

DIPLOMARBEIT

Experimentelle Untersuchungen zur Produktion von Benzin aus Palm- und Sojaöl in einer vollkontinuierlichen FCC - Anlage

ausgeführt am

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

unter der Leitung von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Alexander Reichhold

durch

Christian Bartel

Matrikel Nr.: 0155574

Hartlgasse 26/18

1200 Wien

Wien, im Oktober 2008

Christian Bartel

Inhaltsverzeichnis

I	Kurzfassung	1
II	Abstract	3
1	Einleitung	5
2	Grundlagen	6
2.1	Pflanzliche Öle und Fette	7
2.1.1	Zusammensetzung und Eigenschaften	7
2.1.2	Herstellung	8
2.1.3	Raffination	10
2.1.3.1	Entschleimung (Degummierung)	10
2.1.3.2	Entsäuerung (Neutralisation)	11
2.1.3.3	Bleichung	11
2.1.3.4	Winterisierung	11
2.1.3.5	Desodorierung	11
2.1.4	Verwendung von pflanzlichen Ölen und Fetten	12
2.1.5	Cracken von pflanzlichen Ölen	13
2.1.5.1	Decarboxylierung	13
2.1.5.2	Desoxygenierung	13
2.2	Erdölaufarbeitung	16
2.2.1	Erdöl	16
2.2.2	Katalytisches Cracken	19
2.2.2.1	Fluid Catalytic Cracking	19
2.2.3	Gasaufbereitung	23
2.2.3.1	Gasnachverarbeitungsanlage	23
2.2.3.1.1	Entstehung der Gase	24
2.2.3.1.2	Prozessschema	25
2.2.3.2	Gastrennung in der Ethylenanlage	27
2.2.3.3	Gastrennung mit Membrantrennverfahren	30
2.2.4	Benzin	32
2.2.4.1	Zusammensetzung und Eigenschaften	32
2.2.4.2	Klopffestigkeit und Oktanzahl	33

3	FCC - Technikumsanlage	35
3.1	Aufbau	35
3.2	Funktionsweise	38
3.3	Katalysator	39
3.3.1	Verwendeter Katalysator	40
4	Versuchsdurchführung	41
4.1	Betriebsparameter	41
4.2	Probennahme	42
4.3	Umlaufratenmessung	43
4.3.1	Katalysator/Öl - Verhältnis	44
5	Auswertung	45
5.1	Produktspektrum	45
5.1.1	Produktgase	46
5.1.2	Benzin	46
5.1.3	LCO + Rückstand	47
5.1.4	Wasser	47
5.1.5	Koks	47
5.2	Berechnungen	48
5.2.1	Konversion	48
5.3	Analyse der gasförmigen Produkte	49
5.4	Analyse der flüssigen Produkte	50
5.4.1	SimDest	50
5.4.2	Destillation	50
6	Ergebnisse	55
6.1	Palmölversuche	55
6.1.1	Konversion und Produktspektrum	55
6.1.2	Gasanteile und Gaszusammensetzung	57
6.1.3	Vergleich der Ergebnisse mit dem Base-Case	58
6.2	Sojaölversuche	60
6.2.1	Konversion und Produktspektrum	60
6.2.2	Gasanteile und Gaszusammensetzung	61
6.2.3	Vergleich der Ergebnisse mit dem Base-Case	63

6.3	Versuchsergebnisse im Vergleich	64
6.3.1	Konversion und Produktlumps	64
6.3.2	Einfluss der ungesättigten Fettsäuren	65
6.3.3	Benzin- und Gasanteile	66
6.4	Betriebsparametervariation	67
6.4.1	Variation der Risertemperatur	67
6.4.2	Variation des Feedvolumenstromes	71
6.5	Produkteigenschaften	73
6.5.1	Oktanzahlen	73
6.5.1.1	Berücksichtigung der C5- und C6-Anteile	76
6.5.2	Benzinzusammensetzung	80
6.5.3	Aromatengehalt	81
7	Zusammenfassung	82
8	Anhang	85
8.1	Formelzeichen	85
8.2	Literaturverzeichnis	86
8.3	Abbildungsverzeichnis	88
8.4	Tabellenverzeichnis	90

I Kurzfassung

Der FCC - Prozess (Fluid Catalytic Cracking) ist ein raffinerietechnisches Verfahren, bei dem langkettige Kohlenwasserstoffe in kürzerkettige Produkte wie Benzin und Crackgas umgewandelt werden. Die vom Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der Technischen Universität Wien entwickelte FCC - Technikumsanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht arbeitet vollkontinuierlich und ist den Betriebsbedingungen der OMV - Großanlage (Raffinerie Schwechat) angepasst. Vorangegangene Arbeiten haben eindrucksvoll gezeigt, dass ein Anlagenbetrieb mit reinem Rapsöl als Feed problemlos möglich ist.

Im Zuge dieser Arbeit sollten Versuche mit Palmöl und Sojaöl als Einsatzstoff durchgeführt werden, um das Betriebsverhalten und die Produktqualitäten zu untersuchen. Dazu wurden zwei Versuchsreihen geplant, wobei sich der Pflanzenölanteil im Vakuumgasöl in 20 % - Schritten steigerte. Vakuumgasöl ist das Kopfprodukt der Erdöl – Vakuumdestillation und dient als Standard – Einsatzstoff der Großanlage.

Wie die Ergebnisse der ersten Versuchsserie zeigten, eignet sich Palmöl ganz hervorragend zur Beschickung der FCC – Anlage. Der Konversionsgrad vermindert sich mit steigendem Pflanzenölanteil aufgrund der Bildung von Wasser und Kohlendioxid zu Lasten des Produktgases. Dieses Reaktionsverhalten ist auf die Sauerstoffatome im Triglycerid der pflanzlichen Öle zurückzuführen, und wurde bereits von Schönberger [6] und González Osende [5] beobachtet. Der Benzinanteil bleibt unverändert hoch und die Fraktion von LCO+Rückstand verringert sich leicht bei konstantem Koksanteil. Das bedeutet dass die Umwandlung des Palmöles effizienter von Statten geht als jene von Vakuumgasöl.

Die Zusammensetzung des Crackgases weist zudem höhere Ethylen- und Propylenkonzentrationen auf. Diesen olefinischen Komponenten wird wegen ihrer Bedeutung als Rohstoff für die Kunststoffherstellung besonderes Augenmerk geschenkt.

Sojaöl verhält sich ähnlich zufriedenstellend wie Palmöl, liefert jedoch etwas geringere Konversionsgrade, vor allem aufgrund der verstärkten Bildung von längerkettigen Produkten (LCO+Rückstand). Die Crackgasqualität ist vergleichbar mit jener aus den Palmölversuchen.

Genaue Analysen des Crackbenzins haben ergeben, dass die Oktanzahlen mit steigendem Pflanzenölanteil im Feed auf gewohnt hohem Niveau bleiben, für die ROZ ergibt sich sogar ein leichter Aufwärtstrend.

Untersuchungen der Benzinzusammensetzung weisen einen hohen Aromatenanteil aus, welcher erwartungsgemäß über der gesetzlichen Grenzkonzentration für Ottokraftstoffe liegt. Durch Mischen des Crackbenzins mit Benzin anderen Ursprungs reduziert sich die Aromatenkonzentration auf den gewünschten Wert.

Kritisch zu Bewerten sind erhöhte Benzolgehalte in der Leichtbenzinfraction – es existieren jedoch industriell bewährte Methoden wie die Benzolextraktion zur Senkung dieses toxischen Aromats unter den vorgeschriebenen Grenzwert.

Zusammenfassend kann postuliert werden, dass sich unter gegebenen Reaktionsbedingungen Palmöl am Besten für das katalytische Cracken eignet, gefolgt von Rapsöl und Sojaöl.

II Abstract

The FCC process (Fluid Catalytic Cracking) is a method used in refineries to convert heavy hydrocarbons to shorter-chained products as gasoline and crackgas. The Institute of Chemical Engineering at Vienna University of Technology developed a pilot-scale FCC unit with internal circulating fluidized bed design, which works continuously at the same operating conditions like the OMV FCC plant (refinery Schwechat). As in previous works imposingly showed, the operation with pure rapeseed oil as feed is possible without any problems.

In the cause of this work experiments with palm oil and soy bean oil as feed should be realized, to study the performance as well as the product quality. Therefore two series of tests have been planned whereas the percentage of vegetable oil in vacuum gasoil raised in steps of 20 %. Vacuum gasoil is the overhead product from the crude oil vacuum distillation and is the most common input for FCC units.

As the results of the first test series showed, palm oil is outstanding qualified for feeding the FCC unit. The overall conversion is lowered with increased percentages of vegetable oil because of the formation of water and carbon dioxide to the account of the gas yield. This reaction behaviour is attributed to the oxygen atoms from the carboxylic group of the fatty acid, and was already observed by Schönberger [6] and González Osende [5].

The gasoline yield remains unchanged on a high level and the fraction of LCO + residue is a bit reduced at a stationary amount of coke. This means that the conversion of palm oil works more efficient than those of vacuum gasoil. Moreover the composition of the crackgas shows higher ethylene- and propylene- percentages. These olefinic components are of special interest because of there importance as raw material for the production of plastics.

Soy bean oil behaves similar satisfying like palm oil, but provides a bit lower conversion rates – primarily based on an enhanced formation of longer-chained products (LCO + residues). The crackgas quality is comparable with those from the palm oil experiment.

Precise analyses of the gasoline have shown that the octane numbers remain with increased amounts of vegetable oil on a usual high level, for the RON even appears a light trend upwards.

Researches of the gasoline composition displays a high fraction of arenes which lies – as expected - above the legal limit. By blending the FCC-gasoline with other petrols, the aromatic hydrocarbons will be reduced to a desired value.

Heightened benzene percentages has to be evaluated critically – nevertheless approved industrial methods are existing to lower these toxic arenes according to the limits.

Summarizing one can postulate that palm oil is most qualified for catalytic cracking in FCC units as it is, followed by rapeseed oil and soy bean oil.

1 Einleitung

Der wirtschaftliche Wohlstand und die hohe Lebensqualität unserer Gesellschaft beruhen entscheidend auf der Energieversorgung durch fossile Energieträger. Derzeit werden knapp zwei Drittel des weltweiten Energiebedarfes durch Erdöl und Erdgas gedeckt, inklusive Kohle beträgt der Anteil fossiler Energieträger circa 90 %.

Der seit Jahrzehnten wachsende Energiebedarf – verstärkt durch diverse Schwellenländer und deren Weg zur Industrialisierung - konnte bisher aufgrund der leichten Verfügbarkeit und hohen Energiedichte von Erdöl und Erdgas problemlos gedeckt werden. Die sicheren Reserven sind jedoch begrenzt, und bessere Fördermethoden führen zu steigenden Energiepreisen. Außerdem bringen fossile Brennstoffe Probleme wie Importabhängigkeiten und massive Störungen des Kohlendioxid - Gleichgewichtes der Erde mit sich.

Steigende Energiepreise führen zu erheblichen Anreizen für den Einsatz von energieeffizienteren Technologien. Die OMV AG ist bestrebt solche Technologien zu erproben, um sie in großtechnischem Maßstab einsetzen zu können - nicht zuletzt zur Einhaltung der Kraftstoffverordnung, welche seit 2004 in Österreich gesetzlich verankert ist. Diese Verordnung geht aus der EU-Biokraftstoff-Richtlinie hervor (Richtlinie 2003/30/EG) und verpflichtet die Inverkehrbringer von Kraftstoffen einen Biokraftstoffanteil von mindestens 5,75 % (im Jahr 2008) zum herkömmlichen fossilen Treibstoff beizumischen. Das Ziel dieser Richtlinie ist die Reduktion von verkehrsbedingten Schadstoffemissionen (in Hinblick auf Dieselmotoren vor allem Kohlenmonoxid, flüchtige Kohlenwasserstoffe sowie Partikel), und Treibhausgasen.

Bei Verbrennungsprozessen entsteht zwangsläufig Kohlendioxid, welches maßgeblich zum Treibhauseffekt beiträgt - sofern es nicht durch Pflanzenwuchs wieder gebunden wird. Für Rapsmethylester (Biodiesel) und Ottokraftstoffe auf Ethanolbasis ergeben sich unter Berücksichtigung des Herstellungsprozesses deutliche Einsparungspotentiale, da die Pflanze beim Wuchs ebensoviel CO₂ bindet, wie bei der Verbrennung abgegeben wird.

Im Zuge dieser Arbeit werden Versuche mit Palmöl und Sojaöl als Einsatzstoff einer FCC – Anlage im Technikumsmaßstab durchgeführt, um die Eignung von pflanzlichen Ölen zur Beschickung von großtechnischen Crackanlagen zu erproben.

2 Grundlagen

Der dieser Arbeit zugrunde liegende Prozess zur Spaltung von pflanzlichen Ölen in Benzin und gasförmige Kohlenwasserstoffe ist das Fluid Catalytic Cracking (FCC). Dabei handelt es sich um das heute meistverwendete Verfahren für die Herstellung von Benzin, welches in nahezu jeder Raffinerie weltweit eingesetzt wird. Eine genaue Beschreibung dieses Prozesses findet sich in Kapitel 2.2.2.

Die hier gezeigten Ergebnisse stützen sich auf Experimente, welche mit einer Versuchsanlage im Technikumsmaßstab an der TU Wien durchgeführt wurden. Eine ausführliche Darstellung dieser Anlage folgt in Kapitel 3. Abbildung 2-1 zeigt ein vereinfachtes Funktionsschema des Spaltprozesses - als Einsatzstoffe dienen verschiedene Pflanzenölsorten, die in unterschiedlichen Anteilen zu Vakuumgasöl gemischt werden. Vakuumgasöl ist das leichteste Produkt der Vakuumdestillation und wird in Raffinerien als Standardeinsatzstoff für FCC – Anlagen verwendet.

Auch wenn sich das Hauptaugenmerk auf die Ergebnisse aus den Versuchen mit reinem Pflanzenöl richtet, steht der FCC - Prozess selbst, die daraus gewonnenen Produkte sowie deren Aufarbeitung, in direktem Zusammenhang mit den Prozessen einer Raffinerie. Aus diesem Grund sollen im Folgenden auch die Grundlagen der Erdöl – Raffination, und speziell die Aufarbeitung der gasförmigen FCC - Produkte erläutert werden, da nicht unerhebliche Mengen an Gasen entstehen, welche unter anderem für die Kunststoffherstellung weiter verwendet werden können.

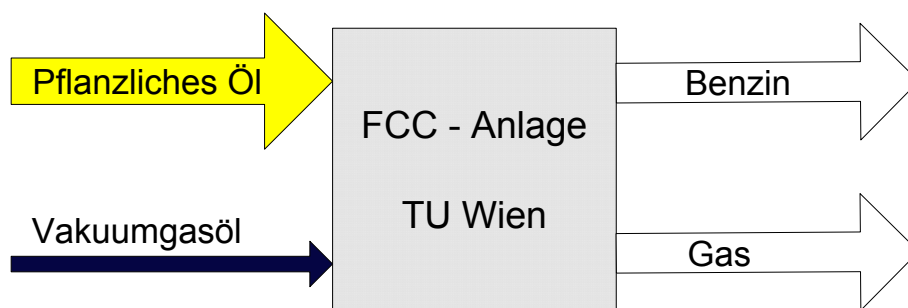


Abb. 2-1: Schema der FCC – Technikumsanlage

2.1 Pflanzliche Öle und Fette

2.1.1 Zusammensetzung und Eigenschaften

Pflanzliche Öle und Fette stammen aus den Samen oder Früchten von Pflanzen, und bestehen fast ausschließlich aus einem Gemisch verschiedener Fettsäure-Triglyceride. Triglyceride sind Ester aus dem dreiwertigen Alkohol Glycerin mit drei, meist unterschiedlichen, unverzweigten Monocarbonsäuren, den sogenannten Fettsäuren. Diese Fettsäuren sind überwiegend geradzahlig (betreffend Anzahl der Kohlenstoffatome) und unterscheiden sich durch ihre Kettenlänge (typischerweise 12 bis 22 C – Atome), Anzahl und Position der Doppelbindungen sowie durch ihre sterische Konfiguration. Ausführliche Informationen über Aufbau und Nomenklatur von Fettsäuren finden sich bei Ramakrishnan [11] und Wlaschitz [10]. Abbildung 2-2 zeigt die Struktur eines typischen Triglycerids.

Neben den Triglyceriden (cirka 97 % Anteil) kommen in natürlichen Ölen und Fetten auch andere Verbindungen vor, nämlich bis zu 3 % Mono- und Diglyceride, freie Fettsäuren und Begleitstoffe. Zu den Begleitstoffen zählen Wachse (Ester aus Fettsäuren und Fettalkohol), Sterine, Phospholipide (zum Beispiel Lecithin), Terpene (Vitamine A und E) und Spurenelemente.

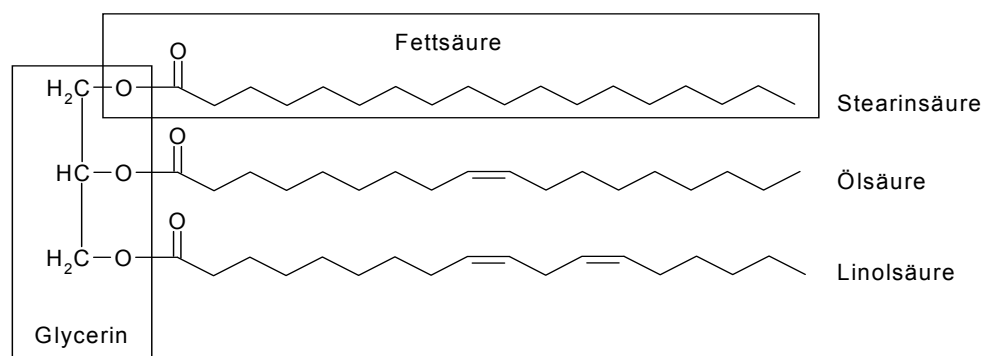


Abb. 2-2: Chemischer Aufbau eines typischen Triglycerids

Liegt ein Öl bei Raumtemperatur in fester Konsistenz vor, spricht man von Fett, wobei der Begriff „Raumtemperatur“ keiner klaren Definition unterliegt (vgl. Schönberger [6]).

Die physikalischen Eigenschaften von Fetten werden durch ihre Kettenlänge und Häufigkeit von C=C - Doppelbindungen in den Fettsäureresten bestimmt. Mit wachsender Kettenlänge und abnehmender Anzahl an Doppelbindungen steigt die Schmelztemperatur - wobei es keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern vielmehr einen Schmelzereich gibt. Dies liegt daran, dass natürliche Fette Gemische aus unterschiedlichen Triglyceriden sind, weshalb auch keine genaue chemische Formel für ein bestimmtes Fett angegeben werden kann. Stattdessen wird für die einzelnen Fette der prozentuale Anteil der enthaltenen Fettsäuren an der Gesamtmasse des Fettes angegeben, oder nur der Gehalt an gesättigten, einfach und mehrfach ungesättigten Fettsäuren (vgl. Wlaschitz [10]).

Eine wichtige Eigenschaft in Hinblick auf die Verwendung von pflanzlichen Ölen als FCC – Einsatzstoff ist jene, dass sie sich beim Erhitzen zum Teil unterhalb ihres Siedepunktes zersetzen.

2.1.2 Herstellung

Für die industrielle Produktion von pflanzlichen Ölen und Fetten werden hauptsächlich die Früchte der Ölpalme, Sojabohnen, Raps, Mais, Sonnenblumen, Erd- und Kokosnüsse verwendet. Vor der eigentlichen Ölgewinnung ist eine Vorbehandlung der Ölfrüchte, beziehungsweise der Ölsaaten, notwendig. Abbildung 2-3 zeigt ein Schema der Ölgewinnung, wie sie in industriellen Großanlagen erfolgt.

Palmöl wird aus dem Fruchtfleisch der Palmölfrucht gewonnen - im Gegensatz zum Palmkernöl, das aus den Samen der Früchte kommt. Das Fruchtfleisch wird zuerst konditioniert, das heißt mit Wasserdampf behandelt. Dabei erfolgt eine Abtrennung von den Samenkernen und eine Deaktivierung des fettspaltenden Enzyms Lipase (bei Temperaturen zwischen 77 °C und 110 °C und Verweilzeiten von 15 bis 30 Minuten). Im Anschluss daran erfolgt eine Zerkleinerung.

Die Ölsaaten werden zur Entfernung von Fremdbesatz und Verunreinigungen als erstes mechanisch gereinigt (Sieben, Windsichten, Metallabscheidung), anschließend getrocknet und in großen Walzenstühlen oder Brechern zerkleinert.

Eine Zerkleinerung der Samen ist deswegen notwendig, weil das Öl vor allem in den Zellen des Keimlingsgewebes enthalten ist, und die festen Zellwände für Öl oder auch Extraktionsmittel undurchlässig sind.

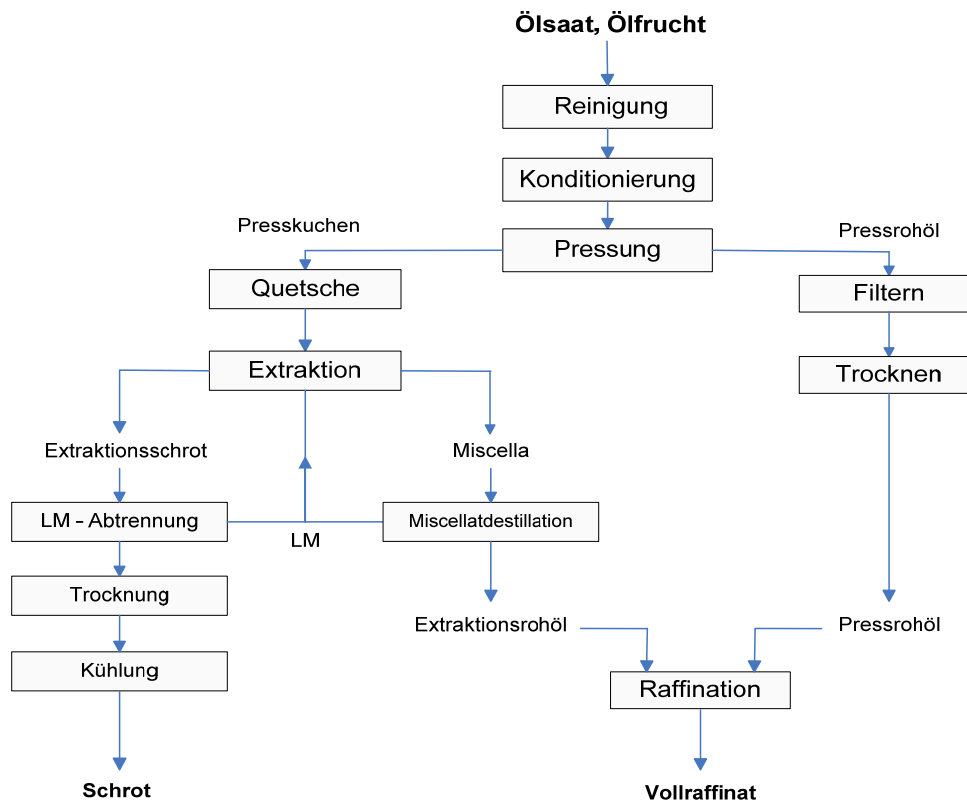


Abb. 2-3: Prozessschema der Gewinnung von pflanzlichen Ölen (LM = Lösungsmittel)

Vor dem Pressen erfolgt wiederum eine Konditionierung mit Wasserdampf, bei der die restlichen Zellwände, die nach dem Zerkleinern noch intakt sind, aufgerissen werden. Außerdem wird das im Gewebe eingeschlossene Öl dünnflüssiger, vereinigt sich leichter zu Tropfen und läuft schneller ab.

Dieser Saatbruch, beziehungsweise die konditionierten Ölfrüchte, werden dann mit kontinuierlich betriebenen Schneckenpressen gepresst. Dies geschieht im Allgemeinen bis zu einem Restölgehalt von cirka 20 % im zurückbleibenden Kuchen - das darin verbliebene Öl wird mit Hilfe eines Lösungsmittels extrahiert. Ölarme Saaten wie zum Beispiel Sojabohnen werden nicht gepresst, sondern nach der Konditionierung direkt extrahiert. Vor der Extraktion wird der Kuchen in Quetschwalzwerken gewalzt, um eine möglichst große innere Oberfläche zu erreichen. Als Lösungsmittel dienen aliphatische Kohlenwasserstoffe wie n-Hexan, das selektiv, nicht toxisch und gut rückgewinnbar ist. Die Extraktion wird mit Lösungsmittelrückführung in kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Fahrweise betrieben. Zurück bleibt das Schrot mit einem Restölanteil von 1 bis 2 %, das beispielsweise als eiweißreiches Tierfutter verwendet wird.

Die Abtrennung der Lösungsmittelreste aus dem Schrot erfolgt durch Dampfbehandlung, die sogenannte Miscella (Öl/Lösungsmittelgemisch) wird zuerst filtriert und dann ebenfalls einer Dampfbehandlung unterzogen.

2.1.3 Raffination

Für viele Anwendungen der pflanzlichen Öle und vor allem für die Verwendung als Nahrungsmittel ist eine Raffination (Reinigung) notwendig. Die aus den Ölpflanzen gewonnen Rohöle sind trüb oder stark gefärbt, haben einen oft unangenehmen Geschmack und sind schlecht haltbar. Durch den mehrstufigen Raffinationsprozess werden unerwünschte Begleitstoffe wie Wasser, Schleimstoffe, Farbstoffe, Schmutzteilchen und freie Fettsäuren entfernt.

Nach der Raffination spricht man von einem Vollraffinat – ein solches Öl weist Speiseölqualität auf und ist geruchs- und geschmacksneutral.

2.1.3.1 Entschleimung (Degummierung)

Die im Öl enthaltenen Schleimstoffe (in erster Linie Phospholipide, siehe Abbildung 2-4) wirken sich negativ auf die Haltbarkeit des Öles aus (Fettsäurehydrolyse), und können in wasserlösliche und wasserunlösliche unterschieden werden. Wasserlösliche Phospholipide können durch Waschen mit Wasser aus dem Pflanzenöl entfernt werden. Die wasserunlöslichen hingegen werden durch Säurezusatz (Zitronensäure oder Phosphorsäure) hydratisiert, und mit Hilfe von Wasser aufgequellert. Im gequellten Zustand bildet sich eine Art Schleim, der dann abfiltriert werden kann, und dem Prozess seinen Namen verleiht.

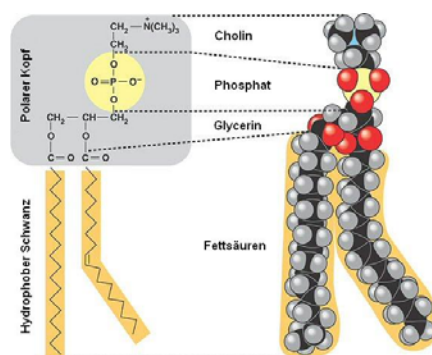


Abb. 2-4: Struktur eines Phospholipids

2.1.3.2 Entsäuerung (Neutralisation)

Das Ziel der Entsäuerung ist die Entfernung von freien Fettsäuren auf einen Restgehalt von maximal 0,1 %. Dies geschieht meist in Kombination mit der Entschleimung, mit Hilfe einer Laugenwäsche und anschließender Frischwasser - Spülung sowie Trocknung. Eine andere Möglichkeit, deren Wirtschaftlichkeit vom Gehalt der freien Fettsäuren im unraffinierten Öl abhängt, ergibt sich durch Wasserdampfdestillation unter Vakuum („physikalische Entsäuerung“).

2.1.3.3 Bleichung

Das Bleichen geschieht bei circa 90 °C unter langsamem Rühren und Luftausschluss durch Adsorption an Bleicherde (Tonerde) oder Aktivkohle. Aufgrund der porösen Oberflächenstruktur erfolgt die Adsorption von Farbbestandteilen (Carotine, Chlorophyll) und weiteren Verunreinigungen wie Spurenmetalle oder Schwefelverbindungen. Durch Filtration wird das Öl wieder vom Adsorbens getrennt, die noch in der Bleicherde enthaltenen Ölreste können durch Extraktion zurückgewonnen werden.

2.1.3.4 Winterisierung

Bei der Winterisierung werden Wachse und höherschmelzende Triglyceride, die bereits bei Raumtemperaturen zur Trübung des Produktes führen, entfernt. Durch eine langsame Abkühlung des Öles auf circa 4 °C kommt es zum Auskristallisieren der genannten Substanzen, welche dann durch Filtration entfernt werden können.

2.1.3.5 Desodorierung

Dieser Schritt dient der Entfernung von arteigenen Geruchs- und Geschmackstoffen, sowie von Verunreinigungen wie Pestizid - Rückständen, Extraktionsmittelresten oder etwaigen Zersetzungsprodukten (durch Transport und Lagerung des Öles). Dazu wird eine Wasserdampfdestillation im Vakuum bei circa 220 °C und 2 bis 5 mbar durchgeführt. Die Abkühlung des Öles erfolgt ebenfalls schonend unter Vakuum.

2.1.4 Verwendung von pflanzlichen Ölen und Fetten

Cirka 80 % der gesamten Öle und Fette (inklusive tierischer Fette) finden in der Lebensmittelindustrie Verwendung, beispielsweise als Brat- und Backfett, oder für die Margarineherstellung.

Daneben werden sie in der Kosmetikindustrie (als Salbengrundlage oder für die Seifenherstellung), für Schmierstoffe, Lacke und Firnisse eingesetzt.

Außerdem dienen Öle und Fette als Rohstoff für die chemische Industrie - folgende Abbildung gibt Aufschluss über das breite Anwendungsgebiet.

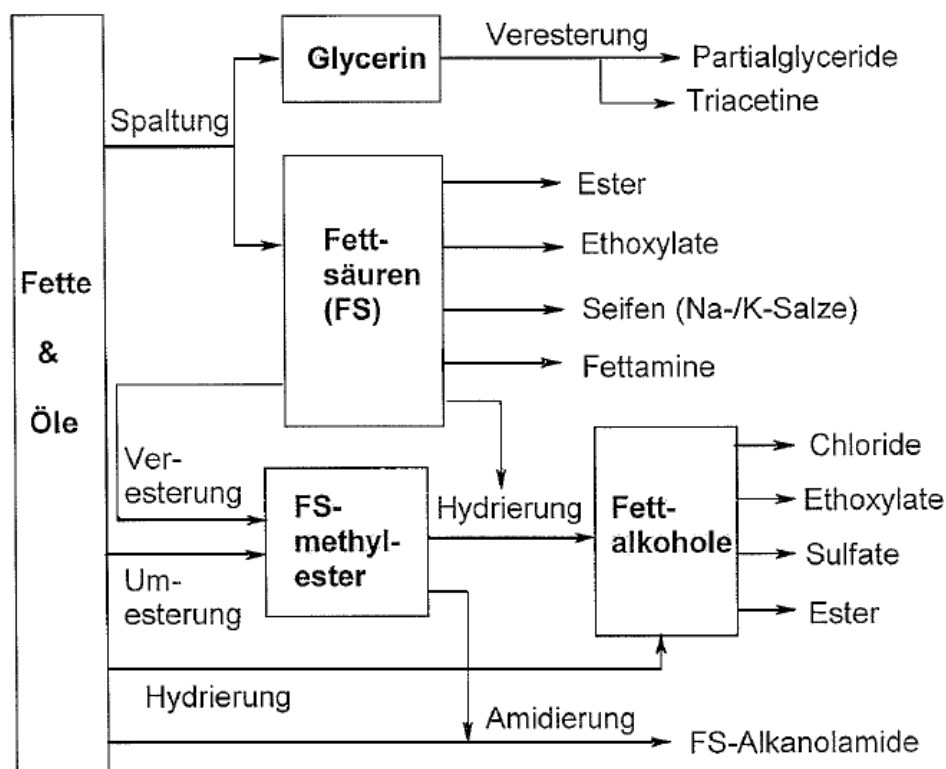


Abb. 2-5: Öle und Fette als Rohstoffe für die chemische Industrie, Quelle: Knaus [12]

Dem Verfahren der Umesterung von pflanzlichen Ölen, insbesondere von Rapsöl, wird seit einigen Jahren aufgrund der verstärkten Produktion von sogenanntem „Biodiesel“, genauer Rapsmethylester (RME), besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

2.1.5 Cracken von pflanzlichen Ölen

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurden Ölsorten aus Pflanzen mit den derzeit größten globalen Erntemengen verwendet, nämlich Rapsöl, Soja- und Palmöl. Schönberger [6] gibt Aufschluss über die zeitliche Entwicklung der Weltermen dieser Ölpflanzen.

Der chemische Aufbau von pflanzlichen Ölen ist den paraffinischen Strukturen im Vakuumgasöl sehr ähnlich. Es gibt jedoch zwei Unterschiede, die sich auf den Verlauf der Crackreaktionen auswirken. Zum Einen existieren im Triglycerid des pflanzlichen Öles Sauerstoffmoleküle (siehe Kapitel 2.1.1) – welche im Vakuumgasöl nicht enthalten sind, zum Anderen kommen auch Kohlenstoff – Doppelbindungen (in Form von ungesättigten Fettsäuren) vor. Tabelle 2-1 zeigt den Anteil der ungesättigten Fettsäuren und die ungefähren Massenanteile der einzelnen Fettsäuren in den verwendeten Ölsorten. Da es sich bei pflanzlichen Ölen um Naturprodukte handelt, kann die Zusammensetzung in einem gewissen Bereich schwanken.

Für das Cracken von pflanzlichen Ölen haben Adjaye und Bakhshi [13] aus vielen möglichen Reaktionsmechanismen zwei als relevant angesehen, nämlich die Decarboxylierung und die Desoxygenierung. Diese beiden Reaktionspfade, die in direkter Konkurrenz zueinander stehen (vgl. Reichhold [19] [20]), sind in Abbildung 2-6 dargestellt.

2.1.5.1 Decarboxylierung

Bei der Decarboxylierung wird Kohlendioxid aus der Carboxylgruppe des Glyceridmoleküls abgespalten, was dazu führt, dass der Rest der Fettsäure als paraffinischer Kohlenwasserstoff weiter zu kleineren Kohlenwasserstoffketten bis hin zu gasförmigen Produkten gespalten wird. Als Nebenprodukt entsteht also nur Kohlendioxid.

2.1.5.2 Desoxygenierung

Hier entstehen durch mehrfache Kondensationsreaktionen zweier Säuren oder Ester Aldehyde und Ketone, mit Wasser als Nebenprodukt. Diese Produkte können weiters zu höheren Ketonen und Aldehyden kondensieren, um anschließend gecrackt zu werden - oder es bilden sich durch Aromatisierungsreaktionen aromatische

Kohlenwasserstoffe, aus denen schließlich durch Polymerisation Koks entsteht. Es bilden sich bei diesem Reaktionsweg gasförmige Produkte aus den gespaltenen Anteilen, sowie Koks aus den Polyaromaten - Wasser ist das dominierende Nebenprodukt.

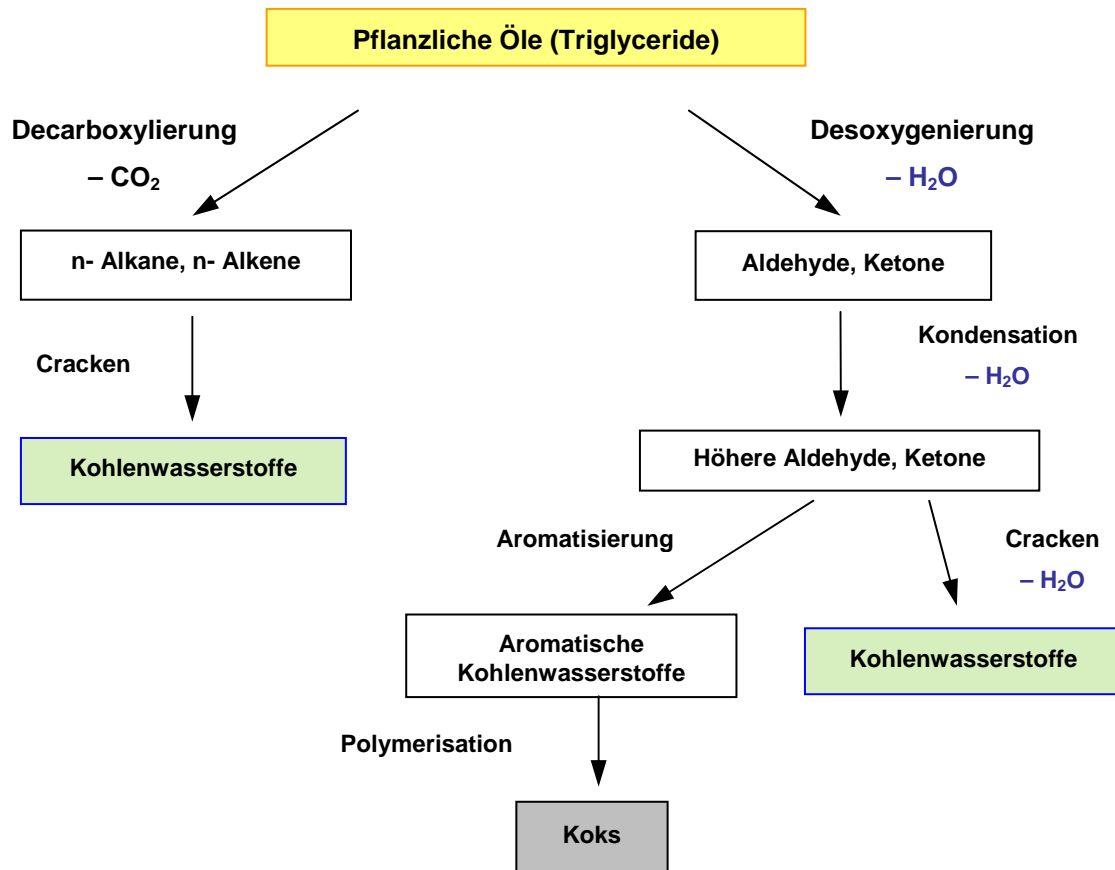


Abb. 2-6: Crackmechanismen bei der Spaltung von pflanzlichen Ölen, Quelle: Ramakrishnan [11]

Wie man sieht muss man beim Cracken von pflanzlichen Ölen produktseitig mit höheren Anteilen an Kohlendioxid, beziehungsweise Koks und Wasser rechnen. Welcher Reaktionsweg bevorzugt abläuft, ist von mehreren Faktoren wie zum Beispiel Reaktionstemperatur oder Katalysatormaterial abhängig. In vorausgehenden Arbeiten von Schönberger [6] und González Osende [5] konnte aber bereits gezeigt werden, dass sich beim Cracken der oben beschriebenen Öle mit der verwendeten FCC - Anlage und den darin eingesetzten Katalysatoren der Desoxygenierungspfad als dominant erweist.

Tab. 2-1: Zusammensetzung der verwendeten pflanzlichen Öle in Massenprozent,
Quelle: Henry Lamotte GmbH, Spezifikation, Bremen

Fettsäure	Kurzform	Rapsöl	Sojaöl	Palmöl
Gesättigte Fettsäuren		8,7	14,1	49
Einfach ungesättigte Fettsäuren		57,7	24,7	41,3
Mehrfach ungesättigte Fettsäuren		33,7	61,1	9,7
Dodecansäure/Laurinsäure	C12:0	-	-	0,6
Tetradecansäure/Myristinsäure	C14:0	-	-	3,1
Hexadecansäure/Palmitinsäure	C16:0	5,3	10,6	40,1
Octadecansäure/Stearinsäure	C18:0	1,4	3,5	4,8
Eicosansäure/Arachinsäure	C20:0	1,4	-	0,5
Decosansäure	C22:0	0,5	-	-
Hexadecensäure/Palmitoleinsäure	C16:1	-	-	0,3
Octadecensäure/Ölsäure	C18:1	52,9	24,7	41
Decosensäure/Erucasäure	C20:1	2,4	-	-
Erucasäure	C22:1	2,4	-	-
Octadecadiensäure/Linolsäure	C18:2	24	53,5	9,2
Octadecatriensäure/Linolensäure	C18:3	9,6	7,6	0,5

2.2 Erdölaufarbeitung

2.2.1 Erdöl

Erdöl ist ein in unterirdischen Lagerstätten vorkommendes Flüssigkeitsgemisch aus Kohlenwasserstoffen, wie Paraffinen (gesättigte kettenförmige Verbindungen), Naphtene (gesättigte ringförmige Strukturen) und Aromaten (ungesättigte ringförmige Verbindungen). Als Nebenbestandteile sind in geringen Mengen hauptsächlich Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen vorhanden. Nicht im Rohöl zu finden sind Olefine, also ungesättigte geradkettige oder nichtaromatische, ungesättigte, zyklische Substanzen.

Erdöl ist brennbar, lipophil und je nach Herkunft (siehe Abbildung 2-7) unterscheiden sich die Rohöle mehr oder weniger stark in äußerer Erscheinungsform, Zusammensetzung und Eigenschaften. Über die Entstehung gibt es zahlreiche Theorien, es sei hier auf weiterführende Literatur, zum Beispiel Ecker [2], verwiesen.

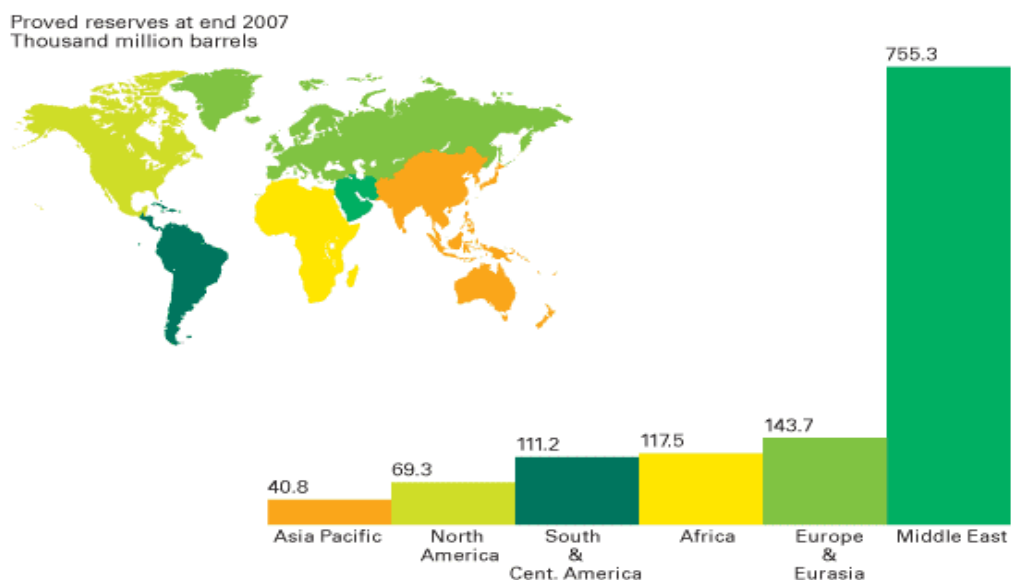


Abb. 2-7: Verteilung der Rohölreserven Ende 2007, Quelle: <http://www.bp.com> [11]

Als gesicherte Erdölreserve bezeichnet man bereits gefundenes Erdöl in einer Lagerstätte, das mit heute bekannter Technologie und bei heutigem Preisniveau in Zukunft wirtschaftlich gefördert werden kann.

Seit Beginn der industriellen Verwendung (erste Erdölbohrung 1859) stellt Erdöl den wichtigsten Primärenergieträger dar. Zum Decken der hohen Nachfrage an Sekundärenergieträgern wie Benzin, Diesel, Kerosin oder Heizöl sind neben atmosphärischer Destillation und Vakuumdestillation - die Grundprozesse einer jeden Raffinerie - Umwandlungs- und Veredelungsverfahren notwendig, mit denen die gewünschten Komponenten aus dem Erdöl gewonnen werden können. Des Weiteren ist Erdöl der wichtigste Ausgangsstoff für die Erzeugung von petrochemischen Grundstoffen, wie zum Beispiel Ethylen oder Propylen, die wiederum essentielle Einsatzstoffe für die Kunststoffindustrie sind.

Im Laufe der Zeit änderte sich aber einerseits der Bedarf an Produkten (zum Beispiel von Petroleum und Heizöl hin zu mehr Benzin und Kerosin), und andererseits die Anforderungen an die Produkte selbst. Dadurch entstand eine Vielzahl von unterschiedlichen Technologien – zu den wichtigsten und heute in wohl jeder Raffinerie eingesetzten zählen das Cracken, Reformieren, Isomerisieren, Alkylieren und Hydroprocessing.

Mit dem in Abbildung 2-8 dargestellten, vereinfachten Prozessschema einer typischen Raffinerie wird deutlich, wie komplex die Aufarbeitung des Rohöles bis hin zu den Endprodukten von Statten geht. Ausführliche Beschreibungen der einzelnen Prozesse findet man beispielsweise bei Ecker [2], hier soll nur auf die mit dieser Arbeit in unmittelbarem Zusammenhang stehenden Verfahren eingegangen werden.

Der genaue Aufbau einer Raffinerie hängt im Wesentlichen von den Standortbedingungen ab – gewünschte Produkte und eingesetztes Öl spielen dabei eine entscheidende Rolle. Die Raffinerie Schwechat der OMV AG ist heute beispielsweise in der Lage, bis zu 20 unterschiedliche Rohölqualitäten aus 15 verschiedenen Förderländern zu verarbeiten.

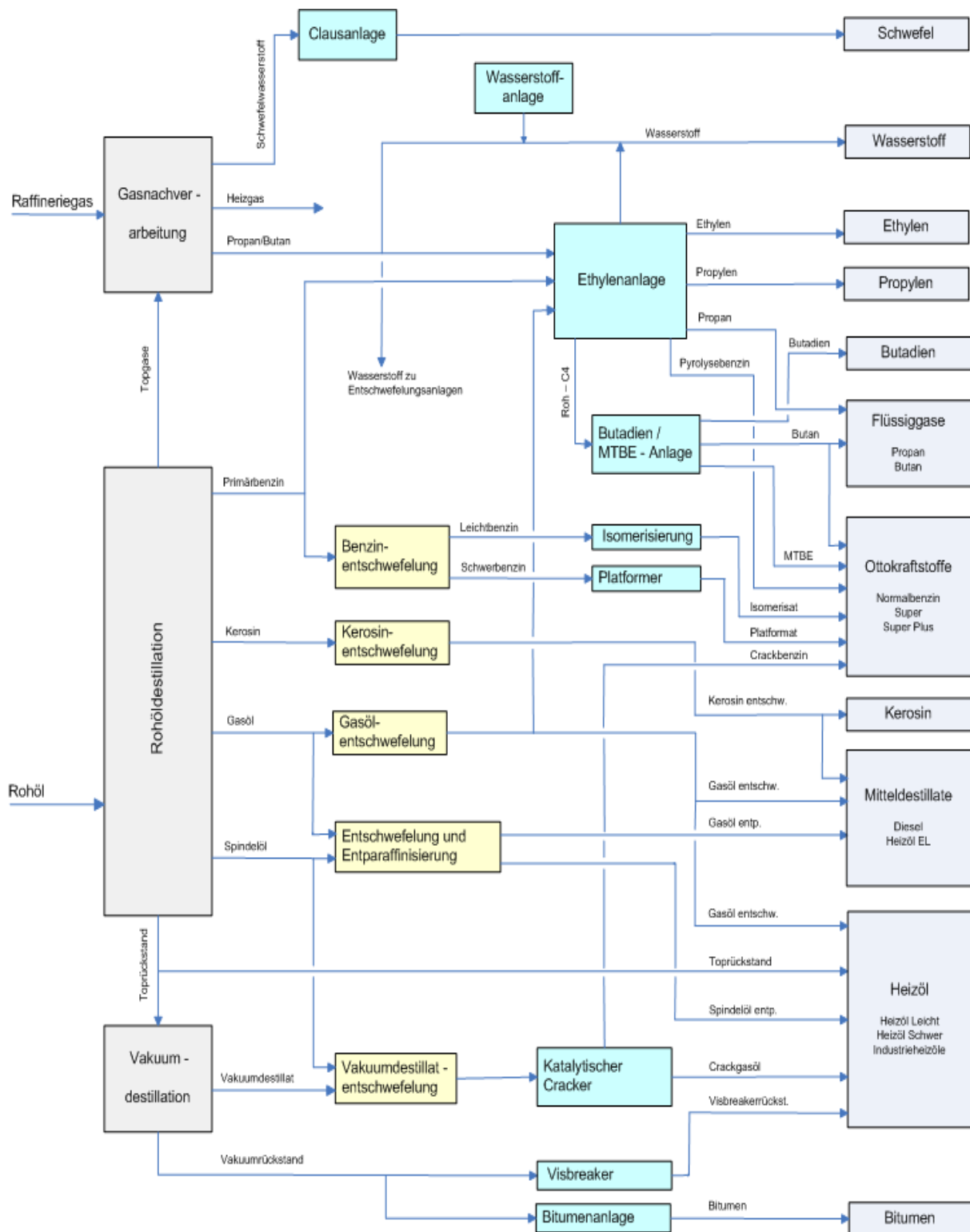


Abb. 2-8: Verfahrensschema einer typischen Raffinerie

2.2.2 Katalytisches Cracken

Das Ziel des Crackens ist das Aufbrechen der C-C Bindungen von Kohlenwasserstoffen zur Spaltung von höhersiedenden Erdöldestillatfraktionen und Rückständen in niedrigsiedende Produkte, vor allem Benzin und Diesel. Dabei unterscheidet man generell zwischen thermischem und katalytischem Cracken.

Thermisches Cracken läuft unter erhöhtem Druck und Temperaturen von mindestens 450 °C ab, wobei ein radikalischer Reaktionsmechanismus zum Tragen kommt. Dieses Verfahren wurde früher hauptsächlich zur Benzingewinnung eingesetzt, mit dem Nachteil einer relativ geringen Selektivität bezüglich der Kettenlänge der Spaltprodukte.

Beim katalytischen Crackverfahren erfolgt die Spaltreaktion, so wie beim thermischen Verfahren, durch Wärmezufuhr. Die Reaktionen laufen aber in Gegenwart von Katalysatoren nach einem ionischen Mechanismus ab, der weit weniger Energie benötigt. Dadurch ist katalytisches Cracken schon ab Temperaturen von circa 400 °C und unter Atmosphärendruck möglich. Zwei Varianten des katalytischen Crackens werden wiederum unterschieden: das Hydrocracken und das Fluid Catalytic Cracking (FCC).

Unter Hydrocracken versteht man katalytisches Cracken in Gegenwart von Wasserstoff und hohem Druck (100 bis 200 bar). Das Ziel ist die Gewinnung von Benzin und Mitteldestillaten, sowie die Reinigung (Entschwefelung) und Stabilisierung (Überführen von ungesättigten in gesättigte Verbindungen) der Produkte. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist die durch die Hydrierung unterdrückte Koksbildung, nachteilig sind die hohen Kosten aufgrund des großen apparativen Aufwands (teure Spezialstähle gegen Wasserstoffdiffusion notwendig) und dem Bedarf an reinem Wasserstoff.

2.2.2.1 Fluid Catalytic Cracking

Als Hauptprodukt galt seit Beginn der kommerziellen Nutzung dieses Verfahrens immer das sogenannte Crackbenzin, welches heute den mengenmäßig größten Anteil an Ottokraftstoffen hat. Ein Grund dafür ist die sehr hohe Oktanzahl, da es durch den ionischen Reaktionsmechanismus verstärkt zu Kettenverzweigungen, Ringbildungen und Aromatisierungen der Moleküle kommt, und somit die Oktanzahl angehoben

wird. Die Oktanzahl ist das wichtigste Qualitätskriterium für Ottokraftstoffe und beschreibt die Klopfestigkeit (siehe Kapitel 2.2.4.2).

Die weiteren Vorteile des katalytischen Crackens gegenüber den thermischen Spaltverfahren sind höhere Reaktionsgeschwindigkeiten, die eine kleinere Anlagenbauart zulassen, und die Bildung von Crackgasen (vorwiegend Propylen), welche für die Kunststoffherstellung weitere Verwendung finden. Als Nachteil gelten die erhöhten Reinheitsanforderungen an die Einsatzstoffe, da Schwefel- oder Metallanteile die Katalysatorfunktionalität herabsetzen. Als Einsatzstoffe dienen neben Crack- und Cokergasölen vor allem Vakuumdestillate.

Die Entwicklung dieses für die Erdölverarbeitung sehr wichtigen Verfahrens hat bereits in den Jahren um 1920 begonnen. Bis 1941 verwendete man Festbettreaktoren (Verfahren nach Houdry), als schließlich im Jahre 1938 acht große Ölfirmen gemeinsam – aus patentrechtlichen Gründen – ein neues Verfahren entwickelten, nämlich das Fluid Catalytic Cracking (FCC). Von diesem gab und gibt es verschiedenste Ausführungsformen, in Abbildung 2-9 ist eine modernere Variante der Universal Oil Products (UOP) als Beispiel für den FCC – Prozess dargestellt. Diese arbeitet im Gegensatz zur Technikumsanlage mit einer externen Zirkulation des Katalysatormaterials, lässt aber gute Einblicke in die Funktionsweise von FCC - Prozessen zu.

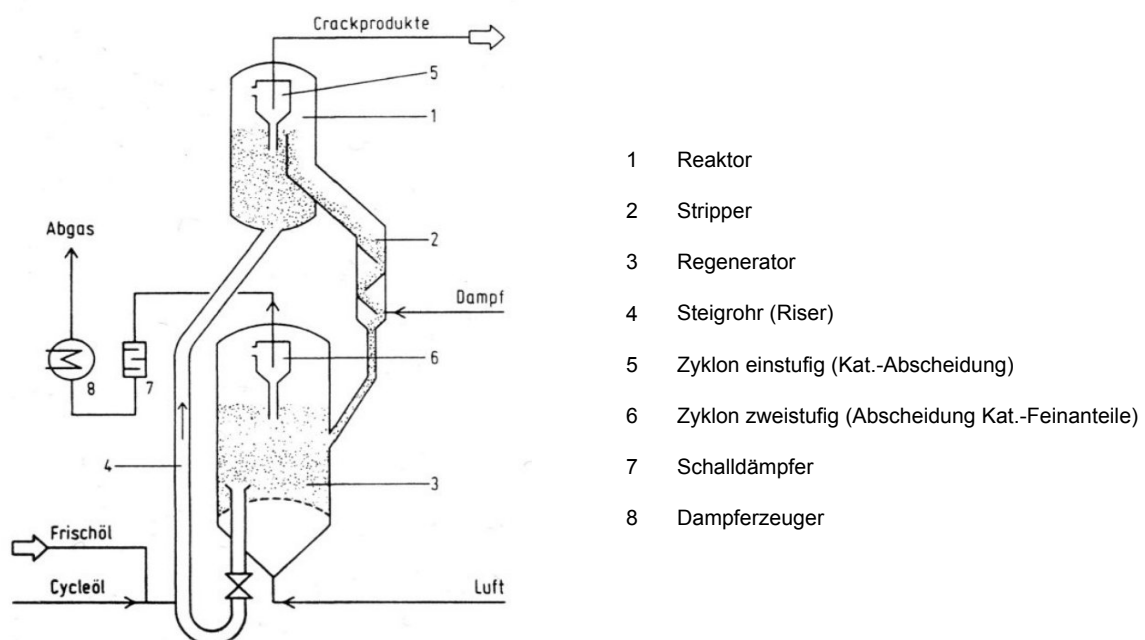


Abb. 2-9: FCC – Verfahren nach UOP, Quelle: Knaus [12]

Bei dieser Ausführung sind der Reaktor und Regenerator baulich voneinander getrennt und durch ein Steigrohr, den sogenannten Riser, miteinander verbunden. Im unteren Bereich des Risers tritt der vorgewärmte Feed ein und trifft auf den heißen Katalysator – der Feed verdampft schlagartig und reagiert während des Aufstiegs zum Produkt, das durch einen Zyklon vom Katalysator getrennt wird und den Reaktor gasförmig verlässt. Die Aufarbeitung dieses Produktgases erfolgt in einer Fraktionierkolonne, siehe Abbildung 2-11.

Beim Cracken entstehen auch Polykondensationsprodukte, also komplexe Ringsysteme aus Polyaromaten, welche als Koks bezeichnet werden. Dieser Koks verringert im Laufe der Zeit die Aktivität des Katalysators, was durch einfaches Abbrennen des Koks vom Katalysator wieder rückgängig gemacht werden kann. Dieser Abbrand geschieht im Regenerator, wobei es sich um eine stationäre Wirbelschicht handelt, die mit Luft bei Temperaturen von mindestens 700 °C fluidisiert wird. Dieser Vorgang verleiht dem FCC seinen Namen. Weil es sich beim Cracken um einen endothermen Prozess handelt, kann die Energie aus dem Koksabbrand für den Reaktor verwendet werden - der Katalysator fungiert also als Wärmeträger.

Der Katalysator gehört zu den wichtigsten Komponenten des katalytischen Crack-Prozesses und ist meist ein Zeolith. Dies sind kristalline Aluminiumsilikate, welche eine genau definierte Porenstruktur aufweisen (siehe Abbildung 2-10), und so reproduzierbare Produkte erzeugen. Grundsätzlich gibt es verschiedenste Katalysatoren für das Cracken von Kohlenwasserstoffen, die Wahl richtet sich immer nach Einsatzstoff, dem Verfahren und dem Temperaturniveau der Crackanlage. Siehe auch Kapitel 3.3.

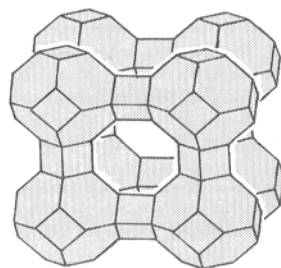


Abb. 2-10: Grundstruktur eines FCC – Katalysators

Die in Abbildung 2-11 dargestellte Crackanlage zeigt die Fraktionierkolonne zur Aufbereitung des Produktes, welches ausschließlich gasförmig vorliegt. Das dort anfallende Crackgas wird in der Gasnachverarbeitungsanlage verarbeitet (siehe Kapitel 2.2.3.1). Das Crackbenzin wird in einer weiteren Kolonne stabilisiert und in eine Leicht- und Schwerbenzinfractionen aufgetrennt, um als Aufmischkomponente in den Ottokraftstoff-Pool gepumpt zu werden. Die Gasölfraction wird auch als Light Cycle Oil (LCO) bezeichnet (siehe Kapitel 5.1.3), und kann als Mischkomponente für Rückstandsheizöle verwendet werden.

Zur Reduktion der Kohlenmonoxid-Emissionen durch das Abgas (in Abbildung 2-11 als Rauchgas bezeichnet) werden Oxidationspromotoren eingesetzt („Total burning“), oder eine partielle Verbrennung des Kohlenmonoxids in einem nachgeschalteten CO-Boiler durchgeführt. Die wirksamste Maßnahme zur Reduktion von Schwefeldioxid- und Stickoxid-Emissionen ist eine Abgasentschwefelungsanlage mit SCR-Technologie (Selective Catalytic Reduction). Die Entstaubung der Abgase erfolgt aufgrund der hohen Temperaturen im Regenerator mittels Elektrofilter. Genaue Informationen zum Stand der Technik der Emissionsminderungstechnologien in Raffinerien sind unter Ecker und Winter [17] zu finden.

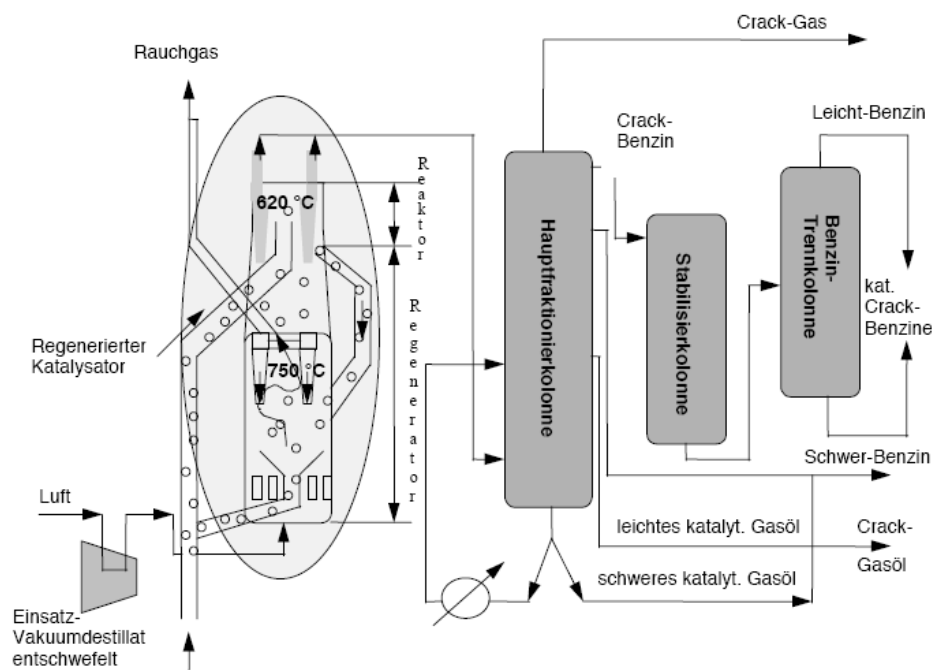


Abb. 2-11: FCC – Einheit mit Fraktionierkolonne, Quelle: Ecker und Winter [17]

2.2.3 Gasaufbereitung

Die gasförmigen Alkene (Ethylen, Propylen und Butene) sind sehr bedeutungsvolle Ausgangsstoffe der organischen Industrie, vor allem aufgrund ihrer hohen Reaktionsfähigkeit. Aus diesen Olefinen werden wertvolle Produkte hergestellt, die ihrerseits als Zwischenprodukt zu weiteren Stoffen verarbeitet werden können.

In Hinblick auf die Nutzung der anfallenden Produktgase der FCC – Anlage (vor allem Ethylen und Propylen) wird im Folgenden die Gasaufbereitung näher behandelt, da die Gase vor deren weiteren Verwendung voneinander getrennt werden müssen. Dazu wird die sogenannte Gasnachverarbeitungsanlage einer Raffinerie (zur Gewinnung von Propylen und Flüssiggas als Hauptprodukte) sowie die Gastrennung in der Ethylenanlage (Hauptprodukt Ethylen) beschrieben. Außerdem wird die sich noch in Entwicklung befindliche Technologie der Membrantrennung von Gasen kurz behandelt.

2.2.3.1 Gasnachverarbeitungsanlage

Die Gasnachverarbeitungsanlage stellt neben der atmosphärischen Rohöldestillation und der Vakuumdestillation einen wichtigen Verarbeitungsschritt in der Primärverarbeitung von Rohöl dar. Dabei werden die in einer Raffinerie anfallenden Gase aus der Destillation unter Normaldruck, und den verschiedensten Bereichen wie Crackanlagen, Reformern sowie Entschwefelungsanlagen gesammelt und zu Heizgas, Propylen und Flüssiggas aufgearbeitet. Der Ablauf ist sehr komplex, von örtlichen Gegebenheiten der jeweiligen Raffinerie und von den gewünschten Produkten abhängig - deshalb werden hier gewisse Vereinfachungen in der Darstellung getroffen. Der folgende Abschnitt stützt sich weitgehend auf Ecker [2]. Abbildung 2-12 zeigt das Schema einer Gasnachverarbeitungsanlage.

In den anfallenden Gasen sind paraffinische Kohlenwasserstoffe (C1 bis C5), ungesättigte Verbindungen (Propylen und Butene), Inertgase, Wasserstoff und saure Gase (CO₂, H₂S) enthalten. Des weiteren können Stickstoffkomponenten (N₂, NH₃) und schwefelhaltige Verbindungen (H₂S, COS, CS₂) vorkommen.

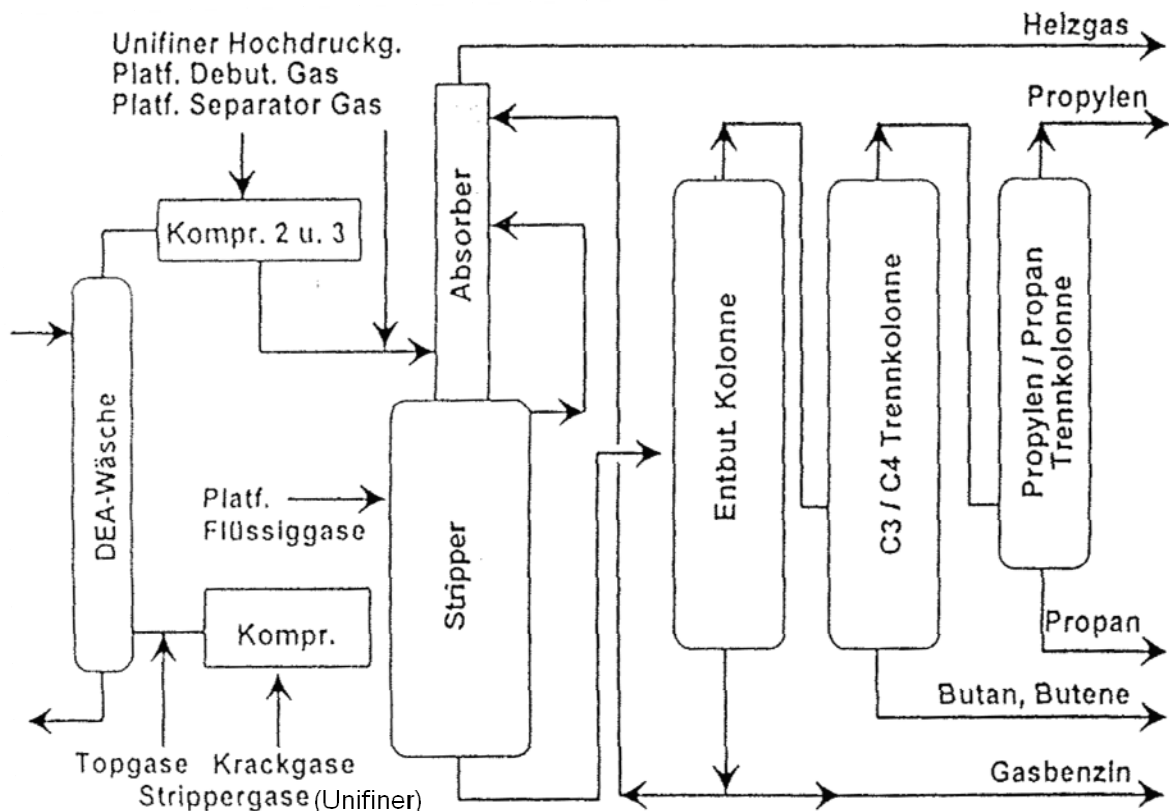


Abb. 2-12: Schema der Gasnachverarbeitung, Quelle: Ecker [2]

2.2.3.1.1 Entstehung der Gase

Zum Einen enthält Rohöl selbst bis zu einige Prozent leichte Kohlenwasserstoffe, welche zusammen mit den Topgasen aus der atmosphärischen Destillationskolonne und der Benzinstabilisierung kommen.

Bei der hydrierenden Entschwefelung werden die entstehenden Gase in einer Stripperkolonne vom entschwefelten Produkt abgetrennt und anschließend ebenfalls der Gasnachverarbeitung zugeführt.

Die Crackgase aus der FCC – Anlage enthalten zusätzlich zu den leichten Anteilen wie Methan und Ethan, auch olefinische Kohlenwasserstoffe sowie saure Bestandteile.

Im Reformer (Platformer) fallen in Entspannungsbehältern Seperator-Gase, Debutanisier-Gase und Flüssiggase an, welche an verschiedenen Stellen in der Gasnachverarbeitung eingespeist werden (siehe Abbildung 2-11). In einer dem Reformer vorgeschalteten Reinigungsstufe (Unifiner) entstehen Strippergase sowie Unifiner-Hoch- und Niederdruckgase.

Die aus Kopfproduktsammlern, Druckhalte- und Sicherheitsventilen ausströmenden Gase werden gesammelt, komprimiert und in einer Fackelgasrückgewinnungsstation in das Heizgassystem eingespeist. Nicht eingespeist werden Entspannungsgase, welche bei Außerbetriebnahme einer Anlage in sehr großen Mengen anfallen können – diese werden aus Sicherheitsgründen abgefackelt.

2.2.3.1.2 Prozessschema

Die Gasaufarbeitungsanlage besteht prinzipiell aus Gaswäsche, Verdichtung, Abtrennung von leichtesten Anteilen in einer Absorber-Stripper-Kolonne, und einer anschließenden Sequenz von Rektifikationen, in denen die Kohlenwasserstoffgemische in Fraktionen unterschiedlicher Kohlenstoffzahl beziehungsweise gesättigte und ungesättigte Verbindungen getrennt werden.

Die Trennkolonnen arbeiten bei Drücken von circa 30 bar, alle zur Gasnachverarbeitung kommenden Gasströme mit niedrigeren Betriebsdrücken müssen auf dieses Druckniveau verdichtet werden. Dabei wird in mehreren Kompressionsstufen und unter Kühlung gearbeitet, damit die Kompressionstemperatur nicht zu hoch wird. Kondensierte höhere Kohlenwasserstoffe werden abgeschieden, um den Kompressor nicht durch Flüssigkeitsschläge zu gefährden.

Jene Ströme, die noch saure, also korrosive Bestandteile enthalten (Topgase, Crackgase und Strippergase) werden einer Wäsche unterzogen. Als Waschlösung dient im Allgemeinen ein Amin wie zum Beispiel Diethanolamin. Dieses nimmt durch chemisches Binden Schwefelwasserstoff auf, wird in einem reversiblen Reaktionsschritt unter Wärmeeinfluss wieder regeneriert und in die Waschkolonne rückgeführt. Der freigesetzte Schwefelwasserstoff wird in der Schwefelrückgewinnungsanlage zu Schwefel umgewandelt.

Um die leichtesten Anteile (Wasserstoff, Methan, Ethan) abzutrennen, werden die Gase in eine Absorber-Stripper-Kolonne eingespeist. Im Absorber werden Kohlenwasserstoffe ab C3 mit sogenanntem Gasbenzin – eine C5-Fraktion, welche in der Gasnachverarbeitung anfällt - ausgewaschen. Die leichteren Anteile werden über den Kopf des Absorbers abgezogen und als Raffinerie-Brennstoff in Öfen eingesetzt, da sie einen relativ hohen Heizwert aufweisen.

Im Stripper werden die in den Sumpf des Absorbers mitgerissenen leichten Kohlenwasserstoffe (C1 und C2) ausgetrieben und in den Absorber zurückgeführt. Das Bodenprodukt im Stripper wird in einer Flüssiggaskolonne (Entbutanisierkolonne) in eine C3/C4-Fraktion und eine schwere Fraktion (Gasbenzin) aufgetrennt. Ein Teil dieses Gasbenzins wird in den Absorber rückgeführt und als Waschflüssigkeit verwendet.

Nur mit einer solchen Kombination aus Absorber und Stripper ist es möglich, die leichten Komponenten ohne Anwendung einer energetisch viel aufwändigeren Tieftemperaturdestillation abzutrennen. Will man jedoch eine C2-Fraktion isolieren, um diese etwa als petrochemischen Grundstoff weiter zu verwenden, so kommt man nicht um eine Kälte­destillation herum (siehe dazu 2.2.3.2).

Das Kopfprodukt der Entbutanisierkolonne, bestehend aus C3- und C4- Fraktionen, wird nun in der C3/C4-Trennkolonne weiter aufgetrennt. Über Kopf wird Propan und Propylen abgezogen, am Kolonnenboden sammelt sich Butan- und Butenkomponenten.

In einer weiteren Kolonne wird Propylen von Propan abgetrennt. Dieses Propylen mit einer Reinheit von 91 Gew% kann zur Erzeugung von Oxoalkoholen (für Weichmacher) verwendet werden, oder in einer Destillationsanlage zu 99,9 %igem Propylen aufkonzentriert werden, um für die Erzeugung von Polypropylen zu dienen.

Propan und die C4-Kohlenwasserstoffe werden jeweils in Kesselwagen oder Tankwagen abgefüllt und als Flüssiggase (LPG, Liquefied Petroleum Gas) verkauft. Die Reinheit von Propan liegt bei über 95 Gew%, das Verkaufsprodukt Butan ist ein Gemisch aus Butan und Butenen. Nach DIN 51620 sind Flüssiggase Gemische aus niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen, die bei Raumtemperatur unter einem Druck von 25 bar flüssig sind. Sie enthalten geringe Verunreinigungen, besitzen hohe Oktanzahlen und hohen Heizwert. Sie werden daher als Brennstoffe für besondere Zwecke (Camping, Haushalt, Gewerbe, Glasindustrie) und als Kraftstoff (Autogas - nicht zu verwechseln mit CNG, Compressed Natural Gas, oder LNG, Liquefied Natural Gas) verwendet.

2.2.3.2 Gastrennung in der Ethylenanlage

Die Erzeugung von petrochemischen Grundstoffen aus Erdöl ist – wenn auch mit nur wenigen Prozent Anteil an der Gesamterzeugung von Erdölprodukten – ein wichtiger Bestandteil der Raffinerie. Die Grundstoffe Ethylen und Propylen für die petrochemische Industrie werden im Wesentlichen mittels Steamcracken (Dampfpyrolyse) in einer Ethylenanlage hergestellt. Als Einsatzstoffe dienen flüssige oder gasförmige Produkte wie Butan, Naptha (Rohbenzin), Gasöl oder schwere Destillate. Eine genaue Beschreibung des Spaltprozesses findet sich bei Arpe [1].

„Moderne Olefinanlagen bilden ein komplexes Netz aus mehr als 300 Einzelanlagen für thermisches Cracken, physikalische Wäsche, Fraktionierung, Adsorptionstrocknen, katalytische Hydrierung u. a.“ [3]

Hier soll nur auf die Isolierung der einzelnen Spaltgase eingegangen werden. Dazu wird exemplarisch ein Prozess zur Olefingewinnung nach Linde [3] gezeigt, siehe Abbildung 2-13. Je nach Konfiguration einer Raffinerie, Spaltgaszusammensetzung und gewünschten Endprodukten sind dabei ganz unterschiedliche Lösungen möglich. Entscheidend für die Wärmeintegration, den apparativen Aufwand und somit für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, ist jedenfalls die Reihenfolge der Trennschritte.

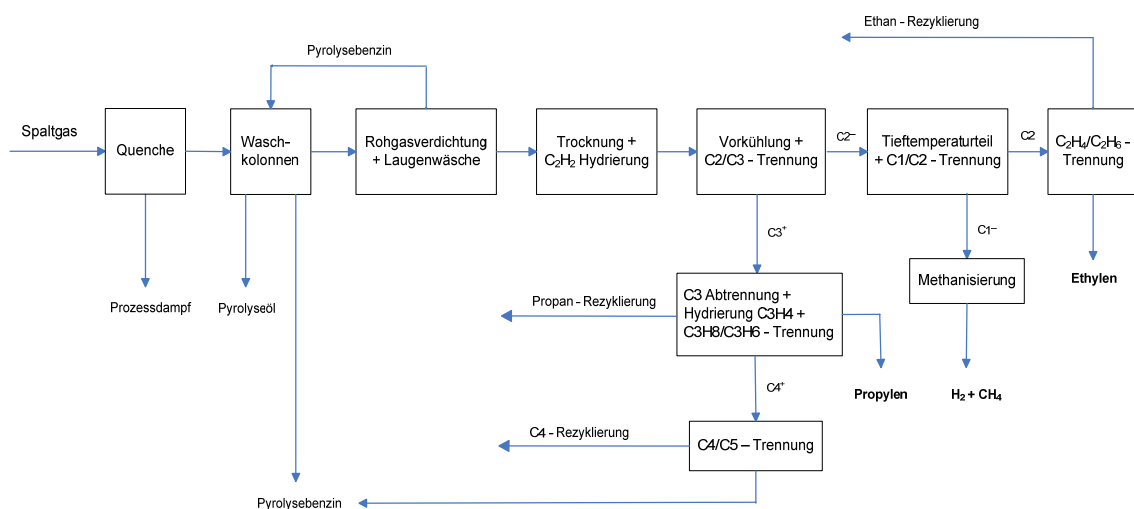


Abb. 2-13: Gasaufbereitung in einer Ethylenanlage

Das Ziel der Gasaufbereitung in der Ethylenanlage ist die Auftrennung des gasförmigen Produktes aus den Spaltöfen (Röhrenöfen) - welches ein breites Spektrum an Inhaltstoffen von Wasserstoff bis hin zum Öl aufweist - in das Hauptprodukt Ethylen und verschiedene Nebenprodukte (siehe Abbildung 2-13).

Dazu wird in einem ersten Schritt das 840 °C heiße Rohgas unmittelbar nach Austritt aus den Spaltöfen durch eine Quenche geführt. Hier erfolgt eine schlagartige Abkühlung des Gases auf etwa 400 °C. Dadurch werden Rückreaktionen unterbunden, der entstehende Prozessdampf dient zum Antrieb der Rohgaskompressoren. Es folgt ein Quenchkühler, in dem das Spaltgas durch direkten Kontakt mit Pyrolyseöl auf 220 °C gekühlt wird.

In einer darauf folgenden Kolonne wird das Spaltgas direkt mit Pyrolysebenzin im Gegenstrom gekühlt. Am Kolonnenboden sammelt sich Pyrolyseöl, das Gas gelangt über Kopf mit 105 °C in die Wasserwäsche. Dort wird mit Wasser im Gegenstrom auf 35 °C weiter gekühlt. Im Sumpf fallen Wasser und Pyrolysebenzin an, das durch Phasentrennung getrennt wird. Das Pyrolysebenzin und ein Teil des Wassers werden als Kühlmittel im Kreislauf geführt.

Anschließend wird das Rohgas in einem mehrstufigen Turboverdichter (meistens fünfstufig) unter Zwischenkühlung auf 32 bar verdichtet. Hier kondensiert eine weitere, kleine Menge Pyrolysebenzin. Vor der letzten Verdichterstufe erfolgt eine Laugenwäsche (zum Beispiel mit Natronlauge), um sogenanntes Sauergas (CO₂ und H₂S) zu entfernen. H₂S gilt als Katalysatorgift, und CO₂ würde im anschließenden Verfahren ausfrieren.

Im folgenden Schritt wird über Molekularsiebe eine sorgfältige adsorptive Trocknung zur Entfernung des enthaltenen, freien Wassers vorgenommen, um die anschließende Tieftemperaturdestillation nicht durch Eisbildung zu stören. Außerdem wird das gesamte Acetylen, welches die Ethylenpolymerisation stören würde, in einem Hydrierreaktor selektiv zu Ethylen hydriert, oder mittels extraktiver Destillation (zum Beispiel mit Dimethylformamid, vgl. Arpe [1]) entfernt. Dabei werden sonstige (teils mehrfach) ungesättigte Kohlenwasserstoffe, MAPD (Methylacetylen und Propadien) und Butadien teilweise hydriert.

Um das verbleibende Gasgemisch destillativ auftrennen zu können, wird die Temperatur in einem Vorkühlteil stufenweise bis unter -150 °C abgesenkt. Damit ist in der C2/C3-Trennkolonne (Entethaner - Kolonne) eine Abtrennung von C3 und schwereren Anteilen möglich.

Als Heizmedium dienen verdampfendes Propylen, rückgeführtes Ethan sowie angewärmte Wasserstoff- und Methan-Ströme aus dem nachfolgenden Tieftemperaturteil.

Je nach anfallender Menge wird die C3-Fraktion entweder zum Heizgas gemischt, weil die Menge nicht ausreicht um eine Aufarbeitung zu rechtfertigen, oder in weiteren Verfahrensstufen zu Produkten aufgearbeitet. Dabei wird die C3-Fraktion von den schwereren Anteilen getrennt und hydriert - um das vorhandene Propin und Propadien vollständig zu Propan und Propylen umzusetzen - und in das Propylenprodukt (Reinheit über 99,9 %) sowie eine propanreiche Fraktion aufgeteilt. In einer weiteren Stufe kann die C4-Fraktion abgetrennt und zu den Spaltöfen rückgeführt, sowie die C5-Kohlenwasserstoffe der Pyrolysebenzinfraction aus Wasserwäsche und Rohgaseverdichtung beigemischt werden.

Im Tieftemperaturteil („Cold Box“, Temperaturen bis minus 165 °C) werden Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan aus der flüssigen C2-Fraktion entfernt (als Kopfprodukt der sogenannten Entmethaner - Trennkolonne). Spuren von Kohlenmonoxid werden im Methanisierungsreaktor mit Wasserstoff in Methan umgesetzt, weil Kohlenmonoxid ein Katalysatorgift für die Hydrierungs - Katalysatoren darstellt (der nicht umgesetzte Wasserstoff wird für Hydrierungszwecke verwendet).

Als letzter Schritt zur Gewinnung des Ethylenproduktes muss Ethan vom Ethylen abgetrennt werden. Aufgrund der sehr ähnlichen Siedepunkte ist eine besonders wirksame Kolonne mit cirka 100 Böden, und ein hohes Rücklaufverhältnis erforderlich. Als Heizmedium dient flüssiges Propylen, das durch mehrstufige Kompression von Propylendampf auf hohen Druck verdichtet, und anschließend in Kondensatoren verflüssigt wird. In Separatoren wird das flüssige Propylen auf niedrigeren Druck entspannt und kühlt dabei aufgrund des Joule-Thomson-Effekt ab. Das so erzeugte kältere, flüssige Propylen dient als Heizmedium, der Propylendampf wird in den Kompressor rezykliert. Ethan wird als Einsatz für die Spaltöfen rückgeführt und durch Verdampfen und Überhitzen in Gegenstromwärmeaustauschern als Kühlmedium im Vorkühlteil genutzt. Ethylen kann mit einer Reinheit von etwa 99,95 % (polymerization grade) erhalten werden.

2.2.3.3 Gasaufbereitung mit Membrantrennverfahren

Eine wesentlich kostengünstigere und umweltfreundlichere Alternative zur Trennung von Olefin/Paraffingemischen, im Vergleich zur konventionellen destillativen Trennmethode in Raffinerien (unter hohem Energie- und Kostenaufwand), wären Membrantrennverfahren. Hierfür bietet sich die Gaspermeation an, bei der die Auftrennung der Komponenten aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit durch das Membranmaterial erfolgt. Der folgende Abschnitt gibt weitgehend die Hauptgedanken von Staudt-Bickel [4] wieder.

Bisher konnten Mischungen aus ungesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen nicht mit Membranen getrennt werden, weil mit den meisten Membranpolymeren Quellungseffekte auftreten, welche die Trennleistung erheblich beeinflussen.

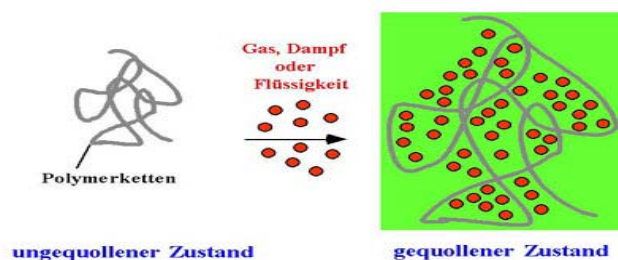


Abb. 2-14: Quellungseffekt von Membranen, Quelle: Staudt-Bickel [4]

Diese Quellung (siehe Abbildung 2-14) entsteht durch die hohe Affinität bestimmter Komponenten im Feed zum Polymermaterial – dadurch treten strukturelle Änderungen im Polymer, verbunden mit erhöhter Kettenbeweglichkeit, Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit der aufzutrennenden Komponenten auf, das heißt die Permeabilität steigt. Dieser Effekt wirkt sich auf die langsamer permeierende Komponente stärker aus und verursacht so einen Verlust der Trennleistung.

Durch eine geeignete Modifizierung der Polymerstruktur, zum Beispiel durch Vernetzung, können Quellungseffekte vermindert oder ganz eliminiert werden. Eine Vernetzung stabilisiert das Polymergerüst und reduziert die Löslichkeit der quellenden Feedkomponente. Voraussetzung dafür sind vorhandene funktionelle Gruppen, zum Beispiel Carbonsäuregruppen, welche durch Umsatz mit Diolen oder Diaminen verestert werden (siehe Abbildung 2-15).

„Die Auswirkungen von Vernetzungsgrad bzw. verwendetem Vernetzungsmittel auf die Trennleistung und die Durchlässigkeit eines Membranpolymers sind jedoch noch völlig unerforscht.“ [4]

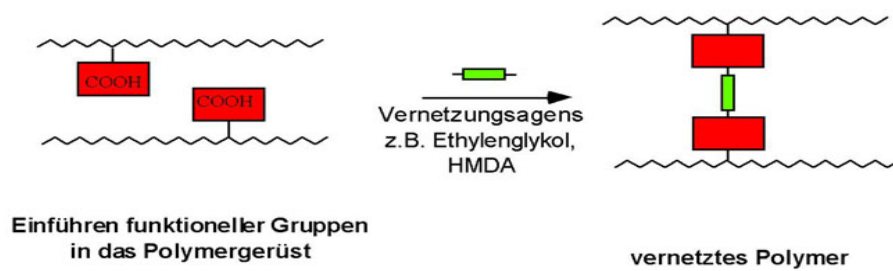


Abb. 2-15: Herstellungsprinzip quellungsarmer Membranpolymere, Quelle: Staudt-Bickel [4]

2.2.4 Benzin

Sowohl in der verwendeten Technikumsanlage, als auch im großtechnisch eingesetzten FCC – Prozess, gilt Benzin als Hauptprodukt. Wie man in Abbildung 2-8 sieht, wird Benzin neben dem Katalytischen Cracken noch mit verschiedenen anderen Verfahren hergestellt und zum Einstellen der geforderten Qualitäten in großen Tanks zusammengemischt. Primärbenzin aus der atmosphärischen Destillation von Erdöl („Straight-Run-Benzin“) könnte die hohe Nachfrage nach klopfesten Ottokraftstoffen (gängige Bezeichnung für Benzin) bei weitem nicht decken.

2.2.4.1 Zusammensetzung und Eigenschaften

Benzin ist ein komplexes, flüssiges Gemisch aus über 100 verschiedenen Kohlenwasserstoffen, mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen. Die Hauptbestandteile bilden Aromaten, Paraffine (Alkane), Olefine (Alkene) und Naphtene (Cycloalkane).

Die Eigenschaften sind von der genauen Zusammensetzung abhängig, welche produktions- und rohstoffbedingt Unterschiede aufweist. Eine Qualitätsreglementierung erfolgt in Europa durch die Norm EN 228. Der Siedebereich variiert zwischen 25 °C und 250 °C - abhängig von der Definition des Herstellers.

Im Rahmen dieser Arbeit wird Benzin als Fraktion mit einem Siedebereich zwischen 25 °C und 215 °C festgelegt - auf der Überlegung beruhend, dass n-Dodekan mit einem Siedepunkt von 215 °C noch Bestandteil des Benzins ist (konform gehend mit der Definition der OMV Raffinerie Schwechat).

Bei Benzin handelt es sich um eine transparente, fast farblose Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch. Es verdunstet leicht, ist hochentzündlich, gut löslich in absolutem Alkohol, Ether und Chloroform. Außerdem ist es ein gutes Lösungsmittel für Fette, Öle und Harze, löst sich selbst jedoch nicht in Wasser. Tabelle 2-2 zeigt weitere Eigenschaften von Benzin.

Tab. 2-2: Ausgewählte Eigenschaften von Benzin

Flammpunkt	< 21 °C
Siedebereich	25 – 250 °C
Dichte (bei 20 °C)	0,63 – 0,83 kg/l
Heizwert	43,6 MJ/kg
Zündgrenzen in Luft	0,6 – 7,6 Vol%

2.2.4.2 Klopfestigkeit und Oktanzahl

Mit Klopfestigkeit wird die Eigenschaft von Benzin beschrieben, nicht vorzeitig durch Selbstzündung während des Kompressionstaktes im Ottomotor zu verbrennen. Diese Eigenschaft ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Benzins – vor allem geradkettige Molekülstrukturen neigen stark zum Klopfen, im Gegensatz zu verzweigt-kettigen Iso-Paraffinen, Olefinen, sowie Naphtenen und Aromaten.

Als Maß für die Klopfestigkeit führte man die Oktanzahl ein – die neben dem Siedeverhalten das wichtigste Qualitätsmerkmal von Benzin in Hinblick auf dessen Verwendung in Ottomotoren darstellt. Je niedriger die Oktanzahl liegt, desto weniger klopfest ist der Kraftstoff, was sich negativ auf die Motorleistung auswirkt, und vor allem bei hohen Drehzahlen zu Beschädigungen des Motors führen kann (Schäden an Zündkerzen, Kolben, Zylinderkopfdichtungen und Ventilen sind möglich).

Per Definition wird reinem n-Heptan die Oktanzahl 0, und reinem Iso-Oktan (2,2,4-Trimethylpentan) die Oktanzahl 100 zugeordnet.

Das heißt die Oktanzahl gibt an, wieviel Volumsprozent Iso-Oktan sich in einem Gemisch mit n-Heptan befinden, das dieselbe Klopfestigkeit aufweist wie der zu prüfende Kraftstoff.

Die Bestimmung der Oktanzahl wird unter genau definierten Bedingungen in genormten Einzylinder-Viertakt-Prüfmotoren durchgeführt (nach EN 25164 und EN 25163). Damit kann man die zwei wichtigsten Oktanzahlen ermitteln - die Research-Oktanzahl (ROZ) und die Motor-Oktanzahl (MOZ). Diese unterscheiden sich dadurch, dass bei der Motor-Oktanzahl höhere Drehzahlen und eine stärkere Benzin-Luft-Gemischvorwärmung zur Anwendung kommen – dadurch liegen die Werte der MOZ stets niedriger als jene der ROZ. Tabelle 2-3 zeigt die bei der Oktanzahlbestimmung vorherrschenden Bedingungen (OT bezeichnet den oberen Totpunkt des Zylinders). In Tabelle 2-4 sind die Oktanzahlen für gebräuchliche Otto-Kraftstoffe dargestellt.

Tab. 2-3: Betriebsbedingungen bei der Oktanzahlbestimmung

	Motor- drehzahl	Ansaugluft- temperatur	Gemischvor- wärmung	Zündeinstellung
ROZ	600 min ⁻¹	52 °C	-	13° vor OT
MOZ	900 min ⁻¹	38 °C	141 – 157 °C	14 – 26° vor OT

Die unterschiedlichen Prüfmethode n entsprechen dem Verhalten von Serienmotoren bei verschiedenen Fahrbedingungen. Für das Beschleunigen mit Vollgas und niedriger Drehzahl spielt die ROZ die tragende Rolle (Beschleunigungsklopfen), mit steigender Drehzahl und Vollgas gewinnt die MOZ an Bedeutung (Hochgeschwindigkeitsklopfen).

Tab. 2-4: Oktanzahlen unterschiedlicher Kraftstoffe

Kraftstoff	ROZ	MOZ
n-Heptan	0	0
Normalbenzin	> 91	> 82,5
Eurosuper	> 95	> 85
Super-Plus	> 98	> 88
Iso-Octan	100	100
Ethanol	108	

Bis zum Jahre 1996 wurde dem Benzin Tetraethylblei (eine metallorganische Verbindung) als Anti-Klopfmittel zugesetzt. Aufgrund der Umweltbelastung durch entstehende Bleistäube bei der Verbrennung, ist diese Substanz heute nicht mehr als Additiv erlaubt. Stattdessen wird Methyltertiärbutylether (MTBE) zugesetzt, welches allerdings wegen seiner schlechten Abbaubarkeit in Wasser auch umstritten ist. Außerdem werden in der Raffinerie - wie bereits erwähnt – verstärkt entsprechende Verfahren zur Herstellung hochoktaniger Kraftstoffe eingesetzt.

3 FCC - Technikumsanlage

3.1 Aufbau

Der von Hofbauer [15] und Reichhold [14] [18] entwickelte FCC – Reaktor mit interner Zirkulation ist das Herzstück der Technikumsanlage, welcher in Abbildung 3-1 schematisch dargestellt wird. Dem Reaktor ist ein Röhrenofen vorgeschaltet, die rot eingefärbten Flächen symbolisieren Heizschalen zur Temperatureinstellung in den verschiedenen Anlagebereichen.

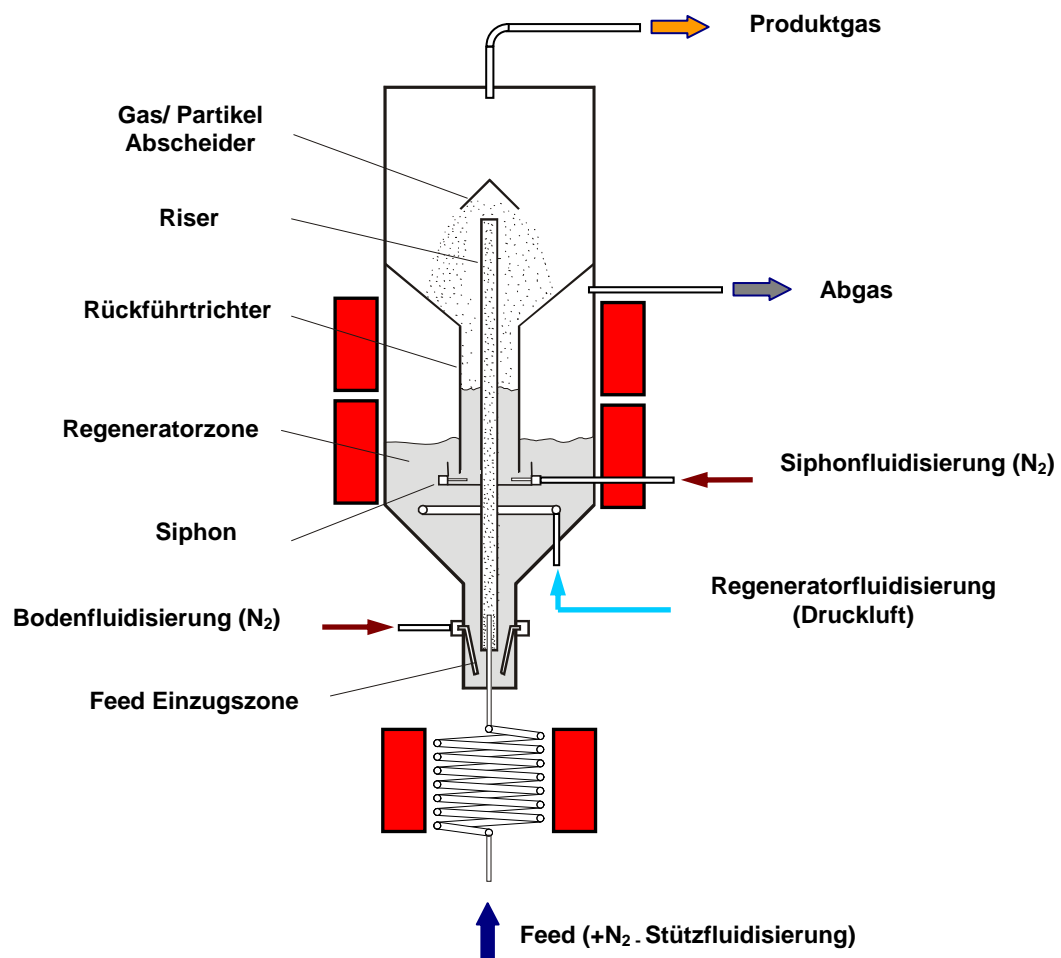


Abb. 3-1: FCC - Pilotanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht

Der Unterschied dieser Anlage zu kommerziell verwendeten FCC – Verfahren (in Kapitel 2.2.2 beschrieben) liegt in der internen Zirkulation des Katalysatormaterials, und der damit einhergehenden konstruktiven Ausführung des Reaktors.

Der Regenerator ist konzentrisch um das Riser-Rohr, in dem die Crackreaktionen stattfinden, positioniert und nur durch den sogenannten Rückführtrichter räumlich davon getrennt. Der Vorteil dieser sehr kompakten Bauweise liegt vor allem im energiesparenden Betrieb, weil die Wärme der exothermen Koks-Abbrandreaktion im Regenerator direkt für die endotherme Spaltreaktion im Riser zur Verfügung steht. Nachteilig wirkt sich diese Wärmekopplung in der erschwerten Temperaturregelung der einzelnen Reaktionsbereiche aus.

Da die Crackreaktionen nur unter Luftausschluss ablaufen können, der Koksabbrand jedoch Luftzufuhr erfordert – müssen beide Bereiche bezüglich der Gaskomponenten möglichst gut voneinander getrennt werden. Dies wird durch einen Siphon erreicht, der mit Stickstoff als Sperrgas fluidisiert wird. Der Siphon verhindert, dass Luft oder Abgas aus dem Regenerator in den Produktbereich gelangt und ermöglicht gleichzeitig den Katalysatordurchtritt. Das gleiche Prinzip der Sperrgase wird auch im Bodenbereich angewendet, wo ebenfalls mit Stickstoff fluidisiert wird - die Bodenfluidisierung nimmt großen Einfluss auf die Umlaufrate. Der Regenerator wird mit Luft als Fluidisierungsmittel als stationäre (blasenbildende) Wirbelschicht betrieben. Die in Abbildung 3-1 gezeigte Stützfluidisierung dient zur Aufrechterhaltung der Strömungsverhältnisse durch das Riser-Rohr, falls der Feedvolumenstrom reduziert ist (vor allem während des An- und Abfahrens der Anlage).

Abbildung 3-2 zeigt ein dreidimensionales Modell des Reaktors, in Tabelle 3-1 sind einige Eckdaten zu dessen Geometrie angegeben.

Tab. 3-1: Abmessungen des FCC - Reaktors

Gesamthöhe	2514 mm
Innendurchmesser Reaktor	180 mm
Wanddicke Reaktor	5 mm
Riser - Länge	2022 mm
Innendurchmesser Riser	20,5 mm
Wanddicke Riser	3,2 mm

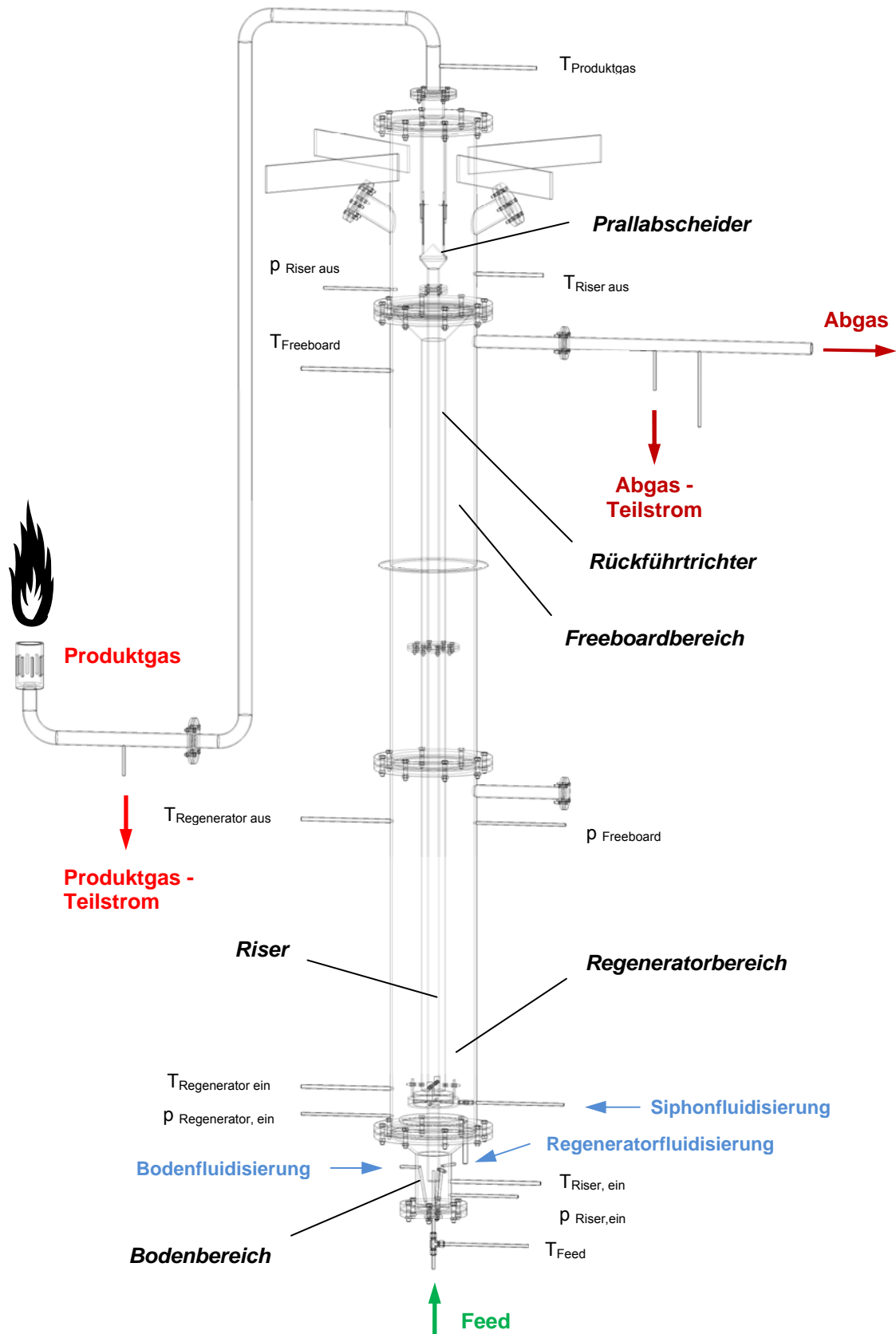


Abb. 3-2: 3D – Modell des FCC - Reaktors, Quelle: Schablitzky [7]

3.2 Funktionsweise

Alle im Folgenden beschriebenen Anlagenteile und Instrumente sind im Verfahrensfließbild in Abbildung 3-3 dargestellt. Eine genaue Beschreibung der installierten Steuerungs- und Regelungstechnik, sowie Anlagenfotos sind bei Schablitzky [7] zu finden.

Das verwendete Öl wird zur Verbesserung seiner Pumpfähigkeit in einem Mischfaß mit Hilfe von Heizbändern vorgewärmt und in einem Vorlagegefäß auf konstante Temperatur gebracht. Mit einer drehzahlgesteuerten Zahnradpumpe wird das Öl durch den Röhrenofen gefördert, wo es zu einer teilweisen Verdampfung der leichterflüchtigen Komponenten kommt. Die vollständige Verdampfung des Öles erfolgt schlagartig beim Kontakt mit den heißen Katalysatorpartikeln im Reaktor.

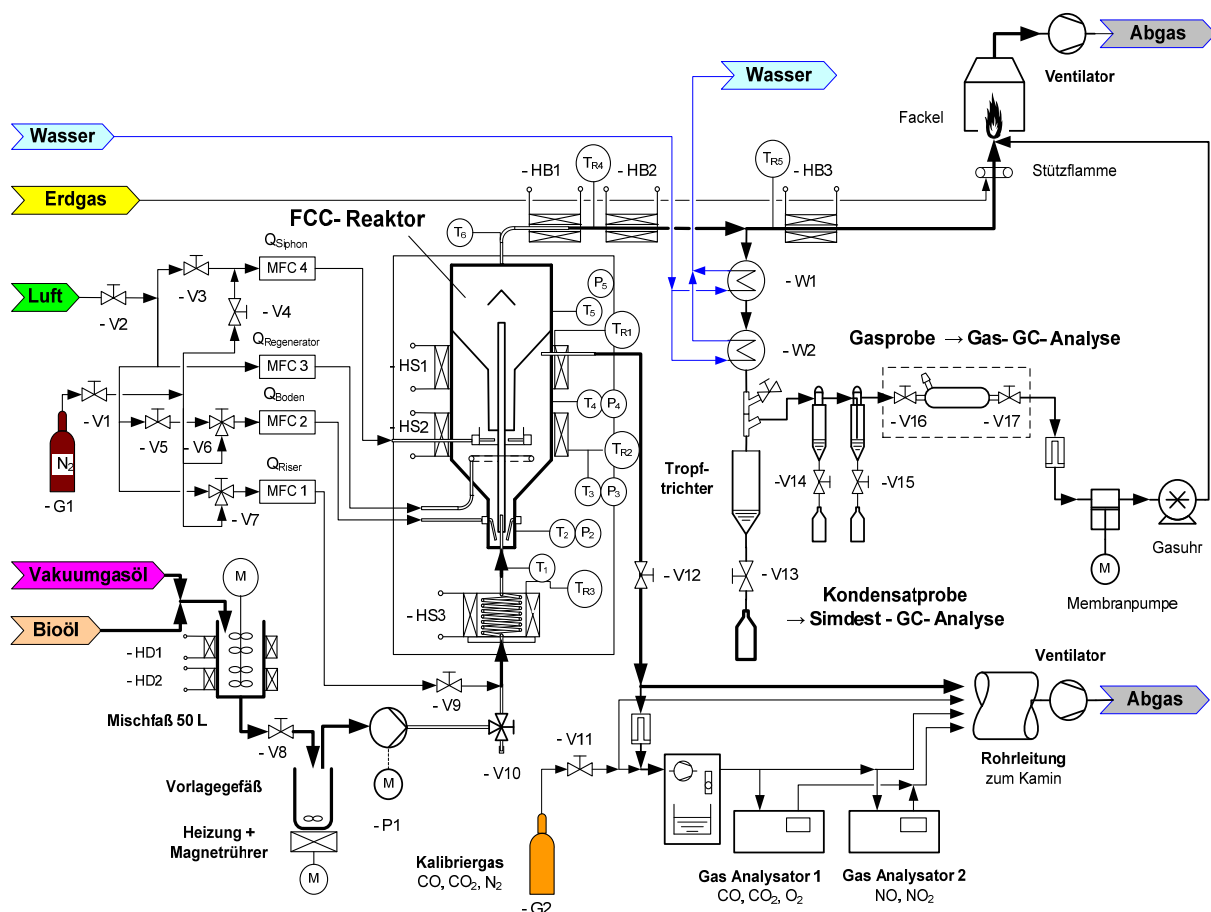


Abb. 3-3: Verfahrensfließbild der FCC - Technikumsanlage, Quelle: Schablitzky [7]

Während nun das gasförmige Öl und die festen Katalysatorpartikel im Riser-Rohr nach oben steigen, finden die komplexen, in Kapitel 2.1.5 beschriebenen Crackreaktionen statt. Der Prallabscheider über dem oberen Ende des Spaltröhres trennt die koksbeladenen Katalysatorpartikel vom Crackgas, welches über eine beheizte Rohrleitung zur Fackel beziehungsweise zur Probennahme (siehe Kapitel 4.2) geleitet wird. Die Katalysatorpartikel fallen in den Rückführtrichter und gelangen zum Siphon, wo sie durch die Siphonfluidisierung in den Regeneratorraum befördert werden. Dort wird in der blasenbildenden Wirbelschicht der Koks abgebrannt, die entstehenden Abgase verlassen den Regenerator über eine Abgasleitung in einen Kamin.

Die Temperaturen im Röhrenofen, Regenerator- und Freeboardbereich werden mit elektrisch betriebenen Heizschalen eingestellt und bestimmen die Temperatur im Riser-Rohr. Mittels Massenflussregler lassen sich die Fluidisierungsströme auf die erforderlichen Werte bringen. Die Regelung der Temperaturen und Massenflüsse wird von Schablitzky [7] ausführlich behandelt.

Für die Versuchsauswertung notwendige Daten wie Temperaturen, Drücke, Fluidisierungsströme und Abgaskonzentrationen werden während eines Versuches mit Hilfe eines Messwerterfassungsprogrammes auf einem Computer aufgezeichnet.

3.3 Katalysator

Wie bereits in Kapitel 2.2.2 erwähnt, zählt der Katalysator zu den wichtigsten Komponenten eines FCC – Prozesses. Nach Definition des deutschen Chemikers Wilhelm Ostwald ist ein Katalysator ein Stoff, der den Verlauf chemischer Reaktionen zeitlich beeinflusst. Die als Katalysator verwendete Substanz ist nicht im Endprodukt der Reaktion enthalten, und liegt nach Ende der Reaktion unverändert vor.

Heute gebräuchliche FCC - Katalysatoren enthalten aktive kristalline Aluminiumsilikate wie Zeolithe und aktive anorganische Oxidkomponenten (zum Beispiel Tone des Kaolintyps). Diese Komponenten sind in einer anorganischen Metalloxidmatrix (gebildet aus amorphen Gelen oder Solen) dispergiert, welche die Komponenten beim Trocknen miteinander verbindet. Genauere Informationen über den Aufbau von FCC – Katalysatoren findet man bei Ramakrishnan [11].

Wichtige Anforderungen an den Katalysator sind eine hohe Aktivität der Matrix, eine gute Abriebbeständigkeit, eine hohe Selektivität für die Herstellung von Kohlenwasserstoffen ohne übermäßige Koksbildung und eine genügende Resistenz gegen die Deaktivierung durch Metalle.

3.3.1 Verwendeter Katalysator

Für sämtliche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurde ein pulverförmiger Equilibriumkatalysator der Firma Grace Davison verwendet. Die Bezeichnung Equilibrium rührt daher, dass der Katalysator bereits in Verwendung war (in diesem Fall in der FCC – Anlage der OMV AG) und dessen Aktivität auf ein gewünschtes Maß vermindert wurde. Eine Aktivitätsreduktion ist deshalb notwendig, weil die Crackreaktionen ansonsten zu heftig verlaufen würden. Dieses sogenannte „Übercracken“ hätte Produkte mit unerwünscht hohen Anteilen an kurzkettigen Kohlenwasserstoffen zur Folge und würde zu einer übermäßig starken Koksbildung führen.

Beim verwendeten Katalysator handelt es sich um einen Integralkatalysator, bei dem Zeolithe und Promotoren integriert sind, mit einem mittleren Partikeldurchmesser von circa 65 μm . Untersuchungen zur Korngrößenverteilung wurden von Schablitzky [7] durchgeführt. Tabelle 3-2 zeigt die strukturellen Komponenten des Katalysators.

Tab. 3-2: Zusammensetzung des verwendeten Katalysators

Komponente	Strukturformel
Zeolith (kristallines Aluminiumsilikat)	$\text{AlO}_4 - \text{SiO}_4$ - Tetraeder
Natürliches Aluminiumsilikat	$\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$
Lanthan(III) - Oxid	La_2O_3
Quarz	SiO_2

4 Versuchsdurchführung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, in welchem Maße sich Palmöl und Sojaöl für die Verwendung als FCC – Einsatzstoff eignen - hinsichtlich Betriebsstabilität, Produktverteilung und Produktqualitäten. Dazu wurde der Anteil des jeweils verwendeten pflanzlichen Öles im Feed pro Versuch um 20 Massenprozent gesteigert, vom Base-Case Versuch ausgehend, welcher stets mit 100 % Vakuumgasöl als Einsatz betrieben wird.

Base-Case 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“ (Schönberger [6]). Die Temperaturen im Regenerator der Technikumsanlage sind im Vergleich zur Großanlage jedoch geringer, weil es sich hier um ein internes Zirkulationsprinzip handelt - der Katalysator würde aufgrund der ungenügenden Abkühlung zu einer zu hohen Cracktemperatur führen. Das heißt, die Temperaturen müssen so gewählt werden, dass die Produktspektren der Technikumsanlage trotz der kürzeren Verweilzeit im Riser, denen der OMV Großanlage entsprechen.

Des Weiteren sollen diese Ergebnisse mit jenen aus vorangegangenen Arbeiten, mit 100 % Rapsöl als Feed, verglichen werden (siehe González Osende [5]).

In gesonderten Experimenten wurde die mittlere Riser – Temperatur gezielt verändert, um den Einfluss der Temperatur auf die Crackreaktionen zu untersuchen, und außerdem eine Variation des Feed – Volumenstromes durchgeführt, um das Betriebsverhalten der Anlage bei geringerer Regeneratorbelastung kennen zu lernen.

4.1. Betriebsparameter

Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus den Versuchen mit unterschiedlichen Einsätzen sicher zu stellen, müssen die Prozessbedingungen versuchsübergreifend möglichst gleich sein. Tabelle 4-1 zeigt die wichtigsten Parameter, welche während der Crackreaktionen eingestellt waren. Dazu zählen sämtliche Fluidisierungsströme, die Temperaturen im Riser, Regenerator und Röhrenofen sowie die Förderleistung der Feedpumpe.

Die Risertemperatur kann nicht direkt geregelt werden, da sie von anderen Prozessgrößen wie Regeneratortemperatur und Katalysator - Umlauftrate abhängt. Außergewöhnliche Betriebsparameter, wie sie bei Variationsversuchen auftreten, werden in dieser Tabelle nicht berücksichtigt. Die gemittelten Temperaturen geben das arithmetische Mittel aus Eintritts- und Austrittstemperatur im jeweiligen Reaktorteil an. Die Einheit Normliter (Bezugstemperatur 0 °C und Umgebungsdruck) wird mit NI abgekürzt. Das Verhältnis u/u_L charakterisiert den Strömungszustand in der Wirbelschicht des Regenerators mit u als Leerrohrgeschwindigkeit und u_L als Lockerungsgeschwindigkeit.

Tab. 4-1: Wichtige Betriebsparameter der FCC – Einheit

		u/u_L
Feed – Eintrittstemperatur (in Riser)	295 – 310 °C	
Mittlere Risertemperatur	540 – 560 °C	
Mittlere Regeneratortemperatur	550 – 650 °C	
Regenerator – Fluidisierung (Luft)	29,0 NI/min	47,8
Siphon – Fluidisierung (N ₂)	8,0 NI/min	74,7
Boden – Fluidisierung (N ₂)	1,5 NI/min	16,4
Feed – Volumenstrom	3 l/h	
Katalysatormenge	9 kg	
Druck im Reaktor	1 Atm	

4.2 Probennahme

Zum Erhalt einer Probe aus dem entstandenen Produktgas wird mittels einer Membranpumpe ein Teilstrom des Gases abgesaugt. Dies geschieht bei stabilem Betriebszustand der Anlage (Temperaturen und Drücke annähernd konstant) für einen genau definierten Zeitraum (meist 15 min). Über zwei im Gegenstrom betriebene Wasserkühler gelangt das kondensierte Produkt in mehrere Tropftrichter, um dann in Probenflaschen gesammelt zu werden. Das nicht kondensierte Gas wird durch eine Gasmaus geleitet. Beide Produktfraktionen (Flüssigkeit und Gas) sowie die Abgaszusammensetzung aus dem Regenerator werden analysiert - mehr dazu in Kapitel 5. Für die Analyse des flüssigen Produktes durch die OMV AG (Ergebnisse in Kapitel 6.5) werden cirka drei Liter Probenvolumen separat abgenommen.

4.3. Umlaufratenmessung

Als Umlaufrate bezeichnet man jene Menge an Katalysatormaterial, welche in einem definierten Zeitintervall im Reaktor zirkuliert. Sie ist eine der wichtigsten Kenngrößen von zirkulierenden Wirbelschichtsystemen aus der sich das ebenfalls wichtige Katalysator/Öl – Verhältnis berechnet (siehe Kapitel 4.3.1).

Für die Bestimmung der Umlaufrate hat Reichhold [14] eine zuverlässige Methode entwickelt, bei der das stationär arbeitende System für eine kurze, genau definierte Zeitdauer aus dem Gleichgewicht gebracht wird. Dies geschieht durch abruptes Ausschalten der Siphonfluidisierung, was einen Abfall des Regeneratordruckes bewirkt. Der Druckunterschied kommt zustande, weil die Rückführung des Katalysators aus dem Rückführtrichter in den Regenerator verhindert ist, und es zu einem Rückstau im Rückführtrichter kommt. Die Riser- und Bodenfluidisierung befördern jedoch weiterhin Partikel in den Riser, das heißt die Schüttung im Regenerator sinkt ab - und damit der Regeneratordruck, welcher über Druckmessdosen erfasst wird. Da dieser Druckabfall in der Wirbelschicht in direktem Zusammenhang mit der Bettmasse steht, lässt sich die Umlaufrate mühelos berechnen. Die Formeln dazu findet man bei Reichhold [14] oder Schablitzky [7], hier sei nur das Ergebnis der Herleitung gezeigt, siehe Gleichung 4.1.

$$U = \frac{A_{\text{Reg}}}{g} \cdot \frac{\Delta p_{\text{Reg}}}{\Delta t} \quad (4.1)$$

Tab. 4-2: Formelzeichen für die Berechnung der Umlaufrate

Symbol	Bezeichnung	Einheit
U	Umlaufrate	kg/s
Δp_{Reg}	Druckdifferenz im Regenerator	Pa
Δt	Zeitintervall	s
A_{Reg}	Querschnittsfläche des Regenerators	m ²
g	Erdbeschleunigung	m/s ²

Abbildung 4-1 zeigt als Beispiel einer Umlaufratenmessung den aufgenommenen Druckverlauf im Regenerator samt zugehöriger Regressionslinie, deren Steigung direkt in Gleichung 4.1 eingesetzt werden kann und proportional zur Umlaufrate ist.

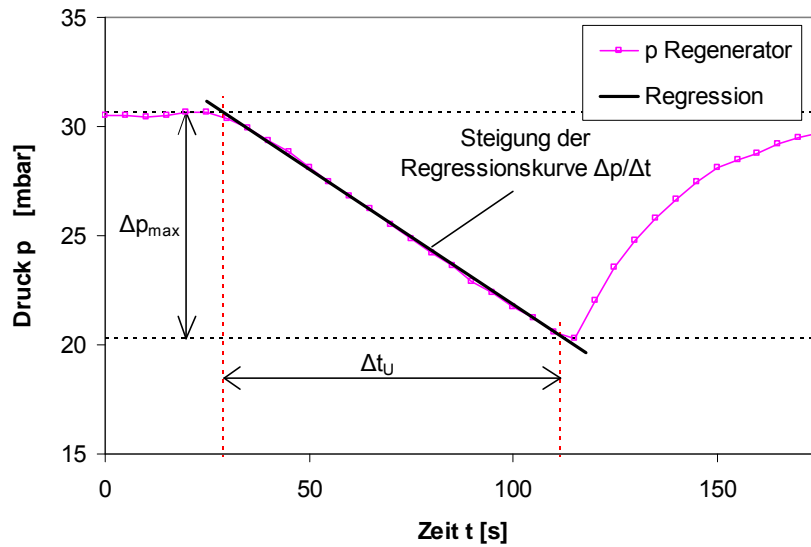


Abb. 4-1: Umlaufratenmessung, Quelle: Schablitzky [7]

4.3.1 Katalysator/Öl – Verhältnis

Das Verhältnis zwischen Katalysator- und Ölmenge ist eine wichtige Kenngröße des FCC – Prozesses und gibt das Verhältnis zwischen Umlaufrate und Feedmassenstrom an (siehe Gleichung 4.2). In weiterer Folge wird diese Größe mit C/O – Verhältnis abgekürzt.

$$C/O = \frac{U}{\dot{m}_{\text{Feed}}} \quad \text{mit} \quad \dot{m}_{\text{Feed}} = \rho_{\text{Feed}} \cdot \dot{V}_{\text{Feed}} \quad (4.2)$$

Tab. 4-3: Formelzeichen für die Berechnung des C/O - Verhältnisses

Symbol	Bezeichnung	Einheit
C/O	Katalysator / Öl - Verhältnis	[-]
U	Umlaufrate	kg/s
\dot{m}_{Feed}	Feedmassenstrom	kg/s
\dot{V}_{Feed}	Feedvolumenstrom	m ³ /h
ρ_{Feed}	Dichte des Feeds	kg/m ³

5 Auswertung

Um die Crackversuche zu beurteilen werden Produktverteilung (diese ergibt den Konversionsgrad) und Zusammensetzung (Qualität) der Spaltprodukte analysiert. Abbildung 5-1 zeigt den schematischen Ablauf der Probennahme und die darauf folgende Analyse der gasförmigen und flüssigen Produkte. Eine genauere Beschreibung der einzelnen Fraktionen, welche auch als „Lumps“ bezeichnet werden, folgt in Kapitel 5.1.

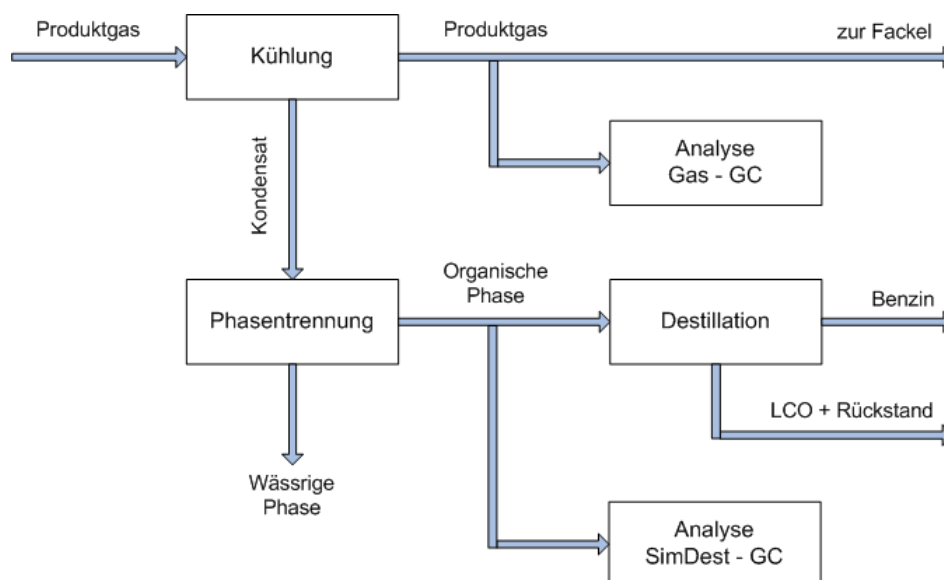


Abb. 5-1: Schema der Probennahme und Analyse der Produkte

5.1 Produktspektrum

Das Produktspektrum setzt sich zusammen aus den gasförmigen, flüssigen und festen Anteilen. Die gasförmige Fraktion kann unterteilt werden in Crackgas (C1- bis C4 – Kohlenwasserstoffe), Benzinanteile (C5 und C6) sowie nicht verwertbare Komponenten (Kohlendioxid, Stickstoff und Leckagegase).

Die flüssige Fraktion besteht aus einer wässrigen, anorganischen Phase und der organischen Phase mit Benzin und LCO+Rückstand.

Als einziges festes Produkt zählt der am Katalysator gebildete Koks (siehe 5.1.5).

5.1.1 Produktgase

Das aus der Produktgasleitung kommende Gasgemisch wird mit Hilfe der Gegenstromkühler auf etwa 20 °C abgekühlt und enthält neben den gewünschten Kohlenwasserstoffen noch Stickstoff (aus der Boden- und Siphonfluidisierung), Kohlendioxid (als Nebenprodukt beim Cracken von pflanzlichen Ölen) und Spuren von Leckagegasen aus dem Regeneratorraum (Details zu den Leckageströmen sind bei Schönberger [6] und Schablitzky [7] zu finden).

Als Crackgas wird ausschließlich jener Teil des Produktgases bezeichnet, welcher sich aus C1 bis C4 – Kohlenwasserstoffen zusammensetzt. Tabelle 5-1 gibt Aufschluss über die enthaltenen Substanzen. Besondere Aufmerksamkeit gilt dem Propylen und Ethylen, da diese – wie bereits in Kapitel 2.2.3 erwähnt – wichtige Rohstoffe für die petrochemische Industrie darstellen.

Tab. 5-1: Hauptbestandteile des Crackgases

Substanz	Summenformel
Methan	CH ₄
Ethan	C ₂ H ₆
Ethylen	C ₂ H ₄
Propan	C ₃ H ₈
Propylen	C ₃ H ₆
Isobutan, n-Butan	C ₄ H ₁₀
1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten	C ₄ H ₈
1,3-Butadien	C ₄ H ₆

C5- und C6-Anteile werden rechnerisch der Benzinfraktion zugeordnet, auch wenn diese bei gegebenen Bedingungen gasförmig vorliegen (für deren Kondensation wären effektivere, beziehungsweise größere Gaskühler notwendig).

5.1.2 Benzin

Das kondensierte organische Produkt wird mittels Scheidetrichter von der wässrigen Phase getrennt. Zur Benzinfraktion zählen alle Kohlenwasserstoffe des flüssigen Produktes mit einem Siedepunkt zwischen cirka 25 °C und maximal 215 °C.

Eine Definition von Benzin erfolgte in Kapitel 2.2.4. Die C5- und C6-Anteile im Produktgas werden wie bereits erwähnt ebenfalls berücksichtigt. Dies entspricht der gängigen Definition von Benzin mit einer Kettenlänge zwischen fünf und 12 Kohlenstoffatomen.

5.1.3 LCO + Rückstand

Mit LCO wird Light Cycle Oil abgekürzt – dieser Teil des organischen Kondensates besteht aus Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 215 °C bis 350 °C. Noch höher siedende Anteile (Siedepunkte teils über 500 °C, bestehend aus Kondensations- und Polymerisationsprodukten) werden zum sogenannten Rückstand gezählt.

Da diese Fraktionen für die vorliegende Arbeit im Einzelnen nicht weiter relevant sind, werden sie stets zusammen bewertet. In großtechnischen Anlagen wird LCO teilweise rezykliert, also dem Feed zugemischt, der Rückstand kann jedoch nicht mehr weiter gecrackt werden.

5.1.4 Wasser

Wie in Kapitel 2.1.5 erklärt, bildet sich Wasser durch die Desoxygenierungsreaktionen der Triglyceride. Nach der Phasentrennung im Scheidetrichter kann die Wassermenge gravimetrisch erfasst werden.

Bei der Phasentrennung können eventuell vorhandene Trübstoffe die exakte Erkennung der Phasengrenze behindern. Deshalb ist bei diesem Auswertungsschritt eine gewisse Aufmerksamkeit und Geduld erforderlich.

5.1.5 Koks

Der bei den Spaltreaktionen am Katalysator entstehende Koks setzt die Katalysatoraktivität herab und wird deshalb kontinuierlich im Regenerator abgebrannt. Koks besteht aus komplexen polyaromatischen Strukturen, dessen Abbrandwärme Energie für die Crackreaktion im Riser liefert. Der Koksanteil kann mit Hilfe der Abgasanalytik bestimmt werden und gilt als entscheidender Parameter für die Bilanzierung des Reaktors (siehe Kapitel 5.2).

5.2 Berechnungen

Die zur Versuchsauswertung notwendigen Berechnungen stützen sich auf Fimberger [16] und sollen hier nur schematisch dargestellt werden.

Ausgehend von der in Gleichung 5.1 angegebenen Massenbilanz über die gesamte Anlage kann die Menge an erzeugtem Produkt ermittelt werden, da die stationär abgebrannte Koks menge aus der Abgasanalytik bekannt ist. Dazu werden während des Anlagenbetriebes die Konzentrationen von Sauerstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid im Regeneratorabgas kontinuierlich gemessen. Die Feedmenge ist aus dem durch die Feedpumpe geförderten Volumen ebenfalls bekannt.

$$m_{\text{Produkt}} = m_{\text{Feed}} - m_{\text{Koks}} \quad (5.1)$$

Aus der gravimetrisch bestimmten Kondensatmenge und der darauf folgenden SimDest-Analyse, beziehungsweise Destillation, erhält man den Benzinanteil im Produkt. Der Gasanteil ist aus dem mit der Gasuhr gemessenen Gasvolumen bekannt.

5.2.1 Konversion

Der Konversionsgrad gibt den feedbezogenen Massenanteil von gebildetem Benzin und Crackgas an. Er stellt die wichtigste Größe zur Beurteilung und den Vergleich von Versuchen dar und wird in Prozent angegeben (siehe Gleichung 5.2). Bei den Base-Case – Versuchen bewegt sich die Konversion zwischen 70 % und 85 %, mit pflanzlichen Ölen im Einsatz verringert sie sich aufgrund der Bildung von Wasser entsprechend (siehe Kapitel 6).

$$\text{Konversion} = \frac{m_{\text{Benzin}} + m_{\text{Crackgas}}}{m_{\text{Feed}}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (5.2)$$

5.3 Analyse der gasförmigen Produkte

Während der Probennahme wird das Produktgas durch eine Gasmaus geleitet, aus der im Anschluss mittels Hamiltonspritze eine Probe entnommen wird. Im Shimadzu LC 17A Gaschromatograph wird das Gas in zwei Teilströme aufgeteilt und in zwei verschiedenen Trennsäulen aufgetrennt (siehe Tabelle 5-2). Ein Teilstrom wird zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe zu einem Flammenionisationsdetektor geleitet, der andere zu einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor um Kohlendioxid-, Kohlenmonoxid-, Sauerstoff- und Stickstoffgehalt zu ermitteln. Tabelle 5-3 zeigt alle detektierbaren Komponenten im Produktgas.

Tab. 5-2: Gerätschaft zur Analyse des Produktgases

Trennsäule 1	Petrocol DH 150 m x 0,25 mm x 1 µm
Trennsäule 2	Carboplot P7 27,5 m x 0,53 mm x 25 µm
Detektor 1	Flammenionisationsdetektor (FID) 200 °C
Detektor 2	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) 80 °C
Trägergas	Helium, 7 ml/min

Tab. 5-3: Detektierbare Komponenten des Produktgases

Komponente	Summenformel	Detektor
Wasserstoff	H ₂	WLD
Methan	CH ₄	FID
Ethan	C ₂ H ₆	FID
Ethylen	C ₂ H ₄	FID
Propan	C ₃ H ₈	FID
Propylen	C ₃ H ₆	FID
Isobutan, n-Butan	C ₄ H ₁₀	FID
1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten	C ₄ H ₈	FID
1,3-Butadien	C ₄ H ₆	FID
C5-Anteile	C ₅ H _γ	FID
C6-Anteile	C ₆ H _γ	FID
Kohlenmonoxid	CO	WLD
Kohlendioxid	CO ₂	WLD
Sauerstoff	O ₂	WLD
Stickstoff	N ₂	WLD

5.4 Analyse der flüssigen Produkte

Die Analyse der wasserfreien flüssigen Probe erfolgt auf zwei verschiedenen Wegen. Einerseits wird mit einem Gaschromatographen eine simulierte Destillation durchgeführt (siehe 5.4.1), andererseits erfolgt eine Destillation mit einer Labor-Destillationsapparatur (siehe 5.4.2). Das Ziel beider Analysen ist die Bestimmung des genauen Siedeverlaufes der Proben.

5.4.1 SimDest

Bei dieser Methode werden die in der Probe enthaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffe in einer Kapillarsäule aufgetrennt und abhängig von deren Molekülgröße zeitverzögert in einem Flammenionisationsdetektor detektiert. Die von der Software des Chromatographen aufgezeichneten Peaks werden im Anschluss mittels Tabellenkalkulationsprogramm zu einer Summenkurve aufsummiert. Daraus kann der Benzinvolumensanteil ermittelt werden. Nähere Informationen dazu unter Schablitzky [7]. Tabelle 5-4 zeigt die verwendeten Geräte für diese Analyse.

Die Vorteile der SimDest gegenüber der Destillation im Labor sind die kürzere Analysendauer und der geringere Arbeitsaufwand.

Tab. 5-4: Konfiguration der SimDest - Gaschromatographie

Trennsäule	HP-1 (Polymethylsiloxan) 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID) 325 °C
Trägergas	Wasserstoff, 2,3 ml/min

5.4.2 Destillation

Trotz der genannten Vorteile der simulierten Destillation wurde eine Destillationsapparatur in Betrieb genommen, um einen Vergleich der Ergebnisse mit der gaschromatographischen Methode zu ermöglichen.

Abbildung 5-2 zeigt die einsatzbereite Destillationsapparatur (ohne Isolation des Destillierkolbens), welche im Wesentlichen aus einer Füllkörperkolonne mit verspiegeltem Vakuummantel, einer Destillierbrücke und einem Intensivkühler besteht.



Abb. 5-2: Destillationsapparatur zur Analyse der wasserfreien flüssigen Probe

Der Einsatz im Kolben wird von einer elektrisch betriebenen Heizhaube auf Temperatur gebracht. Da deren Heizleistung für eine Kopf­temperatur von über 215 °C ausreicht und der Einsatz der thermischen Belastung stand hält, ist eine Destillation unter Umgebungsdruck möglich. Die Pro­bentemperatur im Rundkolben wird mittels Thermometer kontrolliert, die Temperatur der gasförmigen Phase wird knapp unterhalb des Kolonnenkopfes, vor Eintritt in die Destillierbrücke, abgelesen. Die große Kontaktfläche der Edelstahl-Füllkörper und ein kontinuierlicher Rückfluss von kondensiertem Dampf ermöglichen einen hohen Wärme- und Stoffaustausch und somit die Trennung von Komponenten mit geringen Siedepunktdifferenzen. Für die Erfassung von niedrig - siedenden Komponenten (vor allem C4 - Gase), welche im Intensivkühler nicht kondensieren, wird zusätzlich eine Kühlfalle in Form einer Gaswaschflasche installiert. Die Temperatur in dieser mit Eiswasser gekühlten Gaswaschflasche beträgt cirka 4 °C.

Zur Aufnahme der Siedekurven wurde in bestimmten Zeitintervallen die Kopf­temperatur und das Destillatvolumen abgelesen. Durch Aufsummieren der auf den Einsatz bezogenen Volumsanteile erhält man die Summenkurve (Siedekurve). Bei einer Kopf­temperatur von 113 °C erfolgte ein Wechsel des Auffanggefäßes um Leichtbenzin von Schwerbenzin zu trennen. Bei 215 °C wurde die Destillation beendet.

Ein Vorteil dieser Analysenmethode ist der Erhalt von repräsentativen Produkten der FCC – Anlage wie Leichtbenzin und Schwerbenzin, welche für weitere Analysen (wie zum Beispiel Oktanzahlbestimmungen (siehe Kapitel 6.5)) verwendet werden können.

Die folgenden Diagramme zeigen die Ergebnisse der SimDest und der manuellen Destillation im direkten Vergleich. Der Benzinanteil (bei 215 °C Siedetemperatur) wird durch vertikale Linien für beide Messmethoden gekennzeichnet. Wie man sieht liegen die Siedeverläufe beinahe deckungsgleich übereinander. Bei den Benzinausbeuten ergeben sich trotzdem kleine Unterschiede – die SimDest liefert für Palmöl und Rapsöl jeweils um drei Volums­prozent höhere Benzinausbeuten, für Sojaöl einen um zwei Volums­prozent höheren Wert. Alle in dieser Arbeit angegebenen Ergebnisse beziehen sich auf die Daten der SimDest.

Ein möglicher Grund für diese Differenzen ist der Verlust von dampfförmigen Anteilen während der Destillation durch kleine Undichtigkeiten in der Apparatur beziehungsweise durch nicht kondensierte Gase mit sehr niedrigem Siedepunkt.

Durch die Bestimmung der Volumina von Einsatz, Destillaten und Rückstand konnte der Destillationsverlust ermittelt werden. Dieser bewegt sich genau in diesem Größenordnungsbereich von cirka drei Prozent.

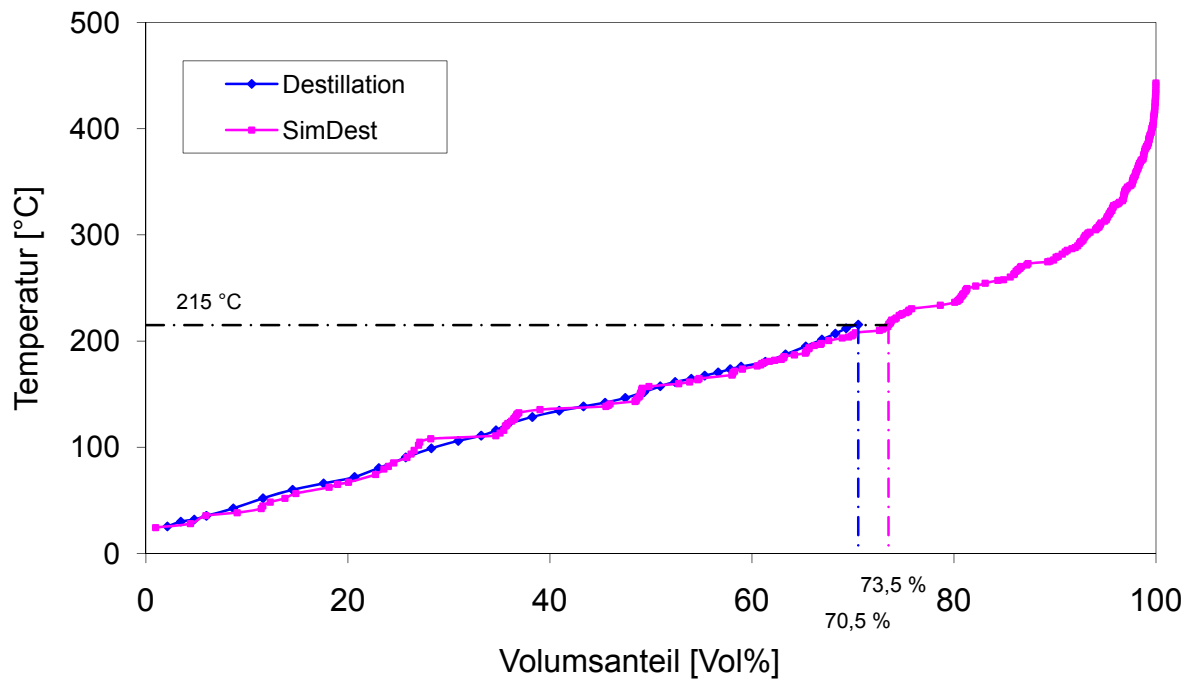


Abb. 5-3: Siedekurven des flüssigen organischen Produktes (100 % Palmölversuch)

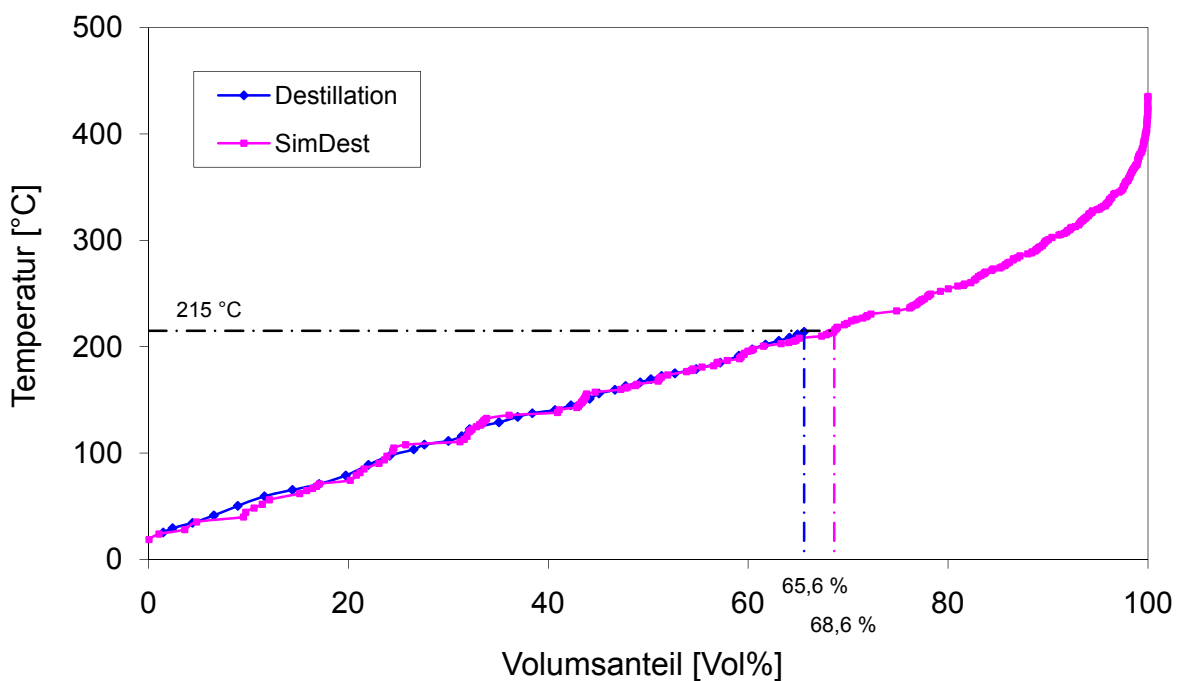


Abb. 5-4: Siedekurven des flüssigen organischen Produktes (100 % Rapsölversuch)

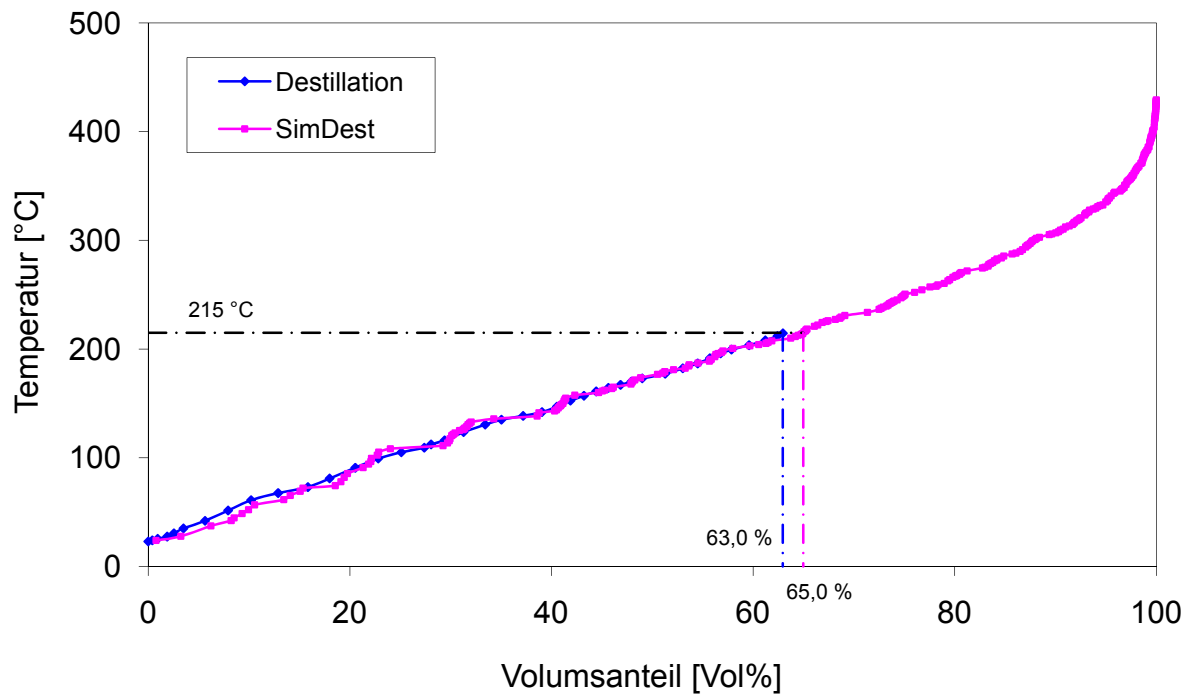


Abb. 5-5: Siedekurven des flüssigen organischen Produktes (100 % Sojaölversuch)

6 Ergebnisse

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Palmöl- und Sojaöl-Versuchsreihen dargestellt. In den Diagrammen sind sämtliche Anteile in Massenprozenten aufgetragen, wobei sich die Produktanteile auf die eingesetzte Feedmenge beziehen. Der Pflanzenölanteil im Einsatz wurde in Schritten von jeweils 20 % gesteigert. Bei allen Versuchen betrug die mittlere Risertemperatur cirka 550 °C (näheres zur Risertemperatur unter Kapitel 6.4.1).

Als Crackgas wird gasförmiges Produkt ohne Stickstoff- und ohne Kohlendioxidanteile bezeichnet. Base-Case kennzeichnet jenen Versuch, bei dem der Feed ausschließlich aus Vakuumgasöl bestanden hat, also kein Pflanzenöl enthalten war.

6.1 Palmölversuche

6.1.1 Konversion und Produktspektrum

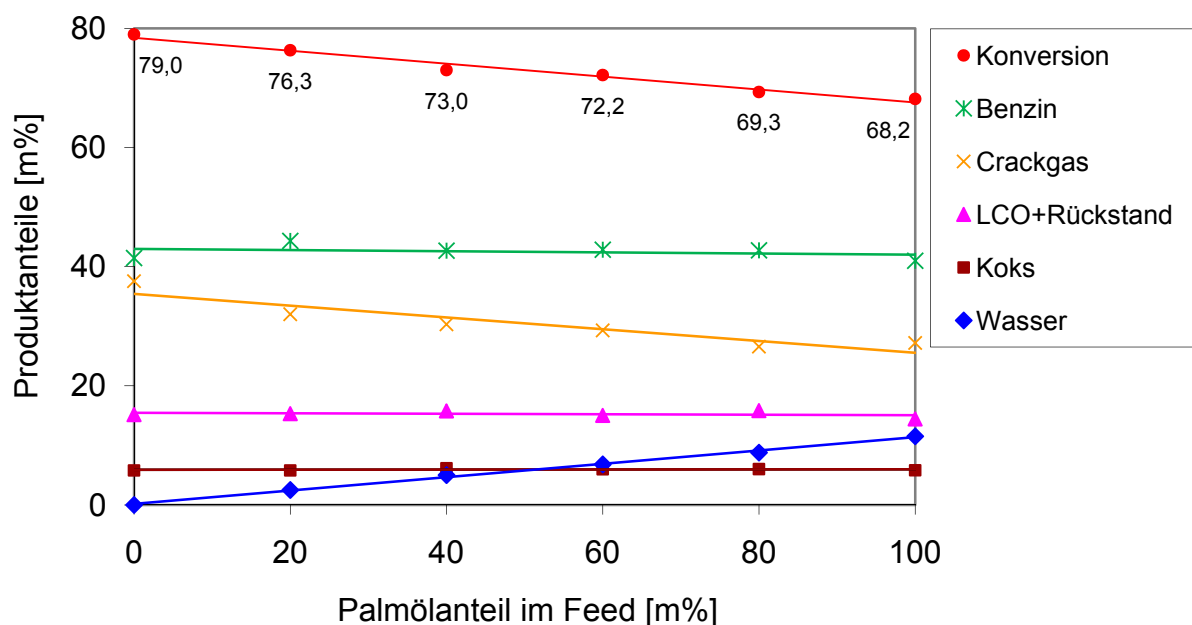


Abb. 6-1: Konversionsgrad und Produktanteile in Abhängigkeit vom Palmölanteil im Feed

In Abbildung 6-1 sind die erreichten Konversionsgrade und die einzelnen Produktanteile über dem Palmölanteil im Einsatz aufgetragen. Ausgehend von der Annahme, dass die Ergebnisse einem linearen Trend folgen werden die tatsächlich

gemessenen beziehungsweise berechneten Werte durch lineare Regression miteinander in Zusammenhang gebracht.

Mit steigendem Anteil an Palmöl ist eine kontinuierliche Abnahme der Konversion von 79,0 % auf 68,2 % schnell ersichtlich. Ebenso deutlich ist aber auch die beinahe konstant bleibende Benzinausbeute – exakte Zahlenwerte sind Abbildung 6-2 zu entnehmen. Der Benzinanteil schwankt leicht in einem gewissen Bereich, zeigt aber keine eindeutige Tendenz in eine bestimmte Richtung. Anders verhält es sich mit dem Crackgas, für welches eine deutliche Abnahme um cirka 10 % feststellbar ist. Während sich die Anteile an Koks sowie LCO+Rückstand nicht wesentlich ändern, steigt der Wasseranteil im Produkt kontinuierlich auf 11,5 % an.

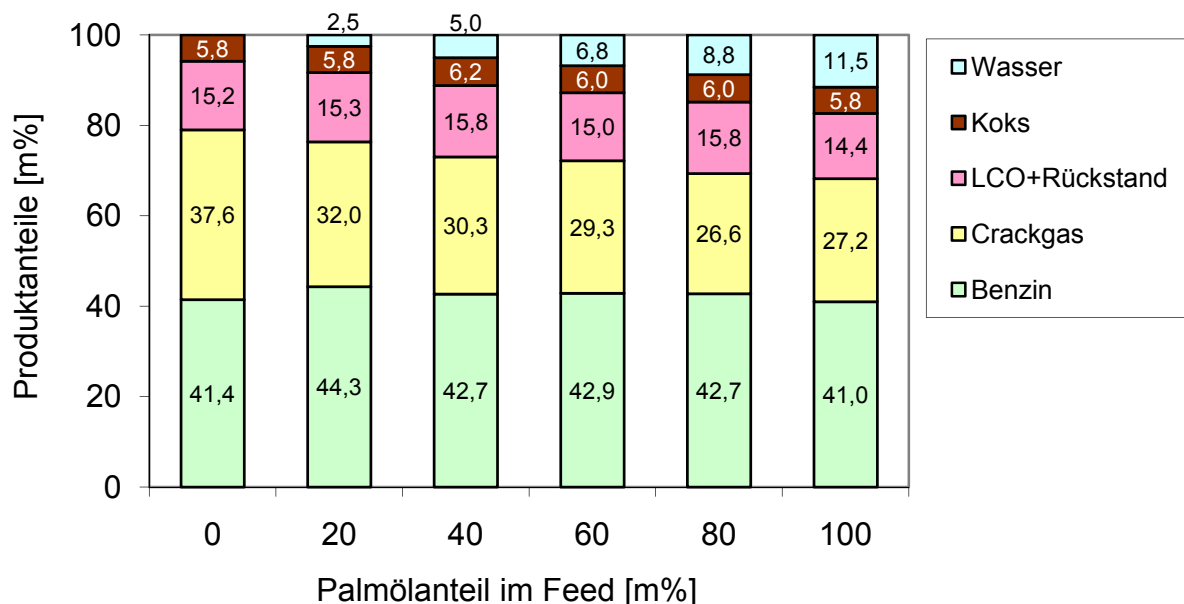


Abb. 6-2: Produktspektren in Abhängigkeit vom Palmölanteil im Feed

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die beobachtete Konversionsabnahme mit dem Rückgang des gasförmigen Produktes einhergeht. Wie bereits in Kapitel 2.1.5 beschrieben, reagieren die Sauerstoffatome im Triglycerid des pflanzlichen Öles beim Cracken vorrangig zu Wasser (Desoxygenierung). Da sich der Konversionsgrad aus Benzin und gasförmigen Produkten berechnet – allesamt Kohlenwasserstoffverbindungen – fällt dieser ab, weil die Sauerstoffatome im Pflanzenöl den relativen Kohlenwasserstoffanteil im Vergleich zu Vakuumgasöl verringern.

Das heißt die Konversion von Pflanzenöl zu Benzin und Gas ist nur in Hinblick auf die Gasausbeute eingeschränkt – die Crackreaktionen zu Benzin hin verlaufen mindestens in gleichem Maße zufriedenstellend wie bei Vakuumgasöl. Dies wird vor allem im direkten Vergleich dieser Versuche deutlich (siehe Kapitel 6.1.3).

6.1.2 Gasanteile und Gaszusammensetzung

Abbildung 6-3 zeigt die feedbezogenen Gasanteile in Abhängigkeit des Palmölanteils im Einsatz.

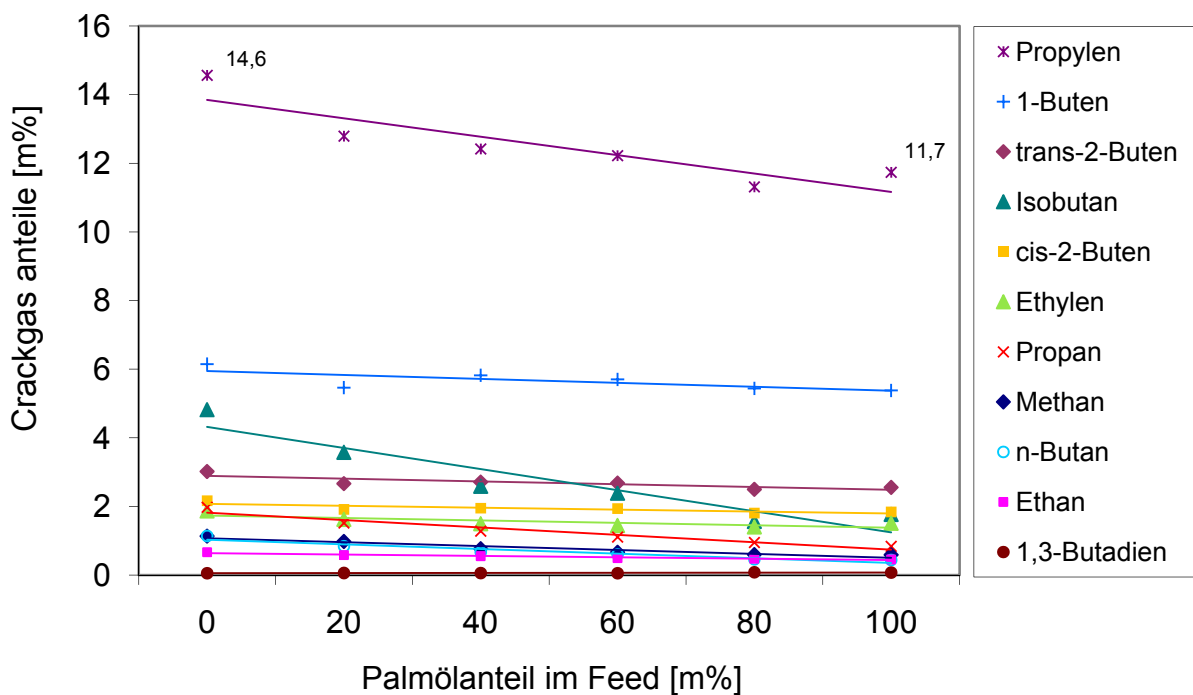


Abb. 6-3: Crackgasanteile in Abhängigkeit vom Palmölanteil im Feed

Als Folge der Reduktion des Crackgasanteils am Produktspektrum ist eine verminderte Ausbeute bei Propylen zu verzeichnen – dieses Gas sinkt mit steigendem Palmölanteil von 14,6 % auf 11,7 %. Isobutan fällt ebenfalls deutlich zurück - alle anderen Gasbestandteile schwanken in verhältnismäßig kleinen Bereichen. Auffällig sind die relativ starken Schwankungen bei manchen Gasen. Es wird aber wiederum angenommen, dass die Tendenzen von linearer Natur sind. Deshalb werden Ausgleichsgeraden durch die Messpunkte gelegt.

Betrachtet man das Crackgas für sich (Abbildung 6-4), so wird der starke Isobutanschwund deutlich. Dagegen steigen der Propylen- sowie Ethylengehalt sogar an. Dies bedeutet, dass Crackgas aus reinem Palmöl hinsichtlich seiner Verwendbarkeit als Rohstoff für die Petrochemie keineswegs schlechter geeignet ist, als das Gas aus mit Vakuumgasöl betriebenen FCC -Anlagen.

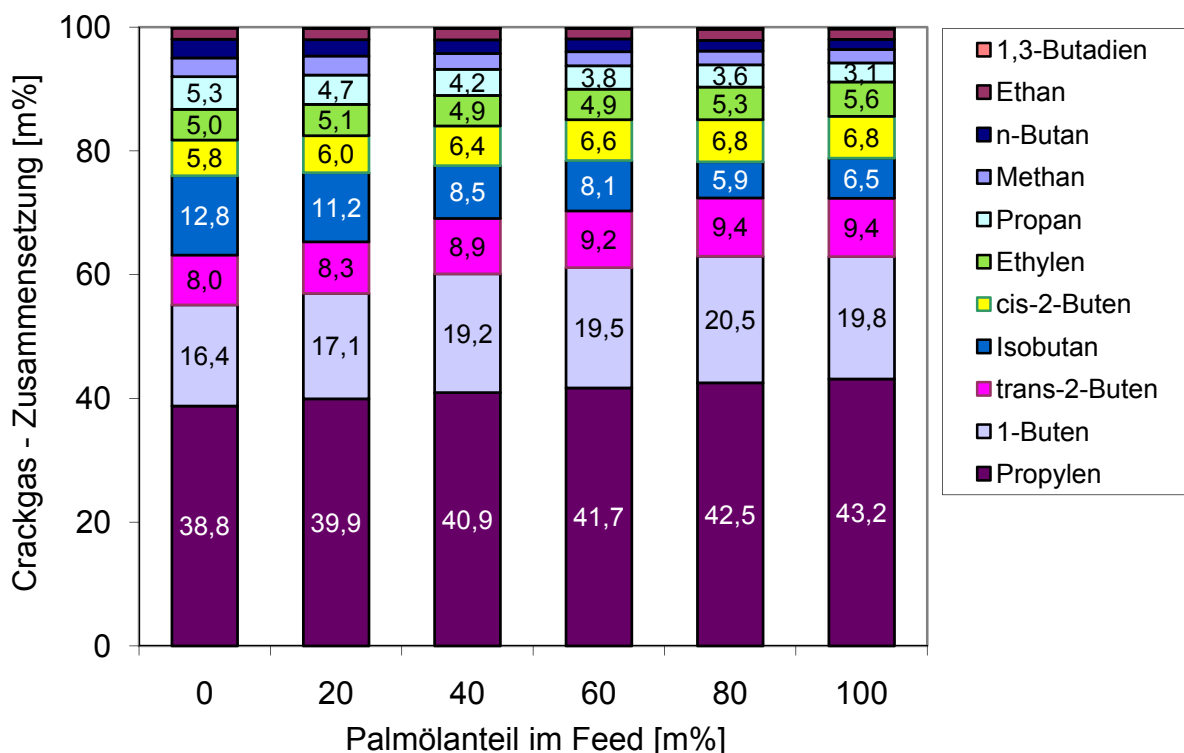


Abb. 6-4: Crackgas - Zusammensetzung in Abhängigkeit vom Palmölanteil im Feed

6.1.3 Vergleich der Ergebnisse mit dem Base-Case

Als nächsten und vorläufig letzten Schritt in der Bewertung der Palmölversuche werden diese Ergebnisse jenen aus dem Base-Case-Versuch gegenüber gestellt (siehe Abbildung 6-5). Darin sind noch einmal die Konversion sowie die Produktlumps aufgetragen, und aufgrund ihrer Bedeutung als Rohstoffe für die Kunststoffindustrie, Ethylen und Propylen separat angeführt. Die roten Balken zeigen die Differenz zwischen Base-Case-Versuch und 100 % Palmölversuch.

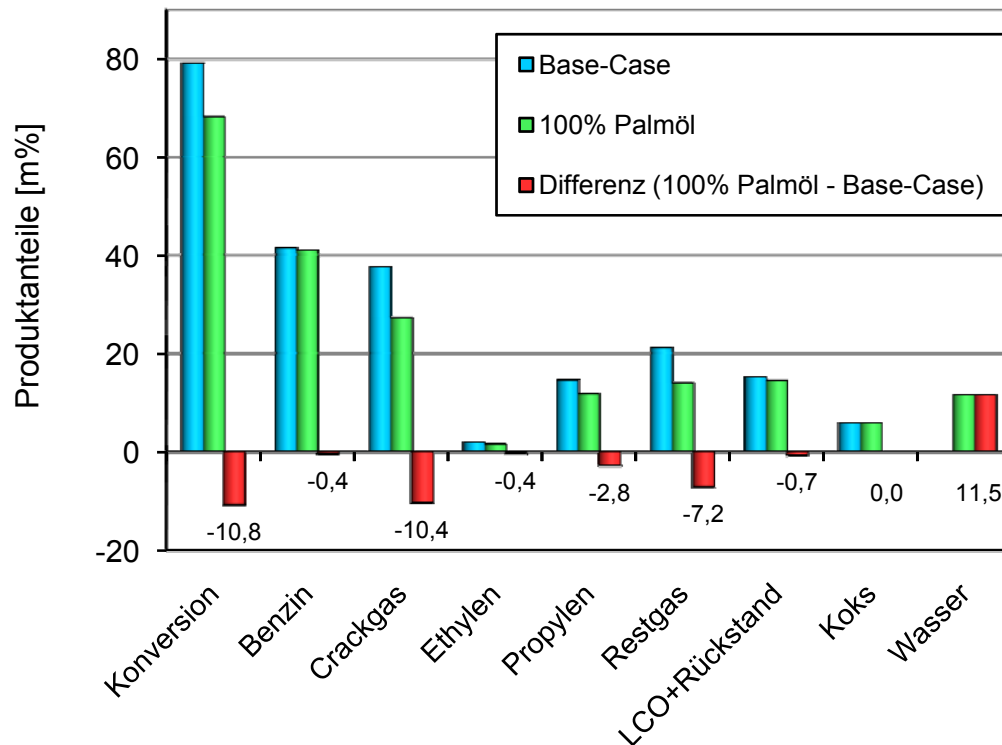


Abb. 6-5: Vergleich der Produktlumps zwischen Base-Case und 100 % Palmölversuch

Nochmals wird deutlich, wie sich der Konversionsrückgang auf den Schwund von Crackgas bei gleichzeitigem Anstieg des Wassergehaltes zurückführen lässt, wogegen der Benzinanteil so gut wie konstant bleibt. Die gebildete Koksmenge bleibt unverändert, der Anteil an LCO+Rückstand im Produkt sinkt gegenüber dem Base-Case Versuch sogar leicht ab.

Diese Ergebnisse zeigen, dass sich Palmöl als FCC - Einsatzstoff für die Benzinherstellung sogar besser eignet als Vakuumgasöl. Diese Aussage gilt sowohl für die Produktanteile (unverändert hoher Benzinanteil, weniger LCO+Rückstand), deren Zusammensetzung (höhere Propylen- und Ethylenanteile, Benzineigenschaften siehe Kapitel 6.5) und auch für den Anlagenbetrieb. Wie bereits erwähnt reduzieren die Sauerstoffatome im Triglycerid den relativen Kohlenwasserstoffanteil im Pflanzenöl (im Vergleich zu Vakuumgasöl). Trotzdem verläuft die Konversion zu Benzin in unvermindert starkem Ausmaß. Die Handhabung des pflanzlichen Öles erwies sich aufgrund seines niedrigen Schmelzpunktes vorteilhaft gegenüber dem Vakuumgasöl. Das Wasser im flüssigen Produkt stellt in der Praxis kein Problem dar, da es sich aufgrund schlechter Mischbarkeit und Dichteunterschiede leicht vom organischen Produkt abtrennen lässt.

6.2 Sojaölversuche

6.2.1 Konversion und Produktspektrum

Abbildung 6-6 zeigt die gemessenen Konversionsgrade und die einzelnen Produktanteile über dem Sojaölanteil im Einsatz sowie lineare Trendlinien zur Verdeutlichung der Tendenzen.

Im Gegensatz zu den Palmölversuchen ist hier ein etwas stärkerer Rückgang der Konversion zu beobachten – der Benzinanteil im Produkt bleibt wiederum annähernd konstant. Das heißt die Konversionsabnahme geht auch in diesem Fall mit dem Rückgang des Gasanteils im Produkt einher.

Auffällig ist aber, dass sich mit steigendem Sojaölanteil im Einsatz neben dem Wasser auch die Menge an gebildetem LCO+Rückstand deutlich erhöht. In Abbildung 6-7 sind Zahlenwerte zu den Produktanteilen angegeben. Wie man sieht werden beim 100 % Sojaölversuch 10,4 % Wasser gebildet – der Konversionsrückgang beträgt 17,4 %. Diese Differenz wird mit leicht erhöhtem Koksanteil sowie verstärkter Bildung von LCO+Rückstand ausgeglichen.

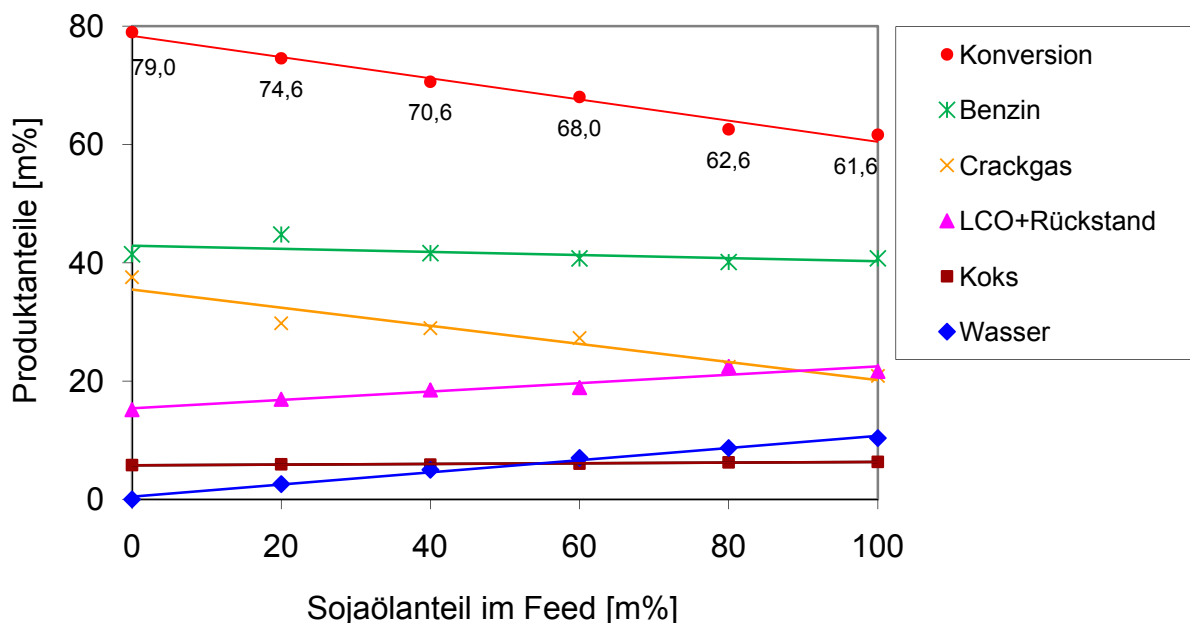


Abb. 6-6: Konversionsgrad und Produktanteile in Abhängigkeit vom Sojaölanteil im Feed

Ein möglicher Grund für dieses von den Palmölversuchen abweichende Reaktionsverhalten könnte in der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung dieser Öle liegen. Wie in Kapitel 2.1.5 (Tabelle 2-1) zu sehen ist, besteht Sojaöl großteils (zu 61,1 %) aus mehrfach ungesättigten Fettsäuren, Palmöl setzt sich hingegen hauptsächlich aus gesättigten und einfach ungesättigten Fettsäuren zusammen. Den Rest von knapp 10 % machen mehrfach ungesättigte Anteile aus.

Daraus ist zu schließen, dass Sojaöl in gleichem Maße wie Palmöl zu Benzin reagiert, aber aufgrund seiner Zusammensetzung verstärkt zur Bildung von längererkettigen Kohlenwasserstoffen, also LCO+Rückstand neigt. Die Bildung von Wasser durch die Desoxygenierung des Triglycerids verläuft in ungefähr gleichem Ausmaß wie beim Cracken von Palmöl.

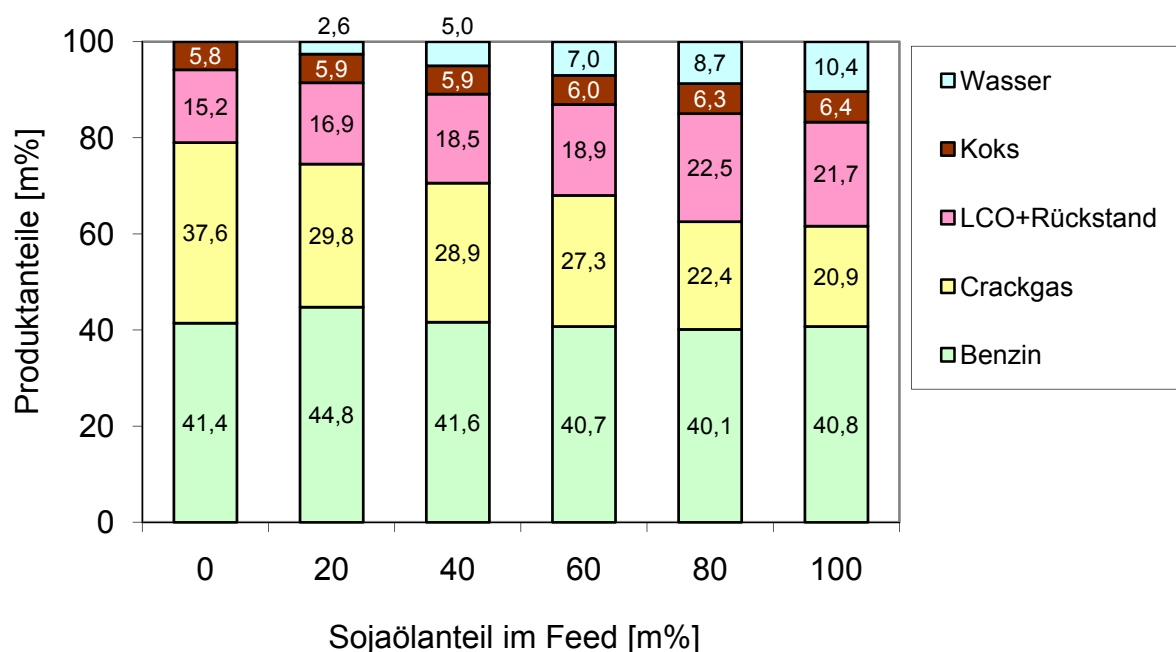


Abb. 6-7: Produktspektren in Abhängigkeit vom Sojaölanteil im Feed

6.2.2 Gasanteile und Gaszusammensetzung

Abbildung 6-8 stellt die feedbezogenen Gasanteile in Abhängigkeit des Sojaölanteils im Einsatz dar. Der Propylenrückgang zeigt sich stärker als beim Palmölversuch, ebenso verhält es sich mit 1-Buten und Isobutan. Alle anderen Gasbestandteile weisen einen leichten Abwärtstrend auf. Zur Verdeutlichung dieser Tendenzen werden wieder lineare Trendlinien gebildet.

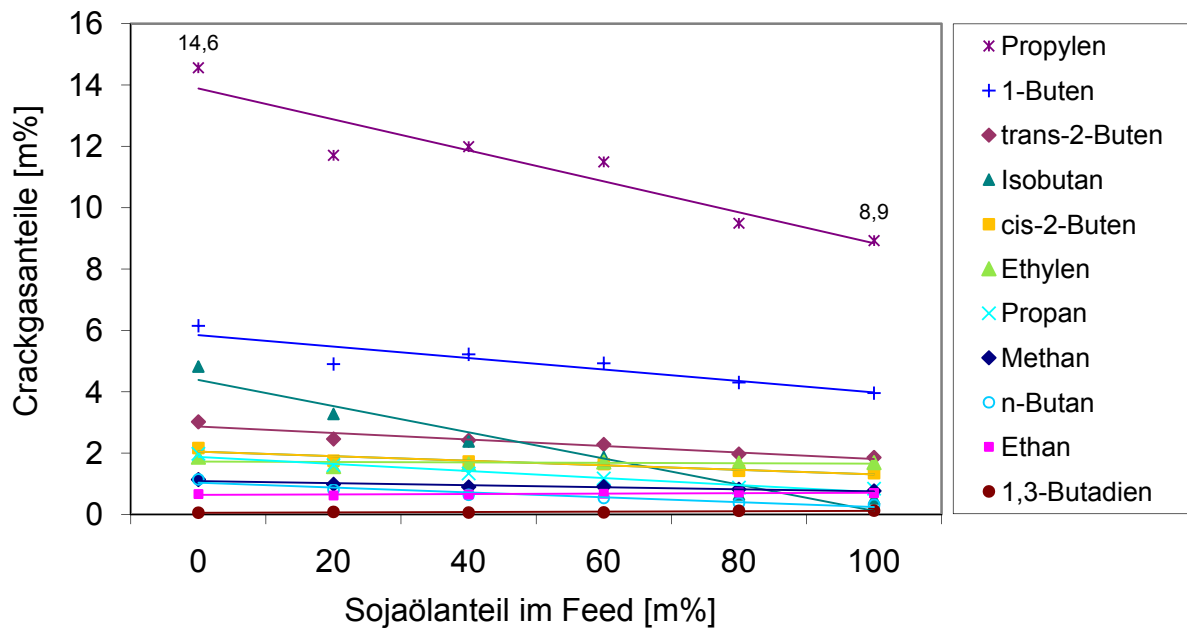


Abb. 6-8: Crackgasanteile in Abhängigkeit vom Sojaölanteil im Feed

Im folgenden Diagramm (Abbildung 6-9) sieht man das gebildete Crackgas in seine Bestandteile aufgesplittet. Auffällig sind die starke Abnahme von Isobutan mit steigendem Sojaöl-Gehalt im Einsatz und die Zunahme des Ethylenanteils von 5,0 % auf 8,0 %.

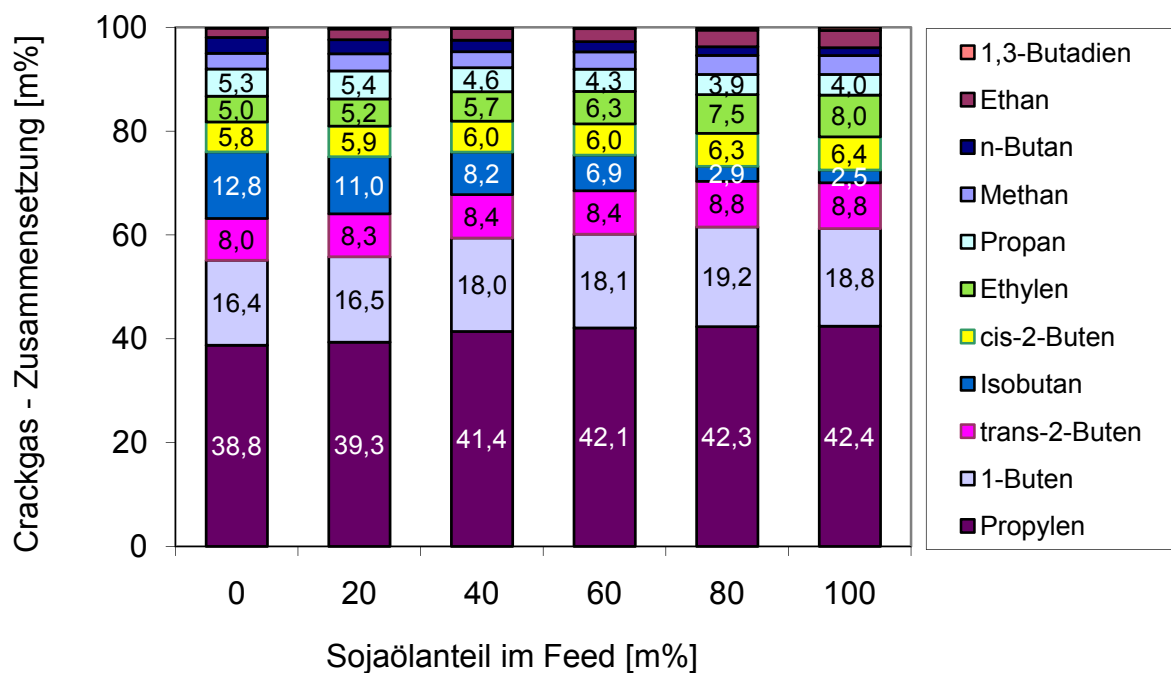


Abb. 6-9: Crackgas - Zusammensetzung in Abhängigkeit vom Sojaölanteil im Feed

Der Propylengehalt steigt um 3,6 % - somit lässt sich sagen, dass die Qualität des Crackgases hinsichtlich seiner Eignung als Rohstoff für die Kunststoffgewinnung mit steigendem Sojaölanteil im Feed zunimmt.

6.2.3 Vergleich der Ergebnisse mit dem Base-Case

Einen Vergleich der Produktlumps zwischen Base-Case und 100 % Sojaölversuch zeigt Abbildung 6-10. Die roten Balken weisen die einzelnen Differenzen direkt aus.

Wie bereits erwähnt, ist der Konversionsrückgang auf die Abnahme des Crackgases bei einem gleichzeitigen Anstieg von Wasser und LCO+Rückstand zurück zu führen.

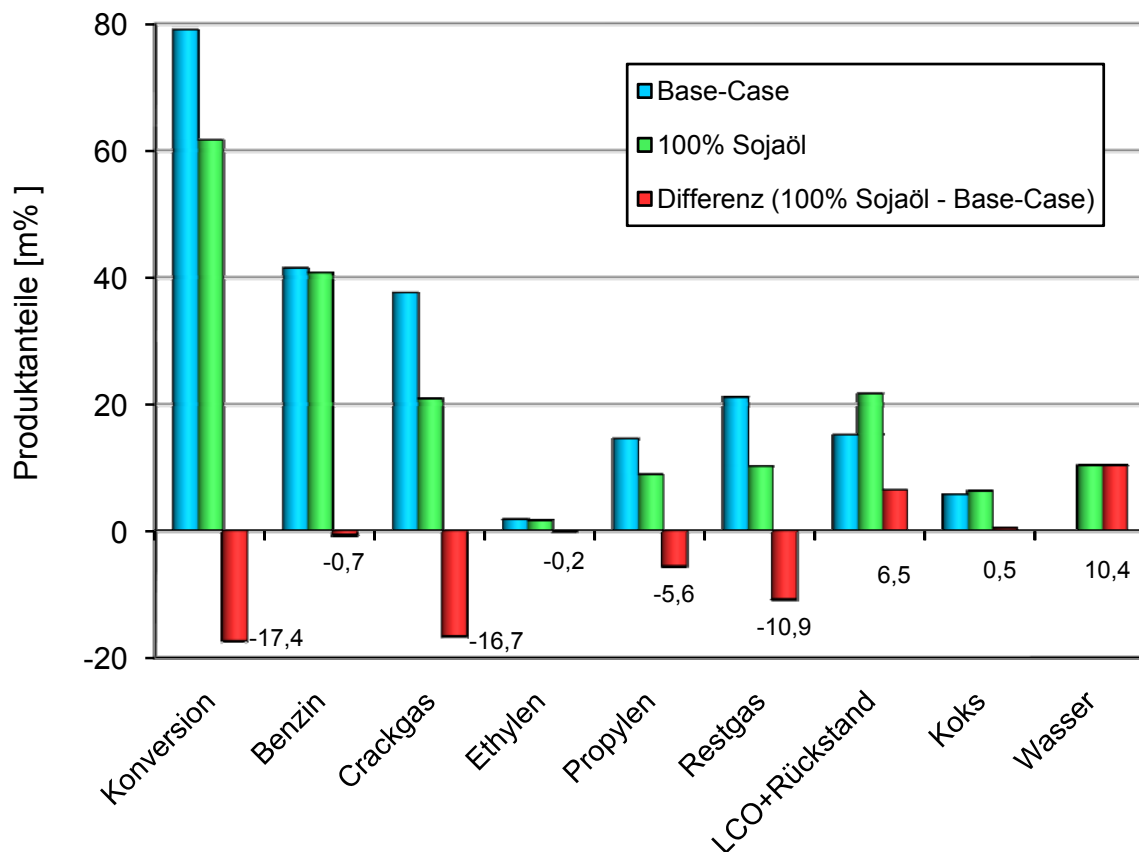


Abb. 6-10: Vergleich der Produktlumps zwischen Base-Case und 100 % Sojaölversuch

6.3 Versuchsergebnisse im Vergleich

Nun werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche untereinander sowie mit früher durchgeführten Experimenten mit Rapsöl (vgl. González Osende [5]), verglichen.

6.3.1 Konversion und Produktlumps

Das folgende Diagramm (Abbildung 6-11) zeigt für Rapsöl, Sojaöl und Palmöl die Konversionsraten in Abhängigkeit vom Pflanzenölanteil im Einsatz.

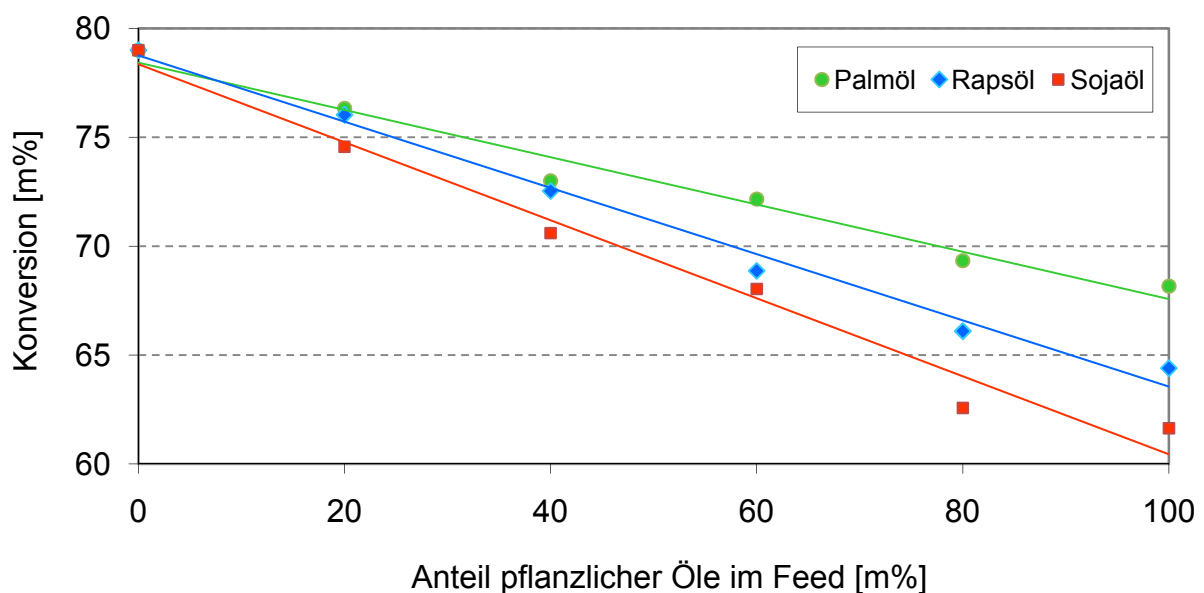


Abb. 6-11: Konversionsgrade in Abhängigkeit vom Pflanzenölanteil im Feed

Wie man sieht weist Palmöl stets den höchsten Konversionsgrad auf - gefolgt von Rapsöl und Sojaöl, welches hinsichtlich Konversion am Schlechtesten abschneidet. In Kapitel 6.2.1 wurde bereits erklärt, dass Sojaöl in verstärktem Ausmaß LCO+Rückstand bildet.

Betrachtet man Abbildung 6-12, sieht man weiters dass Rapsöl in der Bildung von LCO+Rückstand zwischen den beiden anderen Pflanzenölen liegt – bei annähernd gleicher Menge an Benzin, Koks und Wasser.

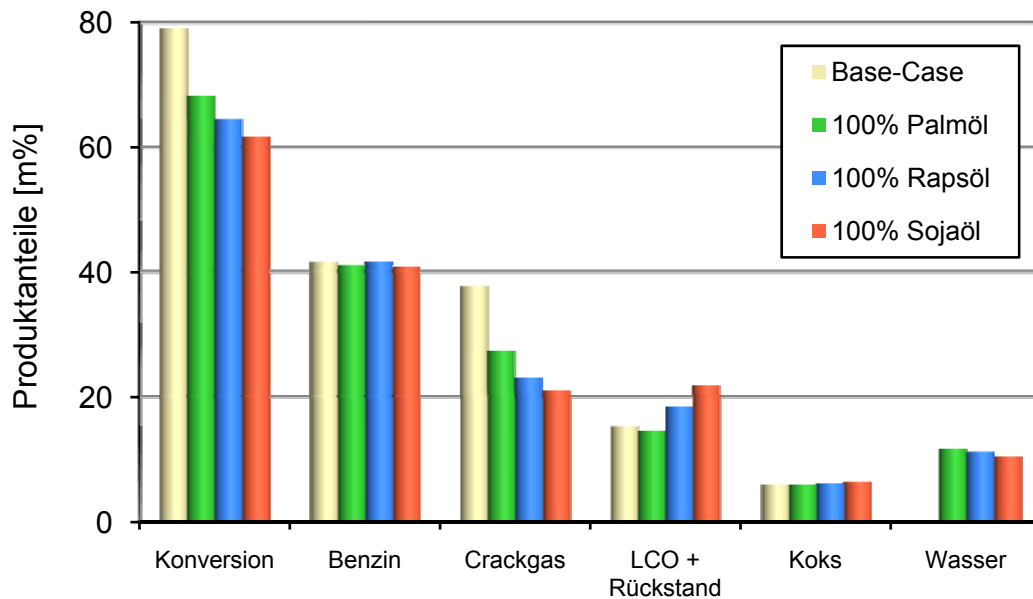


Abb. 6-12: Vergleich aller 100 % Pflanzenölversuche mit dem Base-Case

6.3.2 Einfluss der ungesättigten Fettsäuren

Das gerade beschriebene Verhalten deutet mit großer Wahrscheinlichkeit darauf hin, dass der Anteil an ungesättigten Fettsäuren im Edukt die Bildung von Crackgas beziehungsweise LCO+Rückstand steuert. In Abbildung 6-26 ist die Konversion der bisher durchgeführten 100 % Pflanzenölversuche über dem gewichteten Anteil an ungesättigten Fettsäuren im jeweils verwendeten Öl aufgetragen.

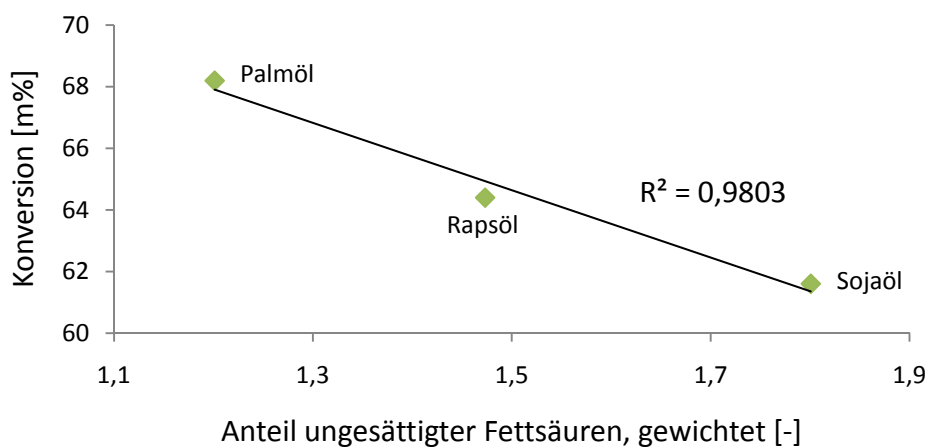


Abb. 6-26: Zusammenhang zwischen Konversion und Fettsäurezusammensetzung

Die auf der Abszisse aufgetragene Größe ist ein Maß für die Anzahl an Kohlenstoff - Doppelbindungen im verwendeten Pflanzenöl. Je höher der Wert ist, desto mehr Doppelbindungen liegen vor (1,0 entspricht einem Öl mit 100 % einfach ungesättigten Fettsäuren, 3,0 würde bedeuten dass ausschließlich dreifach ungesättigte Fettsäuren im Öl vorliegen).

Deutlich zeigt sich ein linearer Trend zu höheren Konversionsraten bei geringerem Anteil an ungesättigten Fettsäuren. Der Regressionskoeffizient beträgt 0,980. Diese Erkenntnis des unmittelbaren Einflusses von ungesättigten Fettsäuren auf das Crackverhalten kann als sehr wichtiger Schritt im Verständnis des katalytischen Crackens von Triglyceriden erachtet werden und muss in folgenden Experimenten auf jeden Fall berücksichtigt werden.

6.3.3 Benzin- und Gasanteile

In Abbildung 6-13 sind die Benzin- und Gasausbeuten nochmals im Detail dargestellt. Die Schwankungen werden mit geraden Trendlinien ausgeglichen.

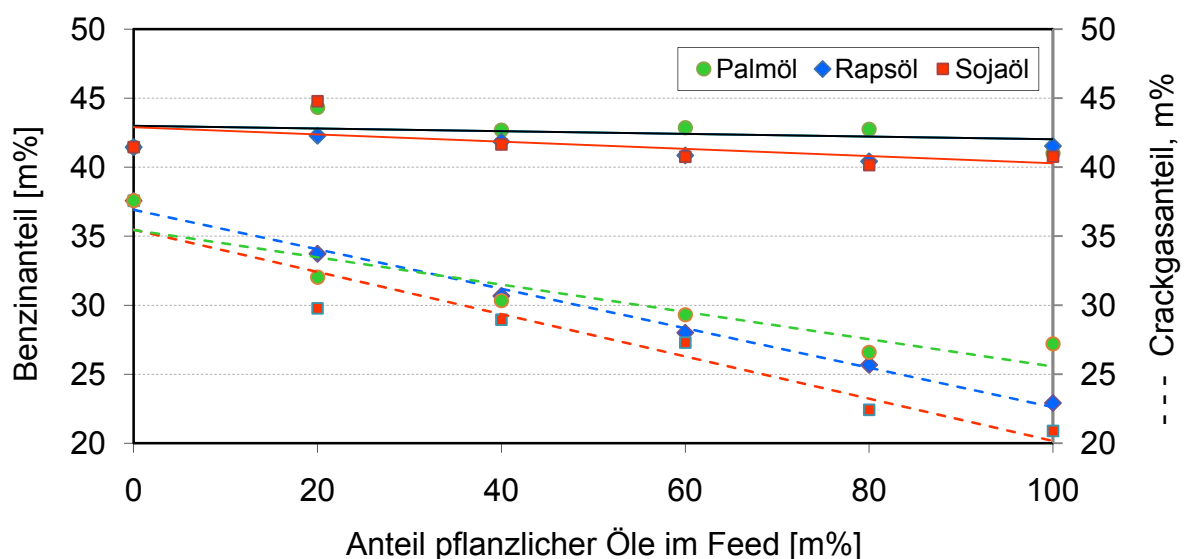


Abb. 6-13: Benzin- und Gasausbeuten in Abhängigkeit vom Pflanzenölanteil im Feed

6.4 Betriebsparametervariation

6.4.1 Variation der Risertemperatur

Die Risertemperatur stellt wohl den wichtigsten Parameter für den Ablauf der Crackreaktionen dar. Je nach vorherrschender Temperatur in den einzelnen Anlageteilen (Regenerator, Freeboard, Feedeintritt) ändert sich die Temperatur im Riserrohr vom Eintritt bis zum Austritt. Als Bezugsgröße wird deshalb das arithmetische Mittel aus Eintritts- und Austrittstemperatur verwendet.

In Abbildung 6-14 sind die Ergebnisse eines Variationsversuches dargestellt, bei dem die mittlere Risertemperatur von 520 °C auf cirka 550 °C und 580 °C erhöht wurde. Als Einsatz diente 100 % Rapsöl. Zur Verdeutlichung der Tendenzen werden die Messpunkte durch Trendlinien miteinander verbunden.

Als Ergebnis ist ein deutlicher Trend zu höheren Konversionsraten bei erhöhten Reaktionstemperaturen zu verzeichnen – verursacht durch einen größeren Gasanteil bei gleichzeitigem (im Vergleich zu Gas geringeren) Rückgang von Benzin. LCO+Rückstand sowie Wassergehalt im Produkt sinken leicht ab, der Koksanteil hingegen erhöht sich ein wenig. Der Grund für den Rückgang des Wasseranteils bei höheren Reaktionstemperaturen ist noch nicht vollständig geklärt und lässt Raum für zukünftige Forschungen.

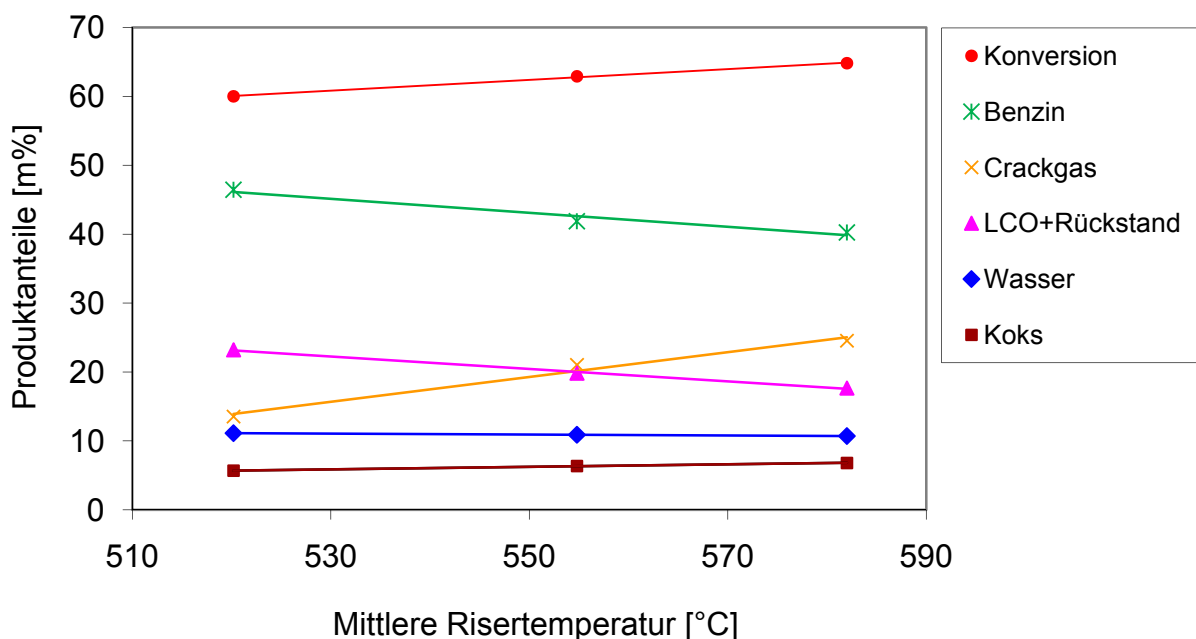


Abb. 6-14: Konversionsgrad und Produktanteile in Abhängigkeit der Risertemperatur

Bei niedrigen Reaktionstemperaturen (unter 550 °C) kehrt sich der Trend um – das heißt die Produktzusammensetzung lässt sich durch eine Änderung der Reaktionstemperatur in einem gewissen Rahmen beeinflussen (stabiler Anlagebetrieb vorausgesetzt). Eine weitere Möglichkeit, um Produktanteile sowie deren Zusammensetzung zu ändern wäre die Wahl eines anderen Katalysatormaterials (siehe González Osende [5]).

Abbildung 6-15 und 6-16 zeigen die Zusammensetzung der Crackgase in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

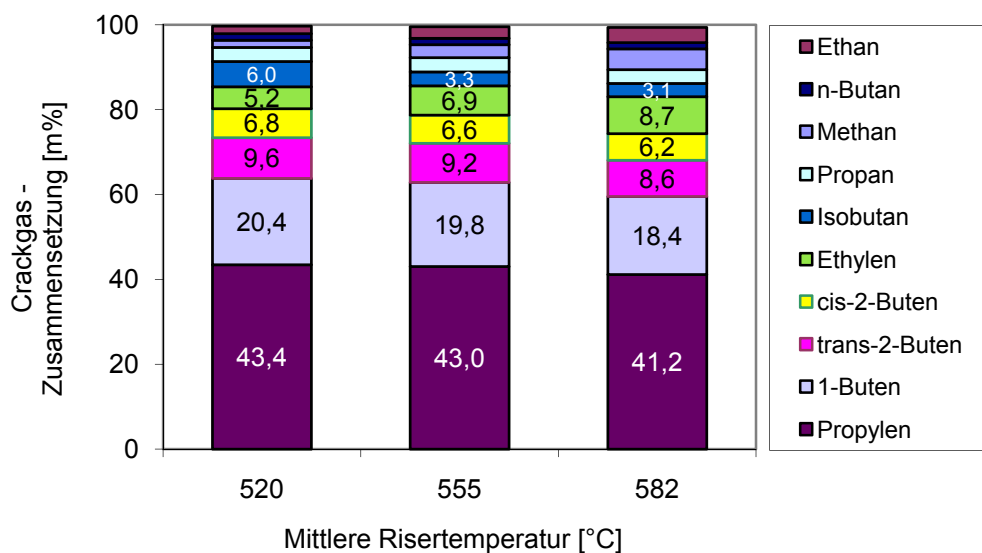


Abb. 6-15: Crackgas - Zusammensetzung in Abhängigkeit der Risertemperatur

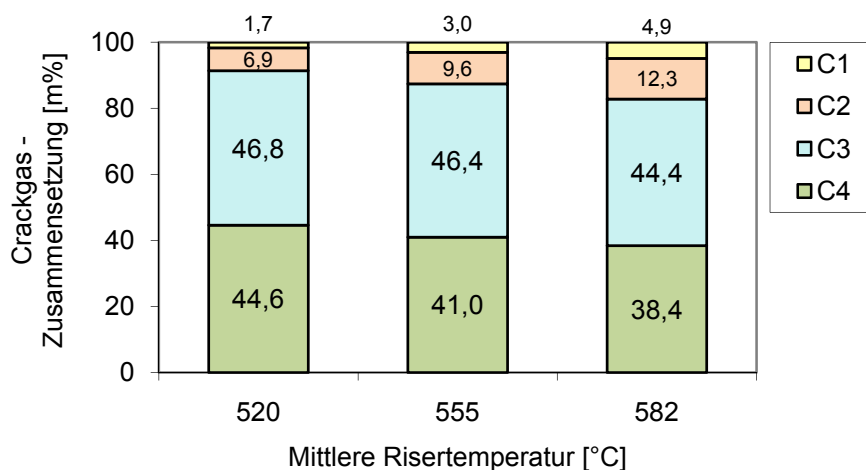


Abb. 6-16: Crackgas – Zusammensetzung, geordnet nach Kettenlänge der Moleküle

Wie man sieht nimmt die Reaktionstemperatur direkten Einfluss auf die Kettenlänge der gebildeten Gasmoleküle. Höhere Temperaturen im Riser fördern die Bildung von kleineren Molekülen – die Crackreaktionen verlaufen also intensiver („schärfer“).

Bei einer Temperaturerhöhung von 520 °C auf 580 °C ergibt sich ein Methangas - Zuwachs von 3,2 %, sowie eine Erhöhung der C2 - Fraktion um 5,4 %, welche fast ausschließlich auf den Ethylengehalt zurückzuführen ist (siehe Abbildung 6-15). Die C3 - Fraktion beinhaltet Propan und Propylen, der Rückgang von 2,4 % ist hauptsächlich dem Propylen zuzuschreiben. Eine relativ starke Abnahme (6,2 %) ist bei den C4 – Anteilen zu verzeichnen, vor allem bei Isobutan und verschiedenen Butenen.

Ein vorausgehender Temperatur – Variationsversuch wurde als Base-Case mit 100 % Vakuumgasöl im Feed durchgeführt. Die bisher beschriebenen Tendenzen der Produktanteile bei veränderten Reaktionstemperaturen sind denen des Base-Case - Versuches sehr ähnlich. Mit dem unten dargestellten Diagramm (Abbildung 6-17) werden die Ergebnisse aus dem Base-Case und 100 % Rapsölversuch miteinander verglichen. Die strichlierten Linien repräsentieren die Base-Case Ergebnisse.

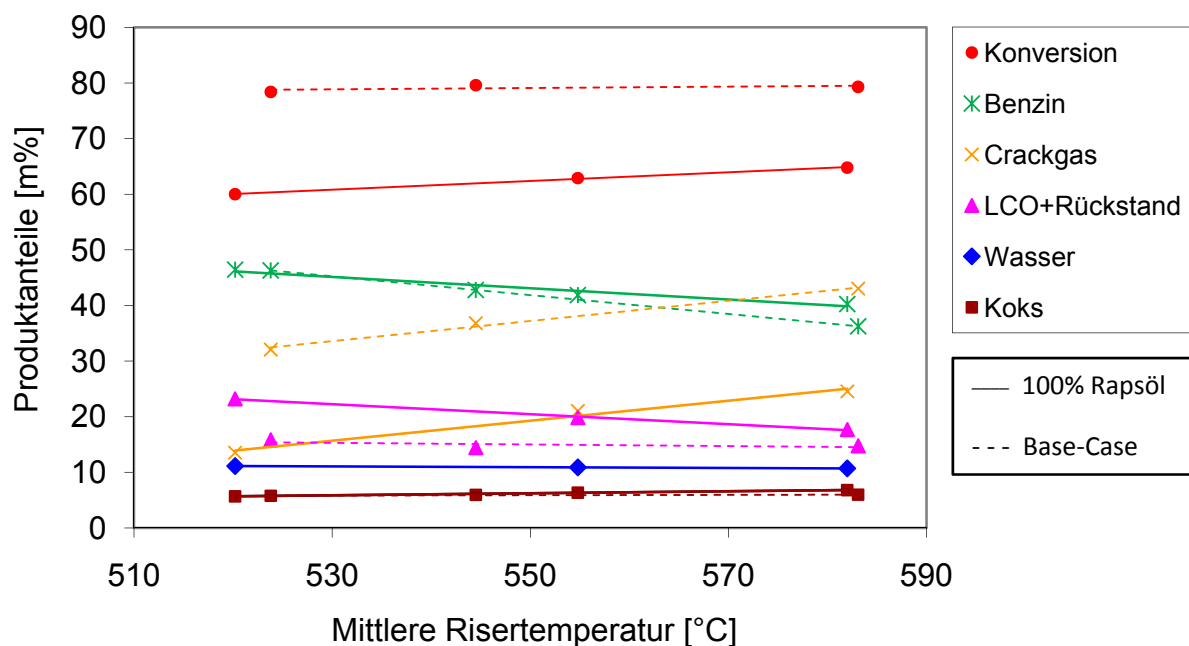


Abb. 6-17: Vergleich des Temperatureinflusses zwischen Base-Case und 100 % Rapsöl

Man erkennt, dass sich die Anteile von Koks, LCO+Rückstand sowie Crackgas mit erhöhter Temperatur in etwa gleich stark verändern, lediglich der Benzinanteil sinkt beim Base-Case ein wenig stärker ab. Dies bewirkt ein geringeres Ansteigen der Konversions – Trendlinie beim Base-Case – Versuch.

Den Benzinanteil betreffend lässt sich also behaupten, dass Rapsöl weniger empfindlich auf erhöhte Reaktionstemperaturen reagiert als Vakuumgasöl beziehungsweise, dass unter diesen Bedingungen höhere Benzinausbeuten zu erwarten sind als beim Base-Case.

6.4.2 Variation des Feedvolumenstromes

Durch die Reduktion des Feedvolumenstromes kann die Regeneratorbelastung, welche im Standardbetrieb der Anlage sehr hoch liegt (erkennbar an den Abgaskonzentrationen des Regenerators), verringert werden. Mit dieser Versuchsreihe soll geklärt werden in welchem Ausmaß sich verminderte Feed – Volumenströme auf das Betriebsverhalten der Anlage und auf die gebildeten Produkte auswirken. Zu diesem Zweck wurde die eingespeiste Feedmenge (bestehend aus 100 % Sojaöl) in drei Schritten, beginnend mit cirka 1 l Öl pro Stunde, auf 2 l/h und schließlich auf 3 l/h gesteigert. 3 l/h entsprechen dem Standard – Betriebspunkt der Technikumsanlage.

Für zukünftige Versuche relevant können diese Ergebnisse außerdem sein, wenn man beispielsweise schwer crackbare Substanzen als Einsatz für den FCC - Prozess verwenden will (wie zum Beispiel langkettige Fischer-Tropsch-Wachse).

Um die Katalysator - Umlaufrate auf gewohntem Niveau zu halten, musste während der Versuchsdurchführung eine Riser - Stützfluidisierung mit Stickstoff aufrecht erhalten werden. In Verbindung mit dem reduzierten Feedvolumenstrom ergibt sich so ein höheres C/O – Verhältniss (vgl. Kapitel 4.3.1). Dies bewirkt ein schärferes Cracken, also eine vermehrte Bildung von Crackgas und Koks.

Abbildung 6-18 zeigt die Ergebnisse aus den Versuchen mit variablen Feedvolumenströmen als feedbezogene Massenanteile. Die erhöhten Crackgas- und Koksmengen bestätigen die Annahme des schärferen Crackens bei kleineren Feed – Mengen und somit bei höheren C/O – Verhältnissen (strichliert dargestellt). Die Konversionsrate sinkt aufgrund des reduzierten Benzinanteils leicht ab.

Es muss beachtet werden, dass die am Katalysator gebildete Koksmenge absolut gesehen natürlich abnimmt und der Regenerator bei kleineren Feed – Mengen entlastet wird. In der Praxis ist diese Entlastung an der Sauerstoff- und Kohlenmonoxidkonzentration im Regeneratorabgas leicht erkennbar.

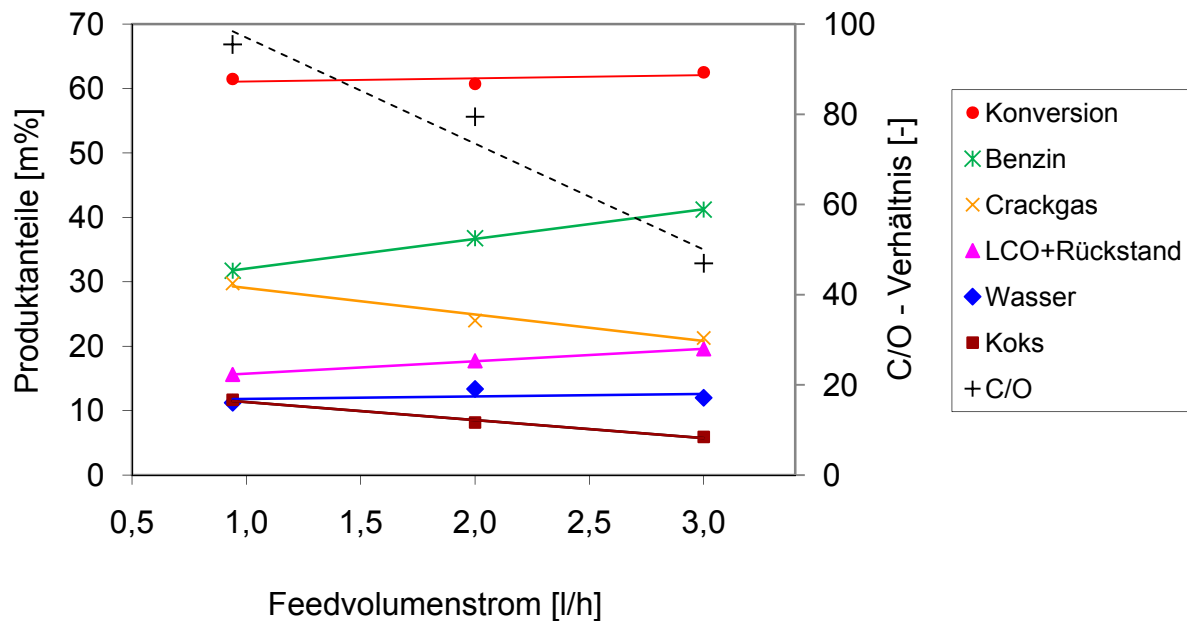


Abb. 6-18: Konversionsgrad und Produktanteile in Abhängigkeit vom Feedvolumenstrom

In der Gasfraktion sind signifikante Änderungen bei 1-Buten und Isobutan zu verzeichnen (siehe Abbildung 6-19). Betrachtet man die bevorzugten Gaskomponenten Propylen und Ethylen kann gesagt werden, dass der Anlagenbetrieb mit höheren C/O – Verhältnissen problemlos möglich ist. Im Falle von Ethylen verbessert sich die Situation sogar ein wenig.

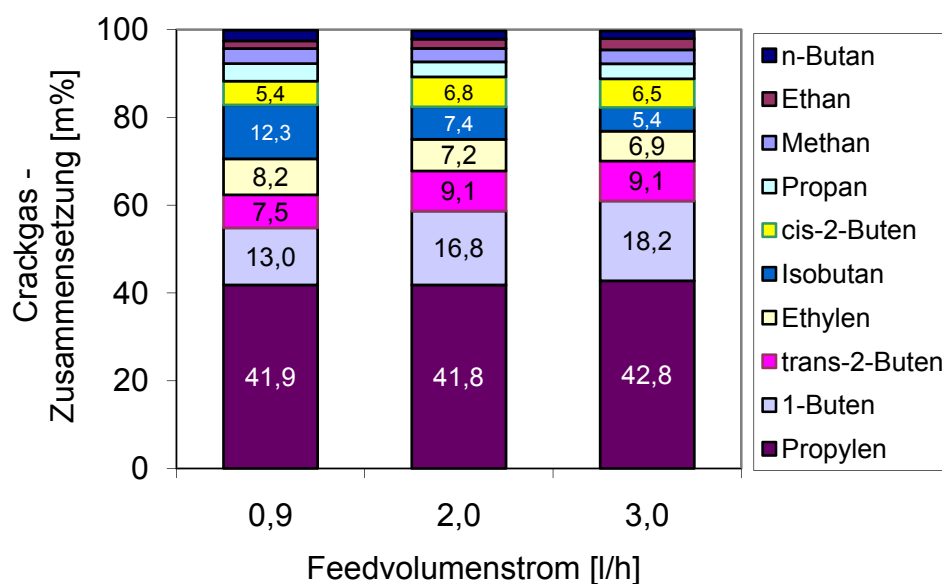


Abb. 6-19: Crackgas - Zusammensetzung in Abhängigkeit vom Feedvolumenstrom

6.5 Produkteigenschaften

Mit den Ergebnissen der Gasanalyse zeigte sich bereits, dass Pflanzenöle sehr gute Crackgasqualitäten hervorbringen. In diesem Kapitel soll auf die Eigenschaften des Crackbenzins eingegangen werden.

Die Analyse des Benzins erfolgte durch die OMV AG, welche unter Anderem Klopfestigkeit (ROZ, MOZ) und Benzinzusammensetzung bestimmte. Zusätzlich zu den Untersuchungen der OMV AG wurde mit einem Benzinanalysator der Firma Grabner Instruments die Klopfestigkeit bestimmt.

6.5.1 Oktanzahlen

Zur Ermittlung der Klopfestigkeit verwendet die OMV AG einen Einzylinder-Viertakt-Prüfmotor (wie in Kapitel 2.2.4.2 beschrieben).

Bei dem Benzinanalysator IROX-2000 handelt es sich um ein transportables Gerät zur schnellen Bestimmung von wichtigen Kraftstoffparametern - für diese Arbeit wurden lediglich die Oktanzahlen (ROZ, MOZ) ausgelesen. Das Messprinzip beruht auf Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR), wobei das aus der Probe erhaltene Absorptionsspektrum mit verschiedenen, im Gerät gespeicherten Spektren von genau bekannten Proben verglichen wird. Abbildung 6-20 zeigt das Gerät während der Messung einer Leichtbenzinprobe.



Abb. 6-20: Benzinanalysator IROX-2000

In den folgenden Diagrammen (Abbildung 6-21 bis 6-23) werden die Messergebnisse des Klopfmotors und Benzinanalysator-Gerätes gegenübergestellt. Dazu sind die gemessenen Oktanzahlen über dem jeweiligen Pflanzenölanteil im Einsatz aufgetragen.

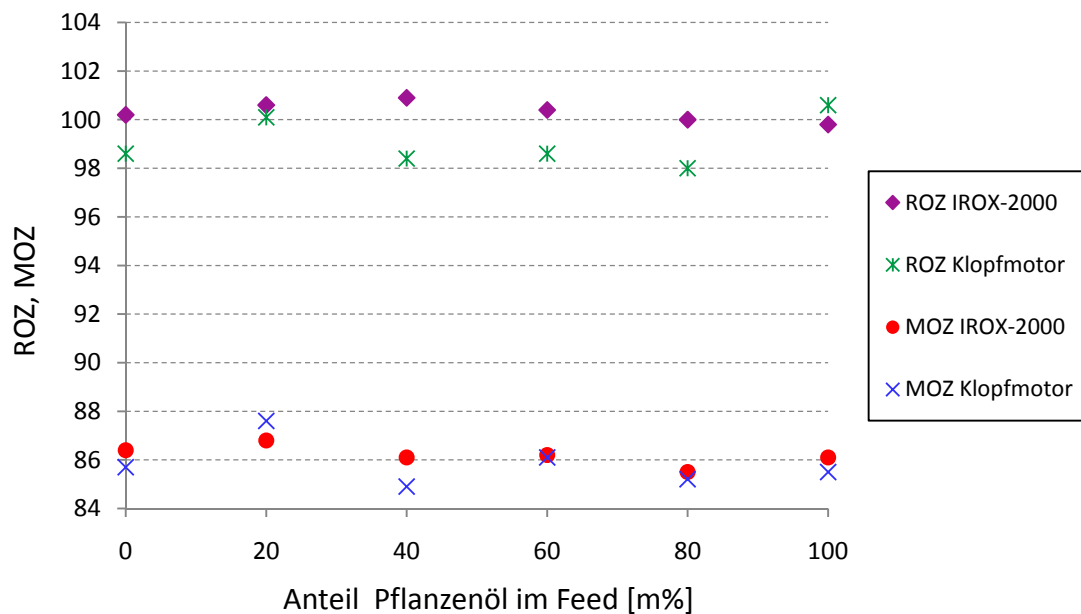


Abb. 6-21: Oktanzahlen in Abhängigkeit vom Palmölanteil im Feed

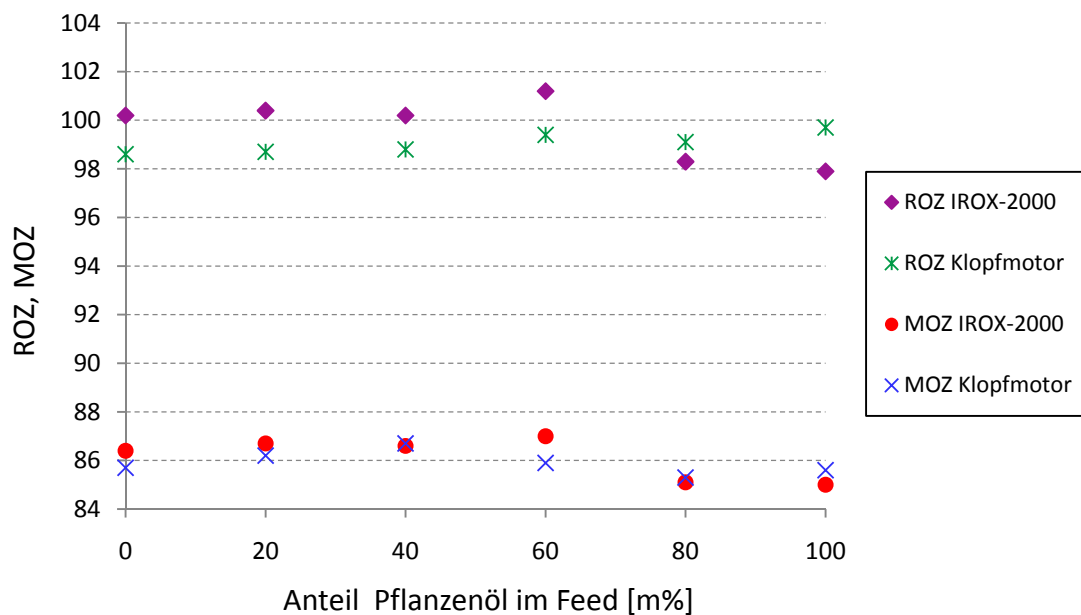


Abb. 6-22: Oktanzahlen in Abhängigkeit vom Sojaölanteil im Feed

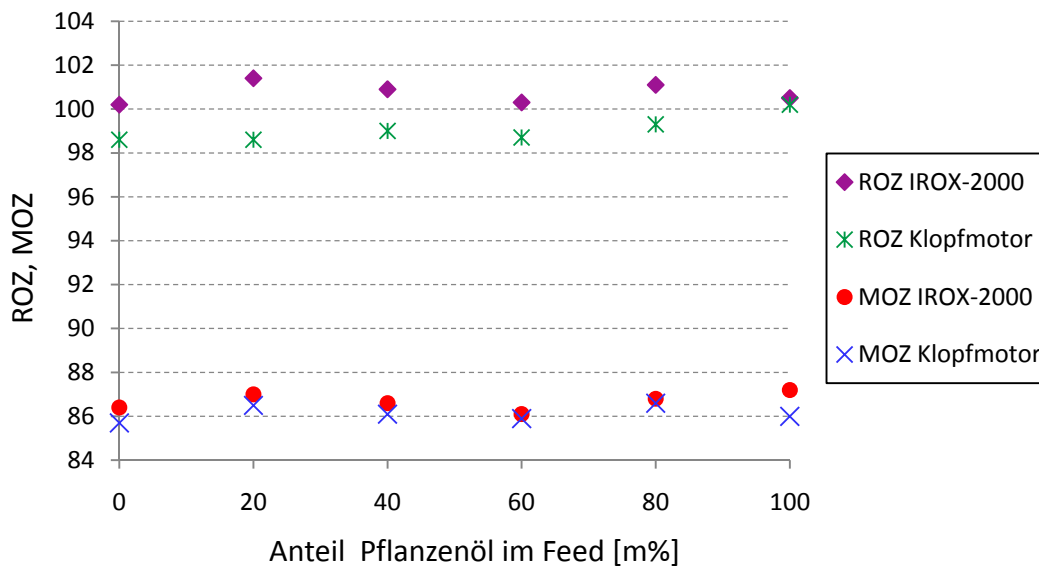


Abb. 6-23: Oktanzahlen in Abhängigkeit vom Rapsölanteil im Feed

Wie man sieht schwanken die Oktanzahlen in einem gewissen Bereich – die unterschiedlichen Analysemethoden zeigen teilweise sogar gegenteilige Trends, vor allem bei der ROZ von Sojaöl und Rapsöl. Die MOZ betreffend passen die Ergebnisse von Klopfmotor und Benzinanalysator sehr schön zusammen.

Auffällig sind die geringen Unterschiede von MOZ und ROZ zwischen den verschiedenen Ölsorten. Sowohl Palmöl, Sojaöl als auch Rapsöl als FCC – Einsatzstoff liefert Benzin mit einer ROZ zwischen 98 und 101, und eine MOZ von 85 bis 87.

Durch wiederholte Messungen der gleichen Probe konnte eine Messunsicherheit des IROX-2000 von circa 1,1 % festgestellt werden. Weil die aus der Destillation gewonnenen Benzinproben als Leicht- und Schwerbenzinfraction vorliegen (siehe Kapitel 5.4.2), wurden jeweils beide Fraktionen analysiert und die Oktanzahlen des Gesamtbenzins rechnerisch bestimmt. Diese Vorgehensweise wurde aufgrund des wesentlich geringeren Arbeitsaufwandes gewählt und ist möglich weil die Anteile an Leicht- und Schwerbenzin bekannt sind. Eine zusätzliche vergleichende Analyse von Gesamtbenzin hat einen Messfehler dieser Methodik von circa 1 % ergeben. Somit liegt die bekannte Messunsicherheit bei der Oktanzahlbestimmung mit dem IROX-2000 bei circa 2 %. Berücksichtigt man diesen Fehler, so relativieren sich die Abstände der oben gezeigten Ergebnisse deutlich. Die Messunsicherheit des Klopfmotors ist nicht bekannt.

Abbildung 6-24 zeigt eine Zusammenfassung der Oktanzahlen inklusive linearer Trendlinien für die verwendeten Pflanzenöle im Einsatz. Schenkt man diesen Ergebnissen Vertrauen so kann man behaupten, dass sich die Qualität des aus Pflanzenölen hergestellten Crackbenzins – die ROZ betreffend – tatsächlich erhöht. Die MOZ bleibt bei Rapsöl konstant, die beiden anderen Trends weisen minimal nach unten.

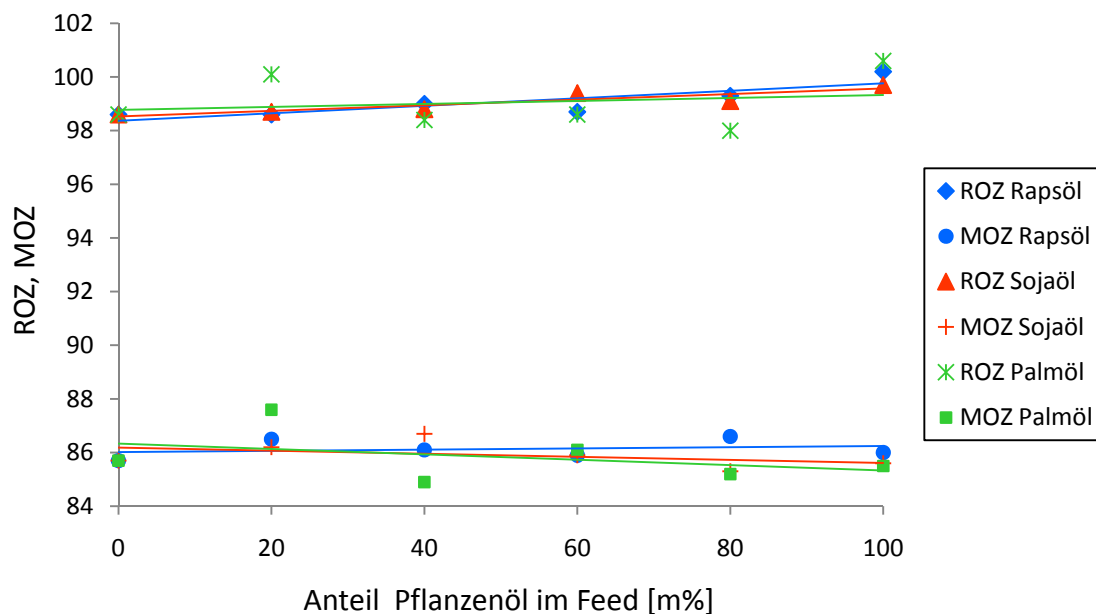


Abb. 6-24: Oktanzahlen (mit Klopfmotor bestimmt) im Vergleich

6.5.1.1 Berücksichtigung der C5- und C6-Anteile

Wie bereits in Kapitel 5.1.1 erwähnt, war es aufgrund der anlagenspezifischen Kühlleistung bei der Probennahme bisher unmöglich Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von fünf oder sechs Kohlenstoffatomen vollständig zu kondensieren und in das flüssige Produkt zu überführen. Die Komponenten stellen einen beträchtlichen Anteil der Benzinfraktion dar (siehe Tabelle 6-1), können aber mit dem Gaschromatographen nicht einzeln detektiert werden. Dieser Anteil fehlt sowohl bei der Analyse mit dem Klopfmotor wie auch bei der Untersuchung mit dem Benzinanalysator – deshalb ist ein Vergleich der beiden Methoden zulässig.

In diesem Abschnitt soll abgeschätzt werden, wie stark sich die unberücksichtigten Komponenten auf die gemessenen Oktanzahlen der Proben auswirken. In Tabelle 6-1 sind zu diesem Zweck die relevanten Benzinfraktionen der 100 % - Versuche dargestellt. „Benzin in der Gasphase“ und „Gesamtbenzin“ beziehen sich auf den Einsatz. Gesamtbenzin ist die Summe aus Benzin in der Gasphase und Benzin in der flüssigen Phase. Diese Werte sind auch in Kapitel 6.1.1 und 6.2.1 dargestellt. Wie man sieht liegen je nach Versuchsreihe zwischen 16 % und 21 % des gesamten Benzins in Gasform vor.

Tab. 6-1: Massenanteile von C5- und C6-Komponenten am Gesamtbenzin

Anteil Pflanzenöl im Feed:	100 % Palmöl	100 % Sojaöl	100 % Rapsöl
Benzin in der Gasphase (C5 und C6), m%	8,6	6,7	6,7
Gesamtbenzin, m%	41,0	40,8	41,5
Anteil C5 und C6 am Gesamtbenzin, m%	21,0	16,4	16,1

In Tabelle 6-2 sind relevante Gaskomponenten mit zugehörigen Oktanzahlen und Siedepunkten angegeben. Aufgrund der Siedetemperaturen müssten diese Gase in den Kühlern eigentlich weitgehender kondensieren, da der abgesaugte Gasstrom ungefähr auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Ein möglicher Grund für dieses Phänomen ist die Ausbildung eines Temperaturgradienten über die Querschnittsfläche des Gasstromes beim Durchlaufen der Kühler.

Wie bereits erwähnt, ist die tatsächliche Zusammensetzung der Gasphase – die C5- und C6-Anteile betreffend – nicht genau bekannt, da bei Molekülen dieser Größe bereits sehr viele Isomere vorliegen können. Die Summe der C5- und C6-Komponenten ist jedoch bekannt und lässt weitere Überlegungen zu.

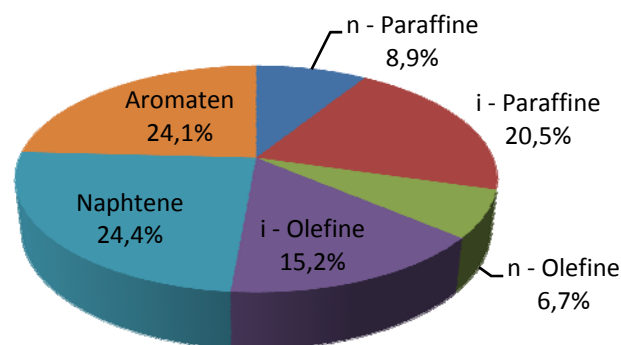
Unter folgenden Annahmen werden die Oktanzahlen des gasförmigen Benzins aus dem 100 % Sojaölversuch (als Beispiel) abgeschätzt:

- Zusammensetzung des gasförmigen Benzins = Zusammensetzung Leichtbenzin
- Verhältnis C5:C6 in der Gasphase = 1:2
- Oktanzahlen i-Olefine = Oktanzahlen i-Paraffine

Tab. 6-2: Relevante C5- und C6-Gase für die Oktanzahlabschätzung

Komponente	Substanz- klasse	Anzahl C - Atome	Siedepunkt °C	ROZ -	MOZ -
n-Pentan	n-Paraffin	5	36	58	58
Isopentan	i-Paraffin	5	28	94	93
1-Penten	n-Olefin	5	30	91	77
Cyclopentan	Naphten	5	49	103	86
n-Hexan	n-Paraffin	6	69	25	26
2,3-Dimethylbutan	i-Paraffin	6	>69	104	95
1-Hexen	n-Olefin	6	64	76	63
Cyclohexan	Naphten	6	81	83	77
Benzol	Aromat	6	80	99	91

Die Leichtbenzinfraction besteht hauptsächlich aus C5- bis C7-Komponenten (Siedeende 113 °C), und lässt sich somit gut mit den C5- und C6-Kohlenwasserstoffen in der Gasphase vergleichen. Zu den i-Olefinen konnten keine Angaben über Oktanzahlen gefunden werden, es wird vereinfacht angenommen dass sich diese gleich Verhalten wie die i-Paraffine. In der Realität weisen i-Olefine etwas höhere Oktanzahlen auf.

**Abb. 6-25:** Leichtbenzin - Zusammensetzung vom 100 % Sojaölversuch

Berechnet man die Oktanzahlen unter Berücksichtigung der oben getroffenen Annahmen, so ergibt sich für den C5/C6 – Anteil des 100 % Sojaöl – Versuches eine ROZ von 90 und eine MOZ von 82.

Unter Beachtung dieser Anteile am Gesamtbenzin laut Tabelle 6-1 errechnet sich für das Gesamtbenzin eine ROZ von 98 und eine MOZ von 85. In Tabelle 6-3 sind die Ergebnisse der Abschätzungen zusammengefasst. Mit „Methode“ ist die Ermittlung der angegebenen Oktanzahlen gemeint, eine Erklärung von PIONA findet man in Kapitel 6.5.2.

Tab. 6-3: Schätzung der OZ des Gesamtbenzins vom 100 % Sojaölversuch

Fraktion	Methode	Anteil m%	ROZ -	MOZ -
Benzin in flüssiger Phase	PIONA	0,836	99,7	85,6
C5- und C6-Anteile	Schätzung	0,164	90	82
Gesamtbenzin			98	85

Man muss also davon ausgehen, dass die in der Oktanzahlbestimmung bisher nicht berücksichtigten Anteile die Ergebnisse leicht nach unten drücken. Genauere Aussagen über die tatsächlichen Oktanzahlen des Gesamtbenzins können aufgrund fehlender Daten im Zuge dieser Arbeit nicht getroffen werden – dazu müssen die gasförmigen C5- und C6-Komponenten genau analysiert und Daten über Oktanzahlen von Reinsubstanzen gesammelt werden. Ein anderer direkter Weg besteht in der Verbesserung des Kühlsystems bei der Probennahme, um die Benzinfraktion möglichst vollständig in flüssiger Form zu erhalten.

6.5.2 Benzinzusammensetzung

Die von der OMV AG durchgeführte PIONA – Analyse gibt die Zusammensetzung des Benzins an (C5- und C6-Anteile unvollständig, siehe Kapitel 6.5.1.1). PIONA ist ein Akronym für die untersuchten Substanzklassen Paraffine, i-Paraffine, Olefine, Naphtene und Aromaten.

Bis dato wurde das Benzin aus den Versuchen mit 80 % Palmöl, 100 % Sojaöl und 100 % Rapsöl analysiert. In Tabelle 6-4 sind die Ergebnisse der PIONA dargestellt. Da im Zuge dieser Arbeit kein aktueller Base-Case Versuch erfolgreich analysiert werden konnte, wird zum Vergleich der Ergebnisse ein Base-Case Versuch von Schönberger [6] herangezogen.

Tab. 6-4: Ergebnisse der PIONA – Analysen, alle Anteile in m%

Substanzklasse	Base-Case	80 % Palmöl	100 % Sojaöl	100 % Rapsöl
n - Paraffine	2	6,1	4,4	2,4
Isoparaffine	15	17,4	9,3	3,8
n - Olefine	8	3,2	3,1	4,6
Isoolefine	14	8,2	7,9	12,4
Naphtene	6	5,2	4,7	3,8
Olefinische Naphtene	4	5,9	9,1	8,7
Aromaten	51	54,0	61,4	64,3

Wie man sieht gibt es deutliche Unterschiede zwischen den Versuchen, es sind aber keine eindeutigen Trends prognostizierbar. Palmöl liefert weniger Aromaten und mehr Isoparaffine als Sojaöl oder Rapsöl. Die fehlende Analyse des 100 % Palmölversuches macht die Bewertung der Ergebnisse jedoch schwierig. Vergleicht man die PIONA – Ergebnisse vorausgegangener Versuche (10 % und 20 % Pflanzenöl im Einsatz, siehe Schönberger [6]) mit den aktuellen Daten, so kommt man zu dem Schluss dass der Aromatengehalt beim 100 % Palmölversuch nicht wesentlich höher liegt als beim 80 % Versuch. Die Soja- und Rapsölversuche unterscheiden sich am stärksten im Isoparaffin- und Isoolefingehalt.

Die Untersuchung von allen vorliegenden Benzinproben wäre wünschenswert, um sichere Aussagen über die Auswirkung von Pflanzenölen auf die Benzinzusammensetzung treffen zu können.

6.5.3 Aromatengehalt

Die Aromaten in Ottokraftstoffen sorgen großteils für deren hohe Oktanzahl – sind aber in Österreich seit dem Jahr 2005 auf einen Grenzwert von maximal 35 Vol% beschränkt. Aufgrund dieser hohen Konzentrationen wird das Crackbenzin nicht direkt als Kraftstoff genützt sondern als Aufmischkomponente für den Ottokraftstoff-Pool verwendet.

Wegen seiner Toxizität muss auf Benzol besonderes Augenmerk gelegt werden, maximal 1 Vol% Benzol ist in Österreich seit dem Jahr 2000 in Ottokraftstoffen erlaubt. Vor allem im Leichtbenzin kommen größere Mengen vor (siehe Tabelle 6-5).

Tab. 6-5: Benzolgehalt im Crackbenzin, alle Angaben in m%

Fraktion	80 % Palmöl	100 % Sojaöl	100 % Rapsöl
Leichtbenzin	3,0	5,6	6,3
Schwerbenzin	0,3	0,3	0,1
Gesamtbenzin	1,5	2,5	2,9

Entweder wird der Benzolgehalt durch die Zumischung des Crackbenzins in den Ottokraftstoff-Pool gesenkt, oder es werden andere Maßnahmen getroffen. Dafür bietet sich zum Beispiel die Benzolextraktion an. Mögliche Lösungsmittel sind Sulfolan (C₄H₈O₂S) oder Dimethylformamid. Mehr Informationen über die Benzolextraktion finden sich bei Ecker und Winter [17].

Eine weitere gesetzliche Vorgabe betrifft den Olefingehalt – dieser wirkt sich negativ auf die Oxidationsstabilität von Kraftstoffen aus und ist auf maximal 18 Vol% beschränkt.

7 Zusammenfassung

Die im Zuge dieser Arbeit gesammelten Ergebnisse zeigen recht eindrucksvoll, dass sich pflanzliche Öle sehr gut zum katalytischen Cracken eignen. Mit Hilfe der FCC – Technikumsanlage der TU Wien konnte die Frage beantwortet werden, ob Palmöl und Sojaöl zufriedenstellende Produktausbeuten und Produkteigenschaften liefern.

Wie sich herausstellte, verläuft die Umwandlung von Palmöl zu Benzin und Produktgas noch etwas effizienter als jene von reinem Vakuumgasöl. Dies zeigt sich im unverändert hohen Benzinanteil (circa 41 %) und der leicht reduzierten Fraktion von LCO+Rückstand. Die Verminderung des Konversionsgrades mit steigendem Pflanzenölanteil im Einsatz wurde bereits in früheren Arbeiten von Schönberger [6] und González Osende [5] beobachtet und ist auf den Rückgang der Gasfraktion zurückzuführen. Der Grund für die Konversionsabnahme liegt bei den Sauerstoffatomen im Triglyceridmolekül, welche über eine Desoxygenierungsreaktion Wasser bilden. Beim 100 % Palmölversuch beträgt der Konversionsgrad 68,2 %. Das bedeutet im Vergleich zum Base-Case Versuch (100 % Vakuumgasöl als Feed) eine Abnahme um 10,8 %. Die Produktgasausbeute verringert sich um 10,4 %, der Wasseranteil beträgt 11,5 %.

Ein Blick auf die Crackgaszusammensetzung zeigt eine Zunahme des Propylenanteils von 4,4 % und eine Steigerung des Ethylenanteils von 0,6 % - hinsichtlich seiner Verwendbarkeit als Rohstoff für die Petrochemie ergeben sich für das Crackgas also keine Einschränkungen - im Gegenteil. Der oben genannte Verlust von 10,4 % geht größtenteils zu Lasten von Isobutan und anderen weniger wertvollen Gasen.

Die Sojaölversuche verliefen zufriedenstellend, der höhere Anteil von mehrfach ungesättigten Fettsäuren im Sojaöl wirkt sich jedoch stärker auf den Konversionsrückgang und die Bildung von LCO+Rückstand aus. Die Konversionsabnahme beträgt beim 100 % Sojaölversuch 17,4 %, die Benzinausbeute nimmt lediglich um 0,7 % ab. Der Produktgasverlust beträgt 16,7 %, verbunden mit einer Zunahme von LCO+Rückstand von 6,5 % und einem Wasseranteil von 10,4 %.

In der Crackgaszusammensetzung ist eine deutliche Erhöhung der Ethylenkonzentration von 5,0 auf 8,0 % zu verzeichnen. Der Propylengehalt steigt um 3,6 % an. Die Crackgasqualität verbessert sich also mit zunehmendem Sojaölgehalt im Feed.

Aus dem direkten Vergleich von Palmöl-, Sojaöl- und Rapsölversuchen ist erkennbar, dass Palmöl die besten Ergebnisse liefert - gefolgt von Rapsöl und Sojaöl. Der Grund für das unterschiedliche Crackverhalten liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Zusammensetzung der Triglyceride. Je niedriger der Anteil an ungesättigten Fettsäuren, desto besser lässt sich das Öl für das FCC – Verfahren verwenden.

Die Temperatur – Variationsversuche mit 100 % Rapsöl haben bestätigt, dass das Produktspektrum durch Änderung der mittleren Risertemperatur in einem gewissen Rahmen beeinflusst werden kann. Durch eine Temperaturerhöhung von circa 30 °C gegenüber der Standard – Risertemperatur (550 °C) ergibt sich eine Konversionszunahme von 1,9 % (auf insgesamt 64,8 %). Dieser Wert resultiert aus dem Anstieg des Produktgasanteils von 3,5 % und einer Benzinabnahme von 1,6 %. Bei niedrigeren Temperaturen kehrt sich der Trend zu höheren Benzinausbeuten (46,4 % bei 520 °C) und niedrigeren Gasanteilen (13,5 % bei 520 °C) um.

Mit Hilfe der gaschromatographischen Analyse des Produktgases hat sich herausgestellt, dass erhöhte Risertemperaturen die Bildung von kleineren Molekülen fördern – die Crackreaktionen verlaufen also intensiver („schärfer“). Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 520 °C auf 580 °C zeigt einen Methangaszuwachs von 3,2 % sowie eine Erhöhung der C2– Fraktion um 5,4 %, welche fast ausschließlich auf den Ethylengehalt zurückzuführen ist. In gleichem Maße reduzieren sich die C3- und C4 – Anteile im Gas.

Variationsversuche mit reduzierten Feed – Volumenströmen und Stützfluidisierung haben gezeigt, dass die Crackreaktionen bei erhöhten C/O – Verhältnissen schärfer ablaufen. Bei einer Reduktion des Volumenstromes von 3 l/h (Standardbetrieb) auf 1 l/h ist ein Produktgaszuwachs von 14,1 % (auf 35,4 %), und ein Anstieg des Koksanteils von 5,9 % auf 11,5 % erkennbar. Der Konversionsgrad nimmt um 1,0 % ab.

Die Untersuchung der Oktanzahlen des Crackbenzins zeigte, dass es zwischen den verschiedenen Ölsorten nur sehr geringe Unterschiede von MOZ und ROZ gibt. Sowohl Palmöl, Sojaöl als auch Rapsöl als FCC – Einsatzstoff liefert Benzin mit einer ROZ zwischen 98 und 101 und einer MOZ von 85 bis 87.

Bei diesen Werten blieben die C5- und C6-Anteile der Gasphase allerdings unberücksichtigt – eine Abschätzung ergibt eine leichte Verminderung der Oktanzahlen durch die C5/C6 – Fraktion. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig, um gesicherte quantitative Aussagen über die Benzinqualität treffen zu können.

Eine genaue Analyse der Benzinzusammensetzung hat einen Aromatenanteil zwischen 54 % und über 60 % ergeben (je nach verwendetem Öl). Kritisch zu bewerten sind die hohen Benzolkonzentrationen im Crackbenzin, welche sich zwischen circa 2 % und 3,4 % bewegen.

8 Anhang

8.1 Formelzeichen

A_{Reg}	Querschnittsfläche des Regenerators [m^2]
C/O	Katalysator / Öl – Verhältnis [-]
g	Erdbeschleunigung [m/s^2]
K	Konversionsgrad [%]
m_{Benzin}	Masse des gebildeten Benzins [kg]
m_{Crackgas}	Masse des gebildeten Crackgases [kg]
m_{Feed}	Zugeführte Feedmenge [kg]
\dot{m}_{Feed}	Feedmassenstrom [kg/s]
m_{Koks}	Dem Produktgasteilstrom entsprechende Koksmenge [kg]
m_{Produkt}	Masse des abgezogenen Produktteilstroms [kg]
Δp_{Reg}	Druckdifferenz im Regenerator [Pa]
Δt	Zeitintervall der Umlaufratenmessung [s]
U	Umlaufrate [kg/s]
u	Leerrohrgeschwindigkeit des Regenerators [m/s]
u_L	Lockerungsgeschwindigkeit der Wirbelschicht im Regenerator [m/s]
\dot{V}_{Feed}	Feedvolumenstrom [m^3/h]
ρ_{Feed}	Dichte des Feeds [kg/m^3]

8.2 Literaturverzeichnis

- [1] Arpe, H.-J. (2006). Industrielle Organische Chemie. Wiley-VCH.
- [2] Ecker, A. (1997). Chemie und Analytik des Erdöls. Vorlesungsskriptum. TU Wien: Institut für Angewandte Synthesechemie.
- [3] Ohne Autor. (2005). Gewinnung von Olefinen. Online im Internet: http://linde-anlagenbau.de/anlagenbau/chemie_petrochemieanlagen/olefingewinnung/index.php (2008-08-04)
- [4] Staudt-Bickel, C. (2001). Forschung. Universität Heidelberg: Physikalisch-Chemisches Institut. Online im Internet: <http://www.uni-heidelberg.de/institute/fak12/PC/lichtenthaler/Forschung-CSB.html> (2008-08-07)
- [5] González Osende, R. (2008). Catalytic Cracking of Vacuum Gas Oil and Bio Oil in an FCC Unit with Internal CFB-Design. Diplomarbeit. TU Wien: Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften.
- [6] Schönberger, C. (2007). Katalytisches Cracken von Bioölen in einer FCC -Pilotanlage mit zirkulierender Wirbelschicht. Diplomarbeit. TU Wien: Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften.
- [7] Schablitzky, H. (2007). Bio FCC-Projekt 2006/07, Forschungsbericht 1. Forschungsbericht. TU Wien: Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften.
- [8] Winnacker & Küchler. (1981). Chem. Technologie Band 5, Organische Technologie I, Verarbeitung von Erdöl / Raffinerietechnik, ÖMV-Sonderdruck, 4. Auflage.
- [9] Ohne Autor. (2008). Oil reserves. Online im Internet: <http://www.bp.com> (2008-08-11)
- [10] Wlaschitz, P. (2003). Recycling von Altspeiseöl: Alternativer Einsatz in einer FCC-Anlage mit zirkulierender Wirbelschicht. Diplomarbeit. TU Wien: Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften.

-
- [11] Ramakrishnan, C. (2004). Umfassende Untersuchungen zur katalytischen Konversion von Bioölen in einer vollkontinuierlichen FCC-Technikumsanlage. Dissertation. TU Wien: Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften.
- [12] Knaus, S. (2005). Chemische Technologie organischer Stoffe. Vorlesungsskriptum. TU Wien: Institut für Angewandte Synthesechemie.
- [13] Adjaye, J.D. & Bakhshi, N.N. (1995). 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.
- [14] Reichhold, A. (1996). Entwicklung von Reaktions/Regenerationsystemen für Adsorptions/Desorptionsprozesse und für katalytischen Cracken auf der Basis von intern zirkulierenden Wirbelschichten. Dissertation. TU-Wien: Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik.
- [15] Hofbauer, H. (1993). Intern zirkulierende Wirbelschicht – Grundlagen und Anwendungen. Habilitationsschrift. TU Wien: Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik.
- [16] Fimberger, W. (1999). 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.
- [17] Ecker, A. & Winter, B. (2000). Stand der Technik bei Raffinerien im Hinblick auf die IPPC-Richtlinie. Monographien Band 119. Umweltbundesamt Österreich.
- [18] Reichhold, A. & Hofbauer, H. & Krobath, P. (1996). Internally Circulating Fluidized Bed as a Reaction/Regeneration System for Catalytic Cracking. *Circulating Fluidized Bed Technology Conference, Beijing, Proceedings*, pp414-419.
- [19] Reichhold, A. & Strauss, T. & Ramakrishnan, C. (2002). Oils From Biological Sources As Possible Feed-stocks for FCC-Processes. *Proc., 7th Circulating Fluidized Bed Technology Conference, Niagara Falls, Canada*.
- [20] Reichhold, A. & Ramakrishnan, C. & Wlaschitz, P. (2004). Alternative FCC-feedstocks: recycling of used frying oil. *11th International Conference on Fluidization, Ischia, Italy*.

8.3 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1	Schema der FCC – Technikumsanlage.....	6
Abb. 2-2	Chemischer Aufbau eines typischen Triglycerids.....	7
Abb. 2-3	Prozessschema der Gewinnung von pflanzlichen Ölen	9
Abb. 2-4	Struktur eines Phospholipids	10
Abb. 2-5	Öle und Fette als Rohstoffe für die chemische Industrie	12
Abb. 2-6	Crackmechanismen bei der Spaltung von pflanzlichen Ölen.....	14
Abb. 2-7	Verteilung der Rohölreserven Ende 2007	16
Abb. 2-8	Verfahrensschema einer typischen Raffinerie.....	18
Abb. 2-9	FCC – Verfahren nach UOP	20
Abb. 2-10	Grundstruktur eines FCC - Katalysators.....	21
Abb. 2-11	FCC – Einheit mit Fraktionierkolonne	22
Abb. 2-12	Schema der Gasnachverarbeitung.....	24
Abb. 2-13	Gasaufbereitung in der Ethylenanlage	27
Abb. 2-14	Quellungseffekt von Membranen.....	30
Abb. 2-15	Herstellungsprinzip quellungsarmer Membranpolymere	31
Abb. 3-1	FCC – Pilotanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht.....	35
Abb. 3-2	3D – Modell des FCC - Reaktors	37
Abb. 3-3	Verfahrensfließbild der FCC - Technikumsanlage	38
Abb. 4-1	Umlaufratenmessung.....	44
Abb. 5-1	Schema der Probennahme und Analyse der Produkte.....	45
Abb. 5-2	Destillationsapparatur zur Analyse der wasserfreien flüssigen Probe	51
Abb. 5-3	Siedekurven des flüssigen organischen Produktes (100 % Palmölversuch)	53
Abb. 5-4	Siedekurven des flüssigen organischen Produktes (100 % Rapsölversuch)	53
Abb. 5-5	Siedekurven des flüssigen organischen Produktes (100 % Sojaölversuch)	54
Abb. 6-1	Konversionsgrad und Produktanteile in Abhängigkeit vom Palmölanteil	55
Abb. 6-2	Produktspektren in Abhängigkeit vom Palmölanteil im Feed	56
Abb. 6-3	Crackgasanteile in Abhängigkeit vom Palmölanteil im Feed	57
Abb. 6-4	Crackgas - Zusammensetzung in Abhängigkeit vom Palmölanteil im Feed.....	58

Abb. 6-5	Vergleich der Produktlumps zwischen Base-Case und 100 % Palmölversuch.....	59
Abb. 6-6	Konversionsgrad und Produktanteile in Abhängigkeit vom Sojaölanteil	60
Abb. 6-7	Produktspektren in Abhängigkeit vom Sojaölanteil im Feed.....	61
Abb. 6-8	Crackgasanteile in Abhängigkeit vom Sojaölanteil im Feed	62
Abb. 6-9	Crackgas - Zusammensetzung in Abhängigkeit vom Sojaölanteil im Feed	62
Abb. 6-10	Vergleich der Produktlumps zwischen Base-Case und 100 % Sojaölversuch.....	63
Abb. 6-11	Konversionsgrade in Abhängigkeit vom Pflanzenölanteil im Feed	64
Abb. 6-12	Vergleich aller 100 % Pflanzenölversuche mit dem Base-Case	65
Abb. 6-13	Benzin- und Gasausbeuten in Abhängigkeit vom Pflanzenölanteil im Feed	66
Abb. 6-14	Konversionsgrad und Produktanteile in Abhängigkeit der Risertemperatur	67
Abb. 6-15	Crackgas - Zusammensetzung in Abhängigkeit der Risertemperatur	68
Abb. 6-16	Crackgas – Zusammensetzung, geordnet nach Kettenlänge der Moleküle	68
Abb. 6-17	Vergleich des Temperatureinflusses zwischen Base-Case und 100 % Rapsöl.....	69
Abb. 6-18	Konversionsgrad und Produktanteile in Abhängigkeit vom Feedvolumenstrom	72
Abb. 6-19	Crackgas - Zusammensetzung in Abhängigkeit vom Feedvolumenstrom.....	72
Abb. 6-20	Benzinanalysator IROX-2000	73
Abb. 6-21	Oktanzahlen in Abhängigkeit vom Palmölanteil im Feed.....	74
Abb. 6-22	Oktanzahlen in Abhängigkeit vom Sojaölanteil im Feed	74
Abb. 6-23	Oktanzahlen in Abhängigkeit vom Rapsölanteil im Feed	75
Abb. 6-24	Oktanzahlen (mit Klopfmotor bestimmt) im Vergleich	76
Abb. 6-25	Leichtbenzin – Zusammensetzung vom 100 % Sojaölversuch	78
Abb. 6-26	Zusammenhang zwischen Konversion und Fettsäurezusammensetzung	65

8.4 Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1	Zusammensetzung der verwendeten pflanzlichen Öle in Massenprozent.....	15
Tab. 2-2	Ausgewählte Eigenschaften von Benzin.....	32
Tab. 2-3	Betriebsbedingungen bei der Oktanzahlbestimmung	33
Tab. 2-4	Oktanzahlen unterschiedlicher Kraftstoffe	34
Tab. 3-1	Abmessungen des FCC - Reators	36
Tab. 3-2	Zusammensetzung des verwendeten Katalysators.....	40
Tab. 4-1	Wichtige Betriebsparameter der FCC - Einheit	42
Tab. 4-2	Formelzeichen für die Berechnung der Umlaufrate	43
Tab. 4-3	Formelzeichen für die Berechnung des C/O - Verhältnisses.....	44
Tab. 5-1	Hauptbestandteile des Crackgases	46
Tab. 5-2	Gerätschaft zur Analyse des Produktgases	49
Tab. 5-3	Detektierbare Komponenten des Produktgases	49
Tab. 5-4	Konfiguration der SimDest - Gaschromatographie	50
Tab. 6-1	Massenanteile von C5- und C6-Komponenten am Gesamtbenzin	77
Tab. 6-2	Relevante C5- und C6-Gase für die Oktanzahlabschätzung.....	78
Tab. 6-3	Schätzung der OZ des Gesamtbenzins vom 100 % Sojaölversuch	79
Tab. 6-4	Ergebnisse der PIONA - Analysen	80
Tab. 6-5	Benzolgehalt im Crackbenzin	81