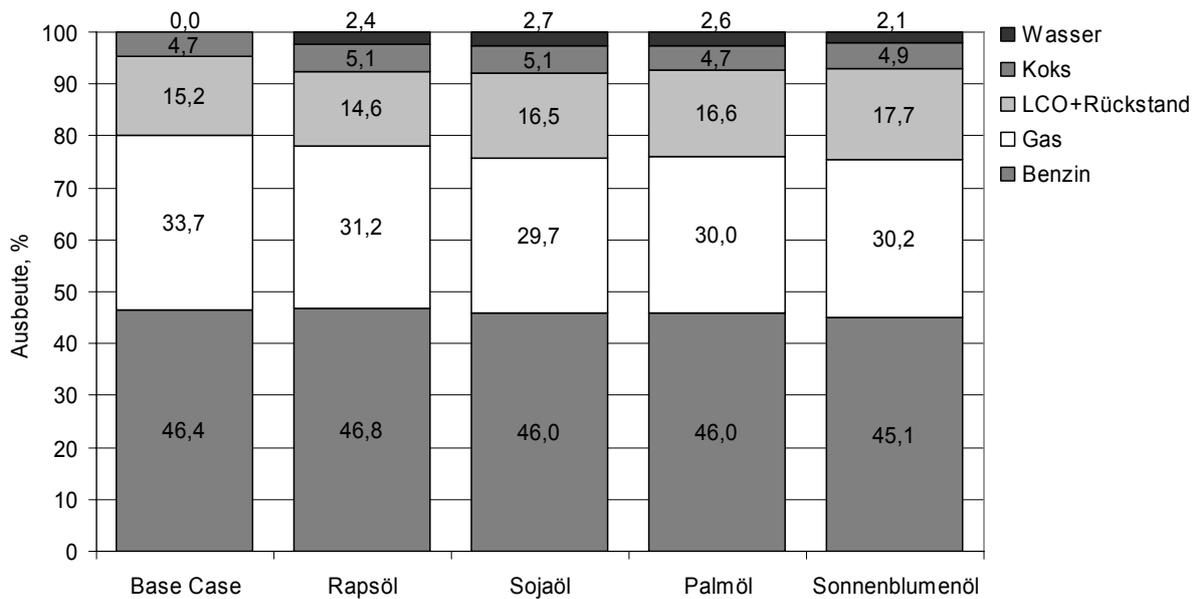


Abb. 5-16. Produktspektren bei 20 % Bioöl-Zumischung

Wie aus den Abb. 5-15 und Abb. 5-16 ersichtlich, weisen die Produktspektren bei 10 % bzw. 20 % Bioölmischung im Wesentlichen keine großen Abweichungen zueinander auf. Es ist nicht zu erwarten, dass der Einsatz von raffinierten Bioölen bis 20 % als Feedmischung zum herkömmlichen Feed, unerwartete Veränderungen hinsichtlich der Produktausbeuten bzw. der Qualität der erzeugten Produkte bewirkt.

### 5.3 Versuche mit unraffinierten Bioölen

Im Folgenden sind die Ergebnisse der Versuche mit unraffinierten Bioölen dargestellt. Dabei sind jeweils die Ergebnisse der beiden unraffinierten Bioöle (unraffiniertes Rapsöl und unraffiniertes Sojaöl) im Vergleich zu raffiniertem Raps- und Sojaöl aufgetragen.

Der Unterschied zwischen unraffinierten und raffinierten Bioölen besteht darin, dass unraffinierte Bioöle gewisse Aufarbeitungsschritte wie Entsäuern, Bleichen und Desodorieren nicht durchlaufen haben. Aus diesem Grund werden unraffinierte Bioöle auch zu einem niedrigeren Marktpreis angeboten, was ihren Einsatz als Ausgangsstoff für Crackanlagen interessant macht.

#### 5.3.1 Konversionsgrad

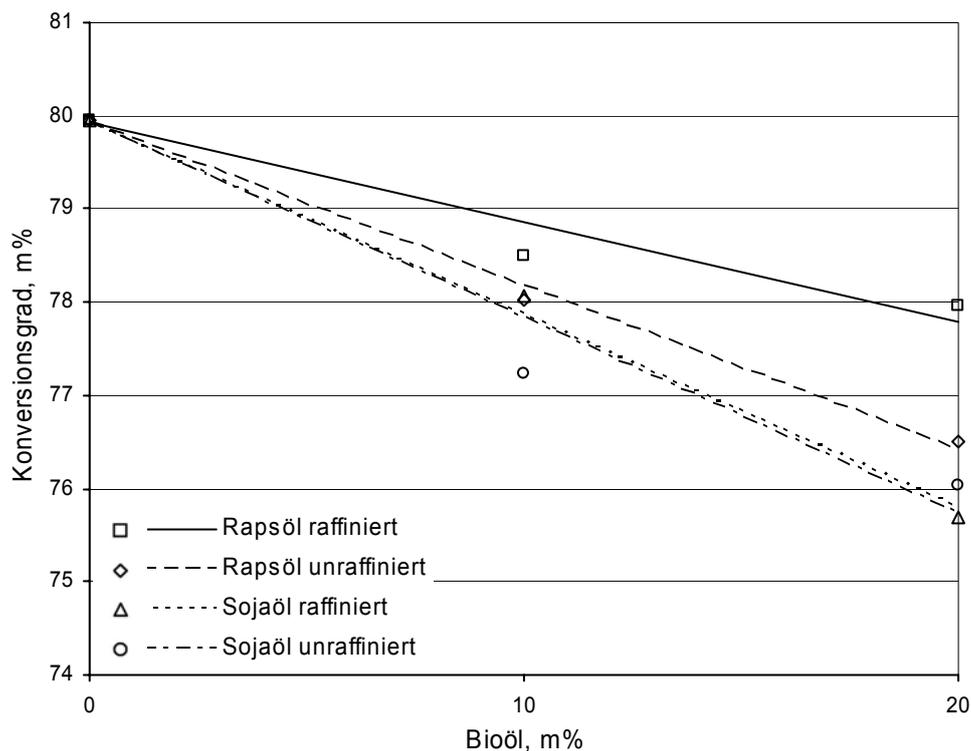
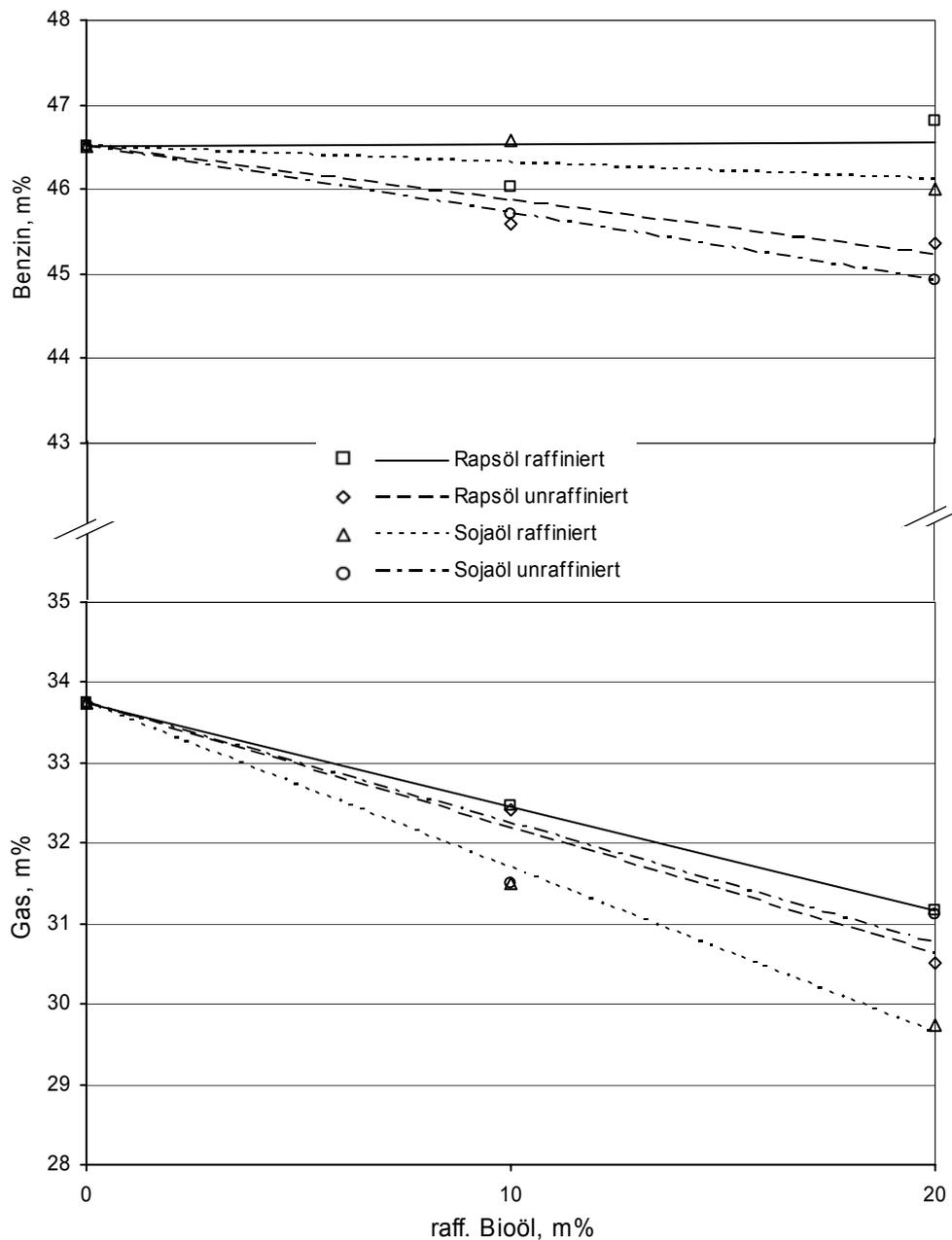


Abb. 5-17. Konversionsgrad: Gegenüberstellung raffiniert - unraffiniert

Beim Konversionsgrad zeigt raffiniertes Rapsöl mit ca. 2 % die geringste Abnahme mit steigender Bioölzumischung. Neben dem unraffinierten Rapsöl, bei dem der Rückgang schon

bedeutend stärker ist, weisen die beiden Sojaöle – sowohl das raffinierte als auch das unraffinierte – die größten Konversionsverluste von ca. 4 % auf.

### 5.3.2 Benzin und Gas

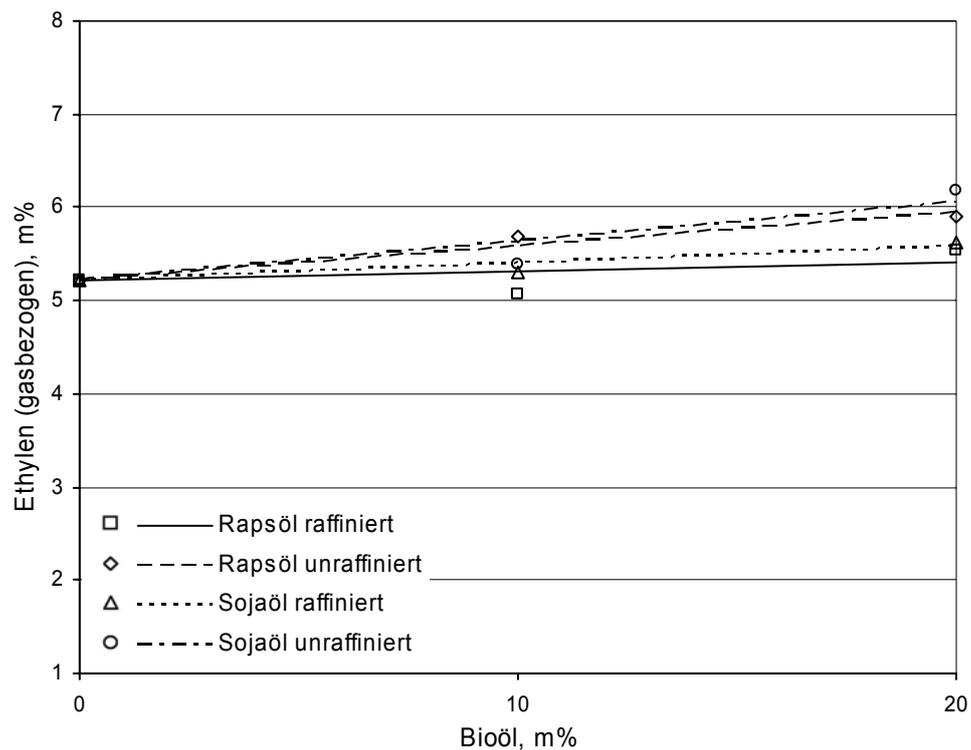


**Abb. 5-18.** Benzin und Gas: Gegenüberstellung raffiniert – unraffiniert

Im Gegensatz zu den beiden raffinierten Bioölen, deren Benzinanteil nahezu konstant bleibt, nimmt der Anteil an Benzin bei den unraffinierten Bioölen mit steigender Zumischung deutlich ab (um ca. 1,5 %). Beim Gasanteil liegen die Tendenzen der beiden unraffinierten

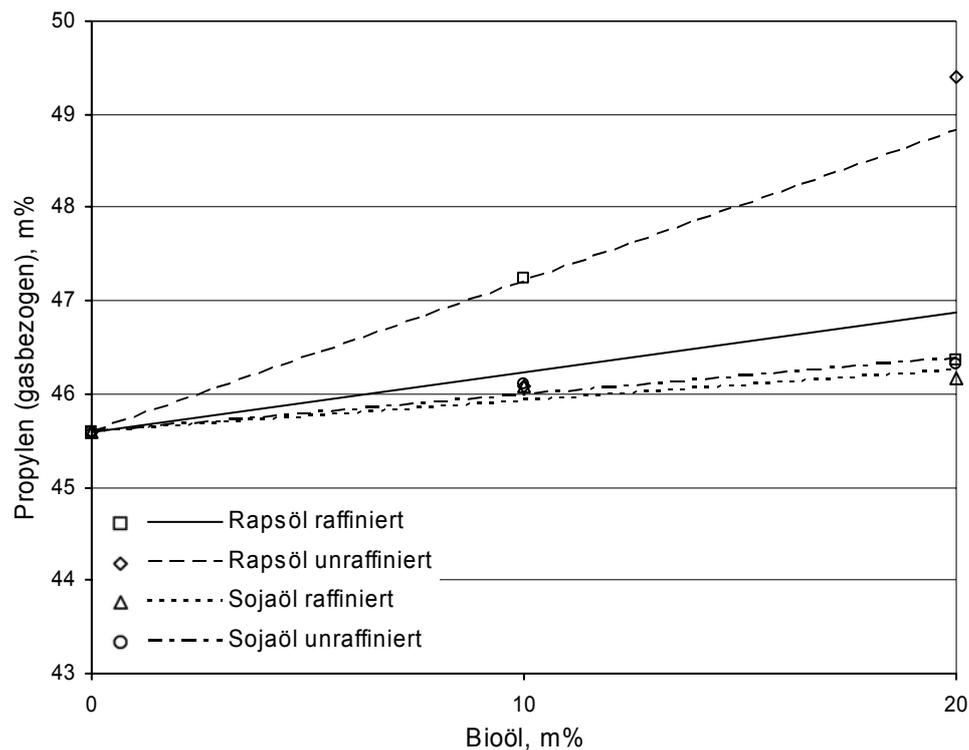
Bioöle zwischen dem raffinierten Rapsöl, welches die besten Werte aufweist und dem raffinierten Sojaöl. Im Gegensatz zu den Versuchen mit raffinierten Bioölen lässt sich die Abnahme der Gesamtkonversion bei den unraffinierten Bioölen sowohl auf den Rückgang des Benzins- als auch des Gasanteils zurückführen.

### 5.3.3 Ethylen und Propylen



**Abb. 5-19.** Gasbezogener Ethylenanteil: Gegenüberstellung raffiniert - unraffiniert

Beim Ethylenanteil im Produktgas weisen die beiden unraffinierten Bioöle einen etwas stärkeren Anstieg mit steigender Zumischung zum Feed auf, als die beiden raffinierten Bioöle. Dies führt dazu, dass auch die absolute feedbezogene Ausbeute an Ethylen wie in Tab. 5-3 dargestellt, leicht ansteigt.



**Abb. 5-20.** Gasbezogener Propylenanteil: Gegenüberstellung raffiniert – unraffiniert

Beim gasbezogenen Propylenanteil zeigt sich ein deutlicher Anstieg bei unraffiniertem Rapsöl, während bei den anderen Bioölen leichte Anstiege zu verzeichnen sind. Die feedbezogenen Anteile gehen auf Grund der geringeren Gasausbeute bei steigender Bioöl-Zumischung leicht zurück. Tab. 5-3 gibt einen Überblick über sämtliche Bestandteile des Produktgases in feedbezogenen Massenprozent.

**Tab. 5-3.** Feedbezogene Anteile im Produktgas in m%; raffiniert - unraffiniert

|               | Base-Case | 20 % Rapsöl raffiniert | 20 % Rapsöl unraffiniert | 20 % Sojaöl raffiniert | 20 % Sojaöl unraffiniert |
|---------------|-----------|------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
| Methan        | 1,13      | 1,04                   | 1,18                     | 1,04                   | 1,26                     |
| Ethan         | 0,73      | 0,65                   | 0,82                     | 0,72                   | 0,86                     |
| Ethylen       | 1,76      | 1,61                   | 1,80                     | 1,67                   | 1,92                     |
| Propan        | 2,01      | 1,69                   | 1,73                     | 1,64                   | 1,82                     |
| Propylen      | 15,38     | 14,60                  | 14,07                    | 13,73                  | 14,42                    |
| Isobutan      | 5,13      | 4,13                   | 3,91                     | 3,93                   | 4,04                     |
| trans-2-Buten | 6,61      | 6,49                   | 6,22                     | 6,23                   | 6,00                     |
| cis-2-Buten   | 0,98      | 0,78                   | 0,78                     | 0,77                   | 0,79                     |
| Summe         | 33,75     | 31,00                  | 30,51                    | 29,73                  | 31,11                    |

### 5.3.4 LCO + Rückstand und Koks

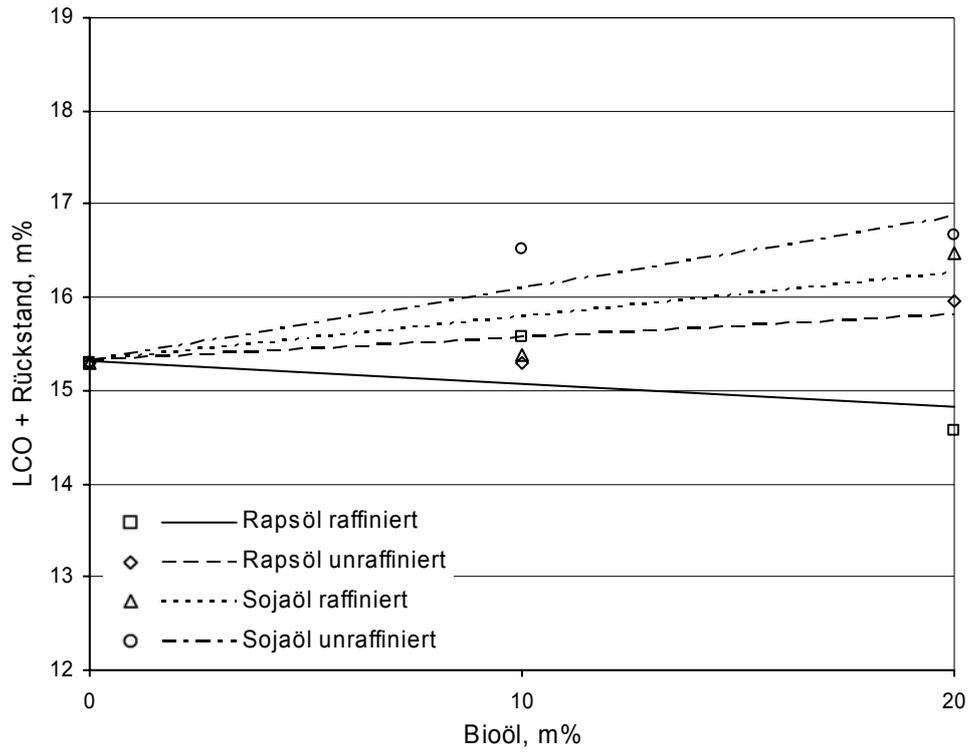


Abb. 5-21. LCO + Rückstand: Gegenüberstellung raffiniert - unraffiniert

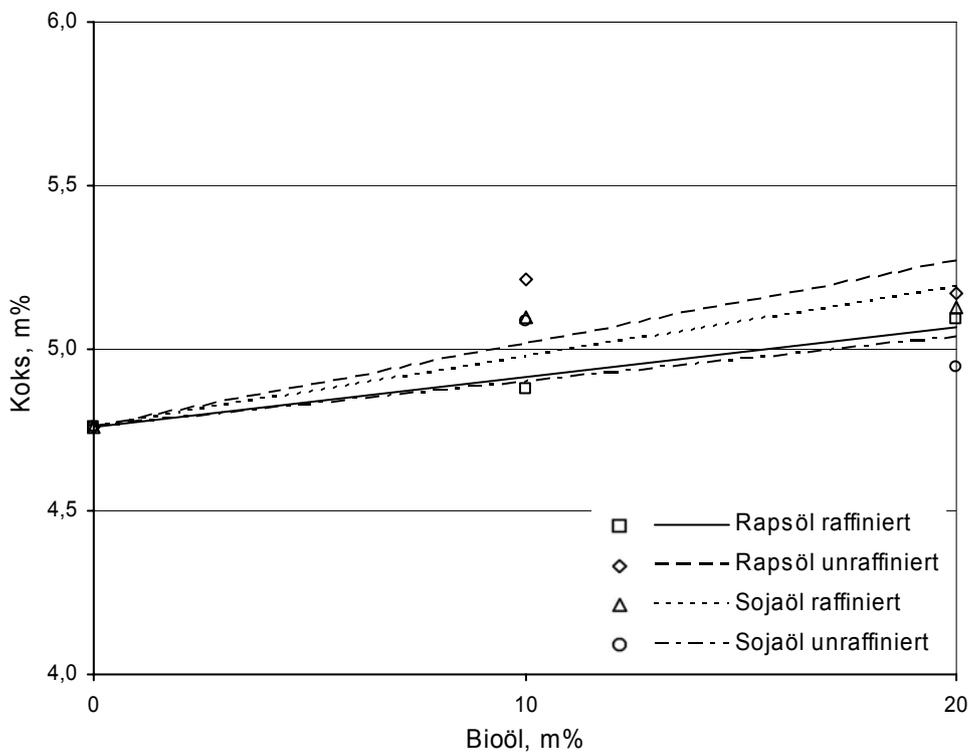


Abb. 5-22. Koks: Gegenüberstellung raffiniert – unraffiniert

Bei LCO + Rückstand weist Sojaöl sowohl in raffinierter als auch in unraffiniert Form höhere Anteile auf als Rapsöl. Es lässt sich also auf die Neigung von Sojaöl zur Bildung schwerer Rückstände schließen.

Beim Koksanteil ist keine eindeutige Reihung der einzelnen Bioöle möglich. So wie die raffinierten Bioöle neigen auch die unraffinierten Bioöle mit steigender Bioöl-Zumischung zu leicht erhöhter Koksbildung.

### 5.3.5 Wasser und Kohlendioxid

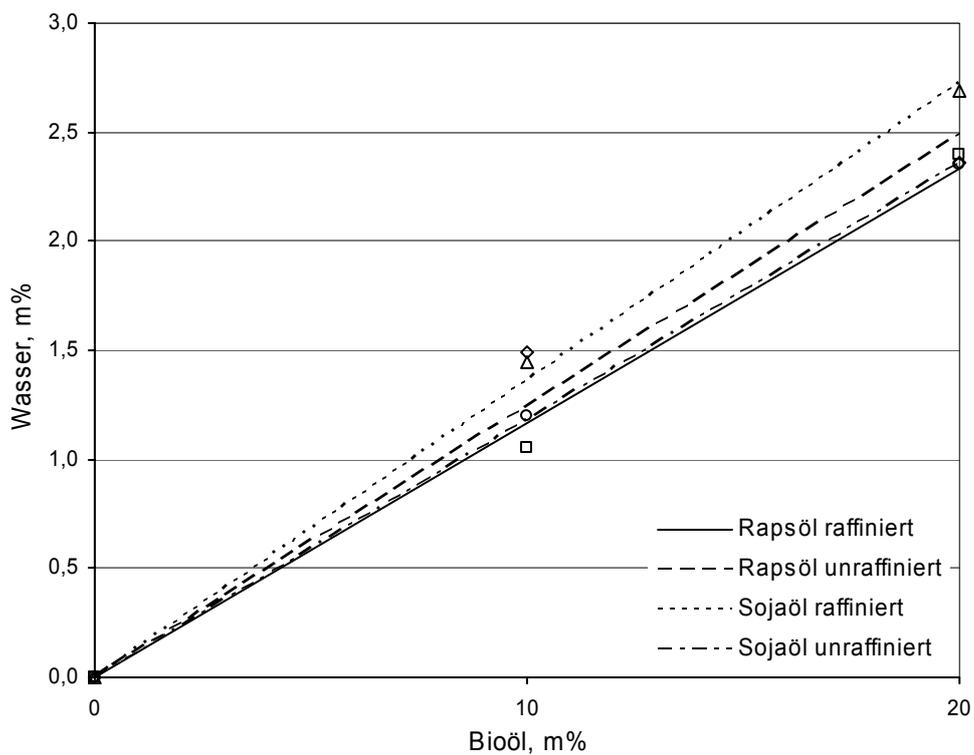
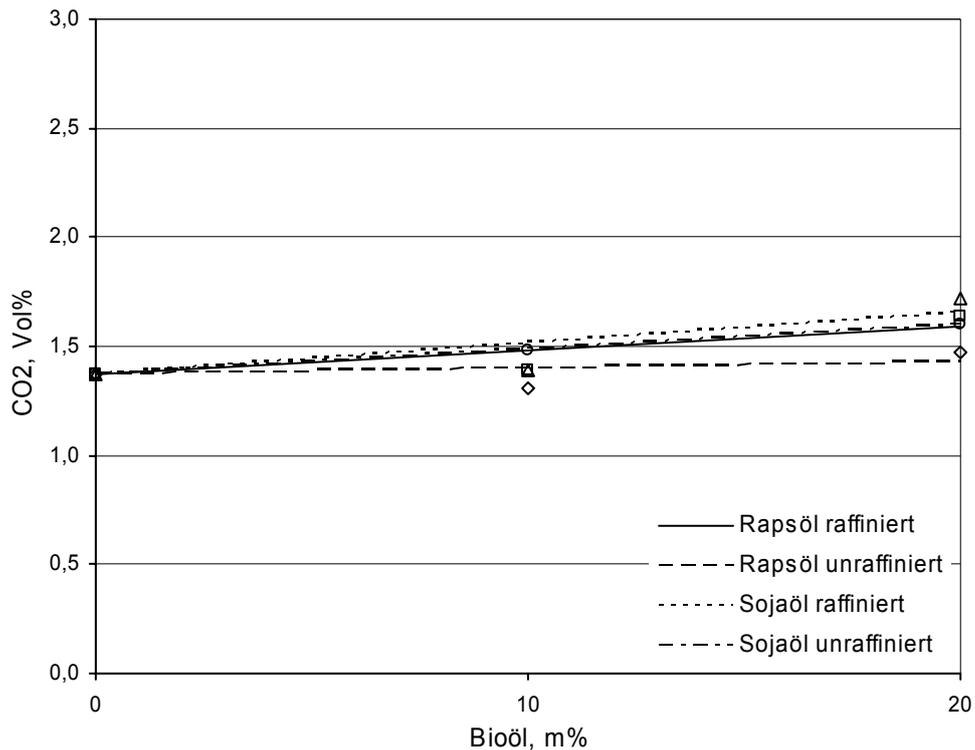


Abb. 5-23. Wasser im Kondensat: Gegenüberstellung raffiniert - unraffiniert

Beim Wasseranteil im Kondensat liegen die Werte der Bioöle innerhalb enger Bereiche, was eine Aussage über die Reihung einzelner Bioöle unmöglich macht. Die Tendenz zur Wasserbildung kann sowohl bei den raffinierten als unraffinierten Bioölen als nahezu identisch angenommen werden.



**Abb. 5-24.** CO<sub>2</sub> im Produktgas: Gegenüberstellung raffiniert – unraffiniert

Beim CO<sub>2</sub>-Anteil im Produktgas sind minimal höhere Werte bei raffiniertem und unraffiniertem Sojaöl im Vergleich zum Rapsöl festzustellen. Ansonsten zeigt sich bei den unraffinierten Bioölen die gleiche Tendenz eines leichten Anstiegs des CO<sub>2</sub>-Anteils mit steigender Bioöl-Zumischung wie bei den raffinierten Bioölen. Der Grundwert von 1,4 Vol% CO<sub>2</sub>-Anteil beim Base-Case lässt sich auf die Leckagen zwischen Regenerator und Produktgasbereich im System zurückführen.

### 5.3.6 Überblick über die Produktspektren

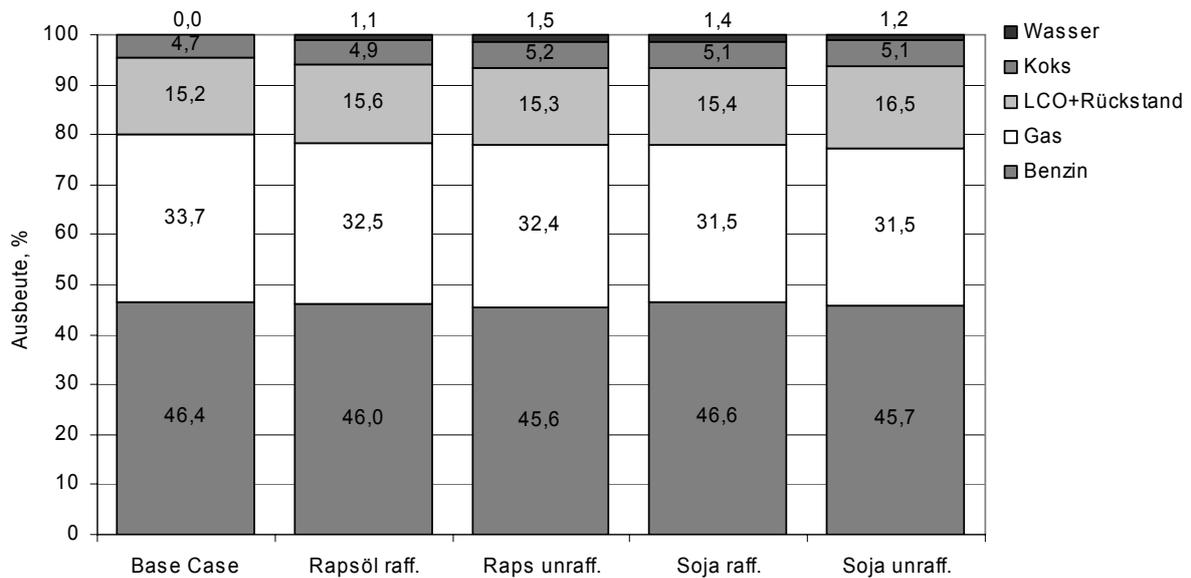


Abb. 5-25. Produktspektren bei 10 % Bioöl-Zumischung: raffiniert - unraffiniert

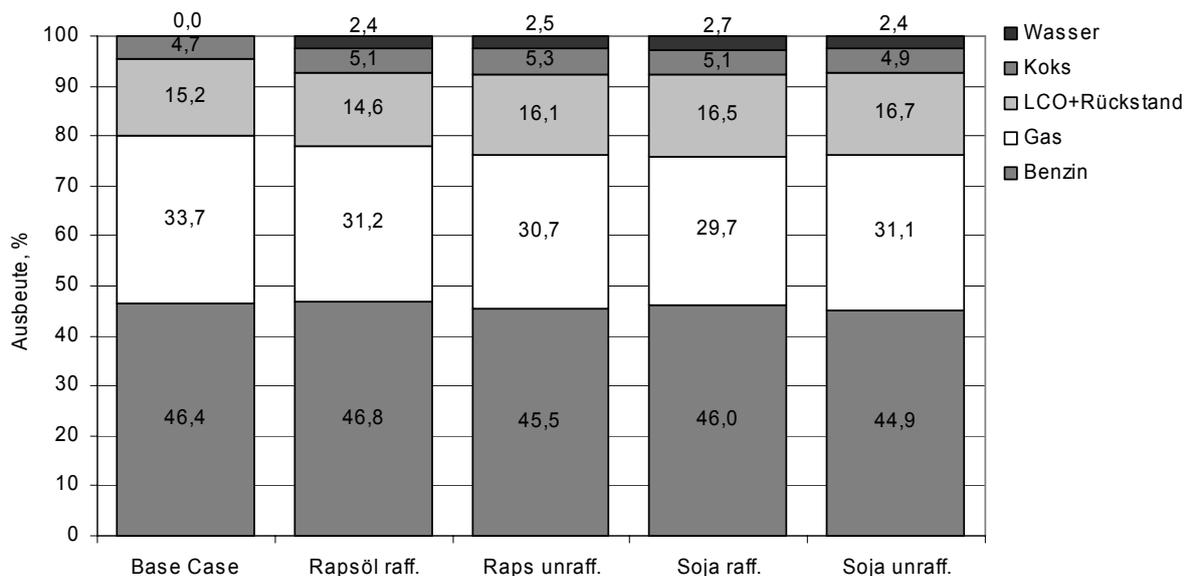


Abb. 5-26. Produktspektren bei 20 % Bioöl-Zumischung: raffiniert – unraffiniert

In den Abb. 5-25 und Abb. 5-26 sind die Produktspektren von Rapsöl und Sojaöl in raffinierter und unraffinierter Form bei 10 % bzw. 20 % Bioölszumischung, sowie des Base-Case dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass ähnlich wie bei den raffinierten Bioölen keine großen Abweichungen festzustellen sind. Beim Einsatz von unraffinierten Bioölen bis 20 % als Feedbeimischung sind somit auch keine unerwarteten großen Veränderungen hinsichtlich der Produktausbeuten zu erwarten.

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist es erfolgreich gelungen, pflanzliche Bioöle in einer FCC-Technikumsanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht zu cracken. Durch dieses Verfahren ist es möglich wertvolle kurzkettinge Kohlenwasserstoffe, die als Energieträger in Form von Benzin oder als Ausgangsstoff für die Kunststoffproduktion in Form von Ethylen und Propylen Verwendung finden, aus regenerativen Quellen herzustellen.

Bevor mit der Durchführung der eigentlichen Versuche begonnen werden konnte, musste die am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften entwickelte FCC-Technikumsanlage wieder aufgebaut werden. Dazu war es neben dem Aufbau des Reaktors notwendig, die Stromversorgung neu zu installieren sowie die Regelung und die Messwerterfassung einzurichten. Anschließend galt es den reibungsfreien kontinuierlichen Betrieb der Anlage zu testen und die Betriebsbedingungen an die der OMV-Großanlage anzupassen. Dafür wurde reines Vakuumgasöl aus der Raffinerie in Schwechat verwendet und vor allem darauf geachtet, das Produktspektrum – also die Anteile der erzeugten Produkte – in möglichst große Übereinstimmung mit der Großanlage zu bringen. Der auf diese Weise eingestellte Betriebspunkt (Base-Case) wurde in weiterer Folge zum Vergleich mit den Ergebnissen der Versuche mit Bioölen herangezogen.

Für die weiteren Versuche wurde ein Versuchsplan ausgearbeitet, wonach die Bioöle in Konzentrationen von 10 und 20 % dem Vakuumgasöl zugemischt wurden. Die Auswertung der Versuche kann im Wesentlichen in zwei Bereiche unterteilt werden. Zum einen wurde das erzeugte Produktspektrum bestimmt und die Veränderungen zum Base-Case festgestellt, zum anderen wurde das Hauptprodukt Benzin hinsichtlich seiner Qualität, welche sich aus der Klopfestigkeit sowie der genauen Zusammensetzung ergibt, untersucht.

Für die Durchführung des ersten Teils der Versuche standen vier verschiedene raffinierte Bioöle zur Verfügung. Dabei handelte es sich um Rapsöl, Sojaöl, Palmöl und Sonnenblumenöl, die die vier weltweit in den größten Mengen gewonnenen pflanzlichen Öle darstellen.

Im zweiten Teil wurden dem Vakuumgasöl unraffiniertes Rapsöl und unraffiniertes Sojaöl beigemischt und die Ergebnisse der Versuche mit jenen der jeweiligen raffinierten Bioölen verglichen. Unraffinierte Bioöle haben bestimmte Aufarbeitungsschritte wie Entsäuern,

Bleichen und Desodorieren nicht durchlaufen und sind daher zu geringeren Marktpreisen erhältlich.

Bei der Beimischung von 20 % Bioöl zum Feed sinkt die Gesamtkonversion (Benzin + Produktgas) um ca. 2 % bis 4 % ab, wobei die geringste Abnahme bei raffiniertem Rapsöl festzustellen ist. Ein Teil des Konversionsrückganges kann auf die Bildung von Wasser aus den in den Bioölen eingelagerten Sauerstoffmolekülen zurückgeführt werden.

Der Benzinanteil im Kondensat bleibt bei Bioölzumischung nahezu konstant. Nur bei Sonnenblumenöl und unraffiniertem Sojaöl sinkt der Benzinanteil leicht ab. Im Gegensatz zum Benzinanteil lässt sich beim Gasanteil bei allen Bioölen ein deutliches Absinken beobachten, wobei dieser Abfall bei raffiniertem Rapsöl am geringsten ausfällt. Bei der Zusammensetzung des Produktgases zeigt sich, dass sowohl der Propylenanteil als auch der Ethylenanteil mit zunehmender Bioölzumischung zum Vakuumgasöl sogar leicht ansteigen. Die geringere Gesamtgasausbeute führt allerdings zu etwas kleineren absoluten Ausbeuten.

Aus dem in den Bioölen eingelagerten Sauerstoff bildet sich während der Crackreaktion vor allem Wasser, welches im flüssigen Produkt zu finden ist. Dieses Wasser verringert die Konversion und liegt anteilmäßig bei ca. 2,5 % bei 20 % Bioölzumischung. Bei Rapsöl entspricht dieser Wert nahezu dem gesamten Rückgang der Konversion. Bei den anderen Ölen lässt sich der Konversionsrückgang nicht alleine auf die Bildung von Wasser zurückführen. Daneben kann aus dem eingelagerten Sauerstoff auch Kohlendioxid entstehen, welches im Verhältnis zu Wasser jedoch vernachlässigbar ist.

Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse der Versuche mit verschiedenen Bioölen könnte in deren Fettsäure-Zusammensetzung liegen. So weisen z.B. Rapsöl und Palmöl, die beide einen hohen Anteil an Ölsäure besitzen, die besten Werte bezüglich des Benzinanteils auf. Sojaöl und Sonnenblumenöl hingegen besitzen einen großen Teil mehrfach ungesättigter Fettsäuren, insbesondere Linolsäure. Für weiterführende Arbeiten kann die genaue Analyse der Bioöle sowie die mögliche Erklärung von Zusammenhängen mit Ergebnissen von Crackversuchen einen interessanten Aufgabenbereich darstellen.

Die ersten Analysen der OMV haben gezeigt, dass die Klopfestigkeit des Crackbenzins durch die Beimischung von Bioölen zum Feed kaum beeinträchtigt wird. Allgemein ändert sich die

Zusammensetzung des Benzins nur geringfügig und der Anteil an Sauerstoffverbindungen liegt unter einer Nachweisgrenze von 0,1 %.

Die Produktspektren bei 10 % bzw. 20 % Bioölzumischung weisen im Wesentlichen keine großen Abweichungen zueinander auf. Es ist somit nicht zu erwarten, dass der Einsatz von Bioölen (sowohl raffinierte als auch unraffinierte Bioöle) bis 20 % als Feedbeimischung zum herkömmlichen Feed, große unerwartete Veränderungen hinsichtlich der Produktausbeuten bzw. der Qualität der erzeugten Produkte bewirkt.

Aus technischer Sicht ist der Einsatz von Rapsöl zu empfehlen, da dieses bezüglich der Konversionsrate den geringsten Rückgang aufweist. Im Vergleich zu den anderen Bioölen spiegelt sich dies im hohen Anteil an Benzin und vor allem Gas wider.

Um die Genauigkeit der Messwerte zu erhöhen und Trends zu festigen, besteht die Möglichkeit in Zukunft noch weitere Versuche mit zusätzlichen Feedbeimischungen (z.B. 40 %) durchzuführen. Die Erhöhung des Bioölanteils im Vakuumgasöl – der theoretisch bis zu 100 % betragen kann – stellt in diesem Zusammenhang eine mögliche neue Herausforderung für kommende Untersuchungen dar.

## 7 Anhang

### 7.1 Betriebsanweisung FCC-Technikumsanlage

#### A. Anfahren der FCC-Anlage

1. Pressluft aufdrehen
2. Fluidisierungen einschalten
3. Heizschalen und Heizbänder einschalten
4. Anlage aufwärmen lassen bis Endtemperaturen erreicht
5. Abgasmessgerät (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO) einschalten bzw. überprüfen (eventuell Kalibration)
  
6. Fassadeheizung um VGO-Fass binden und einschalten
7. VGO im Fass unter gelegentlichem Umrühren auf ca. 60°C vorwärmen
8. Heizplatte und Rührer unter Feed-Vorlage Gefäß einschalten (Setpoint 80°C)
9. Feed (VGO oder Bioöl-Mischung) im Vorlage Fass vorbereiten
10. Fassadeheizungen auf Vorlage Fass montieren
11. Rührwerk in Feed Vorlage Fass einschalten
12. Feed-Vorlage Gefäß mit Feed anfüllen
  
13. Gasventil auf Stickstoffflasche aufdrehen, Vordruck ca. 4-5 bar
14. Fluidisierungen für Riser, Boden und Siphon auf N<sub>2</sub> umschalten
15. Korrekte Funktion des Abzuges kontrollieren
16. Erdgas für Fackelbrennring aufdrehen und Flamme manuell zünden!
  
17. Kühlwasser zu Edelstahlkühler und Glaskühler bei Produktabsaugung aufdrehen
  
18. Quetschklemme in Absaugung Produktgasleitung entfernen und Membranpumpe ca. 15 Minuten laufen lassen -> Spülung des gesamten Produktabsaugbereichs mit N<sub>2</sub>!
19. Abschalten Membranpumpe und Wiederaufsetzen der Quetschklemme
20. O<sub>2</sub>-Konzentration im Regenerator-Abgas beobachten (Absinken auf ca. 16,x% (17,25 %) unbedingt erforderlich als Ergebnis der Mischung von Luft mit Sperr-N<sub>2</sub>!!)
  
21. Pumpenkopf Feedpumpe und Leitungen zum Röhrenofen mittels Heißluftfön vorwärmen
22. Zuführungsleitung zu Röhrenofen durch Öffnen des Feedventils mit Stickstoff freiblasen
23. Riserfluidisierung auf ca. 1,5 NL/min reduzieren
24. Feedpumpe aufdrehen (Leistung ca. 20%), warten bis Öl auf Druckseite austritt

25. Rohrverbindung Feedpumpe Röhrenofen verschließen (Swagelock) und Armatur zum Röhrenofen öffnen. Anschließend Swagelock Verschraubung fest verschließen
26. Fackel beobachten bis Produktgas kommt und abgefackelt wird (Richtwert ca. 60 – 70 Sekunden)
27. Riser Ein- und Austrittstemperatur beobachten
28. Riserfluidisierung schrittweise auf ca. 0,5 NL/min zurückdrehen
29. Pumpenleistung parallel dazu schrittweise auf gewünschte Endfördermenge bringen
30. Fackel beobachten, bis kontinuierliche, stossfreie Flamme vorhanden
31. Riserfluidisierung komplett abschalten
32. Riserfluidisierungsventil vor Eintritt Röhrenofen sofort verschließen
33. Warten bis Flamme in Fackel wieder gleichmäßig brennt und Risertemperaturen wieder konstant sind.
34. Temperaturen (Riser, Regenerator) beobachten bis stabil
35. Abgaswerte (Regenerator) beobachten bis stabil (O<sub>2</sub> sinkt, CO<sub>2</sub> steigt)
36. Stabiler Betriebspunkt erreicht

## B. Standardbetrieb

Als Fortsetzung aus Punkt A (Anfahren)

1. Temperaturen, Drücke und Abgaswerte stetig beobachten (Stabilitätskontrolle Betriebspunkt)
2. Regelmäßige Überprüfung der Fackel und der Abzugsfunktion (Sicherheitskontrolle)
3. Niveau im Feedvorlagegefäß beobachten (spätestens bei Unterschreiten der 2000ml Markierung ist neuer Feed aus dem Rührfass durch Öffnen des Handventils in das Vorlagegefäß zu füllen.)
4. Regelmäßige Kontrolle des Feedstromes in die Anlage (Zeitnehmung für 500ml)
5. Regelmäßige Kontrolle des Gasflaschendruckes in der Stickstoffflasche (Sperrgas). Mindestdruck bei Anfahren sollten ca. 80bar sein, um einen reibungslosen Versuchsablauf zu gewährleisten.
6. Falls Stickstoffflasche leer, ist Wechsel im Betrieb möglich, wobei eine Zeitdauer von über 30-40 sek. ohne Sperrgas keinesfalls überschritten werden sollte!
7. Augenscheinliche Kontrolle der gesamten Anlage während des Betriebs (austretende Gase, Leckagen, Überhitzungen, Rauchbildung, Isolierung, etc.)

Hinweis: Der Betrieb der Anlage mit Feed ist permanent von zumindest einem/r MitarbeiterIn zu überwachen!!! Unbemannter Betrieb mit Feed ist nicht zulässig!!!

## C. Produktabsaugung

1. Sicherstellen, dass alle Leitungen zwischen Waschflasche, Gasmaus, Gasuhr, etc. ordnungsgemäß angeschlossen sind und dicht!
2. Sicherstellen, dass die Produktgas-Rückführlanze in die Flamme der Fackel ragt.
3. Sicherstellen, dass der Produktgasbereich im Zuge des Anfahrens mit Stickstoff gespült wurde
4. Sicherstellen, dass die Kühlwasserzufuhr zu den Kühlern in ausreichendem Maß vorhanden ist
5. Sicherstellen, dass Entleerarmatur für Flüssigkeit verschlossen ist und sich keine Flüssigkeit mehr darüber im Glasgefäß befindet
6. Sicherstellen, dass Armaturen der Gasmaus geöffnet sind
  
7. Gasuhrstand ablesen und notieren (zwecks Auswertung)
  
8. Quetschklemme abnehmen und Membranpumpe aufdrehen
9. Zeitgleich die Zeitnehmung starten (zwecks Auswertung)
  
10. Kontrolle des abgesaugten Volumenstromes mittels Gasuhr
  
11. Kontrolle ob Produktgas am Ende der Rückführlanze in der Fackel zündet und brennt.
  
12. Temperaturen, Drücke, etc. während der Produktgasabsaugung auf Stabilität überwachen.
  
13. Nach festgelegtem Zeitrahmen (z.B. 15 Minuten, genaue Zeitnehmung!) Gasmausventile verschließen (zuerst Austritt, dann Eintritt) und sofort im Anschluss Membranpumpe abschalten und Quetschklemme in Leitung befestigen.
  
14. Gasuhrstand ablesen und erneut notieren (zwecks Auswertung)
  
15. Durchführen einer Umlaufzeitenmessung zur Bestimmung des Katalysator-Umlaufes (mittels Abschaltung von Siphonfluidisierung für ca. 30 Sekunden und Messung des Druckverlustes im Regenerator)
  
16. Gasmaus mit enthaltener Gasprobe entfernen und eine neue Gasmaus in die Leitung einsetzen.
17. Über Flüssigkeits-Ablassventil angesammeltes Kondensat in eine tarierte Glasflasche ablassen und auswägen (zwecks Auswertung).
18. Gasprobe aus Gasmaus und Flüssigkeitsprobe aus Glasflasche in den GAS-GC bzw. den SIMDEST-GC einspritzen und für Auswertung analysieren.

## D. Abschalten der Anlage

1. Feedpumpe abschalten
2. Feedzuleitungsarmatur zu Röhrenofen verschließen
3. Heizplatte mit Rührfunktion abschalten
4. Ausschalten der Fassheizungen und des Fassrührers
  
5. Fackel beobachten bis kein Produktgas mehr verbrannt wird
6. Riserfluidisierung (N<sub>2</sub> mit 0,5 NL/min) einschalten
7. Riserfluidisierungsventil langsam gefühlvoll öffnen um die Anlage mit N<sub>2</sub> durch den Riser zu durchströmen (Vorsicht: Kat-Verlust!)
8. Fackel wieder beobachten bis kein Produktgas mehr verbrannt wird
9. Dabei Riserfluidisierung in kleinen Schritten kontinuierlich erhöhen bis ca. 6 NL/min
10. Überprüfen ob kein Produktgas mehr in der Fackel abgebrannt wird.
11. Überprüfen der Regeneratorabgaswerte, ob O<sub>2</sub> wieder auf ca. 16,x % und CO<sub>2</sub> praktisch auf 0% ist.
  
12. Entfernen der Quetschklemme an Produktgasabsaugung und Einschalten der Membranpumpe - > Spülung des Produktbereichs (Gasuhr, Gasmaus, Waschflaschen, etc. ) mit Stickstoff für ca. 15 min.
13. Anschließend Membranpumpe ausschalten und Quetschklemme befestigen.
14. Abdrehen des Kühlwassers
  
15. Umschalten aller Fluidisierungen (Boden, Siphon und Riser) auf Pressluft, dabei Entlüftung des N<sub>2</sub>-Flaschenventils
16. Absperrarmaturen in Erdgasversorgung schließen
  
17. Heizschalen und Heizbänder abschalten
18. Fluidisierungen auf Luft weiterlaufen lassen um Anlage abzukühlen (ca. 2 Stunden)
  
19. Abschalten der Fluidisierungen und Entlüften der Pressluftleitung
20. Abschalten der Messdatenerfassung (PC)

## E. Notabschaltung der Anlage

im Falle einer dringend erforderlichen Abschaltung der FCC-Technikumsanlage (z.B. Rauchgasaustritt, defekte Peripheriegeräte, etc) sind folgende Schritte zu setzen:

1. Feed-Stopp (d.h. Abschalten der Feed-Dosierpumpe)
2. Feedventil zu Röhrenofen schließen

anschließend „normales“ Abfahren der Anlage, siehe auch Abschnitt D.

Ist eine Wiederinbetriebnahme am selben Tag geplant, kann auf das Umschalten auf Luft verzichtet und die Anlage während der Reparatur weiterhin mit Stickstoff-Fluidisierung betrieben werden.

Im Falle einer echten Notabschaltung (z.B. Produktgasaustritt massiv, Ausfall der Gasversorgung für Fackel-Stützflamme, etc.) sind folgende Maßnahmen umgehend zu setzen:

1. Feed-Stopp (d.h. Abschalten der Feed-Dosierpumpe)
2. Feedventil zu Röhrenofen schließen
3. Stromzufuhr zu Heizschalen unterbrechen (Hauptschalter Energiekreise)
4. Fluidisierungen mit Stickstoff laufen lassen
  
5. Bei Gefahr im Verzug sofort Technikum verlassen und Kollegen, sowie Sicherheitsbeauftragten informieren!!

## 7.2 Literaturverzeichnis

- [1] Richtlinie 2003/30/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Mai 2003 zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor (Abl. L 123/42 vom 17.5.2003)
- [2] Änderung der Kraftstoffverordnung 1999, (BGBl. II Nr. 417/2004 vom 04.11.2004)
- [3] Römpps Chemie-Lexikon, 7. Auflage, Franckh'sche Verlagshandlung (1973), Band A-C, S. 331.
- [4] Lehmann, Gerhard; Erdölsplaltung, Hüthig und Dreyer Verlag (1953)
- [5] Mineralölwirtschaftsverband e.V., Aus der Sprache des Öls, 2001, [www.mwv.de](http://www.mwv.de)
- [6] Winnacker/Küchler, Chem. Technologie Band 5, Organische Technologie I, Verarbeitung von Erdöl / Raffinerietechnik, ÖMV-Sonderdruck, 4. Auflage (1981)
- [7] Ramakrishnan, C.; „Umfassende Untersuchungen zur katalytischen Konversion von Bioölen in einer vollkontinuierlichen FCC-Technikumsanlage“, Dissertation, TU-Wien (2004)
- [8] Wlaschitz, P.; „Recycling von Altspeseöl: Alternativer Einsatz in einer FCC-Anlage mit zirkulierender Wirbelschicht“, Diplomarbeit, TU-Wien (2003)
- [9] FAO; World agriculture: towards 2015/2030: an FAO perspective, edited by Jelle Bruinsma, London, Earthscan, 2003
- [10] Reichhold A., Strauss T., Ramakrishnan C.; „Oils From Biological Sources As Possible Feed-stocks for FCC-Processes“, Proc., 7<sup>th</sup> Circulating Fluidized Bed Technology Conference, Niagara Falls, Canada, 5-8 May 2002

- [11] Reichhold A., Ramakrishnan C, Wlaschitz P.: „Alternative FCC-feedstocks: recycling of used frying oil”, 11<sup>th</sup> International Conference on Fluidization, Ischia, Italy, May 9-14, 2004
- [12] Adjaye J.D., Bakhshi N.N.; „Catalytic Conversion of a Biomass-derived Oil to Fuels and Chemicals I: model compound studies and reaction pathways”, Biomass and Bioenergy, Vol.8, No.3, (1995), pp.131-149
- [13] Hofbauer H.; “Intern zirkulierende Wirbelschicht – Grundlagen und Anwendungen“, Habilitationsschrift, TU-Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik- und Umwelttechnik (1993)
- [14] Reichhold A.; „Entwicklung von Reaktions / Regenerationsystemen für Adsorptions / Desorptionsprozesse und für katalytischen Cracken auf der Basis von internzirkulierenden Wirbelschichten“, Dissertation, TU-Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik (1996)
- [15] Reichhold A., Hofbauer H., Krobath P.; „Internally Circulating Fluidized Bed as a Reaction/ Regeneration System for Catalytic Cracking“, Circulating Fluidized Bed Technology Conference, Beijing, Proceedings, pp414-419 (1996)
- [16] Freie Arbeitsgemeinschaft Dietetics; ernährungsinfo, Lebensmittelanalysen, <http://ernaehrungs.info>
- [17] Fimberger, W.; Entwicklung und Modellierung eines Reaktions/Regenerationssystems für katalytisches Cracken mit intern zirkulierender Wirbelschicht im Maßstab einer Technikumsanlage, Dissertation, TU Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik (1999)

### 7.3 Abbildungsverzeichnis

|                                                                                    |    |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abb. 2-1. Inputs und Outputs .....                                                 | 5  |
| Abb. 2-2. Festbettverfahren nach Houdry .....                                      | 9  |
| Abb. 2-3. UOP-Verfahren .....                                                      | 10 |
| Abb. 2-4. Verarbeitungsschema einer Raffinerie .....                               | 11 |
| Abb. 2-5. Grundstruktur eines Triglycerids .....                                   | 15 |
| Abb. 2-6. Umesterung von Rapsöl zu Biodiesel .....                                 | 18 |
| Abb. 2-7. Welternten von Bioölen 1965 bis 2030 [9] .....                           | 20 |
| Abb. 2-8. Mechanismus des katalytischen Crackens von Bioölen .....                 | 22 |
| Abb. 3-1. Prinzip des Katalysatorumlaufs .....                                     | 24 |
| Abb. 3-2. Schematischer Aufbau der Technikumsanlage .....                          | 25 |
| Abb. 3-3. Schema der Feedzufuhr .....                                              | 27 |
| Abb. 3-4. Anordnung der Sensoren und Regelungselemente .....                       | 30 |
| Abb. 3-5. Probennahme .....                                                        | 31 |
| Abb. 3-6. Kalibrierkurve für SimDest .....                                         | 33 |
| Abb. 3-7. Siedeverlauf aus simulierter Destillation .....                          | 34 |
| Abb. 3-8. Schema der Abgasanalyse .....                                            | 36 |
| Abb. 3-9. Verfahrensfließbild der Anlage inklusive Peripherie .....                | 38 |
| Abb. 3-10. Korngrößenverteilung der Katalysatorpartikel .....                      | 40 |
| Abb. 3-11. Summenverteilung der Katalysatorpartikel .....                          | 40 |
| Abb. 3-12. Vorderansicht mit Schaltkasten und PC für Messwerterfassung .....       | 46 |
| Abb. 3-13. Hinteransicht mit Rauchgasabzug .....                                   | 46 |
| Abb. 3-14. Produktabsaugung .....                                                  | 47 |
| Abb. 3-15. Abgasmessung .....                                                      | 47 |
| Abb. 4-1. Erzeugte Produkte bei Bioöl-Zumischung .....                             | 52 |
| Abb. 5-1. Produktspektrum .....                                                    | 55 |
| Abb. 5-2. Konversionsgrad in Abhängigkeit von der Bioöllumischung .....            | 56 |
| Abb. 5-3. Benzin und Gas in Abhängigkeit von der Bioöllumischung .....             | 58 |
| Abb. 5-4. Gasbezogener Ethylenanteil in Abhängigkeit von der Bioöllumischung ..... | 59 |
| Abb. 5-5. Gasbezogener Propylenanteil in Abhängigkeit der Bioöllumischung .....    | 60 |
| Abb. 5-6. LCO + Rückstand in Abhängigkeit von der Bioöllumischung .....            | 61 |
| Abb. 5-7. Koks in Abhängigkeit von der Bioöllumischung .....                       | 61 |
| Abb. 5-8. Wasser im Kondensat in Abhängigkeit von der Bioöllumischung .....        | 62 |

---

|                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abb. 5-9. CO <sub>2</sub> im Produktgas in Abhängigkeit von der Bioölzumischung .....      | 63 |
| Abb. 5-10. Zusammensetzung des Benzins beim Base-Case.....                                 | 65 |
| Abb. 5-11. Zusammensetzung des Benzins bei 10 % Rapsöl-Zumischung.....                     | 65 |
| Abb. 5-12. Zusammensetzung des Benzins bei 20 % Rapsöl-Zumischung.....                     | 65 |
| Abb. 5-13. Zusammensetzung des Benzins bei 10 % Sojaöl-Zumischung.....                     | 66 |
| Abb. 5-14. Zusammensetzung des Benzins bei 20 % Sojaöl-Zumischung.....                     | 66 |
| Abb. 5-15. Produktspektren bei 10 % Bioöl-Zumischung .....                                 | 67 |
| Abb. 5-16. Produktspektren bei 20 % Bioöl-Zumischung.....                                  | 67 |
| Abb. 5-17. Konversionsgrad: Gegenüberstellung raffiniert - unraffiniert .....              | 68 |
| Abb. 5-18. Benzin und Gas: Gegenüberstellung raffiniert – unraffiniert .....               | 69 |
| Abb. 5-19. Gasbezogener Ethylenanteil: Gegenüberstellung raffiniert - unraffiniert.....    | 70 |
| Abb. 5-20. Gasbezogener Propylenanteil: Gegenüberstellung raffiniert – unraffiniert.....   | 71 |
| Abb. 5-21. LCO + Rückstand: Gegenüberstellung raffiniert - unraffiniert .....              | 72 |
| Abb. 5-22. Koks: Gegenüberstellung raffiniert – unraffiniert .....                         | 72 |
| Abb. 5-23. Wasser im Kondensat: Gegenüberstellung raffiniert - unraffiniert .....          | 73 |
| Abb. 5-24. CO <sub>2</sub> im Produktgas: Gegenüberstellung raffiniert – unraffiniert..... | 74 |
| Abb. 5-25. Produktspektren bei 10 % Bioöl-Zumischung: raffiniert - unraffiniert .....      | 75 |
| Abb. 5-26. Produktspektren bei 20 % Bioöl-Zumischung: raffiniert – unraffiniert .....      | 75 |

## 7.4 Tabellenverzeichnis

|                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tab. 2-1. Eigenschaften von Benzin .....                                                 | 13 |
| Tab. 2-2. Oktanzahlen von Kraftstoffen.....                                              | 14 |
| Tab. 2-3. Fettsäure-Zusammensetzung der Bioöle in Massen-Prozent .....                   | 16 |
| Tab. 2-4. Theoretische Elementarzusammensetzung der Bioöle in Massen-Prozent .....       | 16 |
| Tab. 2-5. Eigenschaften der verwendeten, raffinierten Bioöle .....                       | 21 |
| Tab. 3-1. Fluidisierungen der Technikumsanlage .....                                     | 27 |
| Tab. 3-2. Geregelte Prozessgrößen .....                                                  | 28 |
| Tab. 3-3. Abhängige Prozessgrößen .....                                                  | 28 |
| Tab. 3-4. Daten der Referenzprobe für SimDest.....                                       | 32 |
| Tab. 3-5. Hauptbestandteile des gasförmigen Produkts.....                                | 35 |
| Tab. 3-6. Korngrößenanalyse der Katalysatorpartikel .....                                | 41 |
| Tab. 3-7. Ergebnis der Berechnung der Aufteilung von Siphon- und Bodenfluidisierung..... | 43 |
| Tab. 3-8. Berechnung der Leckagen (Gemessene Leckagen).....                              | 43 |
| Tab. 4-1. Versuchsplan.....                                                              | 50 |
| Tab. 4-2. Eingestellte Betriebsparameter .....                                           | 51 |
| Tab. 5-1. Feedbezogene Anteile im Produktgas bei 20 % Bioölzumischung in m% .....        | 60 |
| Tab. 5-2. Oktanzahlen des Benzins bei Versuchen mit Sojaöl-Zumischung.....               | 64 |
| Tab. 5-3. Feedbezogene Anteile im Produktgas in m%; raffiniert - unraffiniert.....       | 71 |