



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Glycerin aus dem Biodieselprozess als FCC-Einsatzstoff

ausgeführt zum Zweck der Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik
und technische Biowissenschaften E166

unter der Leitung von
Ass.Prof. Dipl.Ing. Dr.techn. Alexander Reichhold

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von
Sebastian Fuchs
Matrikelnummer: 0627308

Novaragasse 49/12
1020 Wien

Wien, am 10.1.2018

.....
(Sebastian Fuchs)

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Wien, am 10.1.2018

.....
(Sebastian Fuchs)

Danksagung

Zum erfolgreichen Abschluss meines Studiums haben einige Menschen beigetragen, die ich nun hier erwähnen möchte.

Ein herzliches Dankeschön gilt Herrn Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Alexander Reichhold, der mir die Möglichkeit dieser Diplomarbeit gab, für viele technische und inspirierende Gespräche zur Verfügung stand und uns stets mit vollem Einsatz unterstützte.

„Uns“ deshalb, da die praktischen Experimente ohne die helfenden Hände von meinem Kollegen Martin Czech sicherlich nicht so gut verlaufen wären. Weiters möchte ich mich bei Josef Fimberger und Matthias Swoboda bedanken, die mich mit den Geräten und der Versuchsanlage vertraut machten und viele wertvolle Tipps gaben. Auch Marco Büchele, Hannes Gruber und Dominik Hartl möchte ich für die kurzweiligen Stunden danken.

Meinen Dank möchte ich auch an die Technische Universität Wien, an das Institut für Verfahrenstechnik und an meinen Studiendekan Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer richten. Ich bin froh über das Wissen, das mir an diesem Ort vermittelt wurde. Auch wenn es oft fordernd war, merkte ich mit jeder absolvierten Prüfung, wie das technische Verständnis wuchs.

ILF Tecon Engineering möchte ich für die Möglichkeit einer Teilzeitbeschäftigung neben dem Studium danken. Meine Mentoren Dipl.-Ing. Christina Heider und Dipl.-Ing. Alexandre Pazos möchte ich besonders hervorheben, denn sie nahmen sich viel Zeit, um ihre Erfahrung weiterzugeben.

Ich bin froh, jederzeit auf meine Freunde zählen zu können. Die vielen gemeinsamen Erlebnisse gaben mir viel Kraft.

Freunde kann man sich aussuchen, jedoch nicht seine Familie - und hier kann ich von Glück sprechen. Meiner Familie gebührt ein bedeutender Dank, denn ohne ihre Unterstützung und Großzügigkeit wäre ich nicht so weit gekommen. Vor allem den Stolz meiner Eltern und meiner Schwester konnte ich immer spüren und waren ein großer Antrieb für mich.

Kurzfassung

Die vorliegende Diplomarbeit geht der Frage nach, ob Glycerin aus der Biodieselherstellung im Fluid Catalytic Cracking Prozess (FCC) als Einsatzstoff dienen kann. Dazu sollte Glycerin in verschiedenen Konzentrationen mit hydriertem Vakuumgasöl (VGO) getestet werden.

Das polare Glycerin konnte mit dem apolaren VGO nicht in eine Mischung gebracht werden. Eine Verwendung der damaligen Fördereinrichtung, welche aus einem Vorlagegefäß und einer Pumpe bestand, war also nicht möglich. Um die beiden Stoffe dennoch gemeinsam zu prozessieren, wurde ein weiterer Förderstrang installiert, welcher das Glycerin kurz vor dem Reaktor im VGO feinverteilte.

Zuerst wurde Glycerin aus der Biodieselherstellung in der FCC-Pilotanlage der Technischen Universität Wien verwendet, das sich wegen seiner anorganischen Verunreinigungen (vor allem Natrium- und Kaliumsalze) aber nicht eignete. Es traten Ablagerungen in den heißen Rohrleitungsabschnitten auf, da sich das Glycerin bereits vor dem Reaktor zersetzte und die gelösten Feststoffe zurückblieben.

In weiterer Folge kam Glycerin in pharmazeutischer Qualität mit einer Reinheit von 99,5 % zum Einsatz, wodurch eine Verwendung problemlos möglich war und aussagekräftige Ergebnisse erhalten wurden.

Mit steigendem Glycerinanteil im Feed ergab sich eine geringere Konversion. Die Konversion ist als Summe der Gas- und der Benzinausbeute definiert. Es wurde also weniger Gas und Benzin produziert. Bei reinem VGO als Feed entstanden 82,3 % dieser wertvollen Produkte. Bei 14 % Glycerin in VGO wurde eine Konversion von 72,7 % erreicht, bei 30 % Glycerinanteil eine Konversion von 60,4 %.

Die Anteile von Wasser und Koks stiegen hingegen deutlich an. Während reines VGO kein Wasser bildete, entstanden beim Versuch mit 30 % Glycerinanteil 18,9 % Wasser. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein Glycerinmolekül drei Sauerstoffatome besitzt, VGO ist hingegen praktisch sauerstofffrei. Im Crackreaktor (Riser) reagiert Sauerstoff hauptsächlich mit dem Wasserstoff aus den Crackprozessen zu Wasser. Beim Einsatz von reinem VGO wurden 6,6 % Koks produziert, beim Versuch mit 30 % Glycerin 10,3 % Koks. Eine verstärkte Koksproduktion kann großtechnisch von Interesse sein und den Einsatz von Schwerölen minimieren. Koks dient beim Abbrennen im Regenerator als Wärmequelle für die endothermen Crackprozesse.

Positiv anzumerken ist, dass sich mit der Zugabe von Glycerin die Zusammensetzung des entstandenen Gases veränderte. So entstanden vermehrt Ethen, Propen und Butene – dies sind wirtschaftlich interessante Ausgangsprodukte der Petrochemie.

Die Versuche wurden bei einer Risertemperatur von 550 °C und einer Feedmenge von 2,5 kg/h durchgeführt.

Abstract

The master thesis in hand considers the question of whether glycerol from biodiesel production can be used as a feed in the Fluid Catalytic Cracking process (FCC). For this purpose, glycerol should be tested in different concentrations with hydrogenated vacuum gas oil (VGO).

The polar glycerol could not be mixed with the apolar VGO. Therefore, it was not possible to use the existing feeding system, which consisted of a tank and a single pump. In order to process the two substances, a further feed line was installed, which finely dispersed the glycerol in the VGO shortly before entering the reactor.

Raw glycerol from biodiesel production was first used in the FCC pilot plant of Vienna University of Technology, but was not suitable because of its inorganic impurities (especially sodium and potassium salts). Deposits occurred in the hot pipeline sections, since the glycerol decomposed before entering the reactor and the dissolved solids remained.

So, pharmaceutical grade glycerol was used with a purity of 99,5 %, which allowed to perform the experiments with meaningful results.

As the concentration of glycerol in the feed increased, the conversion dropped proportionally. The conversion is defined as the sum of the gas and the gasoline yields. As a result, less gas and gasoline were produced. For pure VGO feeds, 82,3 % of these valuable products were produced. A conversion of 72,7 % was achieved with 14 % glycerol in VGO, and 60,4 % with 30 % glycerol.

In contrast, the share of water and coke rose sharply. While pure VGO naturally did not form water as a product, 18,9 % of water was obtained by using 30 % glycerol. This is due to the fact that one glycerol molecule contains three oxygen atoms, whereas VGO has none. In the cracking reactor (riser) oxygen reacts mainly with the hydrogen from the cracking processes forming water. When pure VGO was used, 6,6 % of coke was produced, while 10 % of coke was produced with 30 % glycerol. Increased coke production can be of great technical interest and can minimize the use of heavy oils. Coke is used as a source of heat for the endothermic cracking processes when it is burned in the regenerator.

For the experiments with glycerol it should be noted that the composition of the resulting gas changed. That means more ethene, propene and butenes were formed - these are economically interesting starting materials of petrochemistry. The tests were carried out at a riser temperature of 550 °C and a feed rate of 2,5 kg/h.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	I
Danksagung	II
Kurzfassung	III
Abstract	IV
Inhaltsverzeichnis	V
1 Einleitung	1
2 Vom Pflanzenöl zum Glycerin	7
3 Vom Ölfeld zum Crackprodukt	15
3.1 Erdölentstehung	15
3.2 Erdölförderung	16
3.3 Erdöltransport und -verarbeitung	18
3.4 Spaltung von Kohlenwasserstoffketten	20
3.4.1 Thermisches Cracken	21
3.4.2 Katalytisches Cracken	23
4 Grundlagen einer Wirbelschicht	29
5 Die FCC-Versuchsanlage der TU Wien	32
5.1 Aufbau und Funktionsweise	32
5.2 Einsatzstoffe	35
5.2.1 Hydriertes Vakuumgasöl (VGO)	35
5.2.2 Glycerin	35
5.2.3 Katalysator	36
5.3 Produkte, Lump-Modell und Konversion	36
5.4 Betrieb der FCC-Technikumsanlage	37
5.5 Temperatur- und Druckmessung	38
5.6 Feedratenmessung	38
5.7 Messung des Katalysatorumlaufes	38
5.8 Bestimmung des C/O-Verhältnisses	40
5.9 Probennahme	41
5.10 Probenanalyse	42
5.10.1 Gasförmige Produkte	43
5.10.2 Flüssige Produkte	44
Feste Produkte	46
6 Vorversuche mit Glycerin	47
6.1 Bestimmung des Wassergehaltes des Rohglycerins	47
6.2 Aldehydnachweis	47
6.2.1 Schiffsche Probe	47
6.3 Mischbarkeit mit Vakuumgasöl (VGO)	50

7 Adaption des Feed-Systems	51
8 Feed-Versuche in der FCC-Anlage	55
8.1 Versuch mit 90% VGO und 10% Rohglycerin.....	55
8.1.1 Einleitung des Glycerins vor dem Röhrenofen.....	55
8.1.2 Einleitung des Glycerins über eigenen Strang.....	58
8.2 Versuch mit 80% VGO und 20% Rohglycerin.....	61
9 Nachweis von gelösten Feststoffen im Rohglycerin	63
9.1 Brechungsindex	63
9.2 Dichte.....	65
9.3 Muffelofen	67
9.4 Detaillierte Analyse der OMV.....	70
10 Versuchsreihe mit Vakuumgasöl und Pharma-Glycerin	71
10.1 Versuchskonzept	71
10.2 Versuchsergebnisse	73
11 Fazit	78
12 Appendix	80
12.1 R&I-Fließbild der FCC-Anlage an der TU Wien	80
12.2 Fortschritte bei der Biokraftstoffverwendung [62]	81
12.3 Abbildungsverzeichnis	82
12.4 Tabellenverzeichnis	85
12.5 Literaturverzeichnis.....	86

1 Einleitung

Der weltweite Energieverbrauch steigt kontinuierlich an und wurde 2014 zu 81,1% durch fossile Brennstoffe wie Erdöl, Erdgas und Kohle gedeckt [1]. Bei der Verbrennung dieser Kohlenstoffverbindungen entsteht Kohlendioxid (CO₂), welches ein Treibhausgas darstellt und langwellige Infrarotstrahlung absorbiert. Dies führt zu einer Änderung der globalen Strahlungsbilanz und in weiterer Folge zur Erderwärmung [2].

Besonders der Verkehrssektor ist für einen großen Teil der CO₂-Emissionen verantwortlich. In Österreich stammten im Jahr 2014 über ein Drittel der Kohlendioxidemissionen aus diesem Bereich (siehe Abbildung 1).

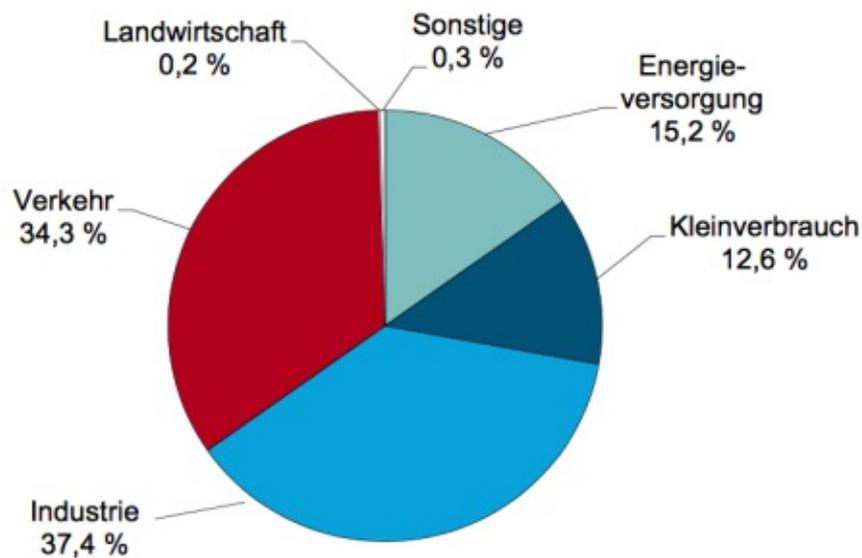


Abbildung 1: Anteil der Sektoren an CO₂-Emissionen 2014 in Österreich [3]

Der Sektor Verkehr setzt sich aus folgenden Teilbereichen zusammen: Straßenverkehr, Bahnverkehr, Schifffahrt, nationaler Flugverkehr, Start- und Landezyklen des gesamten Flugverkehrs, militärische Flug- und Fahrzeuge und Kompressoren von Gaspipelines [3].

Österreichs Treibhausgasemissionen erreichten mit 92,6 Millionen Tonnen CO₂-Äquivalent ihr Maximum im Jahr 2005. Seither nehmen die Emissionen klimaschädlicher Gase, mit Ausnahme fluorierter Gase, ab. Im Jahr 2015 wurden 78,9 Millionen Tonnen CO₂-Äquivalent Treibhausgase emittiert [4].

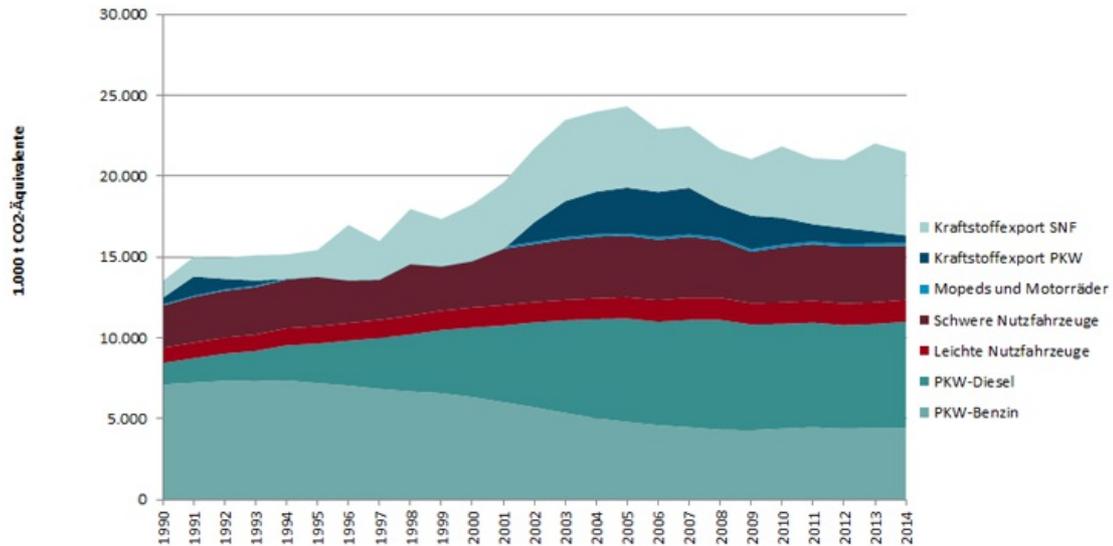


Abbildung 2: Verlauf der österreichischen Treibhausgasemissionen aus dem Sektor Verkehr im Zeitraum 1990 bis 2014 (Abkürzung „SNF“: Schwere Nutzfahrzeuge) [5]

Abbildung 2 zeigt den Verlauf der österreichischen Treibhausgasemissionen, welche durch Kraftfahrzeuge entstanden. Auffallend ist die Zunahme seit 1990 im Bereich der Personenkraftwagen (PKW) und die deutliche Verschiebung von Benzinkraftstoffen hin zu Dieselmotoren. Dies ist auf den gestiegenen Absatz von Diesel-PKW zurückzuführen. Waren 1990 nur 25,7 % der neu zugelassenen PKW mit einem Dieselmotor ausgestattet, belief sich der Anteil im Jahr 2016 auf 57,3 % [6].

Die in Abbildung 2 gezeigte Emissionsberechnung basiert auf jener Treibstoffmenge, welche in Österreich von Fahrzeugen getankt wird. Es macht rechnerisch für die österreichische Treibhausgasbilanz keinen Unterschied, ob dieser Kraftstoff im Inland oder im Ausland verfahren wird. Beinahe ein Drittel kann dem Kraftstoffexport zugerechnet werden. Dies liegt an der verkehrsgünstigen Lage Österreichs (alpenquerender Verkehr), dem hohen Exportanteil der heimischen Wirtschaft und am niedrigeren Diesel- und Benzinpreisniveau im Vergleich zu seinen Nachbarländern („Tanktourismus“) [5].

Grund für die Emissionssteigerung ist unter anderem die höhere Mobilität von Waren und Personen. So legen immer mehr Güter durch die Globalisierung größere Entfernungen zurück. Vor allem in Zeiten mit positiver Konjunktur steigt der Güterverkehr deutlich an. Der Warentransport findet innerhalb Österreichs vorwiegend mit Lastkraftwagen statt [7].

Der PKW-Verkehr nahm im Zeitraum von 1970 bis 2008 in Österreich um 120 % auf etwas mehr als 72 Milliarden Personenkilometer zu [7]. Laut Prognosen ist von einem weiteren Wachstum auszugehen [8].

Treibstoffverbrauch in Tonnen



Abbildung 3: Entwicklung fossiler Treibstoffverbräuche in Österreich in Tonnen [9]

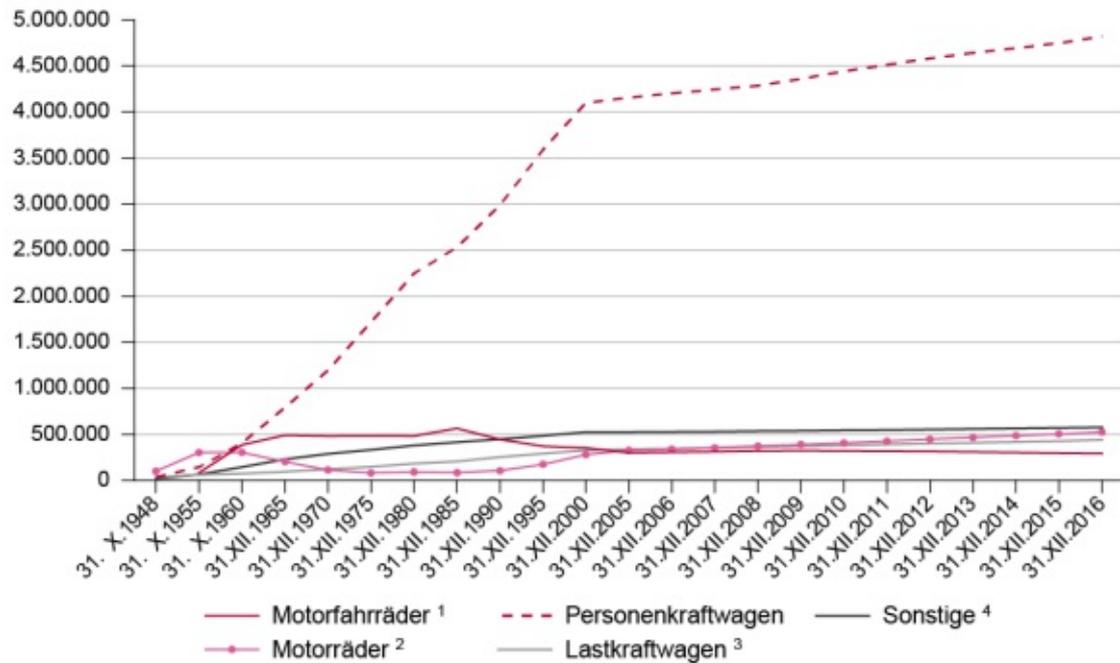


Abbildung 4: Kraftfahrzeugbestand ab 1948 in Österreich [10]

Abbildung 3 geht detaillierter auf die Entwicklung der österreichischen Treibstoffverbräuche der letzten Jahre ein. Der Verkauf von Benzinkraftstoffen nahm in den Jahren 2001 bis 2015 leicht ab, während der von Dieselmotorkraftstoffen leicht zunahm. Die Gesamtmenge beider Kraftstoffe blieb über die letzten zehn Jahre relativ stabil.

Dies kann dadurch erklärt werden, dass zwei entgegengesetzte, sich ausgleichende Entwicklungen stattfanden. Auf der einen Seite stieg die Anzahl der Personenkraftfahrzeuge seit Anfang des neuen Jahrtausends zwar langsamer, aber weiterhin stetig an, wie die Abbildung 4 zeigt. Auf der anderen Seite optimierten Autohersteller laufend die Effizienz ihrer neuen Produkte [11] und die mit älterer Technik ausgestatteten Fahrzeuge schieden aus.

Um trotz des hohen Kraftstoffverbrauchs die CO₂-Emissionen zu senken, ist es möglich, Biokraftstoffe aus nachwachsenden Quellen beizumengen. Diese werden aus Pflanzen hergestellt und geben somit beim Verbrennen nur jene Menge CO₂ ab, die im Laufe des Wachstums eingelagert wurde. Eine Verbrennung von Biomasse wird demnach als CO₂-neutral eingestuft, auch wenn während des Anbaus, des Transportes und der Veredelung an anderen Stellen Treibhausgasemissionen anfallen [9].

Eine vermehrte Verwendung von Biokraftstoffen war Teil des Kyoto-Protokolls, eines völkerrechtlich verbindlichen Vertrages zur Eindämmung des Klimawandels. Die teilnehmenden Staaten verpflichteten sich, ihre Treibhausgasemissionen im Zeitraum von 2008 bis 2012 auf 5,2 % unterhalb des Wertes von 1990 zu senken [12]. Das Kyoto-Protokoll trat 2005 in Kraft.

Die Forderungen wurden in der Richtlinie 2003/30/EG („Biokraftstoffrichtlinie“) verankert. Bis Ende 2005 sollten laut dieser, gemessen am Heizwert, mindestens 2 % aller in den Verkehr gebrachten Otto- und Dieselmotorkraftstoffen in der Europäischen Union Biokraftstoffe sein. Bis Ende 2010 sollten es 5,75 % sein [13]. Bei der Umsetzung dieser Richtlinie hatten die EU-Mitgliedsstaaten freie Hand. Die nationalen Richtwerte durften selbst gewählt werden, waren rechtlich nicht bindend und wurden, wie in Kapitel 12.2 ersichtlich, in den meisten Fällen nicht erfüllt. Dennoch verdoppelte sich der Biokraftstoffanteil im Zeitraum 2003 bis 2005 europaweit auf 1 %.

Die Erneuerbare-Energien-Richtlinie 2009/28/EG löste die vorher genannte Richtlinie ab und war rechtlich bindend. In Österreich wurde dies durch die Kraftstoffverordnung umgesetzt, die ab 1. Jänner 2009 ein Substitutionsziel von 5,75 % vorgab. Dieses Ziel entspricht einer Beimischung von 7 Vol% Biodiesel zu Dieselmotorkraftstoffen und 5 Vol% Ethanol zu Benzinmotorkraftstoffen.

Im Jahr 2014 wurde in Österreich eine Substitution von 7,7 % [14], im Jahr 2015 von 8,9 % erreicht [9]. Ab 1. Oktober 2020 liegt das durch die EU-Richtlinie vorgegebene Ziel bei 8,45 % [15].

Durch den steigenden Einsatz von biogenen Treibstoffen nahmen die Einsparungen der CO₂-Emissionen in Österreich, wie in Abbildung 5 zu sehen, im Zeitraum 2005 bis 2015 deutlich zu.

CO₂ Einsparungen in Tonnen

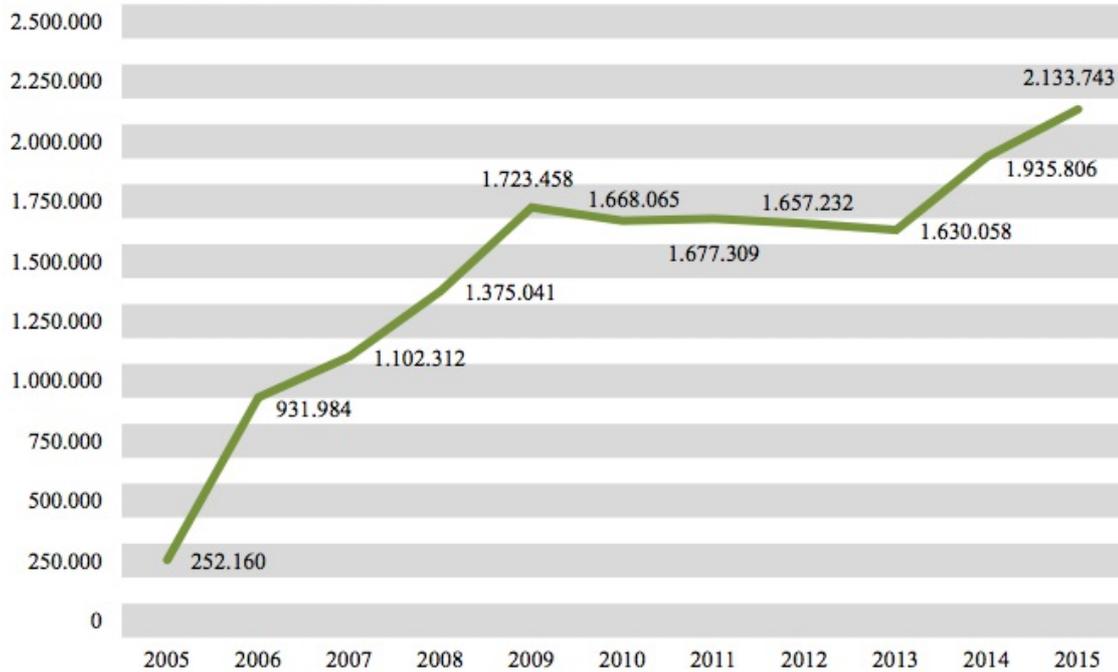


Abbildung 5: Verlauf der CO₂-Einsparungen in Österreich durch die Substitution mit Biokraftstoffen [9]

2014 beliefen sich die Treibhausgasemissionen Österreichs auf 76,3 Millionen Tonnen CO₂-Äquivalent und lagen damit um 3,2 % unter dem Wert von 1990 [16].

Mit der Forderung nach höheren Beimischungsraten von Biokraftstoffen und damit einer steigenden Nachfrage geht auch eine höhere Produktion dieser einher. Abbildung 6 macht dies am Beispiel der europäischen Biodieselproduktion deutlich.

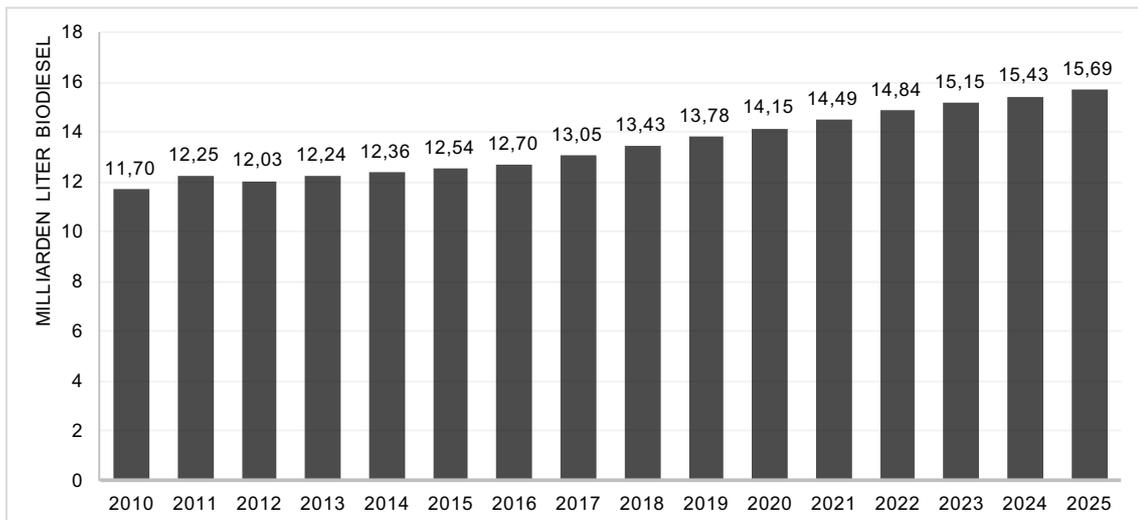


Abbildung 6: (Voraussichtliche) Biodieselproduktion in der Europäischen Union von 2010 bis 2025 (in Milliarden Liter) [17]

Als Nebenprodukt fällt bei der Biodieselproduktion Rohglycerin an. So wird durch die steigenden Produktionsmengen von Biodiesel zukünftig dem Weltmarkt auch mehr Glycerin zur Verfügung stehen. Dies hatte bereits in den letzten Jahren einen Preisverfall zur Folge, welcher in Abbildung 7 dargestellt ist. Das Diagramm geht neben der Preisentwicklung von Rohglycerin auch auf jene von Pharmaglycerin ein. Letztgenanntes ist von höherer Reinheit und im Allgemeinen zur Verwendung als Lebensmittelzusatz oder in Arzneimitteln bestimmt.

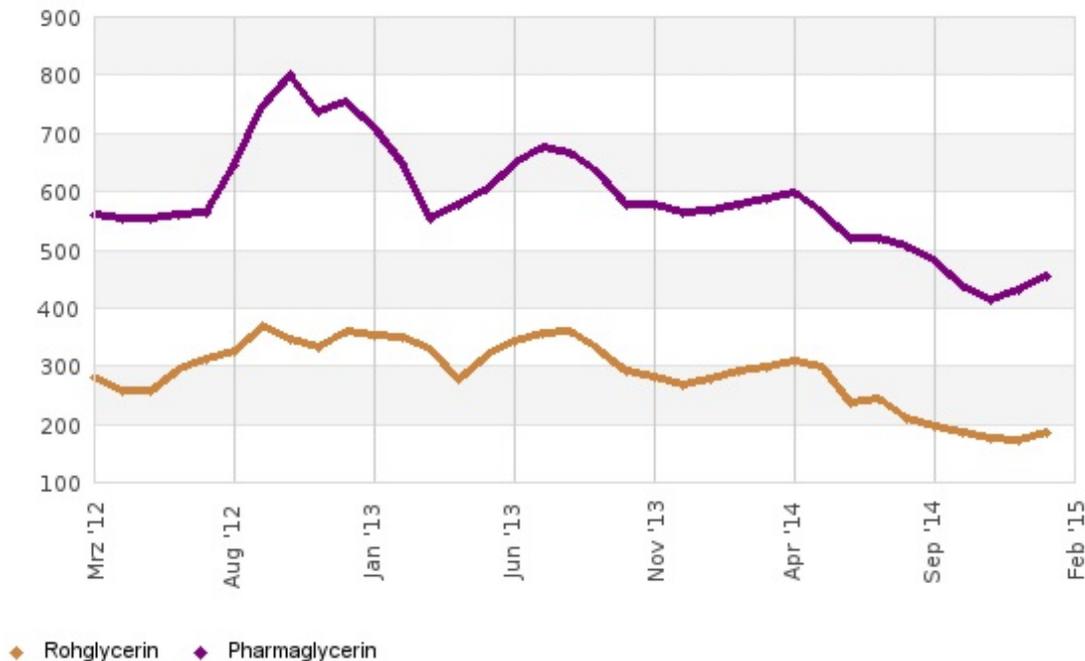


Abbildung 7: Preisentwicklung von Roh- und Pharmaglycerin zwischen 2012 und 2015 (in € pro Tonne) [18]

Glycerin findet in vielen Bereichen Abnehmer, so wird es von der Lebensmittel-, Kosmetik- und Tabakindustrie genutzt. Es wird auch als Frostschutzmittel, Arzneistoff oder als Viehfutter verwendet. Aufgrund des gesunkenen Preises und des steigenden Angebots werden laufend neue Anwendungsfelder gesucht. Wie vorher beschrieben, wird durch das Mischen von fossilen mit biogenen Kraftstoffen der effektive CO₂-Ausstoß minimiert. Der Einsatz von Glycerin als Feed-Bestandteil kann weitere Möglichkeiten bieten, dieses Ergebnis zu erreichen.

Im Zuge dieser Diplomarbeit soll nun der Frage nachgegangen werden, ob eine Glycerinbeimengung beim Fluid Catalytic Cracking Verfahren möglich ist. Dazu sollen Glycerin, welches bei der Biodieselherstellung als Nebenprodukt anfällt, und hydriertes Vakuumgasöl in der Technikumsanlage der Technischen Universität Wien prozessiert und die Ergebnisse analysiert werden. Das bei hohen Temperaturen aus Glycerin durch Zersetzung entstehende, giftige Aldehyd Acrolein soll auch betrachtet und die Möglichkeit eines Nachweises im Labormaßstab gefunden werden.

2 Vom Pflanzenöl zum Glycerin

Pflanzenöle und tierische Fette bestehen aus Triglyceriden. Diese können mit Methanol und einem Katalysator bei der sogenannten Umesterung zu Glycerin und einem Gemisch aus gesättigten und ungesättigten Fettsäuremethylestern umgesetzt werden. In der Literatur wird häufig von Biodiesel oder „FAME“ gesprochen, dem Akronym von „fatty acid methyl esters“. Das Gleichgewicht der Reaktion (Abbildung 8) wird mittels Methanolüberschuss auf die Produktseite verschoben.

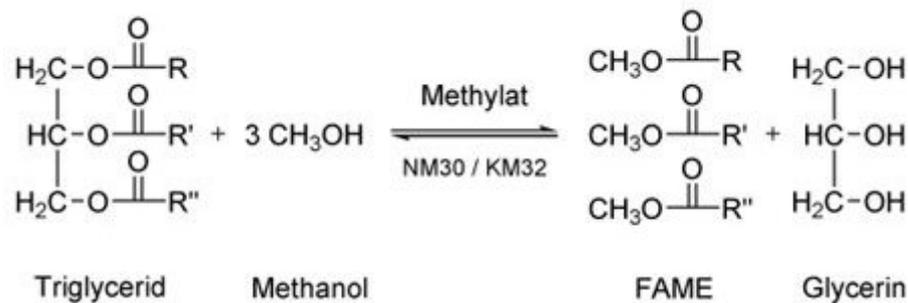


Abbildung 8: Umesterung eines Triglycerids, in diesem Beispiel mit einem basischen Katalysator. R, R' und R'' stehen für Alkylgruppen. [19]

Als basischer Katalysator kann beispielsweise Natrium-Methylat in Form einer 30-prozentigen Lösung in Methanol (NM 30) beziehungsweise Kalium-Methylat in Form einer 32-prozentigen Lösung in Methanol (KM 32) verwendet werden [19].

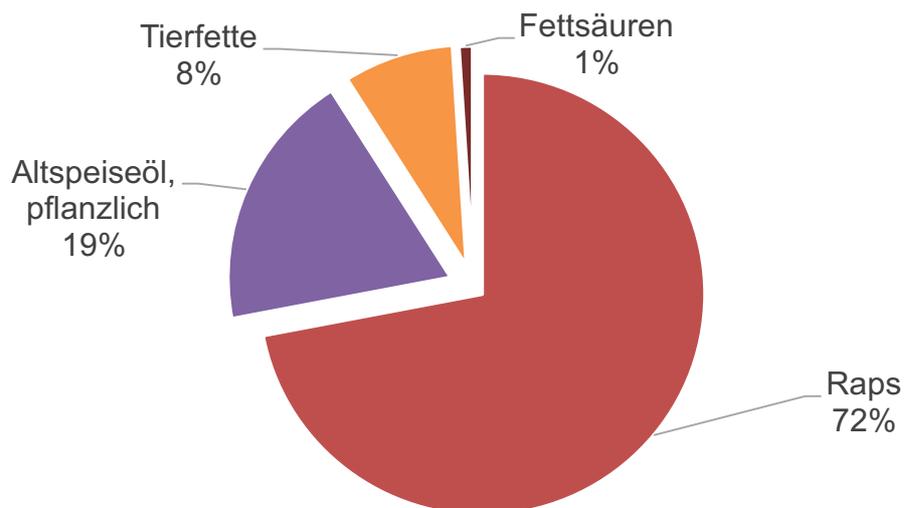


Abbildung 9: Rohstoffanteile der Biodieselproduktion (2014, in Österreich) [14]

Meist finden in Mitteleuropa Ölsaaten wie etwa Raps oder Sonnenblumen Verwendung für die Produktion von FAME, aber auch Altspeiseöl oder Schlachtfette werden herangezogen. In Österreich wird vorwiegend Raps eingesetzt (Abbildung 9).

Aus 3,5 Tonnen Rapssaat entstehen 1500 Liter Biodiesel und 130 Kilogramm Glycerin [20]. Trockener Rapsschrot kann als eiweißreiches Futtermittel verwendet werden.

Nach der Umesterung besitzen FAME in Bezug auf die Viskosität ähnliche Eigenschaften wie Diesel und können in geringen Mengen problemlos beigemischt werden (Tabelle 1). Bis zu 7 Vol% sind aktuell ohne Kennzeichnungspflicht erlaubt [21]. Auch ein Betrieb eines Dieselfahrzeuges mit reinem Biodiesel wäre nach Umbauten und einer rechtlichen Freigabe möglich.

Tabelle 1: Vergleich der Eigenschaften von Diesel, Rapsöl und Biodiesel [22]

Parameter	Einheit	Diesel	Rapsöl	Biodiesel (Rapsmethylester)
Heizwert	MJ/kg	42,4	37,6	37,2
Heizwert volumetrisch	MJ/dm ³	35,2	34,6	32,7
Dichte	kg/dm ³	0,83	0,92	0,88
Kinematische Viskosität bei 20 °C	mm ² /s	5	70	7,2
Flammpunkt	°C	>55	>220	>100
Zündwilligkeit	Cetanzahl	>51	-	>51

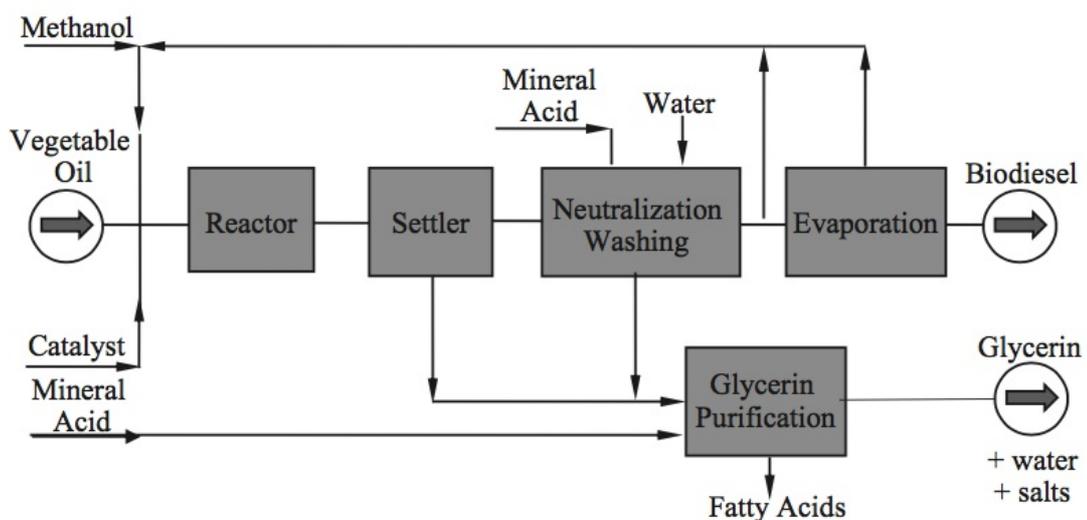


Abbildung 10: Fließbild eines katalysierten Biodieselprozesses [23]

Nach der Abtrennung des Glycerins und des überschüssigen Methanols wird der Biodiesel entwässert (Abbildung 10). Methanol kann dem Umesterungsprozess erneut zugeführt werden, während Glycerin mit einer anorganischen Säure versetzt wird. Dadurch werden Verunreinigungen in Methanol, Salz und Fettsäuren umgewandelt, die abgezogen werden können.

Mittels Destillation kann das Glycerin noch weiter aufbereitet werden und schließlich die Qualitätsansprüche der Pharma- und Lebensmittelindustrie erfüllen. Tabelle 2 vergleicht die drei Qualitätsstufen von Glycerin hinsichtlich ihres Glycerinanteiles.

Tabelle 2: Glycerinaufbereitungsstufen [23]

Properties	Crude glycerin	Technical grade glycerin	99.7 USP grade glycerin
Glycerol content	40–88%	98.0% Max.	99.70%
Ash	2.0% Max.	N/A	N/A
Moisture content	N/A	2.0% Max.	0.3% Max.
Chlorides	N/A	10 ppm Max.	10 ppm Max.
Color	N/A	40 Max. (Pt—Co)	10 Max (APHA)
Specific gravity	N/A	1.262 (@ 25 °C)	1.2612 min.
Sulfate	N/A	N/A	20 ppm Max.
Assay	N/A	N/A	99–101% (dry)
Heavy metals	N/A	5 ppm Max.	5 ppm Max.
Chlorinated compounds	N/A	30 ppm Max.	30 ppm Max.
Residue on ignition	N/A	N/A	100 ppm Max.
Fatty acid & ester	N/A	1.00 Max.	1.0 Max.
Water	12.0% Max.	5.0% Max.	0.5% Max
pH (10% solution)	4.0–9.0	4.0–9.1	NA
DEG and related compounds	N/A	N/A	Pass
Organic volatile impurities	N/A	N/A	Pass
Organic residue	2.0% Max	2.0% Max	N/A

ppm—parts per million, N/A—Not applicable.

Rohglycerin („Crude glycerol“)

Rohglycerin besitzt keine genau definierte Zusammensetzung. Der Glycerinanteil kann stark schwanken (Tabelle 2) und liegt zwischen 40 und 88 %. Als Begleitstoffe können Methanol, Wasser, Seifen, Fettsäuren und Salze vorkommen [24].

Rohglycerin fällt durch seinen intensiven Geruch und seine orange-bräunliche Farbgebung auf (Abbildung 11). Technisches Glycerin und Pharmaglycerin sind hingegen farb- und geruchlos.

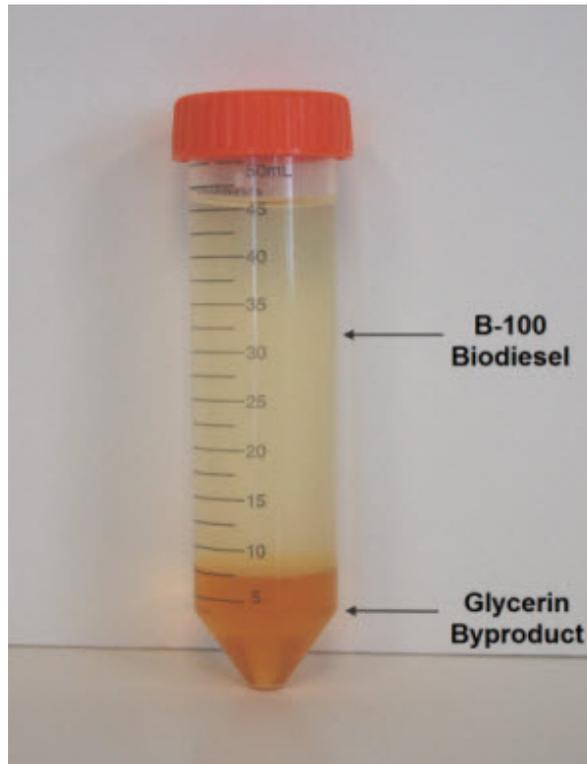


Abbildung 11: Biodiesel und Rohglycerin [24]

Technisches Glycerin („Technical grade glycerol“)

Dieses durch Raffination farblose Glycerin ist nahezu frei von Methanol [25]. Der Glyceringehalt liegt je nach Anbieter zwischen 80 % und 98 % (siehe Tabelle 2 und Tabelle 3). Auch ein Wassergehalt von bis zu 15 % ist möglich.

Tabelle 3: Inhaltsstoffe von Technischem Glycerin (80 %) [26]

Inhaltsstoff	Anteil	
Glycerin	min. 80	[m%]
Wasser	max. 15	[m%]
Methanol	max. 0,2	[m%]
Asche	5,0 – 7,5	[m%]
Organische Verbindungen (ohne Glycerin)	0 – 1,5	[m%]
Natriumverbindungen	2,0 – 3,0	[m%]
Chlorverbindungen	3,0 – 4,5	[m%]

Pharmazeutisches Glycerin („USP grade glycerol“, „Pharma grade glycerol“)

Glycerin in höchster Qualität und beinahe absoluter Reinheit. Der Glyceringehalt beträgt mindestens 99,5 % [27] nach europäischem Arzneibuch beziehungsweise 99,7 % (siehe Tabelle 2) nach USP (United States Pharmacopeia). Dieses ist für die Verwendung in Lebensmitteln, Kosmetika und Arzneimitteln vorgesehen [25].

Tabelle 4: Inhaltsstoffe von Pharmazeutischem Glycerin (99,5 %) [27]

Inhaltsstoff	Anteil	
Glycerin	min. 99,5	[m%]
Wasser	max. 0,5	[m%]
Fettsäureester (als C ₁₅ H ₂₆ O ₆)	max. 0,05 %	[m%]
Acetaldehyd	max. 10	[ppm]
Glyceraldehyd	max. 30	[ppm]
Schwermetalle (als Pb)	max. 1	[ppm]
Glührückstand (SO ₄)	max. 50	[ppm]
Ketone (als CH ₃ COCH ₃)	max. 50	[ppm]
NH ₄ (Ammonium)	max. 5	[ppm]
Cl (Chlorid)	max. 1	[ppm]
As (Arsen)	max. 1	[ppm]
SO ₄ (Sulfat)	max. 5	[ppm]
Fe (Eisen)	max. 1	[ppm]
Ba (Barium)	max. 5	[ppm]

Der Trivialname Glycerin ist weit gebräuchlicher als die IUPAC-Bezeichnung Propan-1,2,3-triol. Auch der Name Glycerol wird in der Literatur verwendet. Namensgebend war der süßliche Geschmack („glykos“, griechisch: süß) der farblosen Flüssigkeit. Glycerin ist wegen der drei polaren Hydroxygruppen (Abbildung 12) sehr gut in Wasser oder Ethanol löslich, jedoch nicht in Kohlenwasserstoffen.

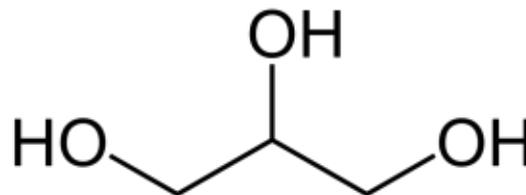


Abbildung 12: Strukturformel von Glycerin

Wegen seiner hohen Viskosität, seines hohen Zersetzungspunktes und seines hygroskopischen Verhaltens findet Glycerin in vielen Bereichen Anwendung. Etwa als Feuchthaltemittel in Lebensmitteln und Kosmetikartikeln. In Klebstoffen verhindert es ein zu schnelles Trocknen. In pharmazeutischen Produkten kommt es ebenso zum Einsatz, etwa in Abführmittel oder in Hustensaft. In Tabakwaren kann das Austrocknen verhindert und so die Lagerfähigkeit verlängert werden. Durch seinen süßen Geschmack und den aktuell geringen Preis verdrängt es andere Polyole (zum Beispiel Sorbit) als Süßungsmittel [28]. Mit einer Mischung aus Salpetersäure und Schwefelsäure kann der Sprengstoff Nitroglycerin hergestellt werden, welcher heute aber in dieser Form kaum mehr eine Bedeutung hat. Lediglich gebunden in Kieselgur findet Nitroglycerin als sogenanntes Dynamit noch eine Verwendung.

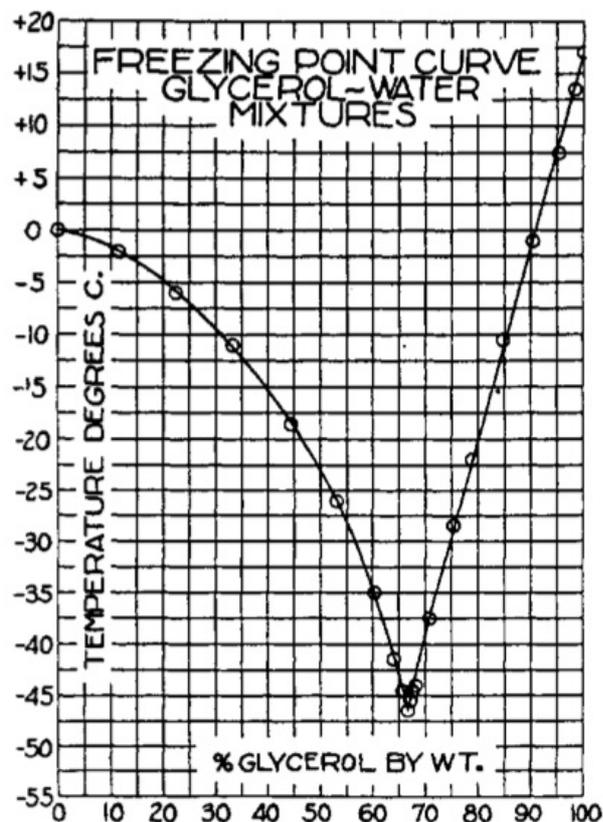


Abbildung 13: Schmelzpunkt von Glycerin/Wasser-Gemisch in Abhängigkeit von der Konzentration [29]

Der Schmelzpunkt von reinem Glycerin liegt bei 18,2 °C und kann durch Beimischung von einem Drittel Wasser auf -43,5 °C gesenkt werden (Abbildung 13). Glycerin zersetzt sich bei 290 °C unter Wasserabspaltung zum giftigen Aldehyd Prop-2-enal, welches besser unter dem Namen Acrolein bekannt ist. Die Reaktion ist durch eine weiße Dampfbildung erkennbar.

Acrolein C₃H₄O

Das bei Standardbedingungen flüssige, farblose Aldehyd mit stechendem Geruch ist gut in Wasser löslich. Es ist leicht flüchtig und die Dämpfe bilden mit Luft explosive Gemische. Eine Explosion ist bei einer Konzentration zwischen 2,8 und 31,0 Volumenprozent möglich. Der Flammpunkt liegt bei -26 °C, die Zündtemperatur bei 215 °C.

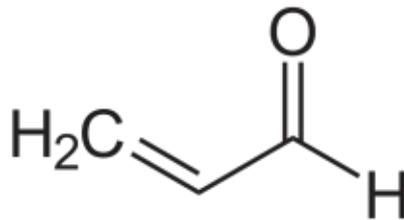


Abbildung 14: Strukturformel von Acrolein

Acrolein ist sehr reaktionsfreudig und neigt ungestabilisiert zu schneller Polymerisation bei Kontakt mit anionischen, kationischen oder radikalbildenden Reagenzien. Säuren und Basen sind schon in geringen Mengen ausreichend für eine Polymerisationsreaktion [30].

Für den Menschen stellt Acrolein ein starkes Gift dar und kann durch Einatmen oder orale Aufnahme bereits in geringen Dosen zu starken Reizungen beziehungsweise zum Tod führen. Dies war auch der Grund für dessen Einsatz als Kampfgas („Maskenbrecher“) im Ersten Weltkrieg [31].

Tabelle 5: Inhalative Toxizität von Acrolein [30] [31]

Acrolein-Konzentration in der Luft [ppm]	Zeitraum [min]	Auswirkung auf Menschen
0,03 bis 0,21	0	Geruchswahrnehmung
0,09	5	erhöhtes Augenreizempfinden
0,15	10	erhöhtes Nasenreizempfinden
0,59	35	Erniedrigung der Atemfrequenz
0,73	3	Störung der Sehnervfunktion
1,2	0,1	extreme Reizempfindung an allen Schleimhäuten, Tränenfluß
1,72	2	Schmerzempfindung im Nasen-/Rachenraum
150	10	für Menschen tödlich

Es besteht der begründete Verdacht auf eine krebserregende Wirkung. Eine gesetzliche Einstufung in Bezug auf die Maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) wurde deshalb unterlassen [30]. Es handelt sich außerdem um ein Umweltgift, ein Eindringen in die Kanalisation ist daher unter allen Umständen zu vermeiden.

Auf persönliche Schutzausrüstung, gute Belüftung des Raumes und eine Augendusche in unmittelbarer Nähe ist beim Hantieren ein besonders großer Wert zu legen.

Acrolein gilt als wichtiger Ausgangsstoff für Methionin, eine schwefelhaltige Aminosäure. Da das Wachstum und die Legeleistung von Geflügel durch die Beimengung von Aminosäuren zum Futter gesteigert werden kann, erhöhte man seit den 1950er Jahren rasch die Produktionsmengen. Alleine der Chemiekonzern Evonik Industries AG produziert aktuell jährlich 350.000 Tonnen Methionin [32].

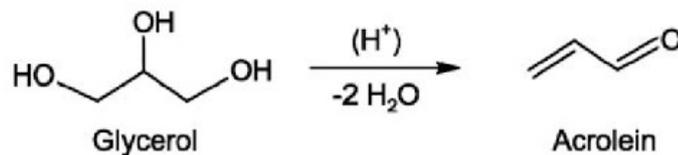


Abbildung 15: Dehydratisierung von Glycerin zu Acrolein [33]

Acrolein wird durch die Dehydratisierung von Glycerin unter sauren Bedingungen bei 250 °C – 340 °C hergestellt (Abbildung 15). Zum Einsatz kommen feste Katalysatoren, beispielsweise HZSM-5 Zeolithe, in einem zirkulierenden Wirbelschichtreaktor [33].

3 Vom Ölfeld zum Crackprodukt

3.1 Erdölentstehung

Vor vielen Millionen Jahren entstanden in den flachen Sedimentbecken urzeitlicher Meere die heutigen Erdölreserven. Laufend starben mikroskopisch kleine Pflanzen und Tiere und setzten sich zum Teil am Meeresgrund ab, wo diese gemeinsam mit abgesunkenen Sedimenten dichten Faulschlamm bildeten. Durch die sauerstoffarme Umgebung, anaerobe Bakterien, Temperaturen zwischen 60 °C und 170 °C und hohen Druck wandelte sich der organische Faulschlamm in ein hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen bestehendes Stoffgemisch um, das in den Poren der verfestigten Gesteinsschichten, dem sogenannten Erdölmuttergestein, lagerte. Durch Bewegung der Erdkrusten und die höhere Mobilität der gasförmigen und flüssigen Kohlenwasserstoffe konnten diese das Muttergestein verlassen und in benachbarte, poröse Gesteinsschichten wandern. Durch die geringe Dichte und den hohen Druck suchten sich Öl und Gas ihren Weg in Richtung Erdoberfläche, bis sie von undurchlässigen Schichten am Weitertransport gehindert wurden. Die nun in porösen Speichergesteinen eingeschlossenen Kohlenwasserstoffe ergaben die konventionellen Erdöllagerstätten. Die chemische Zusammensetzung von Erdöl kann von Ort zu Ort variieren. In Tabelle 6 ist eine Liste der Elemente und deren typischer Massenanteile zu sehen.

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung von Erdöl [34] [35]

chemisches Element	Anteil	
Kohlenstoff	85 - 90	[m%]
Wasserstoff	10 - 14	[m%]
Schwefel	0,2 - 6	[m%]
Stickstoff	0,1 - 0,5	[m%]
Sauerstoff	0 - 1,5	[m%]

3.2 Erdölförderung

Nach seismischen Untersuchungen und Probebohrungen kann die Ausbeutung der Lagerstätte durch Fördersonden in drei Phasen erfolgen:

Primärförderung

Anfangs reicht der natürlich vorhandene Überdruck (eruptive Förderung) in der Lagerstätte, um das Erdöl zu gewinnen, später werden Tiefpumpen eingesetzt. Auf diese Art können je nach Gegebenheit 5 % bis 30 % des im Gestein vorhandenen Erdöles gefördert werden [36].

Sekundärförderung

Durch Einpressen von Wasser kann der Lagerstättendruck erhöht und das Öl zu den Förderbohrungen gedrückt werden. Dazu müssen Injektionssonden installiert werden. Die Ausbeute kann durch dieses Verfahren („Wasserfluten“) auf bis zu 45 % erhöht werden [36]. Im Allgemeinen wird jenes Wasser verwendet, das bei der Trennung beim Drei-Phasen-Separator (Rohöl, Gas und Wasser) anfällt.

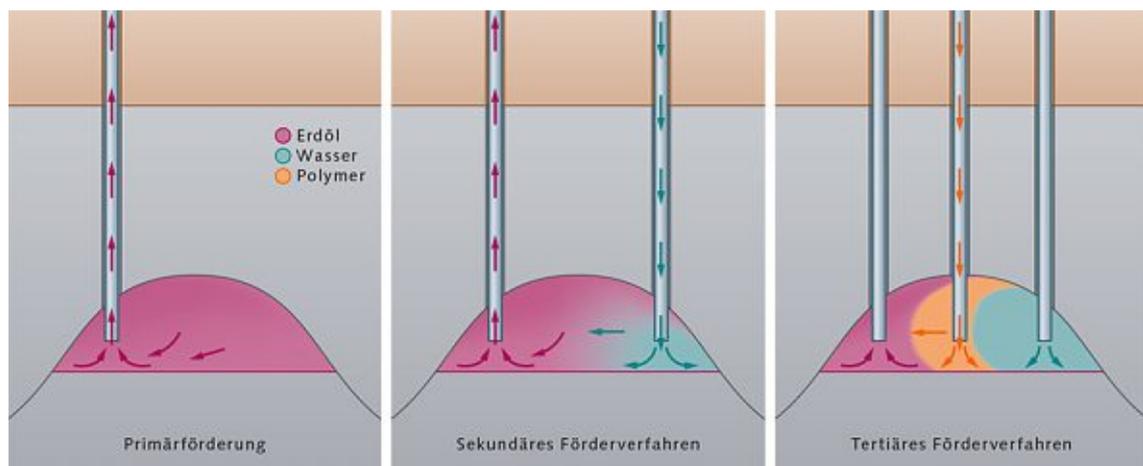


Abbildung 16: Die drei Phasen der Erdölförderung [36]

Tertiärförderung

Der noch in der Lagerstätte verbleibende Rest ist sehr zähflüssig und das dünnflüssige Flutwasser fließt aufgrund der unterschiedlichen Viskosität daran vorbei. Durch Wärme (Wasserdampf, unterirdische Teilverbrennung), Kohlenstoffdioxid oder kurzkettige Kohlenwasserstoffe kann die Viskosität des Öls herabgesetzt beziehungsweise das eingepresste Wasser mit Polymeren versetzt werden, wodurch die Zähigkeit der beiden Fluide aneinander angeglichen wird. Es kann auch eine sogenannte Polymerbank zwischen die Öl- und Wasserphase eingebracht werden, wodurch das Flutwasser erneut Druck auf das Öl übertragen kann [36] (Abbildung 16).

Ebenso können Tenside zum Einsatz kommen, die die Oberflächenspannung zwischen Öl und Wasser reduzieren und eine niedrigviskose Emulsion erzeugen, die das Flutwasser wiederum gut verdrängen kann. Die verschiedenen Verfahren sind sehr kostenintensiv, können aber zwischen 50% [34] und 60 % [37] der Lagerstätte ausbeuten.

Nach Schätzungen werden aktuell 4 % der globalen Ölförderung durch tertiäre Methoden gewonnen. Der Anteil wird aufgrund alternder Lagerstätten in den nächsten Jahren steigen und könnte 2030 circa 20 % ausmachen [36].

3.3 Erdöltransport und -verarbeitung

Nach der Förderung wird das Gemisch grob durch Separatoren in seine drei Phasen Gas, Rohöl und Wasser aufgetrennt. Das Öl gelangt mithilfe von Schiffen oder Pipelines zu Raffinerien, wo es die weiteren Schritte der Trennung, Umwandlung und Nachbehandlung durchläuft, um die gewünschten Endprodukte zu erhalten.

Dort erfolgt nach einer Entsalzung und Wärmezufuhr die thermische Trennung in einer Rektifikationskolonne (Abbildung 17). Dies ist möglich, da Kohlenwasserstoffe mit steigender Kettenlänge höhere Siedepunkte besitzen. Die Vielfalt im Rohöl enthaltener Stoffgruppen und der Einfluss funktioneller Gruppen und chemischer Strukturtypen lassen jedoch nur Siedeschnitte mit definiertem Siedebereich, wie in Tabelle 7 ersichtlich, zu.

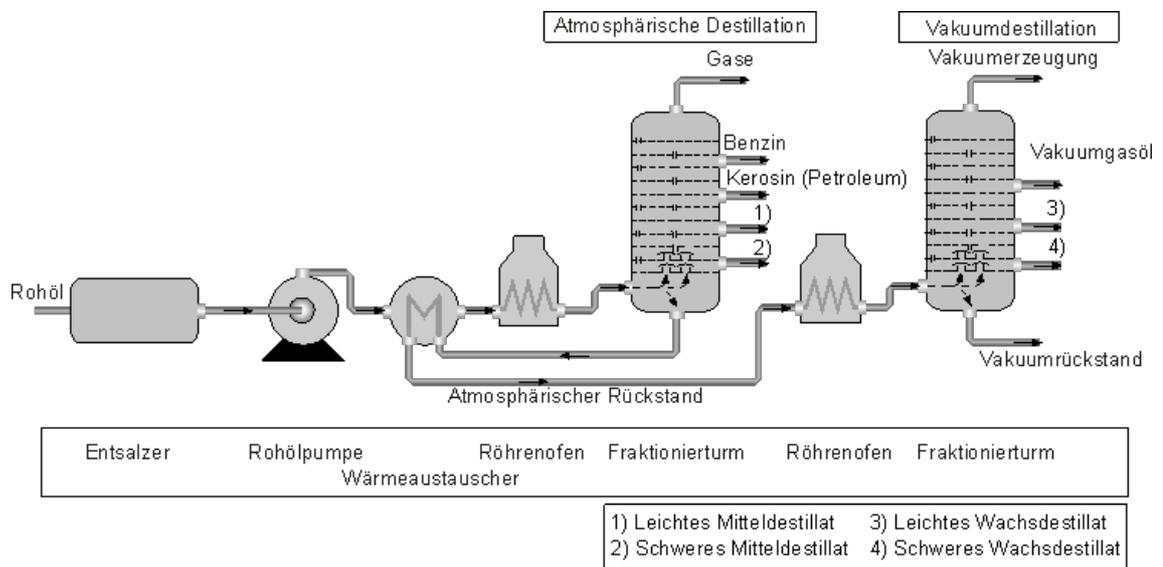


Abbildung 17: Schema einer atmosphärischen Destillationskolonne mit anschließender Vakuumdestillation [38]

Tabelle 7: Siedebereiche von Rohöl bei Umgebungsdruck [39]

Fraktion	Siedebereich in °C
Flüssiggase (C1-C4)	<32
Leichtbenzin	32-88
Schwerbenzin	88-193
Kerosin	193-271
Gasöl (leicht)	271-321
Gasöl (mittel)	321-427
Gasöl (schwer)	427-566
Vakuumrückstand	>566

Der atmosphärischen Destillation ist im Allgemeinen eine Vakuumdestillation nachgeschaltet (Abbildung 17), welche bei einem Druck von 30-60 mbar die Siedetemperaturen um 150 °C senkt, und somit ein weiteres Auftrennen der schweren Fraktionen ohne thermische Schädigung ermöglicht [40]. Thermische Zersetzungsreaktionen (so genannte Crackreaktionen) sind bei Temperaturen über 370 °C zu erwarten und in diesem Verfahrensschritt zu vermeiden [41].

3.4 Spaltung von Kohlenwasserstoffketten

Im Zuge der Destillation fallen die im Rohöl vorhandenen Fraktionen in Mengen an, die von Lagerstätte zu Lagerstätte verschieden sind. Außerdem fordert der Markt kurzkettige Kohlenwasserstoffe in einem größeren Ausmaß als durch die Primäraufbereitung gestellt werden kann. Raffineriebetreiber haben daher großes Interesse, höher siedende Fraktionen in leichter flüchtige umzuwandeln. Dies kann durch das sogenannte „Cracken“ bewerkstelligt werden. Dabei handelt es sich um Verfahren, bei denen durch thermisches oder katalytisches Spalten der Kohlenstoffbindungen kurzkettigere Kohlenwasserstoffe entstehen. Dies geschieht sowohl beim thermischen als auch katalytischen Cracken unter Ausschluss von Luft und ist mit der Entstehung von Koks verbunden.

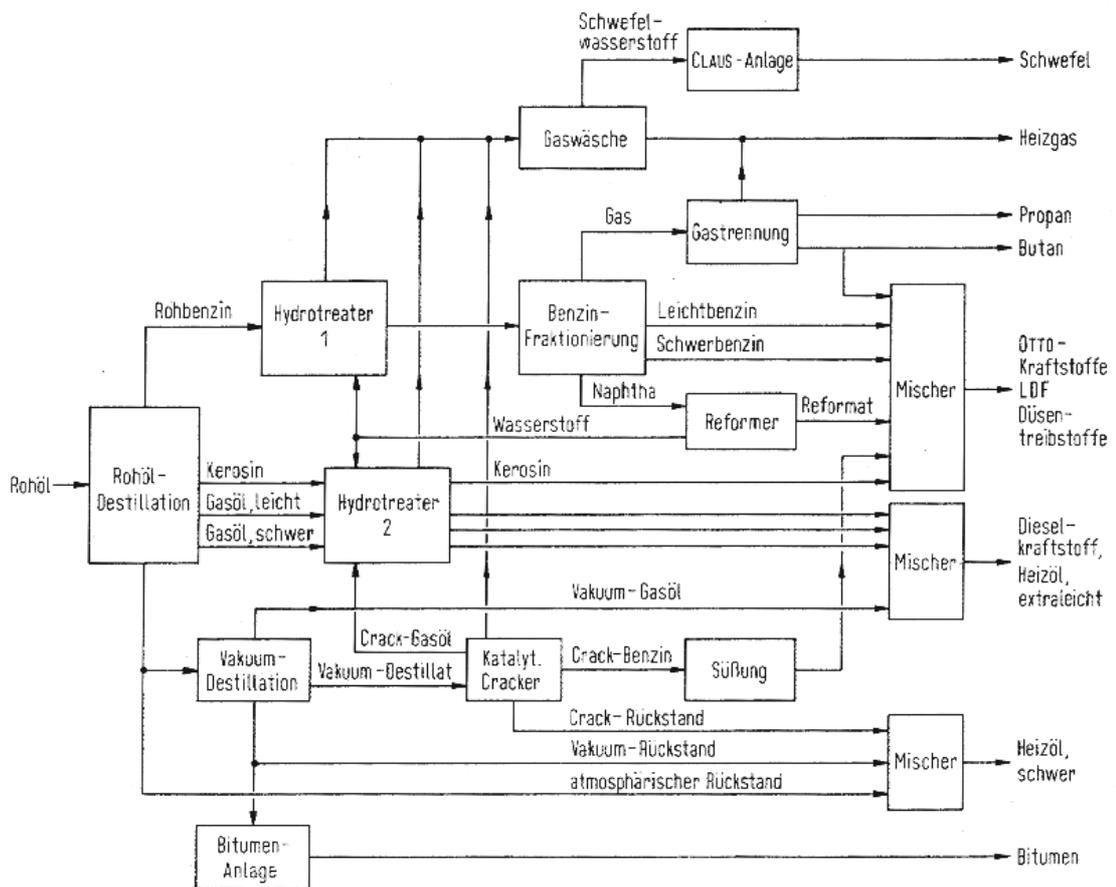


Abbildung 18: Fließbild einer Kraftstoffraffinerie

Abbildung 18 zeigt den klassischen Aufbau einer Ö raffinerie, welche zur Herstellung von Kraftstoffen optimiert wurde.

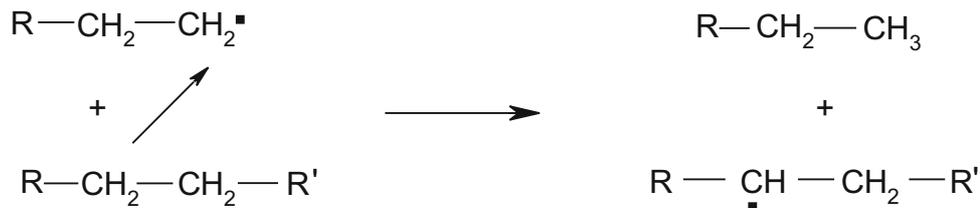
3.4.1 Thermisches Cracken

Durch hohe Temperaturen über 370 °C werden Kohlenwasserstoffmoleküle so stark in Schwingung versetzt, dass einfache Kohlenstoffbindungen brechen. Thermisches Cracken erfolgt durch einen radikalischen Reaktionsmechanismus. Bei Normaldruck werden an den Kettenenden C1 bis C3 Kohlenwasserstoffe abgespalten. Bei hohem Druck wandert die Bruchlinie zur Kettenmitte. Es treten neben den gewollten Abbaureaktionen (Crackreaktionen) auch Aufbaureaktionen (Polymerisation, Cyclisierung) auf. Die folgenden Reaktionsgleichungen gehen näher auf die Mechanismen ein, welche beim thermischen Crackens auftreten können [42]:

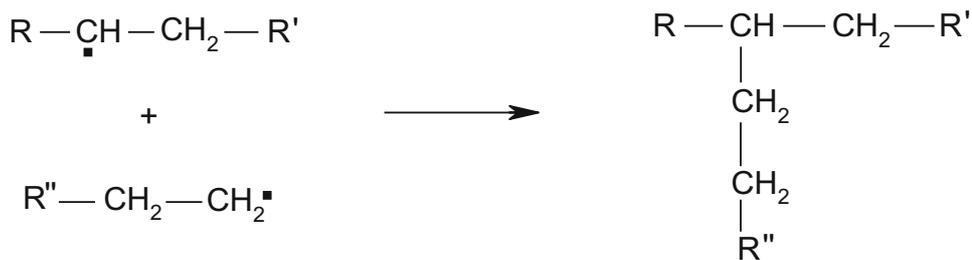
Crackreaktionen



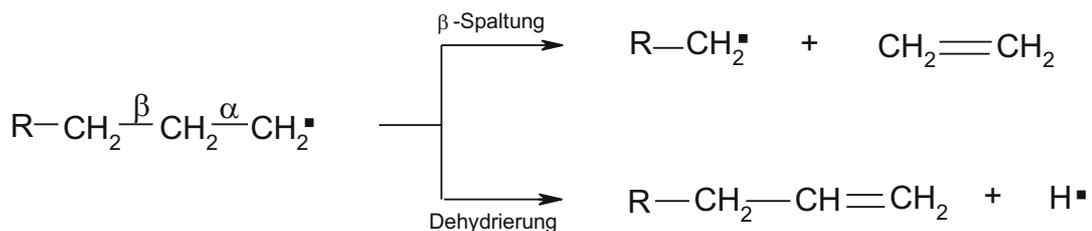
Wasserstoffübertragung



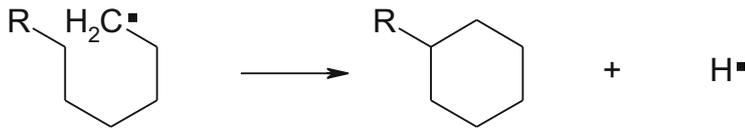
Isomerisierung



Bildung von Olefinen



Cyclisierung



Thermisches Cracken spielt aktuell nur beim Visbreaking und Coking eine entscheidende Rolle.

Visbreaking

Ein verhältnismäßig mildes (480 °C, 8-50 bar), thermisches Crackverfahren zur Herabsetzung der Viskosität und Verbesserung des Kälteverhaltens. Als Einsatzstoffe dienen paraffinische Rückstände. Es entsteht neben Crackgasen und -benzin ein Crackrückstand, welcher durch die niedrigere Viskosität Schwerölen zugemischt werden kann [43].

Coking

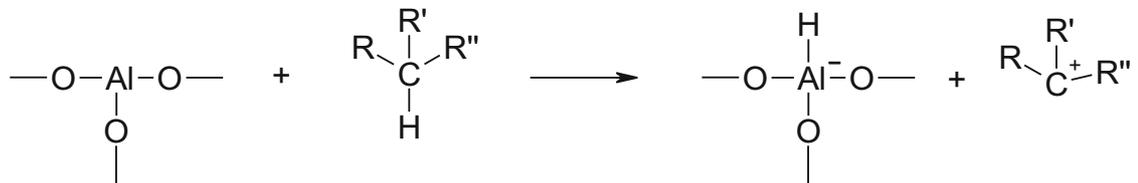
Unter scharfen Crackbedingungen werden schwere Rückstände in Kraftstoffkomponenten umgewandelt. Wirtschaftlich relevant ist das dabei anfallende Nebenprodukt Petrolkoks, welcher sehr rein ist und bei der Herstellung von Elektroden in der Aluminium- und Stahlindustrie Verwendung findet. Nennenswerte Verfahren sind Delayed-Coking, Fluid-Coking und Flexicoking. Die angeführte Literaturstelle gibt nähere Informationen zu diesen Prozessen [44].

3.4.2 Katalytisches Cracken

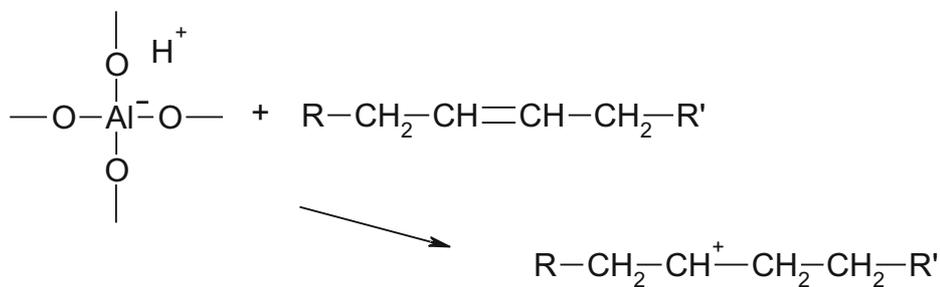
Katalytisches Cracken findet ebenso bei hohen Temperaturen statt. Es beruht im Gegensatz zum thermischen Cracken auf einem ionischen Reaktionsmechanismus in Gegenwart von Katalysatoren. Dadurch wird eine geringere Aktivierungsenergie als beim radikalischen Mechanismus benötigt. Folglich sind Energiebedarf und Betriebskosten geringer und durch die hohe Reaktivität des Katalysators höhere Reaktionsgeschwindigkeiten gegeben, die kleinere und damit günstigere Reaktoren möglich machen [45].

Die folgenden Reaktionsgleichungen gehen näher auf die Mechanismen ein, welche beim katalytischen Crackens auftreten können [42]:

Carbeniumion-Bildung an der Katalysator-Oberfläche



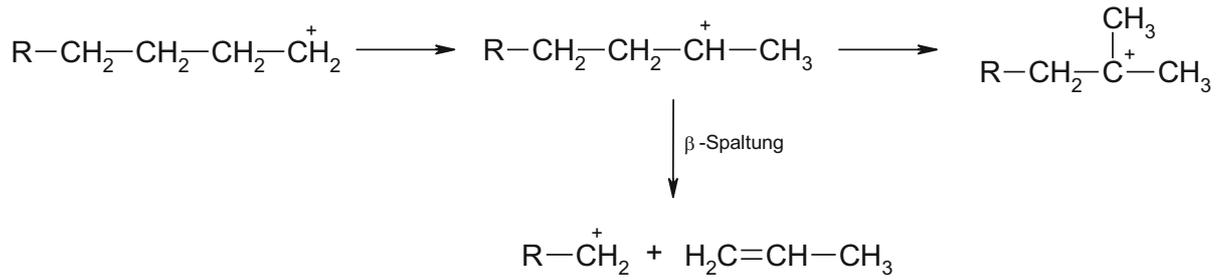
Carbeniumion-Bildung im Inneren des Katalysators



β-Spaltung (eigentliche Crackreaktion)

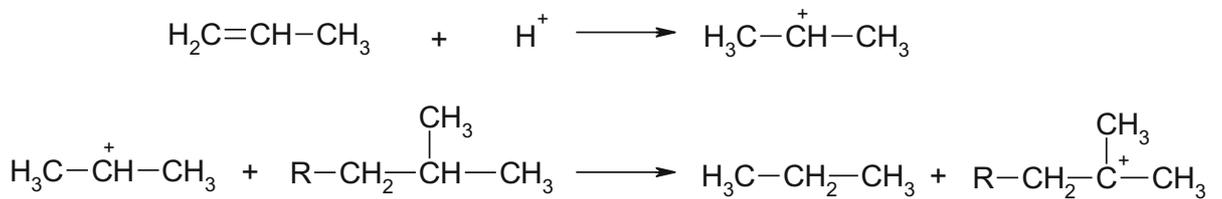


Isomerisierung und β -Spaltung

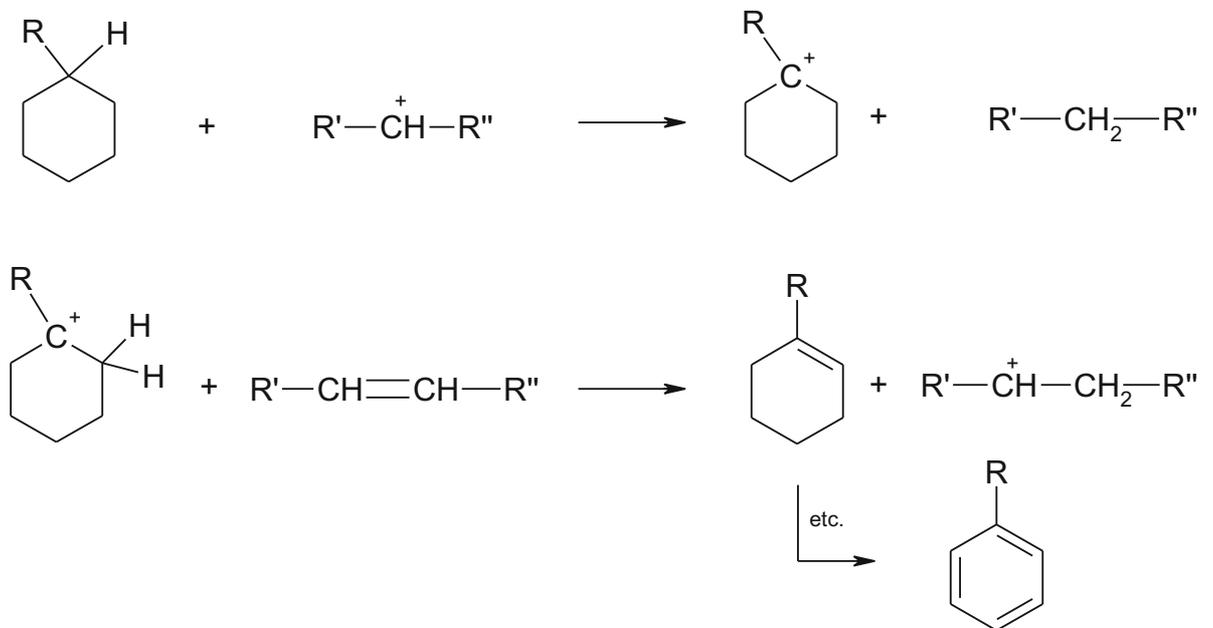


Isomerisierungsreaktionen führen zu einer Bildung von verzweigten Molekülen und damit zu einer Oktanzahlerhöhung [46].

Wasserstoffabstraktion zu Propan



Wasserstoffabstraktion zu Aromaten (Aromatisierung)



Die entstandenen Aromaten kondensieren bei größerer Verweilzeit in der Reaktionszone zu polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Diese Ring-systeme werden als Koks bezeichnet und lagern sich an den aktiven Zentren des Katalysators an und deaktivieren diesen [47]. Durch Erhitzen in sauerstoffhaltiger Atmosphäre („Abbrennen“ über 600 °C) kann der Katalysator regeneriert und wiederum eingesetzt werden.

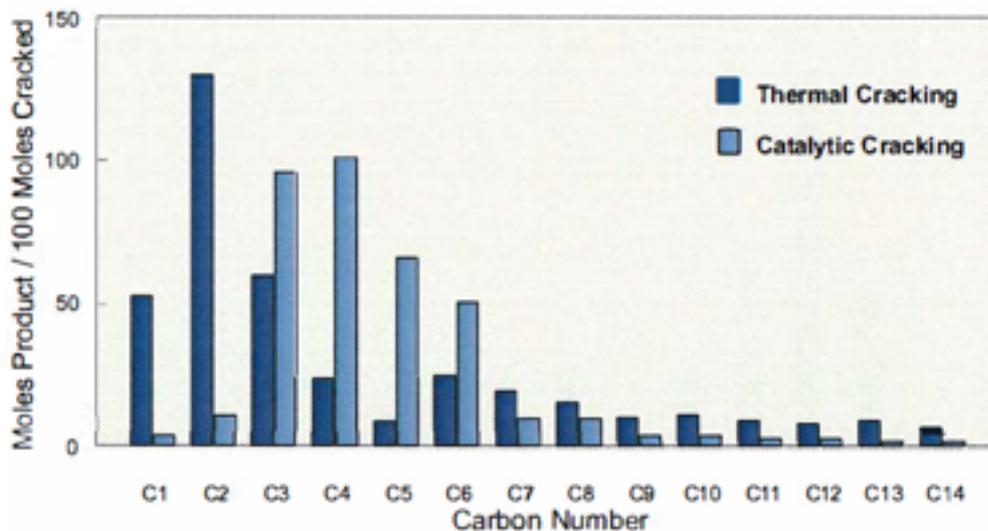


Abbildung 19: Produktspektrum beim thermischen und katalytischen Cracken [48]

In Abbildung 19 sind typische Produktspektren dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei thermischem Cracken vorwiegend C1 bis C3 Kohlenwasserstoffe entstehen, beim katalytischen Cracken C3 bis C6. Durch die Wahl des Katalysators kann das Produktspektrum beim katalytischen Cracken relativ einfach verschoben werden.

Katalytisches Cracken findet in Raffinerien in folgenden Prozessen statt:

Hydrocracken

Dies ist ein katalytisches Crackverfahren zur Herstellung von Benzin und Mitteldestillaten, das unter Wasserstoffatmosphäre und unter Drücken von 70 bis 200 bar stattfindet. Dieses Verfahren ist relativ teuer, da es den Einsatz von Sonderstählen notwendig macht, die eine Einlagerung von Wasserstoff verhindern. Es kann ansonsten zur Versprödung und in weiterer Folge zur Materialermüdung kommen. Weiters hängt die Wirtschaftlichkeit von der Verfügbarkeit und den Kosten von Wasserstoff ab. Vorteile sind der geringe Schwefelgehalt und die hohe Cetanzahl der Produkte.

Fluid Catalytic Cracking (FCC)

Das Einsatzgebiet des FCC-Verfahrens ist dem des Hydrocrackens ähnlich, im Gegensatz dazu entstehen bei diesem Verfahren vermehrt Olefine, verzweigte Kohlenwasserstoffe und Aromaten. Dies führt zu einer hohen Oktanzahl des sogenannten Crackbenzins.

Allgemeines Schema einer FCC-Anlage

Zu Beginn tritt der vorgeheizte Feed feinverteilt in den Reaktor ein (mit Bezeichnung **a** in Abbildung 20) und kommt mit dem etwa 560 °C heißen Katalysator in Kontakt, wodurch es unmittelbar zur Verdampfung des Feeds und zu den endothermen Crackreaktionen kommt. Die entstehende Gasphase expandiert und treibt den Katalysator innerhalb von ein bis zwei Sekunden durch das Steigrohr (engl. „Riser“) hinauf in den Bereich der Gas-Feststoff-Trennung (**b**), wo der nun mit Koks beladene Katalysator vom Produktgas getrennt wird. Dies geschieht großtechnisch mit ein- oder mehrstufigen Zyklonen. Um auch das restliche Produktgas aus den Poren des Katalysators zu entfernen, wird in einem Stripper Wasserdampf eingedüst. Der nachfolgende Regenerator (**c**) hat zwei Aufgaben: Einerseits den deaktivierten Katalysator wiederherzustellen und ihn andererseits zu erhitzen, um für die nötige Energie der Crackreaktionen zu sorgen. Beides wird durch den Abbrand des Koks mittels eingeblasener Luft erreicht. Ein intensiver Kontakt zwischen Luft und Feststoff wird durch eine blasenbildende Wirbelschicht erreicht. Bevor der regenerierte Katalysator zum Reaktor rückgeführt wird, kann dieser durch einen Kühlbereich (**f**) auf eine niedrigere Temperatur gebracht werden, falls dies gewünscht ist.

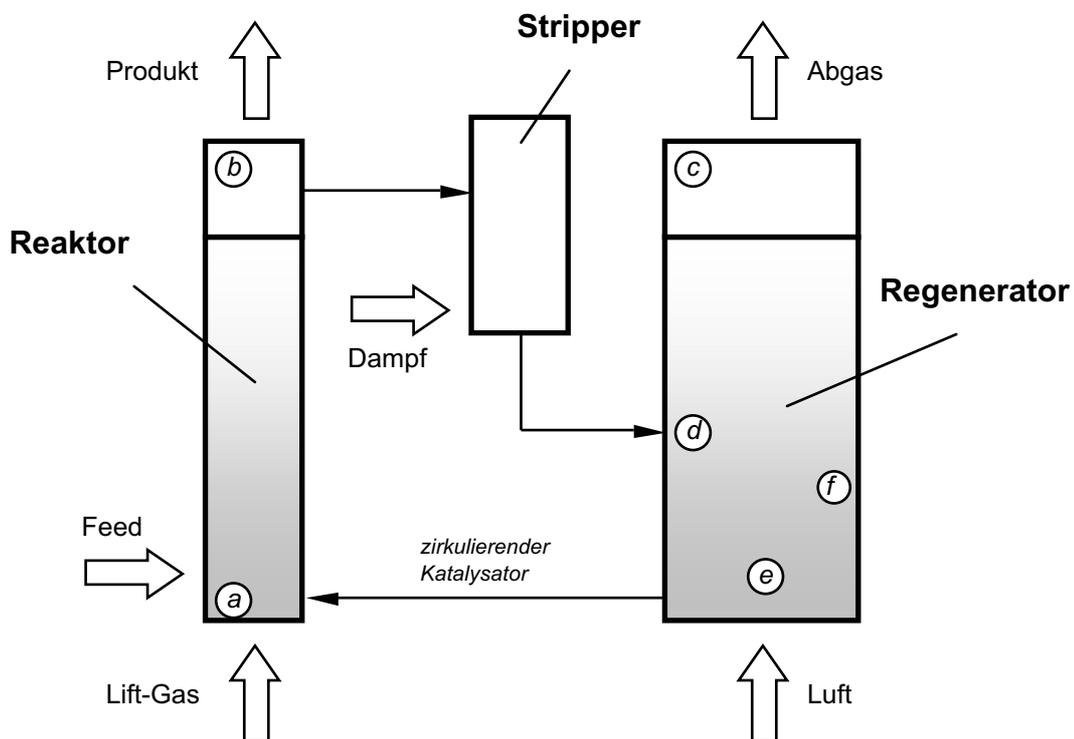


Abbildung 20: Schema einer extern zirkulierenden FCC-Anlage: Bereich Reaktor (Feedeindüsung (a), Gas-Feststoff-Trennung (b)); Bereich Stripper und Regenerator (Gas-Feststoff-Trennung (c), Katalysatorverteiler (d), Luftverteiler (e), Katalysatorkühler (f))

Anlagen dieser Bauart finden in Raffinerien Anwendung und werden als extern zirkulierende FCC-Anlage bezeichnet. Die Versuche der vorliegenden Diplomarbeit wurden an einer intern zirkulierenden Forschungsanlage durchgeführt. Auf deren Aufbau wird in Kapitel 5.1 eingegangen.

Durch Änderung der Verweilzeit oder der Temperatur in der Reaktionszone (Riser) kann die Produktpalette maßgeblich verändert werden. Dies ist bei Großanlagen jedoch nicht so einfach möglich, da diese auf einen bestimmten Betriebspunkt ausgelegt werden. Bei kürzeren Verweilzeiten (unter einer Sekunde) und niedrigeren Temperaturen (geringer als 560 °C) erhält man vermehrt flüssige Primärprodukte (Abbildung 21). Andererseits erhält man bei längeren Verweilzeiten und höheren Temperaturen durch sekundäres Cracken vermehrt gasförmige Kohlenwasserstoffe und Koks [47].

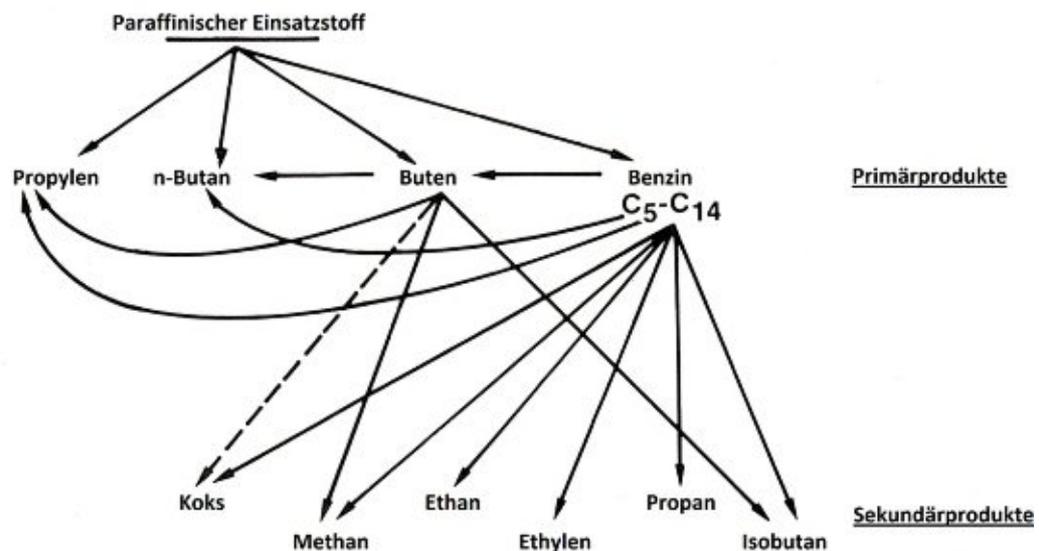


Abbildung 21: Zusammenhänge der FCC-Produkte [49]

Ein wesentlicher Bestandteil des Verfahrens ist der Katalysator und dessen aktive Zentren. Als aktive Bestandteile werden im Allgemeinen Zeolithe verwendet. Das sind Alumosilikate, welche als Ionentauscher fungieren können. In den hohlen Räumen des geometrischen, anionischen Gerüsts befinden sich bewegliche Kationen. Da durch die hohe Reaktivität von Zeolithen bei einem Einsatz ohne verdünnend wirkende Matrix ein sogenanntes „Übercracken“ auftreten würde, sind diese in eine solche Matrix eingebettet, die gleichzeitig als Binder wirkt. Dadurch wird die Dichte der aktiven Zentren herabgesetzt.

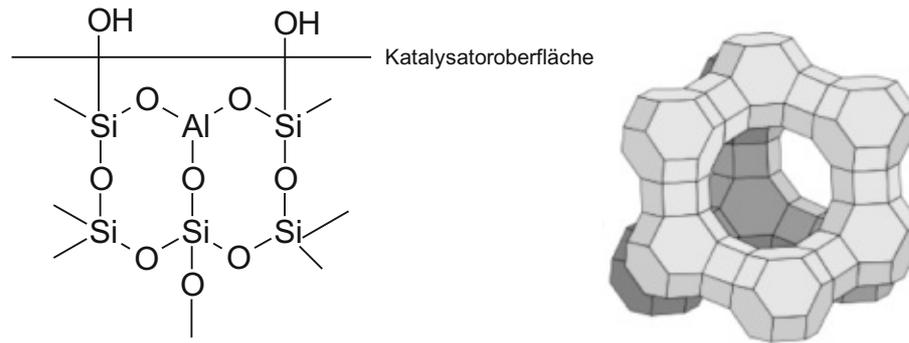


Abbildung 22: Chemische Struktur der Zeolithe [42] [45]

Es sind derzeit 48 natürlich vorkommende Zeolithe bekannt, 150 Arten wurden bisher synthetisch hergestellt [45].

Jener mit der Bezeichnung „Zeolith-Y“ (Abbildung 22) findet am häufigsten Anwendung im FCC-Prozess, da er relativ stabil und abriebfest ist. Dies ist eine wichtige Eigenschaft eines Katalysators in einer Wirbelschicht, denn zerkleinerte Partikel werden leichter aus der Anlage ausgetragen und müssen ersetzt werden. Die Betriebskosten sind somit höher.

Die Auswahl des Katalysators hat einen großen Einfluss auf die Produkte, so auch das Massenstromverhältnis von Katalysator zum Einsatzstoff. Dies wird in der Literatur im Allgemeinen als Catalyst/Oil-Verhältnis, kurz C/O-Verhältnis, bezeichnet.

4 Grundlagen einer Wirbelschicht

Bei einer Wirbelschicht handelt es sich um eine Vielzahl von Partikeln, welche sich in einem Behälter befinden und von unten angeströmt (fluidisiert) werden. Es kann sich bei dem Fluid um eine Flüssigkeit oder ein Gas handeln.

Die folgende Abbildung 23 zeigt die drei möglichen Zustände (Festbett, Wirbelschicht und pneumatischer Transport) eines fluidisierbaren Schüttgutes in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit.

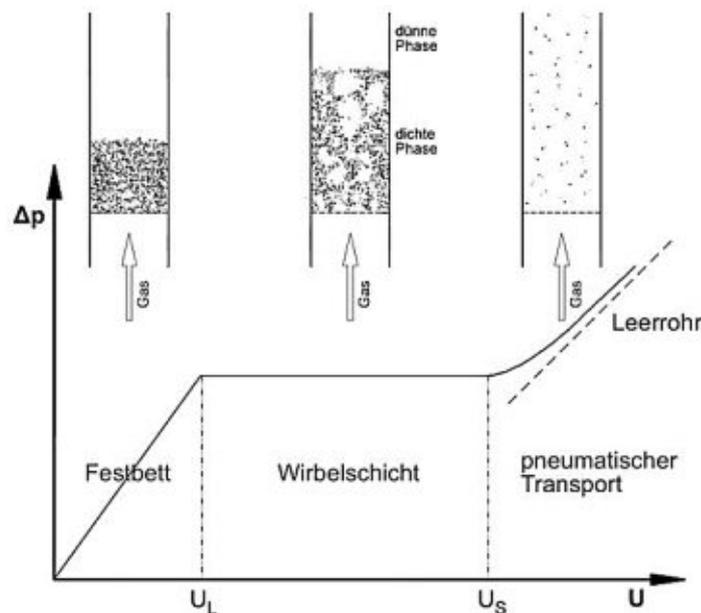


Abbildung 23: Druckverlust Δp in Abhängigkeit von der Leerrohrgeschwindigkeit U [50]

Im **Festbett** nimmt der Druckverlust proportional zur Leerrohrgeschwindigkeit zu. Die Leerrohrgeschwindigkeit ist folgendermaßen definiert:

$$U = \frac{\dot{V}_{Gas}}{A} \quad (F 1)$$

Nach dem Erreichen der Lockerungsgeschwindigkeit U_L folgt der Zustand der **Wirbelschicht** und der Druckverlust ist in diesem Stadium unabhängig von der Leerrohrgeschwindigkeit. In dem Gas-Feststoffgemisch stellt sich ein Zustand ein, der einer Flüssigkeit ähnelt. Bei Erhöhung der Geschwindigkeit dehnt sich die Wirbelschicht aus und das Hohlraumvolumen steigt. Schließlich wird die Schwebegeschwindigkeit U_S erreicht, welche als Grenze zwischen Wirbelschicht und **pneumatischem Transport** definiert ist. Ab hier folgt der Partikelaustrag.

Abbildung 24 zeigt die verschiedenen Zustände einer durchströmten Schüttung. **(a)** skizziert hierbei ein Festbett, **(b)** eine Schüttung, die minimal fluidisiert wird, **(c)** bis **(g)** verschiedene Formen von Wirbelschichten und **(h)** einen pneumatischen Transport [50].

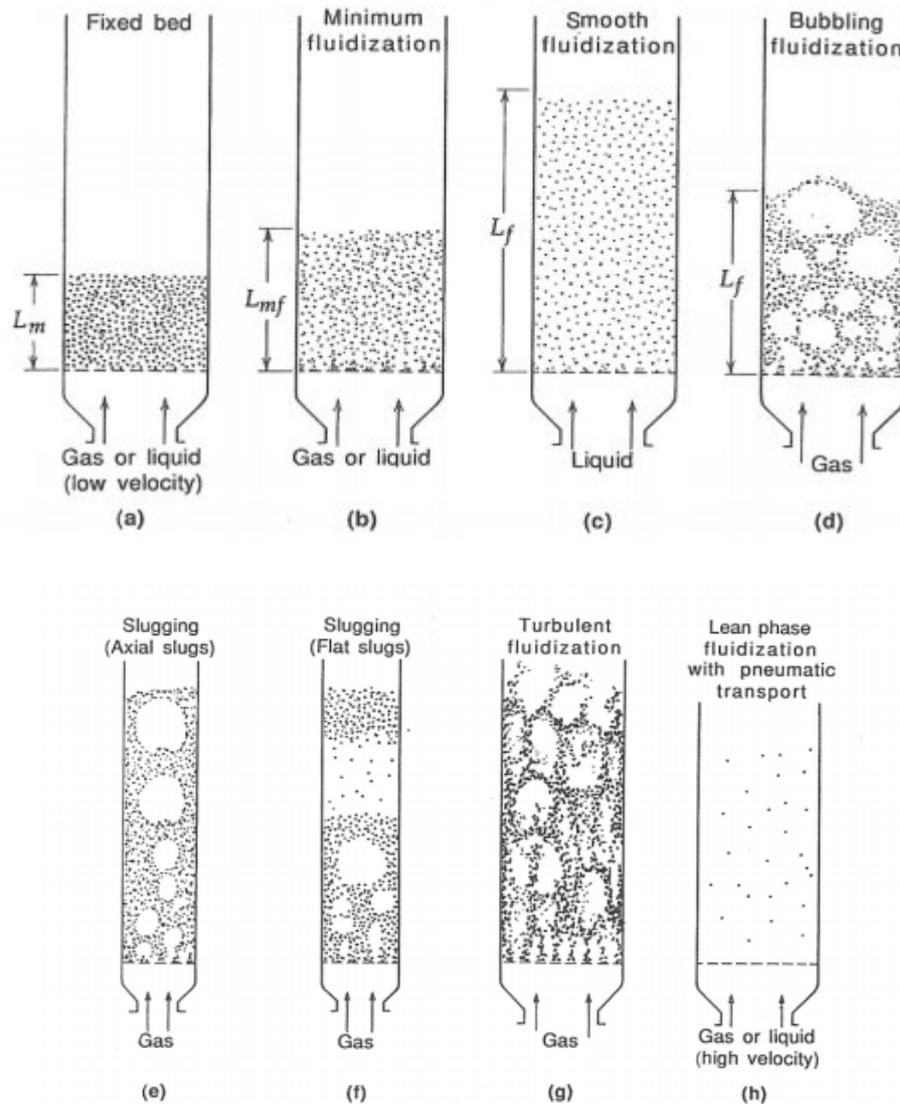


Abbildung 24: Zustände einer Schüttung [50]

In einer FCC-Anlage ist im Regenerator eine blasenbildende Wirbelschicht, wie in Skizze **(d)** zu sehen, erstrebenswert. Grund dafür ist neben dem guten Wärmetransport eine intensive Materialdurchmischung. Letztgenanntes wird einerseits vertikal durch das Mitziehen von Partikeln unterhalb der aufsteigenden Gasblasen und andererseits in horizontaler Richtung durch das Platzen der Blasen an der Bettoberfläche erreicht.

Neben der Leerrohrgeschwindigkeit hat auch das Bettmaterial einen entscheidenden Einfluss auf die Fluidisierung. Derek Geldart teilte 1973 die Bettmaterialien einer Wirbelschicht in vier Gruppen ein [51] und visualisierte sie in einem doppellogarithmischen Diagramm (Abbildung 25). Die x-Achse beschreibt den Partikeldurchmesser, die y-Achse die Dichtedifferenz zwischen Partikel und Fluid.

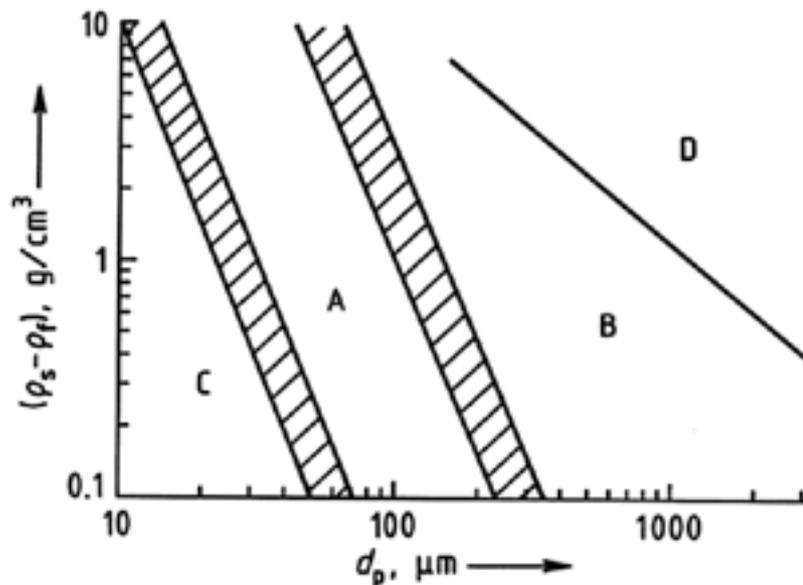


Abbildung 25: Diagramm nach Derek Geldart [52]

Die Gruppen zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus:

Gruppe A

Es erfolgt zuerst eine gleichmäßige Ausdehnung der Wirbelschicht, dann bilden sich Blasen aus. FCC-Katalysatoren zählen im Allgemeinen zu dieser Gruppe.

Gruppe B

Die Blasenbildung setzt bereits kurz nach Überschreitung des Lockerungspunktes ein. Geringe Ausdehnung des Bettes.

Gruppe C

Kleine oder feuchte Partikel, welche zur Kohäsion neigen und daher schwer zu fluidisieren sind, zählen zur Gruppe C. Es treten häufig Kanalbildungen auf, jedoch können Rührwerke Abhilfe schaffen.

Gruppe D

Dieser Gruppe können Partikel mit hoher Dichte oder großem Durchmesser zugerechnet werden, wodurch zur Fluidisierung ein großer Gasvolumenstrom aufgewendet werden muss. Kaffeebohnen und Getreide sind hierfür Beispiele.

5 Die FCC-Versuchsanlage der TU Wien

Die Versuche wurden im Zuge dieser Diplomarbeit mit der bestehenden FCC-Anlage der Technischen Universität Wien im Technikumsmaßstab durchgeführt. Im Folgenden wird auf den Aufbau, die Funktionsweise und den für die Versuche nötig gewordenen Umbau eingegangen.

5.1 Aufbau und Funktionsweise

Das Herzstück der Anlage ist der sogenannte Riser (Steigrohr), welcher als Rohrreaktor beschrieben werden kann. Am Fuße des senkrechten Rohres treten die heißen Katalysatorpartikel ein, treffen auf den eingebrachten, flüssigen Feed und verdampfen diesen unter Ausschluss von Sauerstoff augenblicklich. Durch die Verdampfung und durch die einsetzenden Crackreaktionen vergrößert sich das Volumen und es entsteht eine starke Aufwärtsströmung, welche den Katalysator und das Produkt im Riser nach oben zum Bereich der Produktgasabscheidung mitnimmt.

Der bei den Crackreaktionen entstandene Koks lagert sich an der Oberfläche des Katalysators an und deaktiviert reversibel dessen aktive Zentren. Ein Partikelabscheider am Ende des Steigrohres führt zu einer Änderung der Strömungsrichtung. Weiters sinkt die Gasgeschwindigkeit durch eine Erweiterung des Querschnittes. Das führt zu einer Unterschreitung der Schwebegeschwindigkeit und einer Abscheidung des Katalysators aus dem Produktgasstrom. Das Produktgas verlässt die Anlage oben in Richtung der Fackel. Der weitere Weg wird in Kapitel 5.9 näher erläutert.

Der Katalysator sammelt sich in einem Rückführrohr und bewegt sich im Wanderbett bis zum Siphon hinab. Dieser wird mit Stickstoff fluidisiert, um einerseits einen Sauerstoffdurchtritt zum Produktgasbereich zu vermeiden (Gassperre) und andererseits die Poren des Katalysators von Produktgas zu befreien (Strippen).

Im nachfolgenden Regenerationsbereich wird der am Katalysator anhaftende Koks kontinuierlich mit Luft verbrannt. Hierbei entsteht jene Wärme, die für die endothermen Crackprozesse im innenliegenden Riser benötigt werden. Zum vollständigen Koksabbrand ist eine Temperatur von circa 620 °C nötig. Am Behälter angebrachte Heizschalen helfen, die anvisierte Temperatur zu halten.

Durch die Einbringung von Luft entsteht im Regenerator eine Wirbelschicht, die für eine intensive Durchmischung der Partikel sorgt. Die beim Abbrand entstandenen Verbrennungsprodukte, vorwiegend Kohlendioxid (ca. 10 Vol% des Abgases) und geringe Mengen Kohlenmonoxid (<0,1 Vol%), verlassen die Anlage über einen Kamin.

Der Bereich über dem Regenerator, das sogenannte Freeboard, ist oberhalb der Wirbelschichtzone so ausgelegt, dass es den Partikelaustrag vermeidet.

Tabelle 8: Eckdaten der Versuchsanlage

Gesamthöhe	3,2 m
Riser Länge	2,5 m
Riser Durchmesser	0,0215 m
Riser Verweilzeit	~1 s
Regenerator Durchmesser	0,33 m
Katalysatormasse	50-65 kg
Feedrate	>2 kg/h
Kühler	3 Kühlschlangen mit jeweils Luft/Wasser
C/O-Verhältnis	~15-60
Risertemperatur	550 °C
Regeneratortemperatur	500-800 °C
Betriebsdruck	atmosphärisch

Der im Regenerationsbereich wieder aktivierte Katalysator durchwandert vor erneutem Einsatz den Kühlbereich. Dieser ist gekennzeichnet durch drei Kühlschleifen, die jeweils circa drei Meter lang sind und mit Druckluft oder Wasser betrieben werden können. Strömungsleitbleche, sogenannte „Baffles“, leiten das Material daran vorbei. Unterhalb der Kühler befindet sich eine Vorrichtung zur Kühlerfluidisierung, die einen großen Einfluss auf den Wärmeübergang hat. Eine höhere Fluidisierung führt zu einer stärkeren Durchmischung rund um die Kühlrohre und somit zu einer besseren und homogeneren Kühlleistung.

Im unteren Bereich des Apparates ermöglicht eine stickstoffbetriebene Bodenfluidisierung den Einzug des Katalysators in den Riser. Der Stickstoff dient wie beim Siphon als Gassperre, um Luftsauerstoff von dem Crackprozess im Riser fernzuhalten. Weiters homogenisiert die im Boden erzeugte Wirbelschicht durch Vermischung die Katalysatortemperatur und erleichtert den Einzug der Partikel.

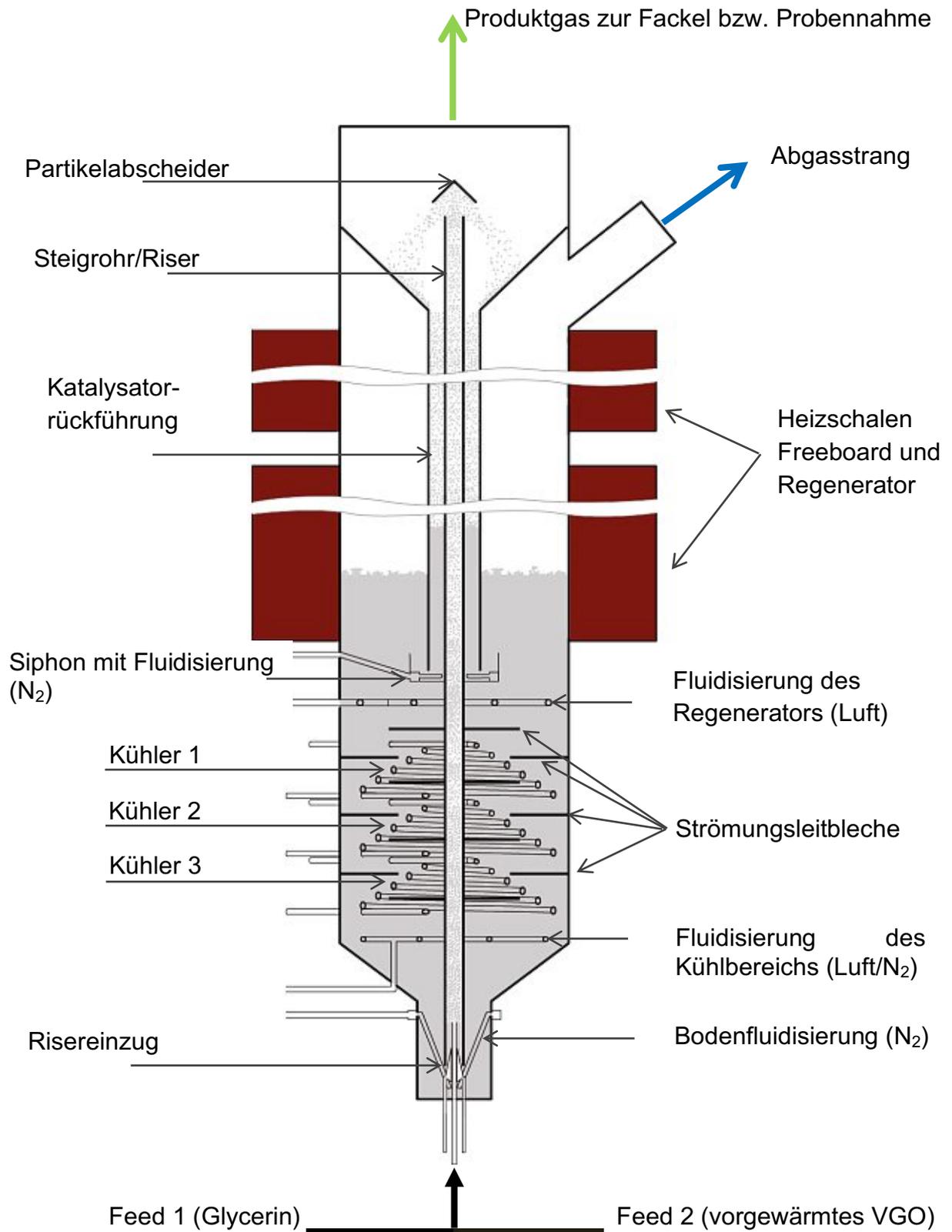


Abbildung 26: Schema der FCC-Versuchsanlage der TU Wien

5.2 Einsatzstoffe

5.2.1 Hydriertes Vakuumgasöl (VGO)

Bei VGO handelt es sich um das Kopfprodukt der Vakuumdestillation einer Raffinerie. Es wurde zum Zweck dieser Versuche von der OMV zur Verfügung gestellt und ist hydriert. Es liegt bei Raumtemperatur in festem Zustand vor und wird vor der Pumpe auf circa 80 °C erwärmt. Auch wenn VGO schon bei niedrigeren Temperaturen flüssig ist, kann dies als Sicherheitspolster für unbeheizte Rohrleitungsabschnitte gesehen werden, um ein Verfestigen darin zu vermeiden.

Tabelle 9: Eigenschaften des vorliegenden Vakuumgasöles aus der OMV-Datenbank

Kohlenstoffgehalt	87,79 m%
Wasserstoffgehalt	12,21 m%
Schwefelgehalt	wenige ppm
Stickstoffgehalt	wenige ppm
Dichte bei 20°C	915,85 kg/m ³
Siedebereich	239 - 586 °C

5.2.2 Glycerin

Es wurden im Laufe der Versuche zwei verschiedene Qualitätsstufen von Glycerin verwendet.

1. Rohglycerin, welches als Nebenprodukt der Biodieselherstellung anfällt. Es wurde von der OMV zur Verfügung gestellt.
2. Pharmazeutisches Glycerin der Firma Wasser Hygiene Chemie GmbH, welches pflanzlichen Ursprungs ist und den Anforderungen des Europäischen Arzneibuches genügt. Der Hersteller gibt eine Reinheit von 99,5 Massenprozent an, der Rest ist Wasser.

5.2.3 Katalysator

Zum Einsatz kam ein Katalysator mit der Bezeichnung „ProtAgon“ der Firma W. R. Grace & Company. Bekannte Kenndaten sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Eigenschaften des verwendeten Katalysators [45]

Seltenerdgehalt	1,6 m%
Aluminiumgehalt	44,5 m%
Unit Cell Size	24,28 Å
Spezifische Oberfläche	131 m ² /g
Schüttdichte	802 kg/m ³
Median der Korngrößenverteilung x_{50}	77,83 µm

5.3 Produkte, Lump-Modell und Konversion

Die beim Cracken entstandenen Molekülgruppen werden in sogenannte Lumps zusammengefasst. Diese unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Kettenlänge und ihres Siedebereiches und erleichtern die mathematische Betrachtung der Reaktionen. Die Anzahl der Reaktionsgleichungen ist dadurch geringer und trotzdem kann die Kinetik des Prozesses hinreichend genau beschrieben werden. In Abbildung 27 sind die definierten Lumps angeführt.

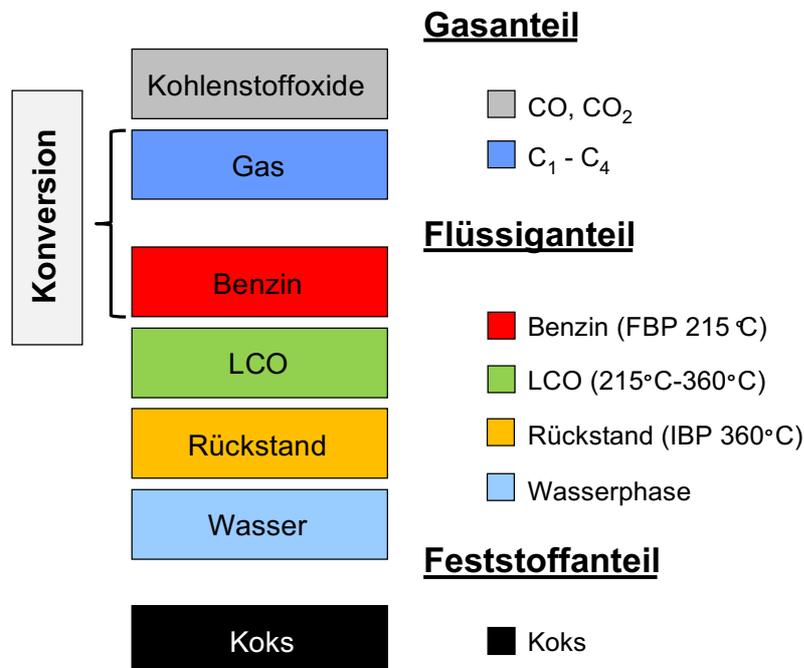


Abbildung 27: Lump-Modell [53]

Nicht jeder Lump ist für eine Raffinerie von gleich großem Interesse. Die Hauptprodukte und deshalb für die Berechnung der Effizienz des Prozesses von Bedeutung sind Benzin und gasförmige Kohlenwasserstoffe (C_1 bis C_4). Man verwendet dazu den Begriff Konversion, der folgendermaßen definiert ist:

$$K = \frac{m_{Gas} + m_{Benzin}}{m_{Feed}} \quad (F 2)$$

Der LCO-Lump hat zwar einen ähnlichen Siedebereich wie Dieseltreibstoff, eignet sich durch den hohen Aromatengehalt und der damit verbundenen niedrigen Cetanzahl jedoch nicht für diese Verwendung. Es kann als Blendingkomponente für Heizöl Extra-Leicht genützt werden, da es hierbei keine Mindestanforderungen an die Cetanzahl gibt.

5.4 Betrieb der FCC-Technikumsanlage

Im Zuge der Diplomarbeit wurden mehrere Mischungsverhältnisse von VGO und Glycerin überprüft. Ziel war eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse, welche man durch möglichst ähnliche Versuchsparameter und einen stationären Betrieb der Anlage erhielt. Ein Versuch setzte sich aus folgenden Phasen zusammen:

1. Aufwärmphase (vier Stunden)
2. Anfahrphase (drei Stunden)
3. Probenahme (vier Stunden)
4. Abfahrphase (drei Stunden)

In der Aufwärmphase wurde die Anlage bei aktivierten Fluidisierungen (Luft) des Wirbelschichtbettes und vorhandenem Katalysatorumlauf über die externen Heizschalen auf Temperatur gebracht. Das bei Raumtemperatur feste VGO musste, um förderbar zu sein, durch Heizbänder erwärmt werden.

In weiterer Folge wurden während der Anfahrphase der Feed kontinuierlich in die Anlage gefördert und der gewünschte Betriebszustand in den Anlagenteilen durch Fluidisierungen (Stickstoff beziehungsweise Luft, je nach Aufgabe; siehe Kapitel 5.1), Heizelemente und Kühler eingestellt und ein stationärer Betrieb abgewartet.

Blieben die Parameter über einen längeren Zeitraum konstant, konnte mit der Probenahme begonnen werden. Hierzu wurden mindestens 15 Minuten Produktgas abgesaugt, eine Bestimmung des Katalysatorumlaufes durchgeführt und die Konzentration von Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Sauerstoff gemessen.

Waren die drei Probenahmen erfolgreich, konnte mit der letzten Phase, dem Abfahren, begonnen werden. Dazu wurden zunächst die Feedpumpen gestoppt und gespült. Dann wurden die Fluidisierungen und die Temperatur in den Anlagenteilen erhöht, um den Katalysator vollständig zu regenerieren und restliche Kohlenwasserstoffe aus den Leitungen zu entfernen. Schließlich wurden alle Heizungen abgeschaltet. Die Fluidisierungen (Luft) blieben bis zum vollständigen Abkühlen aktiviert.

5.5 Temperatur- und Druckmessung

Zum Betrieb der Anlage wurden die Messwerte der Temperaturfühler und Druckmessdosen der relevanten Anlagenteile (vgl. Appendix 12.1 R&I-Fließbild der FCC-Anlage an der TU Wien) angezeigt und zur Dokumentation kontinuierlich erfasst und gespeichert.

5.6 Feedratenmessung

Zur Bestimmung des Feedmassenstromes wurde die Gewichtsabnahme des Vorlagegefäßes in regelmäßigen Zeitabständen gemessen und der Quotient gebildet.

$$\dot{m}_{Feed} = \frac{\Delta m_{Feed}}{\Delta t} \quad (F 3)$$

5.7 Messung des Katalysatorumlaufes

Es handelt sich bei der Messung des Katalysatorumlaufes um ein diskontinuierliches Verfahren. Die Fluidisierung des Siphons wird dazu unterbrochen und es gelangt kein weiterer Katalysator in den Regenerator. Stattdessen staut sich dieser im Rückführrohr auf. Da noch Katalysator ins Riserrohr eingezogen wird, nimmt der Füllstand im Regeneratorbereich langsam ab. Dadurch sinkt der Druckverlust im Regeneratorbett. Abbildung 28 veranschaulicht dieses Verhalten.

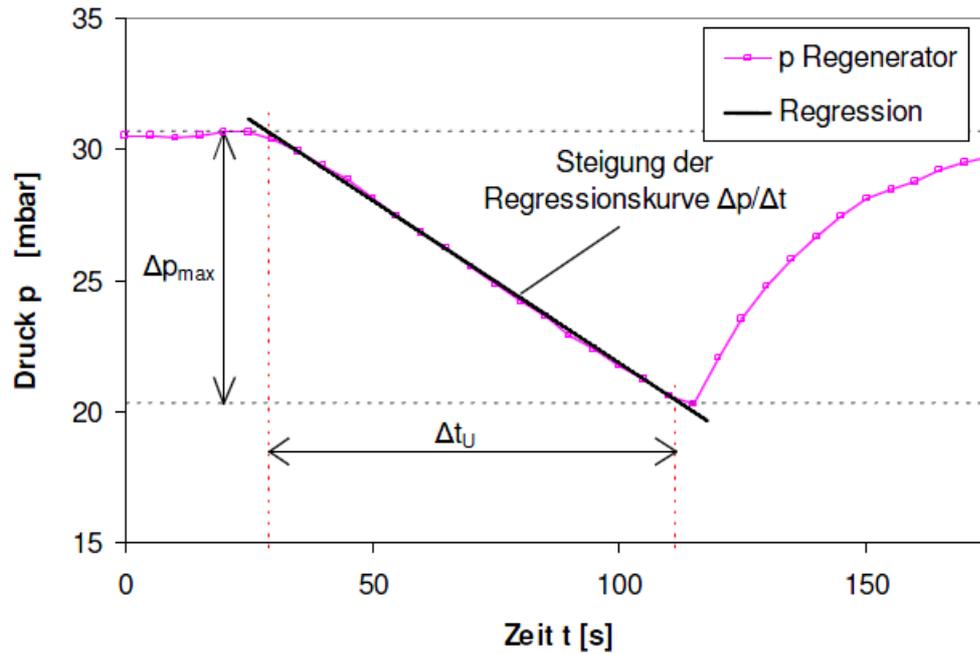


Abbildung 28: Druckverlustabfall im Regenerator über die Zeit während der Siphonabschaltung [45]

Die folgende Kräftebilanz liegt der Messung zugrunde.

$$\text{Fläche} \cdot \text{Druckverlust} = \text{Gewichtskraft} - \text{Auftriebskraft} \quad (F 4)$$

$$A_{\text{Regenerator}} \cdot \Delta p = m_{\text{Kat}} \cdot g - m_{\text{Kat}} \cdot \frac{\rho_G}{\rho_{\text{Kat}}} \cdot g \quad (F 5)$$

Die Auftriebskraft kann aufgrund der geringen Dichte des Gases gegenüber den Partikeln vernachlässigt werden. Es folgt daher:

$$A_{\text{Regenerator}} \cdot \Delta p \approx m_{\text{Kat}} \cdot g \quad (F 6)$$

Wird diese Gleichung nach der Zeit abgeleitet und nach dem Katalysatormassenstrom aufgelöst, erhält man folgende Lösung:

$$\dot{m}_{Kat} \cong \frac{d\Delta p}{dt} \cdot \frac{A_{Reg}}{g} \quad (F 7)$$

5.8 Bestimmung des C/O-Verhältnisses

Fasst man die Ergebnisse der Feedraten- und Katalysatorumlaufmessung in einer Gleichung zusammen, erhält man das Katalysator/Öl-Verhältnis, kurz C/O-Verhältnis. Der Begriff stammt aus der großindustriellen Praxis, in dem vorliegenden Fall bezieht sich „Öl“ auf den gesamten Feedmassenstrom (VGO und Glycerin).

$$C/O \text{ Verhältnis} = \frac{\dot{m}_{Kat}}{\dot{m}_{Feed}} \quad (F 8)$$

Ein höherer Katalysatorumlauf steigert demnach das C/O-Verhältnis. Dem Feed werden damit im Riserreaktor mehr aktive Zentren zur Verfügung gestellt - ein stärkeres Cracken, mehr Koks und höhere Gehalte an kurzkettigen Kohlenwasserstoffen im Produkt sind die Folge.

5.9 Probennahme

Nach der Abtrennung des Katalysators am Partikelabscheider wird das Gas am Kopf der Anlage abgezogen und zur Fackel geleitet, wo der Großteil verbrannt wird. Bei einer industriellen Anwendung wird das Produkt selbstverständlich abgekühlt und aufbereitet, im Labormaßstab dient das sofortige Abfackeln ausschließlich der Sicherheit.

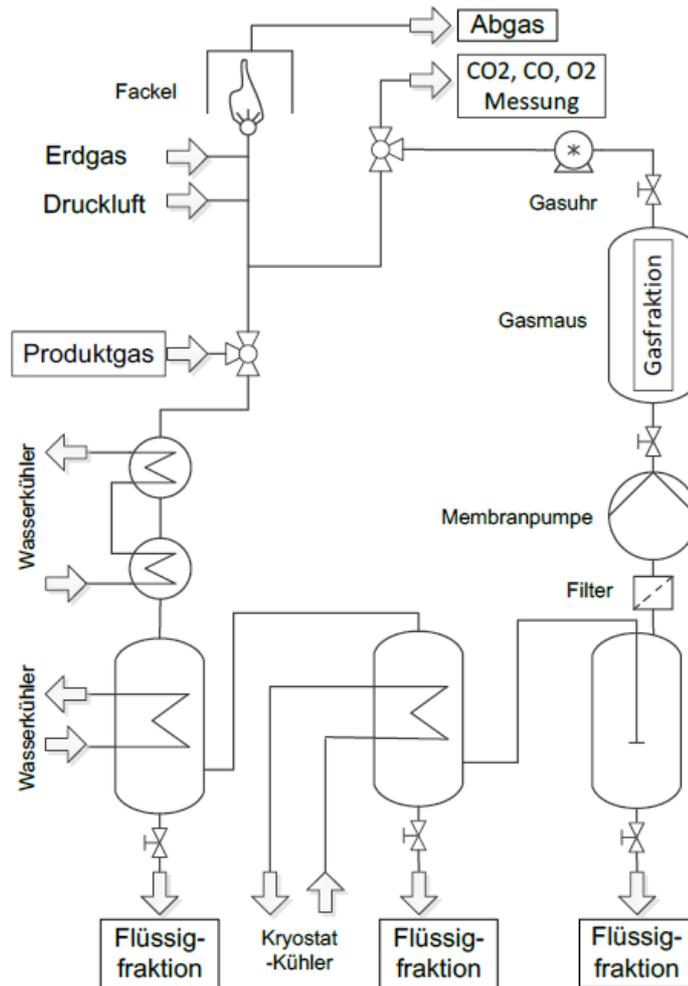


Abbildung 29: Analyse des Produkts im Anschluss an die FCC-Anlage [54]

Ein Teil des Produktgases nimmt, wie in Abbildung 29 zu sehen, bei einem T-Stück den Weg hinauf zur Fackel, der andere Teil folgenden Bypass: Eine nachgeschaltete Membranpumpe sorgt für einen Unterdruck und saugt einen kleinen Teilstrom durch einen wassergekühlten Gegenstrom-Doppelrohrkühler in die erste Kühlfalle. Diese wird mit Wasser gekühlt und erzielt eine teilweise Kondensation bei circa 10 °C. Das restliche Gas strömt in eine zweite Kühlfalle, welche ein Kryostat der Marke Lauda und der Bezeichnung „Proline RP 1290“ kühlt. Das Kühlmedium des Kryostaten ist Ethanol, das auf -15 °C gehalten wird. Aus diesen beiden Kühlfällen und einem nachgeschalteten Tröpfchenabscheider werden die Flüssigfraktionen entnommen und gewogen.

Produkte, die nun noch gasförmig sind, passieren einen Filter, die zuvor erwähnte Membranpumpe, ein Gassammelrohr („Gasmaus“) zur Probenahme und eine Gasuhr zur Messung des Volumenstroms. Schlussendlich wird das Gas in die Fackelleitung oder in eine Leitung zur Messung von Kohlendioxid-, Kohlenmonoxid- und Sauerstoffgehalt geleitet.

5.10 Probenanalyse

In Abbildung 30 ist der Analysepfad der gasförmigen und flüssigen Produkte zu sehen. Im Folgenden wird darauf näher eingegangen.

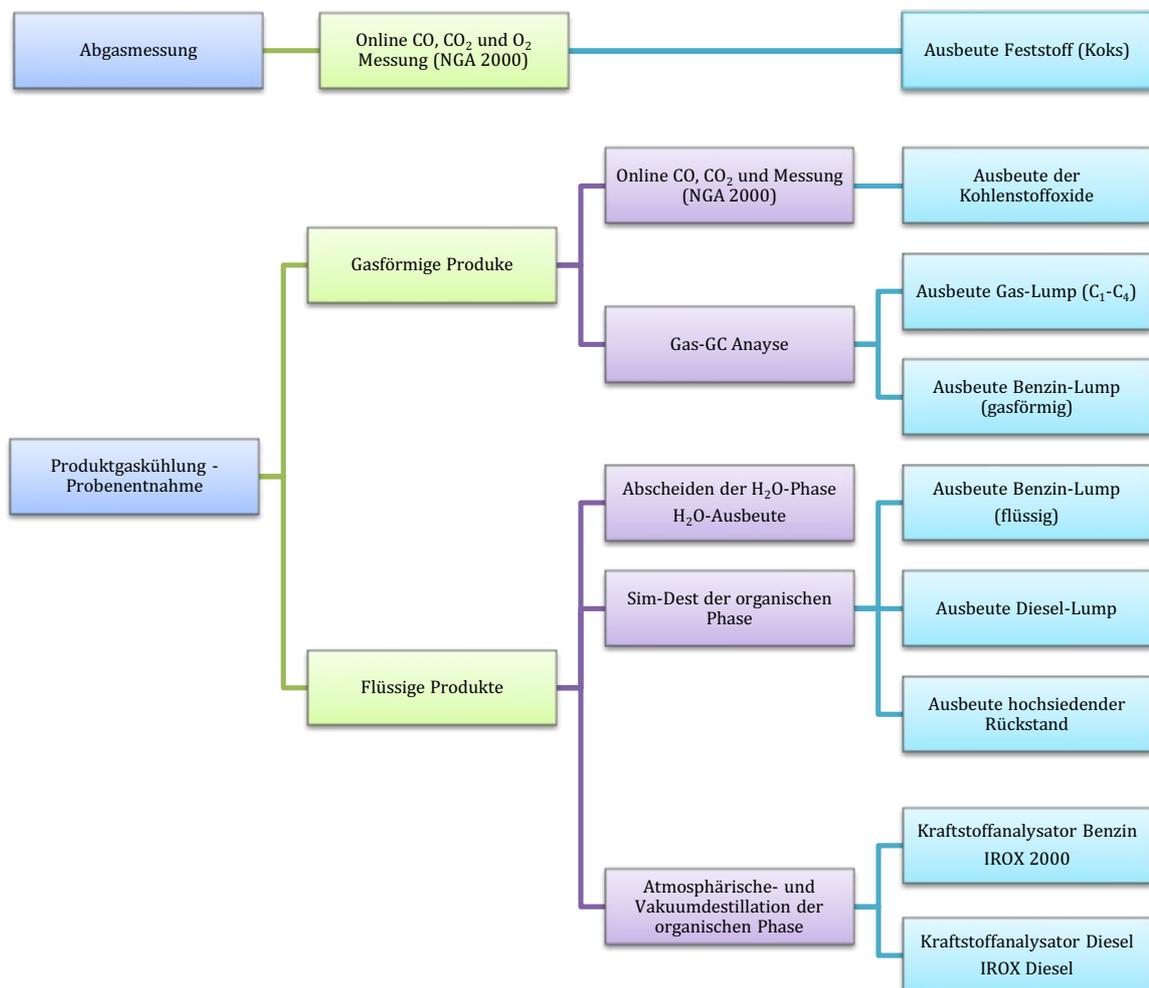


Abbildung 30: Analysepfad [55]

5.10.1 Gasförmige Produkte

Hierbei handelt es sich um jene Anteile des Produktes, die bei Raumtemperatur gasförmig vorliegen. Durch folgende zwei Methoden wird die Zusammensetzung der Gasfraktion festgestellt.

Gaschromatographie

Gasförmige Kohlenwasserstoffe und Stickstoff werden in einem Gaschromatograph (GC) LC17A der Firma Shimadzu analysiert. Dafür wird nach der Produktgasabsaugung das Gassammelrohr geschlossen und unverzüglich 100 µl dieser Probe in den Injektor des GC eingespritzt. Eine zeitnahe Analyse ist deshalb von Interesse, um Leckagen und das Auskondensieren von Anteilen zu vermeiden.

Tabelle 11: Konfiguration des vorliegenden Gaschromatographen Shimadzu GC-17A

Injektor	Splitless 100 µl, 200 °C
Trägergas	I: Wasserstoff II: Helium
Trennsäulen	I: Varian CP-Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄ II: CP CarboPLOT P7
Phase	I: 100 % Polydimethylsiloxan II: Carbon Porous Layer
Dimensionen	I: 50 m x 0,25 mm ID x 4 µm df II: 27,5 m x 0,53 mm ID x 25 µm df
Ofenprogramm	von 50 °C auf 200 °C (Analysezeit: 30 min)
Detektor	I: Flammenionisationsdetektor (FID), 200 °C II: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), 105 °C

Nach der Aufspaltung auf die beiden in Tabelle 11 angeführten Trennsäulen erreicht ein Teil einen Flammenionisationsdetektor (FID) und ein Teil einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD). Je nach Kettenlänge, Polarität und Dampfdruck verweilen die einzelnen Stoffe unterschiedlich lange in der Trennsäule bis diese beim Detektor ankommen. Aufgrund einer einmalig zuvor durchgeführten Kalibration können den aufgezeichneten Signalen („Peaks“) die verschiedenen Komponenten des Gemisches zugeordnet werden.

Die Kohlenwasserstoffverbindungen werden beim FID in der Flamme thermisch ionisiert. Die Ionen verursachen einen Stromfluss, der detektiert werden kann. Der WLD zur Bestimmung des Stickstoffes besteht aus einer Mess- und einer Referenzzelle, die wie bei einer Wheatstone Brücke verschalten sind. In beiden Zellen heizen Drähte das vorbeiströmende Trägergas auf. Passiert zu einem Zeitpunkt neben dem Trägergas auch ein Analyt den Heizdraht, ändert sich

aufgrund der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit die Temperatur und damit auch der elektrische Widerstand im Draht der Messzelle. Die daraus folgende Spannungsdifferenz ist proportional zur Probenkonzentration.

Online-Messung von CO₂, CO und O₂

Beim Betrieb der Anlage sind die Konzentrationen von Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Sauerstoff im Abgas von großer Bedeutung. So kann nur durch einen Sauerstoffüberschuss der Koks vollständig abgebrannt werden. Weiters wird damit eine zu hohe CO-Emission vermieden.

Zwei Gasanalysegeräte des Typs „NGA2000“ der Firma Rosemount dienen hierbei der Online-Erfassung der Abgaszusammensetzung. Vor jedem Versuchstag werden diese kalibriert. Zur Messung von CO und CO₂ kommt ein nichtdisperser Infrarotdetektor zum Einsatz, bei O₂ ein paramagnetischer Detektor.

5.10.2 Flüssige Produkte

Hierbei handelt es sich per Definition um jene Anteile des Produktes, die bei Raumtemperatur (20 °C) flüssig vorliegen.

Um den folgenden Messgeräten (GC) keinen Schaden zuzufügen, müssen Katalysatorrückstände durch Filtration und etwaiges Wasser mittels Scheidetrichter entfernt werden.

Simulierte Destillation der wasserfreien Probe

Durch eine simulierte Destillation kann der Siedeverlauf des flüssigen Produktes ermittelt werden. Diese Aufgabe übernimmt ein GC des Typs LC17A der Firma Shimadzu, welcher zuvor mit bekannten n-Alkan Standards kalibriert wurde. Zur Analyse wird die Probe injiziert und mit Wasserstoff als Trägergas durch die Trennsäule zum Flammenionisationsdetektor geleitet.

Anschließend lassen die Verweilzeiten einen Rückschluss auf das Siedeverhalten des Produktes zu und ein Diagramm wie in Abbildung 31 kann erstellt werden.

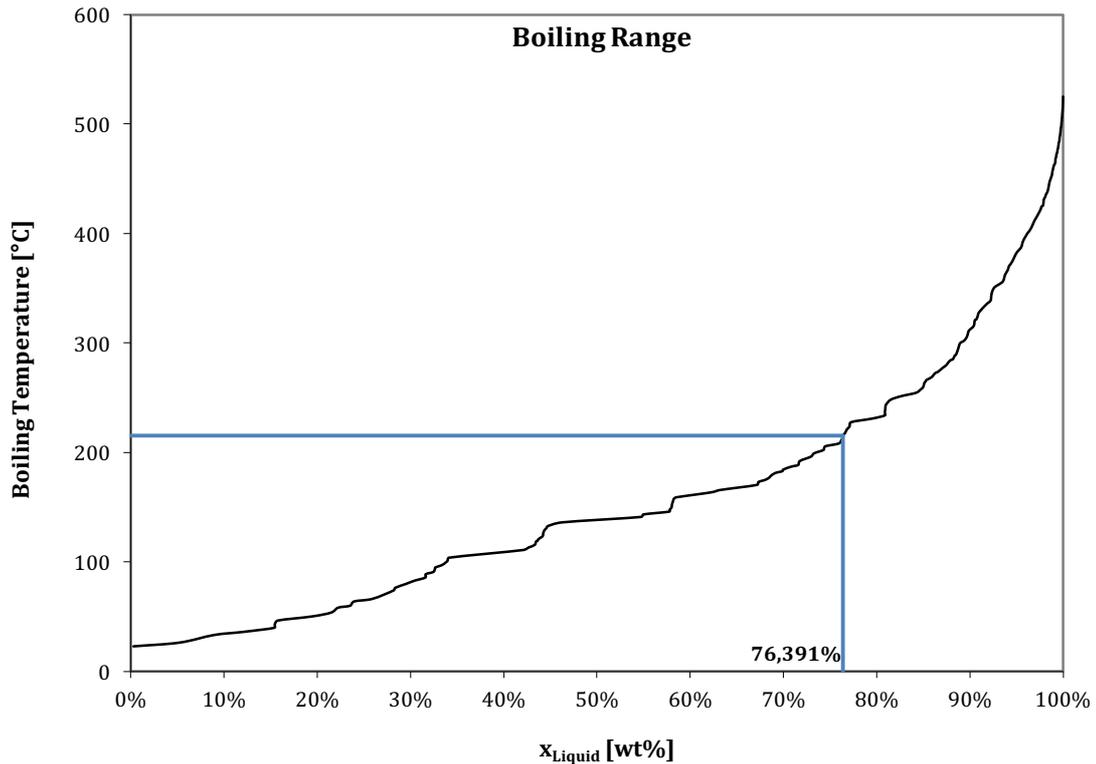


Abbildung 31: Beispiel einer Siedekurve (SimDest-Gascromatographie) und Markierung des Siedendes des Benzin-Lumps bei 215 °C

Das flüssige Produkt kann nach gewählter Definition des Siedebereiches auf drei Lumps aufgeteilt werden. Der Benzin-Lump reicht bis 215 °C. Dies entspricht nach Definition dem Siedende („Final Boiling Point“) [56]. Produkte, die darüber sieden, werden zum LCO und Rückstands-Lump gezählt (vgl. Abbildung 31).

Die Konfiguration des GC ist in der folgenden Tabelle 12 ersichtlich.

Tabelle 12: Konfiguration des vorliegenden Gaschromatographen Shimadzu GC-17A für simulierte Destillation („SimDest“)

Injektor	Split: 30:1; 1 μ l; T= 350 °C
Trägergas	Wasserstoff
Trennsäule	Zebtron ZB-1
Phase	100 % Polydimethylsiloxan
Dimensionen	30 m x 0,32 mm ID x 0,25 μ m df
Ofenprogramm	von 35 °C auf 350 °C (Analysezeit: 22 min)
Detektor	I: Flammenionisationsdetektor (FID), 350 °C

Manuelle Destillation

Durch eine atmosphärische Destillation bis zu einer Kopftemperatur von 215 °C erhält man den Benzin-Lump. Diese Fraktion kann im Anschluss mithilfe eines Kraftstoffanalysators untersucht werden. Dies wird im nächsten Unterpunkt beschrieben.

Ein weiterer Siedeschnitt soll bei einer Kopftemperatur von 320 °C erfolgen und wird unter Vakuum durchgeführt. Bei einem Unterdruck von 20 mbar sinkt die vergleichbare Siedetemperatur auf eine Kopftemperatur von 180 °C, wodurch etwaige Crackreaktionen im Sumpf vermieden werden können [57]. Nach Abbruch der Destillation erhält man den LCO-Lump als Kopfprodukt und der Rückstands-Lump bleibt im Sumpfkolben zurück. Die drei erhaltenen Fraktionen werden gewogen.

Bestimmung der Kraftstoffeigenschaften

Da der Fokus einer FCC-Anlage auf der Produktion von Otto-Kraftstoffen liegt, ist die Qualität des Benzin-Lumps entscheidend. Zur Analyse wird ein Gerät vom Typ „IROX 2000“ der Firma Grabner Instruments verwendet. Es handelt sich dabei um einen transportablen Kraftstoffanalysator, welcher die Probe mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) analysiert und mit einer hinterlegten Stoffdatenbank vergleicht. So können unter anderem der Olefin- und Aromatengehalt quantifiziert und die Oktanzahl abgeschätzt werden. Die Oktanzahl gibt die Klopfestigkeit eines Otto-Kraftstoffes in einem Prüfmotor unter definierten Bedingungen an. Große Bekanntheit besitzen die Research-Oktanzahl (ROZ) und die Motor-Oktanzahl (MOZ).

Tabelle 13: Vergleich von ROZ und MOZ [58]

Komponente	ROZ	MOZ
n-Heptan	0 (definiert)	0 (definiert)
Iso-Oktan	100 (definiert)	100 (definiert)
Super-Benzin	95 (min)	85 (min)
Autogas	103–111	–
Erdgas	120–130	–

Feste Produkte

Zu den festen Produkten wird der im Laufe des Prozesses entstandene Koks gezählt, der den Katalysator belegt und im Regenerator abgebrannt wird. Durch eine kontinuierliche Abgasanalytik (CO, CO₂, O₂) kann die Koksmenge durch eine Kohlenstoffbilanz berechnet werden.

6 Vorversuche mit Glycerin

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden sowohl mit dem von der OMV zur Verfügung gestellten Rohglycerin als auch mit Glycerin in pharmazeutischer Qualität (99,5%) durchgeführt.

6.1 Bestimmung des Wassergehaltes des Rohglycerins

Aufgrund des niedrigeren Siedepunktes kann Wasser durch eine einfache Destillation vom Glycerin abgetrennt werden. Dies geschah im Labormaßstab mittels einer Vigreux-Kolonnen. Das Edukt wurde im Sumpfkolben vorgelegt und durch eine Heizhaube erwärmt. Die leichter flüchtigen Stoffe verdampften und stiegen zum höchsten Punkt, dem Kopf, wo sich ein Thermometer befand. Ein Wasserkühler kondensierte den Dampf und leitete das Wasser in einen Aufgangkolben.

Die Leistung der Heizhaube wurde jeweils nach Erreichen eines Temperaturgleichgewichtes in kleinen Schritten erhöht. Die Destillation wurde nach Absinken der Kopftemperatur von 100 °C auf 90 °C bei gleicher Heizleistung abgebrochen. Zu diesem Zeitpunkt zeigte der Sumpftthermometer 220 °C an, eine Zersetzung von Glycerin kann also ausgeschlossen werden. Durch fünfmaliges Wägen wurde ein Wassergehalt von 13,2 m% festgestellt.

6.2 Aldehydnachweis

Da es sich anfangs bei dem von der OMV gelieferten Rohglycerin um ein nicht näher bekanntes Stoffgemisch handelte, wurden im Labor verschiedene Analysen durchgeführt, um mehr über die Anwesenheit von Aldehyden zu erfahren. Wie in Kapitel 2 beschrieben, geht von dem Aldehyd Acrolein eine, sowohl für den Menschen als auch die Umwelt, ernstzunehmende Gefahr aus.

6.2.1 Schiffsche Probe

Im Jahr 1866 entdeckte Hugo Schiff, dass Fuchsin (Abbildung 32) durch überschüssige schweflige Säure entfärbt wird und diese Lösung mit Aldehyden blau-rote Farbstoffe bildet [59]. Diesen Effekt kann man sich als qualitativen Aldehydnachweis zunutze machen.

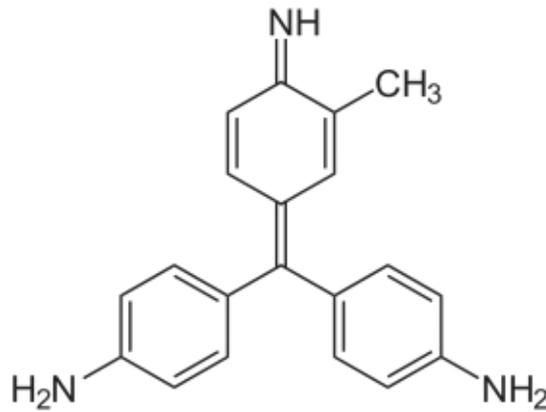


Abbildung 32: Fuchsin

Zur Bildung des Schiffschens Reagenz wurden 0,2 g Fuchsin ($C_{20}H_{19}N_3 \cdot HCl$) in 1000 ml destilliertem Wasser gelöst und 15 ml einer 38 m% Natriumhydrogensulfidlösung zugegeben. Anschließend wurden bis zur Entfärbung circa 10 ml konzentrierte Salzsäure zugegeben.

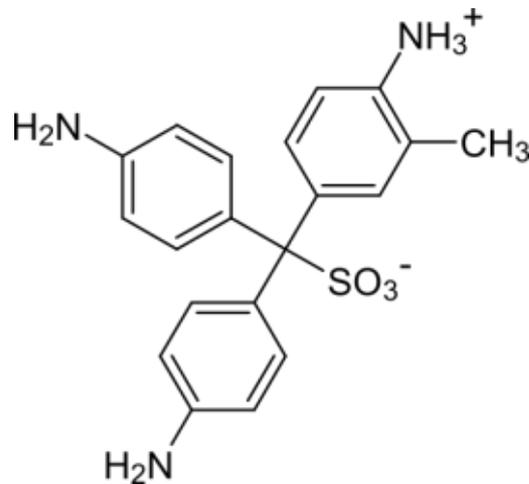


Abbildung 33: Schiff'sche Reagenz

Das so erhaltene Schiff'sche Reagenz (Abbildung 33) wurde dem Edukt und den Produkten einer Destillation des Rohglycerins zugefügt und ergab qualitative Ergebnisse, die in Abbildung 34 dargestellt sind.

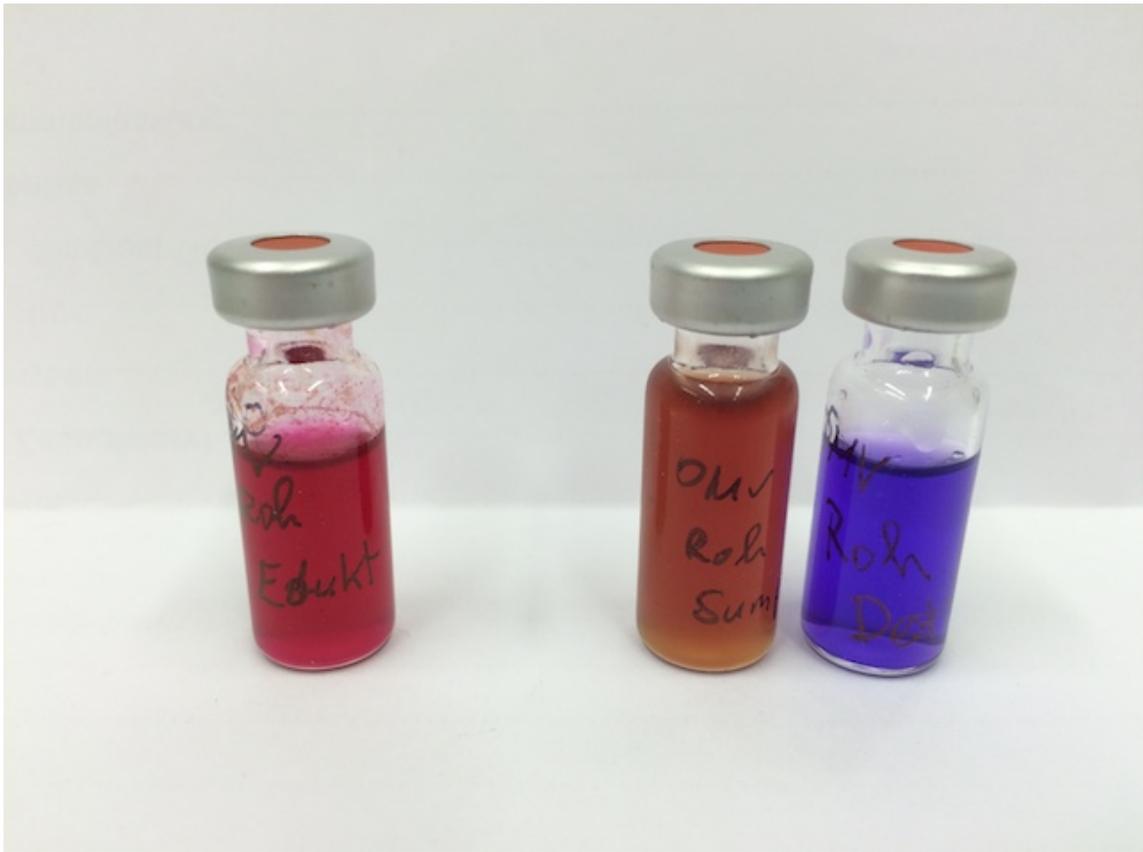


Abbildung 34: Schiffsche Probe (v.l.n.r. Edukt, Sumpf- und Kopfprodukt)

Es wurde deutlich, dass bereits im Rohglycerin Aldehyde enthalten waren, da es zu einer Rotfärbung kam. Auch beim Sumpfprodukt sprach die Schiffsche Probe an. Eine sehr intensive Blaufärbung konnte beim Kopfprodukt festgestellt werden.

Diese Farbreaktion war durchaus zu erwarten, da der Sumpfkolben mittels Heizpilz auf 290 °C, also auf die Zersetzungstemperatur, erwärmt wurde und weißer Nebel als Indiz für Acroleinbildung im Kopfbereich der Kolonne festzustellen war.

6.3 Mischbarkeit mit Vakuumgasöl (VGO)

Auch nach intensivem Rühren in einem Becherglas entmischten sich die Glycerin-VGO-Proben bereits nach wenigen Sekunden und bildeten zwei Phasen. Es gab hierbei keinen Unterschied zwischen dem Rohglycerin und dem pharmazeutischen Glycerin. Grund für die Unmischbarkeit ist die unterschiedliche Polarität der beiden Stoffe, denn VGO ist stark apolar und Glycerin polar. VGO kann in Tabelle 14 den Alkanen und Aromaten zugeordnet werden, Glycerin den Alkoholen.

Tabelle 14: Polarität verschiedener Stoffgruppen [60]

Relative Polarity	Compound Formula	Group	Representative Solvent Compounds
↑ Nonpolar ↓ Increasing Polarity ↓ Polar	R - H	Alkanes	Petroleum ethers, ligroin, hexanes
	Ar - H	Aromatics	Toluene, benzene
	R - O - R	Ethers	Diethyl ether
	R - X	Alkyl halides	Tetrachloromethane, chloroform
	R - COOR	Esters	Ethyl acetate
	R - CO - R	Aldehydes and ketones	Acetone, methyl ethyl ketone
	R - NH ₂	Amines	Pyridine, triethylamine
	R - OH	Alcohols	Methanol, ethanol, isopropanol, butanol
	R - COHN ₂	Amides	Dimethylformamide
	R - COOH	Carboxylic acids	Ethanoic acid
	H - OH	Water	Water

7 Adaption des Feed-Systems

Die Unmischbarkeit von Glycerin und VGO schloss ein Einfördern in die FCC-Anlage zum damaligen Zeitpunkt aus. Das vorhandene Feed-System bestand aus einem Vorlagegefäß und einer einzelnen Pumpe. Aus diesen Gründen wäre ein stabiler Betrieb nicht möglich gewesen.

Die Versuchsanlage wurde daraufhin mit einem zweiten Feedstrang mit einem zweiten Vorlagegefäß und einer weiteren stufenlos regelbaren Pumpe ausgestattet, um VGO und Glycerin unabhängig voneinander in die Anlage zu fördern. Die Feinverteilung von Glycerin in VGO sollte erst nach einem T-Stück im Feed-Einleitrohr stattfinden und das Gemisch möglichst rasch mithilfe einer Stützfluidisierung in den Reaktor eingebracht werden, um einen stabilen Anlagenbetrieb zu gewährleisten.

Bei Testläufen mit einem durchsichtigen Schlauch, der nach einem T-Stück gleicher Bauart angebracht wurde, konnte gezeigt werden, dass dieser Versuchsaufbau zu einer ausreichenden Feinverteilung führt. Abbildung 35 macht dies deutlich. Bei der dunklen Phase handelt es sich um vorgewärmtes VGO, bei der hellen Phase um Pharmaglycerin.

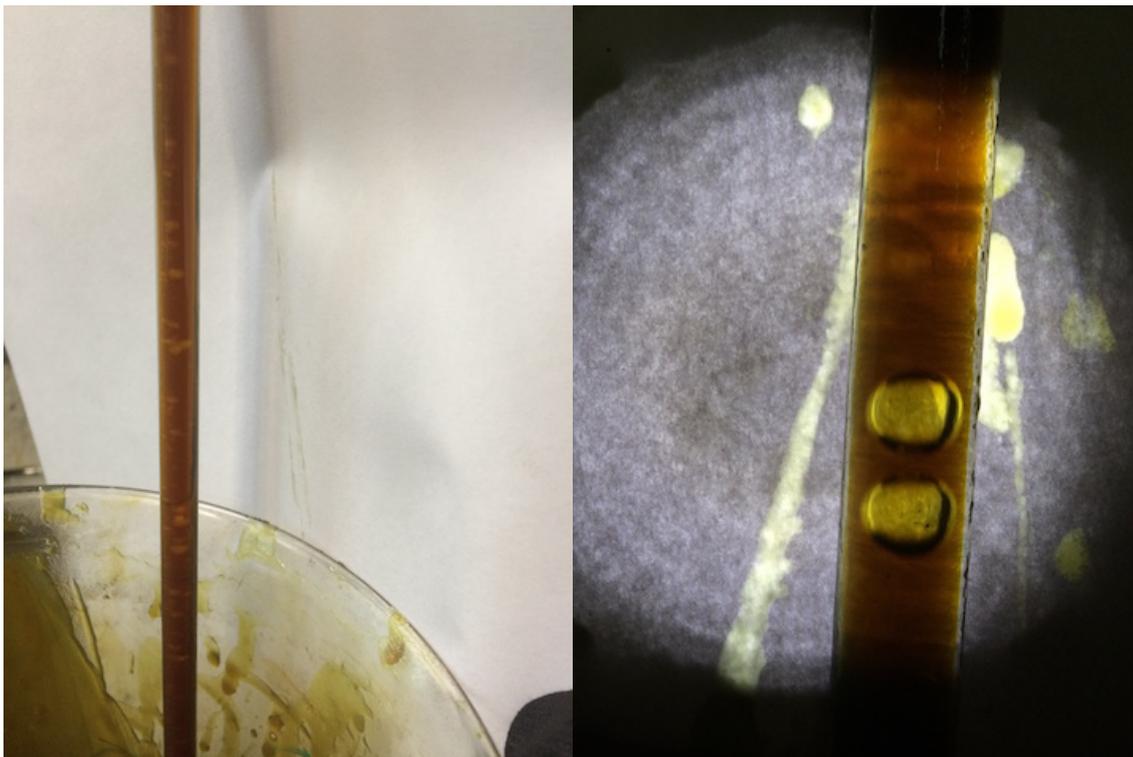


Abbildung 35: links: Phasenausbildung bei durchströmendem Glycerin und VGO in einem durchsichtigen Schlauch (Innendurchmesser 3 mm); rechts: Detailaufnahme mit Beleuchtung von hinten

Abbildung 36 zeigt den Aufbau des neuen Förderstranges vor Ort, welcher parallel zum bereits Bestehenden eingebaut wurde. Es wurden Rohrverschraubungen der Firma Swagelok verwendet.

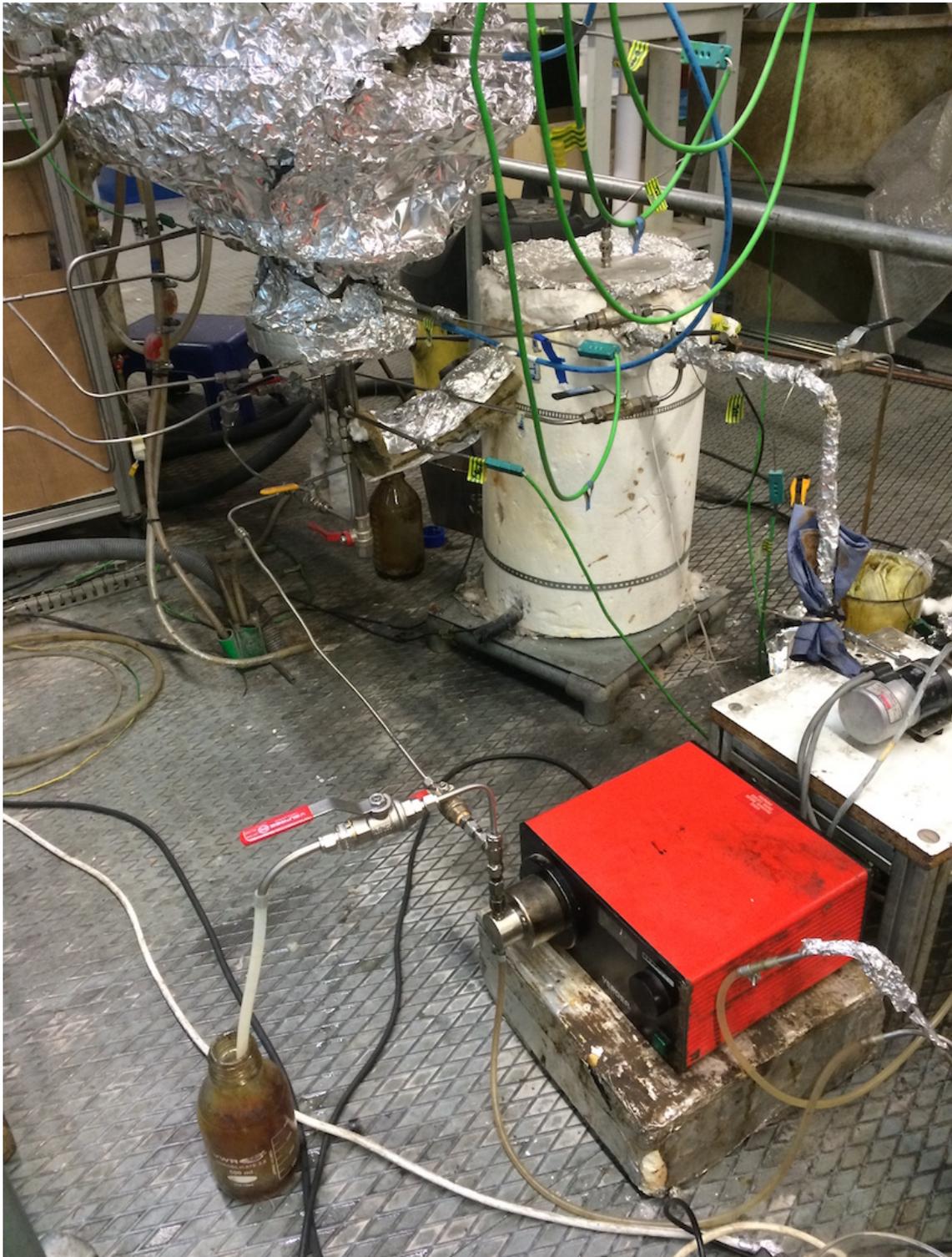


Abbildung 36: Neuer Förderstrang für Glycerin (Pumpe im Vordergrund)

Das Feedeinleitrohr wurde im Zuge des Umbaus nach unten verlängert und mit einem Kreuzstück (4 in Abbildung 37) verbunden. An dieses wurde die Glycerinzuleitung von der Pumpe (1), eine Zuleitung von Stickstoff („Small Riser“, 2) und eine Möglichkeit der Entleerung (3) installiert.

Das vorgewärmte VGO (5) trifft bei einem T-Stück (6) auf das Glycerin, welches vom Kreuzstück (4) kommt. Eine weitere Stickstofffluidisierung ist kurz vor dem Reaktor möglich („Big Riser“, 7), wurde bei den folgenden Versuchen aber nicht verwendet. Es wurde nur die Fluidisierung des „Small Risers“ (2) genutzt.



Abbildung 37: Details der Feedzufuhr

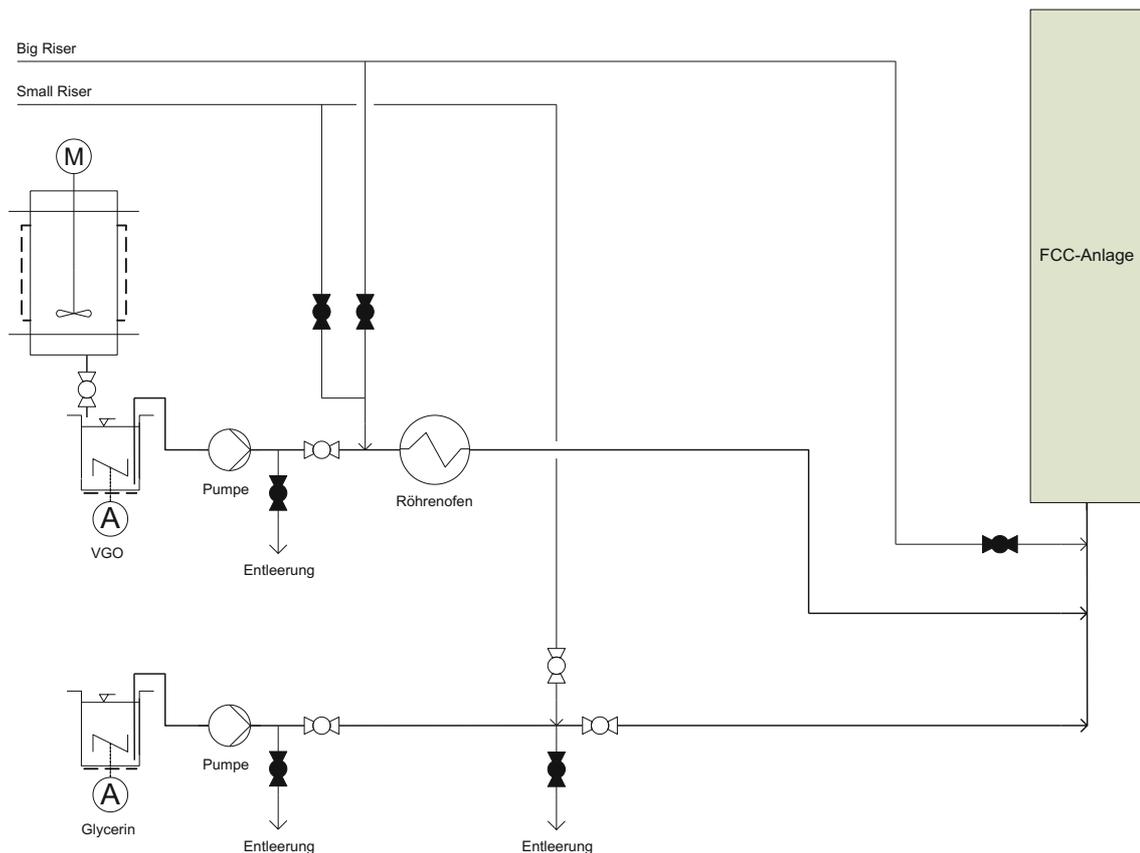


Abbildung 38: Fließbild des neuen Feed-Systems der FCC-Anlage (im Normalbetrieb: weiße Ventile = offen, schwarze Ventile = geschlossen)

Abbildung 38 veranschaulicht das vereinfachte Prozessfließbild des adaptierten Feed-Systems. Der im unteren Bereich der Zeichnung dargestellte Glycerin-Förderstrang ist neu. Auf eine Feedvorwärmung des Sekundärstranges wurde wegen des relativ gering geplanten Feedanteils von maximal 30% vom Gesamt-feed verzichtet. Diese kann jedoch nachgerüstet werden.

Sollte bei Versuchen der Glycerinanteil auf über 50% ansteigen und kein weiterer Röhrenofen eingebaut werden, können die Förderstränge von VGO und Glycerin vertauscht werden. So wird gewährleistet, dass der mengenmäßig größere Feed beheizt wird, was eventuell für einen stabilen Betrieb ausreichend sein kann. Dies bedarf aber weiterer Untersuchungen und ist nicht Teil dieser Arbeit.

8 Feed-Versuche in der FCC-Anlage

8.1 Versuch mit 90% VGO und 10% Rohglycerin

8.1.1 Einleitung des Glycerins vor dem Röhrenofen

Der in Kapitel 7 beschriebene Umbau wurde aufgrund, des in der Folge beschriebenen, gescheiterten Versuches mit Rohglycerin nötig. Die Feinverteilung von Glycerin in VGO wurde vor dem Röhrenofen durchgeführt und dann durch denselben geleitet. Insgesamt wurde ein konstanter Feedstrom von 2,7 kg/h in die Anlage eingeleitet.

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen das Verhalten der FCC-Anlage an, welche im Leitsystem zur Verfügung stehen.

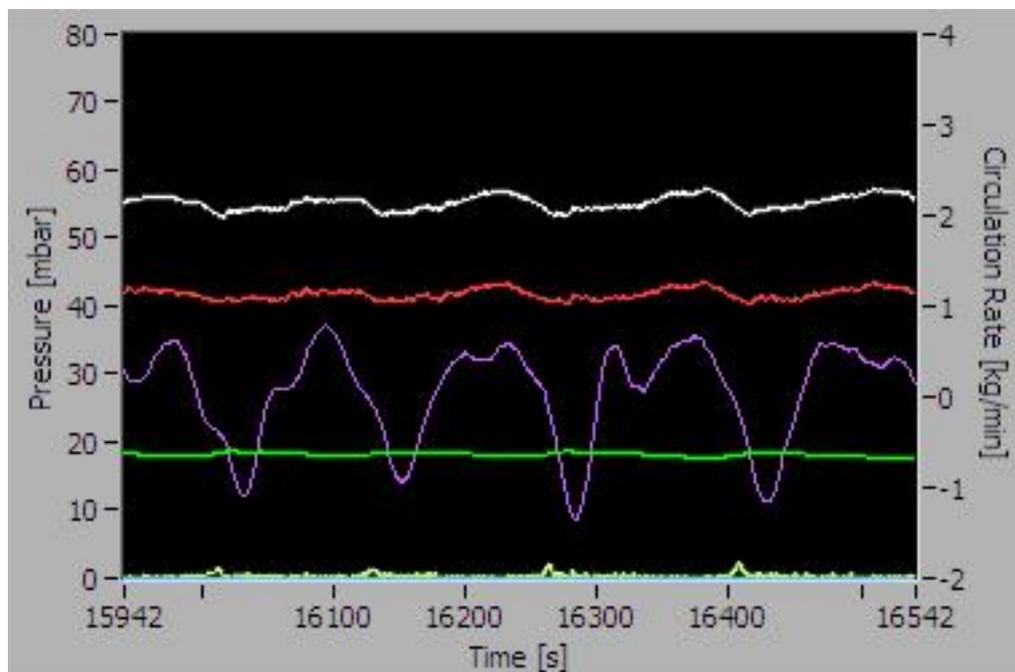


Abbildung 39: Druckdiagramm

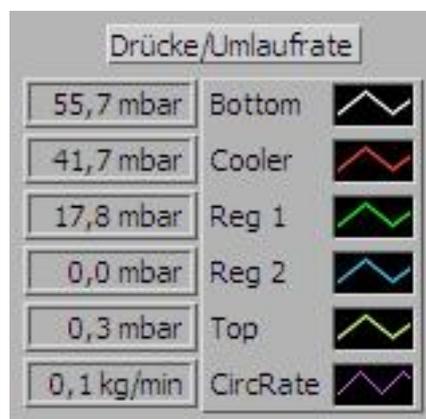


Abbildung 40: Legende des Druckdiagramms

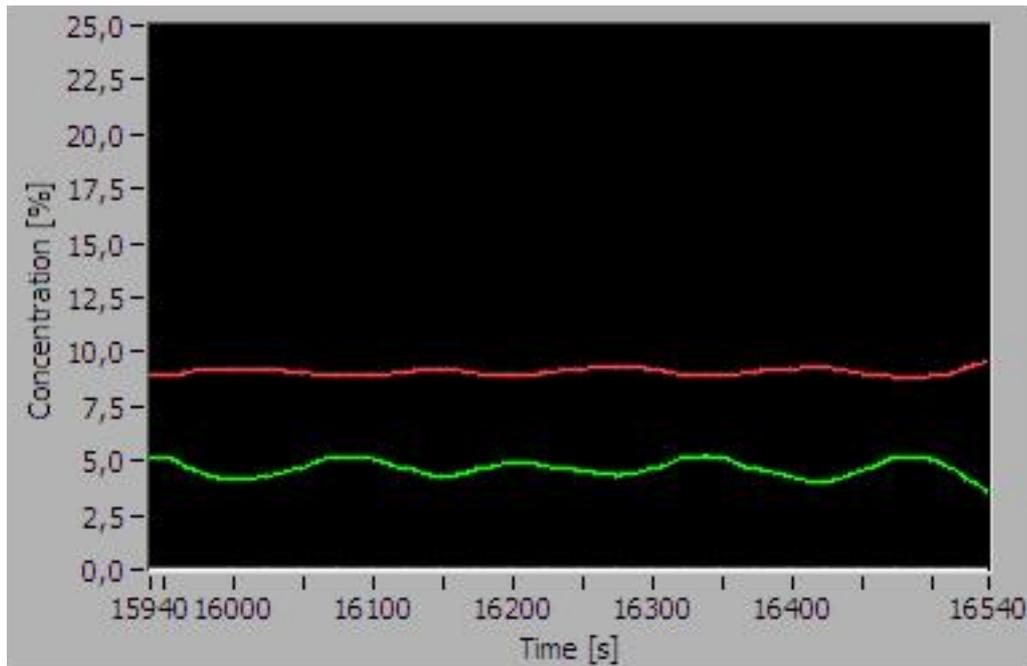


Abbildung 41: Abgaskonzentrationsdiagramm

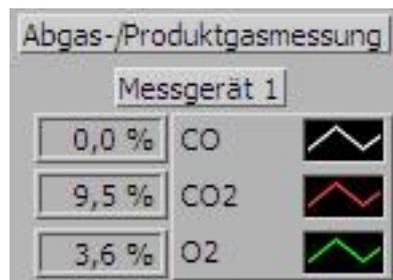


Abbildung 42: Legende des Abgaskonzentrationsdiagramms

Es ist hervorzuheben, dass es sich bei Abbildung 40 und Abbildung 42 (Legenden der Diagramme) um Momentaufnahmen handelt. Die Zahlenwerte sind zu vernachlässigen.

Bei einem stationären Betrieb treten im Normalfall nahezu konstante Werte auf. Minimale Druck- oder Konzentrationsschwankungen können im Allgemeinen auftreten, jedoch übertrafen jene aus Abbildung 39 und Abbildung 41 die normalen Schwankungen um etwa 10 %. Es waren zusätzlich periodische Schwankungen alle circa 120 Sekunden zu beobachten.

Auffallend war auch der immer wieder kurz ansteigende „Top“-Druck im Produktgasbereich oberhalb des Risers, dargestellt durch die gelbe Linie im unteren Bereich des Diagrammes in Abbildung 39.

Der „Top“-Druck sollte aufgrund der Anlagensicherheit immer unter 1 mbar betragen.

Bei der Abgaskonzentration in Abbildung 41 ergab sich ein ähnliches Bild. Wiederkehrend stieg bzw. fiel der Kohlendioxid- und Sauerstoffanteil im Abgas. Dies bedeutet, dass zu Zeiten von höherer CO₂-Konzentration bzw. niedrigerer O₂-Konzentration mehr Koks im Regenerator abgebrannt wurde.

Es ist anzunehmen, dass es bereits im Röhrenofen bei den eingestellten 350 °C zu Zersetzungsreaktionen von Glycerin kam, wodurch die entstandenen Gasblasen ein konstantes Einfördern von einem flüssigen VGO/Glycerin-Feed unterbanden. Das wiederkehrende, plötzliche Eintreten des Feeds in die Anlage und die darauf folgenden Crackreaktionen könnten zu diesen kurzen Anstiegen des „Top“-Druckes geführt haben.

Es war kein stationärer Betrieb möglich und der Versuch musste abgebrochen werden.

8.1.2 Einleitung des Glycerins über eigenen Strang

Um Probleme durch frühzeitige, thermische Zersetzung von Glycerin im Röhrenofen zu vermeiden, wurden alle nachfolgenden Versuche in der Konfiguration, wie in Kapitel 7 beschrieben, durchgeführt. Das bedeutet, dass das Glycerin erst nach dem Röhrenofen und kurz vor der Anlage mit VGO in den Feedstrang eingebracht wurde.

Trotz dieser Maßnahmen brach der Feed-Massenstrom ein und wurde gestoppt, da ein Einfördern nicht mehr möglich war. Ein Freibrennen von gebildetem Koks bei erhöhter Temperatur in der gesamten Anlage führte zu keinem Erfolg. Nach Abkühlung wurde das Feed-Einleitrohr, welches in den Riser ragte, ausgebaut und in mehrere Teile geschnitten. Abbildung 43 und Abbildung 45 dokumentieren dies.



Abbildung 43: Feed-Einleitrohr

Das Feed-Einleitrohr war vertikal eingebaut, Abschnitt 1 befand sich oben, Abschnitt 7 unten in der Anlage. Anhand der dunklen Farbgebung ist erkennbar, dass sich die Abschnitte 1 bis 4 im umlaufenden, heißen, abrasiven Katalysatorstrom innerhalb des Risers befanden. Diese Rohrleitungsabschnitte waren mit hellen Feststoffpartikeln und Koks verstopft (Abbildung 44), während sich die untenliegenden Abschnitte 5 bis 7 in einem Führungsrohr befanden und somit nicht mit dem 560 °C heißen Katalysatorstrom in Kontakt kamen. Dieser Bereich war mit rieselfähigem Material gefüllt (siehe Abbildung 45 und Tabelle 15).



Abbildung 44: Ringspalt bestehend aus Katalysator, Koks und Salz



Abbildung 45: Durchtrenntes Feed-Einleitrohr

Durch mögliche zeitlich schwankende Fördermengen, welche auf eine Wasserdampfbildung im Röhrenofen zurückzuführen waren, konnte Katalysator in das Feed-Einleitrohr eindringen. Zum Teil war der im Einleitrohr befindliche Feststoff rieselfähig, zum Teil hatte er sich innen gemeinsam mit Koks am Rohr angelegt. Die folgende Tabelle 15 geht näher auf die Beobachtungen ein.

Tabelle 15: Beobachtungen beim durchtrennten Feed-Einleitrohr

Abschnitt	Eigenschaft
1	Katalysator, Koks, Salz fest, Ring, innen 1 mm Loch
2	Katalysator, Koks, Salz fest, Ring, innen 1 mm Loch
3	Katalysator, Koks, Salz fest, Ring, innen 1 mm Loch
4	Katalysator, Koks, Salz fest, Ring, innen 1 mm Loch, in Richtung 5 schon Eigenschaften wie bei 5
5	Katalysator, Koks, Salz rieselfähig, Koks am Rand
6	Katalysator, Koks, Salz rieselfähig, Koks am Rand
7	innen frei
Rohr außerhalb der Anlage	Koks, schwarz, dicht gepackt

Die Durchführung dieses Versuchs folgte auf den gescheiterten Versuch aus Kapitel 8.1.1. Es ist möglich, dass ein Teil der vorgefundenen Stoffe bereits dort entstanden war.

Das Feed-Einleitrohr und weitere mit Koks verlegte Komponenten des Feed-Systems wurden ausgetauscht.

In Kapitel 9 wird auf die Zusammensetzung des Rohglycerins und seine gelösten Stoffe eingegangen. Rückblickend gesehen waren die gelösten, anorganischen Salze neben den Crackreaktionen im Röhrenofen (Bildung von Koks) und dem ins Feed-Einleitrohr eingedrungenen Katalysator ein weiterer Grund für die Verstopfungen der Rohrleitungen. Die Feststoffe lagerten sich ab und verringerten den Innendurchmesser der Leitungen deutlich. In den Abschnitten 1 bis 4 war nach einem einstündigen Erhitzen des Röhrenofens auf 500 °C und Einleiten von Druckluft ein Innendurchmesser von 1 mm festzustellen. Eventuell war dieser davor kleiner.

8.2 Versuch mit 80% VGO und 20% Rohglycerin

Der vorhergehende Versuch konnte nicht ausreichend isoliert betrachtet werden, weshalb dieser mit 80% VGO und 20% Rohglycerin als Feed wiederholt wurde. Zunächst wurde die Anlage mit VGO gestartet. Grund hierfür war die bereits vorhandene Erfahrung, welche aus vielen Versuchen der Vergangenheit vorlag. Nach dem Erreichen eines stationären Betriebs wurde die zweite Pumpe gestartet und Rohglycerin beigemengt. Dies geschah unter der Verwendung einer Stützfluidisierung mit Stickstoff, um die Verweilzeit kurz zu halten. Während des Versuches nahm die Feedrate stetig ab, was zu einem manuellen Nachregeln der Pumpe führte. Da infolgedessen kein stationärer Betrieb möglich war und um ein erneut verstopftes Feed-Einleitrohr zu vermeiden, wurde der Versuch abgebrochen. Teile des Feed-Systems wurden ausgebaut und untersucht.

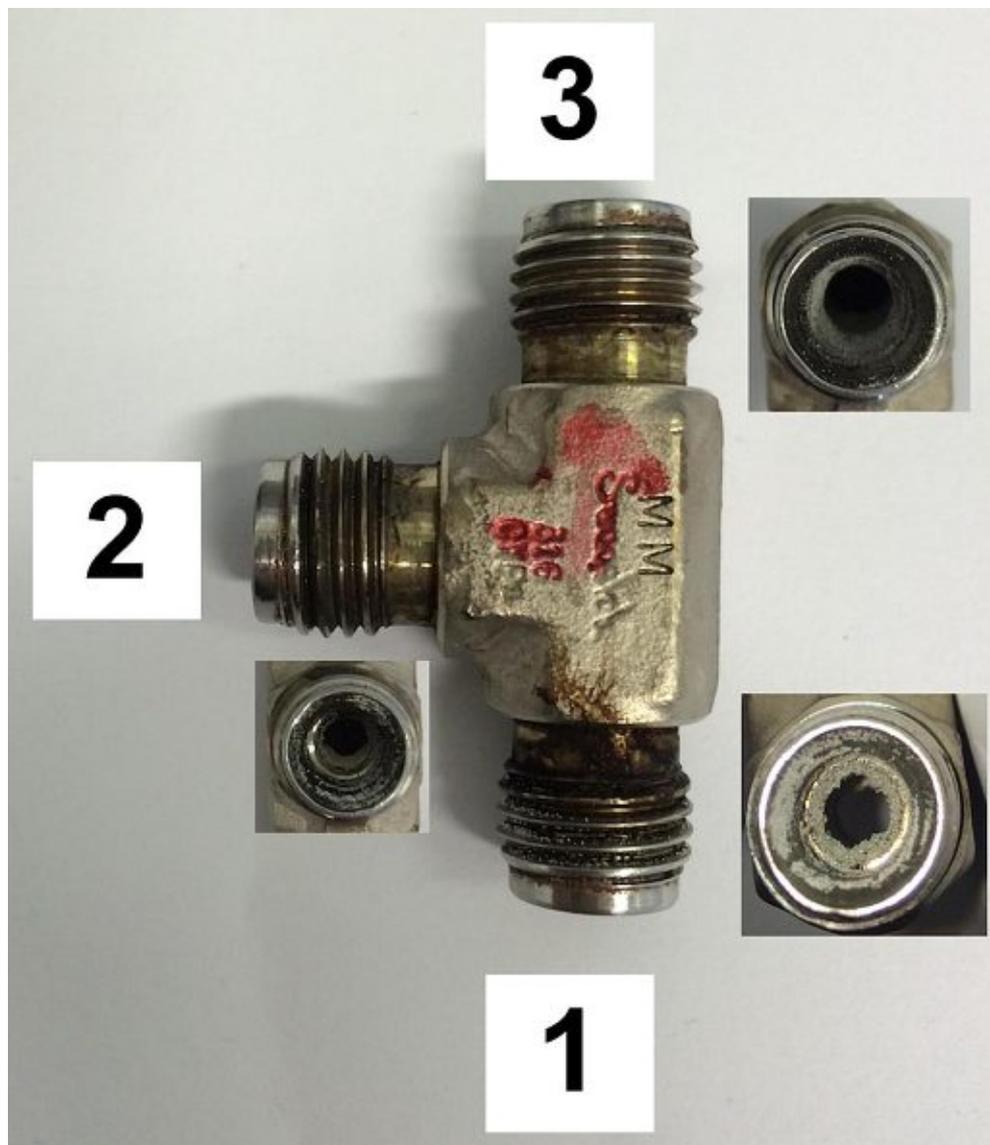


Abbildung 46: T-Stück nach dem Einsatz; Zuleitung von Glycerin(1), Zuleitung von VGO(2), Einleitung in Crackreaktor(3)

Abbildung 46 zeigt das T-Stück, welches sich in der Feed-Leitung befand. Es war aufgrund der Unmischbarkeit von VGO und Glycerin möglichst nahe vor dem Riserrohr installiert. Von unten (in der Abbildung als Position 1 markiert) trat Glycerin ein, seitlich VGO (Position 2). Da es sich bei den verwendeten Pumpen um zwangsfördernde handelte, war von einer Feinverteilung von Glycerin in VGO, wie in Abbildung 35 im Zuge des Umbaus mit einem durchsichtigen Schlauch getestet, bei Position 3 auszugehen.

Bei genauer Betrachtung der Abbildung 46 wird deutlich, dass es wiederum zu einer Ablagerung von Feststoffen kam. Insbesondere auf der Seite der Zuleitung von Glycerin (1) war das T-Stück davon betroffen. Die beiden anderen Leitungen, welche VGO (2) beziehungsweise das feinverteilte Glycerin in VGO (3) führten, waren frei. Die Zusammensetzung des Feststoffes wurde nicht näher analysiert, es ist davon auszugehen, dass es sich um jene anorganischen Bestandteile (Salze) handelte, welche auch bei der Veraschung im Muffelofen zurückblieben (Kapitel 9.3). Durch Wärmeleitung könnten Rohrleitungen vor dem Crackreaktor soweit erhitzt worden sein, dass sich Glycerin bereits dort zersetzte und sich die gelösten Feststoffe absetzten.

9 Nachweis von gelösten Feststoffen im Rohglycerin

In den anschließenden Unterkapiteln werden jene Experimente beschrieben, die darauf abzielten, die Anwesenheit gelöster Feststoffe im Rohglycerin zu bestätigen. Gelöste Feststoffe führten bei den vorangegangenen Versuchen zu blockierten Leitungen beim Feed-System der FCC-Anlage.

Gewählt wurden Methoden, welche sich durch eine gute Verfügbarkeit und eine einfache Handhabung auszeichneten. So wurden Messungen des Brechungsindex und der Dichte mit nachfolgenden Stoffen durchgeführt und mit den Literaturwerten von Glycerin und Wasser verglichen:

- Rohglycerin
- pharmazeutisches Glycerin (wasserfrei, da vorher über den Siedepunkt von Wasser erhitzt.)
- Rohglycerin, welches in einer Destillationskolonne auf 100 °C erhitzt wurde, um das enthaltene Wasser abzutrennen. Es handelt sich dabei um das Sumpfprodukt dieser Destillation.
- Kopfprodukt der vorher erwähnten Destillation von Rohglycerin. Es handelt sich hierbei vorwiegend um Wasser.

In einem weiteren Versuchsaufbau wurden Rohglycerin und pharmazeutisches Glycerin in einem Muffelofen verascht.

9.1 Brechungsindex

Der Brechungsindex ist eine optische Materialeigenschaft. An Phasengrenzen ändern Lichtstrahlen ihre Richtung und ihre Geschwindigkeit. Der Brechungsindex ist eine dimensionslose Kennzahl und der Quotient aus der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und jener im gemessenen Medium. Per Definition ist Vakuum ein Brechungsindex von 1 zugeordnet.

Bei diesen Messungen kam ein Digitalrefraktometer DR6100-T der Firma Krüss Optronic zum Einsatz. Die Messwerte wurden fünfmal bestimmt und dann der Mittelwert gebildet.

Abbildung 47 zeigt, dass das Rohglycerin (roter Balken) gegenüber Vergleichswerten einen deutlich niedrigeren Brechungsindex besitzt. Dies war auch auf den Wassergehalt von 14 % zurückzuführen. Nach der Abtrennung des Wassers durch eine Destillation lag der Brechungsindex (grüner Balken) auf der Höhe des Literaturwertes von „reinem Glycerin“.

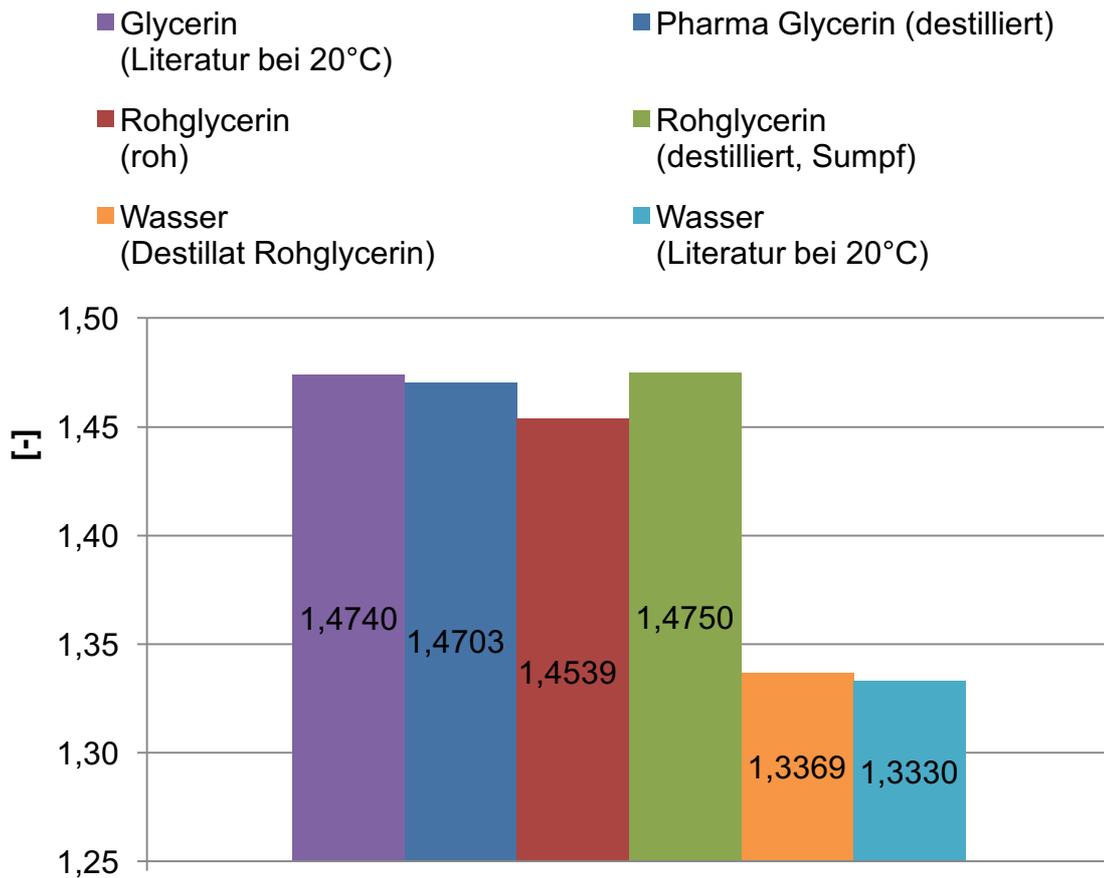


Abbildung 47: Brechungsindex verschiedener Glycerinqualitäten, Wasser und den Produkten nach einer Destillation von Glycerin [61]

Das bei einer manuellen Destillation von Rohglycerin aufgefangene Kopfprodukt (oranger Balken), welches Wasser und leichter flüchtige Produkte beinhaltet, lag leicht über dem Literaturwert von Wasser (türkiser Balken) (Abbildung 47).

Rückschlüsse auf gelöste Stoffe sind mittels dieser Messungen des Brechungsindexes nur mit Vorsicht zu genießen. Es zeigt, dass in der Rohglycerinprobe neben Wasser auch andere Stoffe vorliegen könnten. Denn selbst nach der Destillation des Rohglycerins stellte sich ein leicht vom Literaturwert abweichender Wert ein.

9.2 Dichte

Zur Dichtebestimmung wurde das Gerät „Mettler Toledo De45“ bei 20°C verwendet. Aufgrund des Wassergehaltes von 14 % hatte das Rohglycerin eine geringere Dichte als das pharmazeutische Glycerin oder der Literaturwert (Abbildung 48). Das destillierte und damit in weiterer Folge wasserfreie Rohglycerin hob sich mit einer Dichte von 1,28 g/cm³ geringfügig von „reinem Glycerin“ (Literaturwert: 1,26 g/cm³) ab. Dies spricht für gelöste Stoffe im Rohglycerin, welche naturgemäß die Dichte erhöhen. Das Destillat von Rohglycerin hatte eine minimal niedrigere Dichte (0,99 g/cm³) als Wasser. Dies deutet auf die Anwesenheit leichter flüchtige Produkte hin. Der sehr intensive Geruch bestätigte die Anwesenheit von Aldehyden.

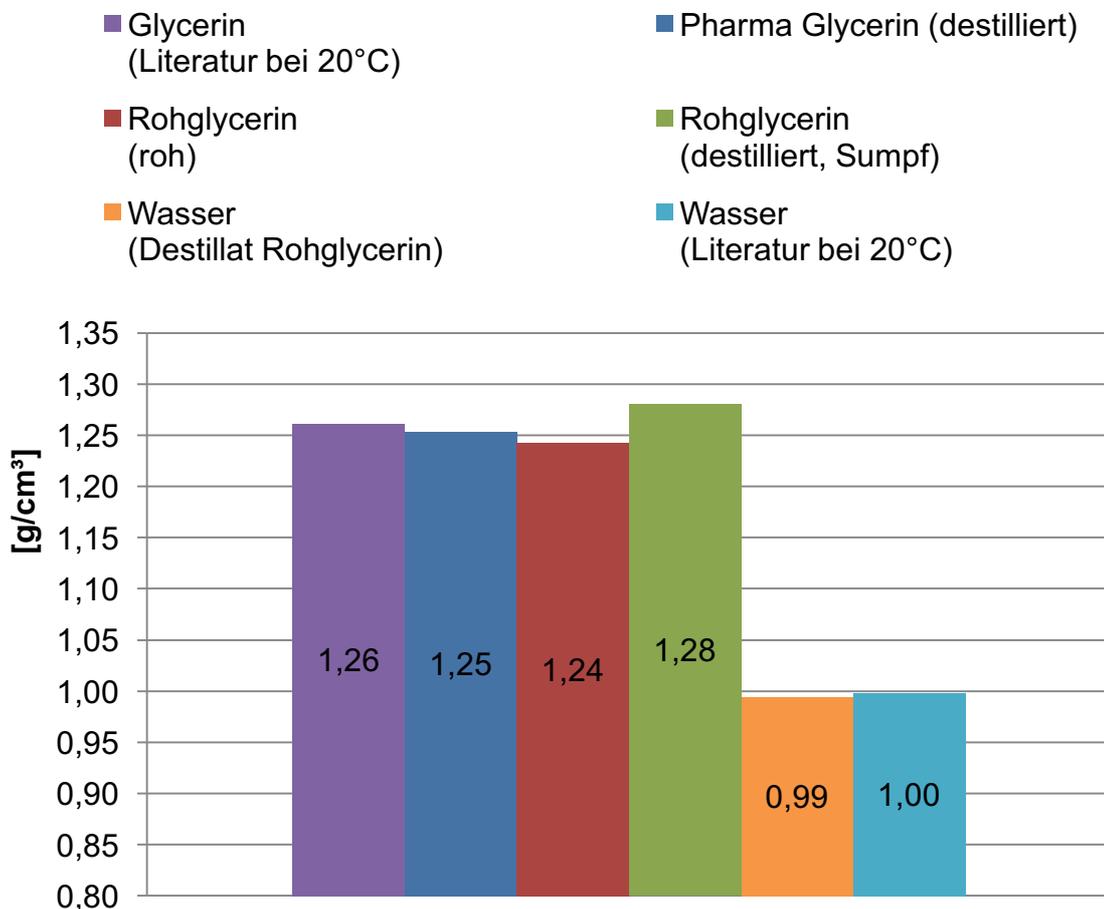


Abbildung 48: Dichte verschiedener Glycerinqualitäten, Wasser und den Produkten nach einer Destillation von Glycerin [61]

Die Messverfahren zur Bestimmung des Brechungsindex und der Dichtewerte wurden aufgrund der schnellen Verfügbarkeit gewählt. Die Experimente lieferten zwar jeweils für sich keine deutlichen Ergebnisse, grobe Schlüsse können aber aus der Kombination beider Versuche gezogen werden.

So kann festgehalten werden, dass das wasserfreie Rohglycerin (Sumpfprodukt der Destillation) eine höhere Dichte und einen geringfügig höheren Brechungsindex gegenüber dem Literaturwert von Glycerin aufwies. Dies sind Indizien für gelöste Substanzen, welche zu den erwähnten Problemen geführt haben könnten. Eine Bestimmung dieser Stoffe ist mit diesen Messverfahren nicht möglich. Eine detaillierte Analyse, welche erst später von der OMV nachgereicht wurde, ist in Kapitel 9.4 zu finden.

Das bei der Destillation des Rohglycerin entstandene Kopfprodukt (Destillat), hatte einen höheren Brechungsindex und eine niedrigere Dichte als Wasser. Weiters fiel es durch einen intensiven Geruch auf. Dies bedeutet, dass neben Wasser auch andere Stoffe, welche einen Siedepunkt von unter 100 °C haben, vorhanden waren. Als Begleitstoffe wurden Aldehyde vermutet, welche aus dem Biodieselprozess stammen. Eine weitere Analyse wurde nicht vorgenommen, da diese im Kopfprodukt vorhandenen Stoffe bereits vor Wasser verdampften und somit nicht das Feed-System beeinträchtigen konnten. Eine Dampfbildung im Röhrenofen ist nicht störend.

9.3 Muffelofen

Da es bei den Versuchen mit 10 % bzw. 20 % Rohglycerin (siehe Kapitel 8.1 bzw. 8.2) in den Rohrleitungen nahe der heißen Anlage zu Ablagerungen kam, sollte das Verhalten von Glycerin bei hohen Temperaturen betrachtet werden. Es wurden fünf Proben in einem Muffelofen verascht. Zwei Schalen waren mit Glycerin in pharmazeutischer Qualität (Definition in Kapitel 2) und drei mit Rohglycerin gefüllt.



Abbildung 49: Eine Probe mit Rohglycerin vor der Veraschung

Abbildung 49 zeigt eine Probe Rohglycerin vor der Veraschung im Muffelofen. Es fällt durch eine braune Farbgebung und schwarze, bitumenartige Verunreinigungen auf, welche sich an der Oberfläche ansammeln. Pharma-Glycerin ist hingegen klar und farblos.

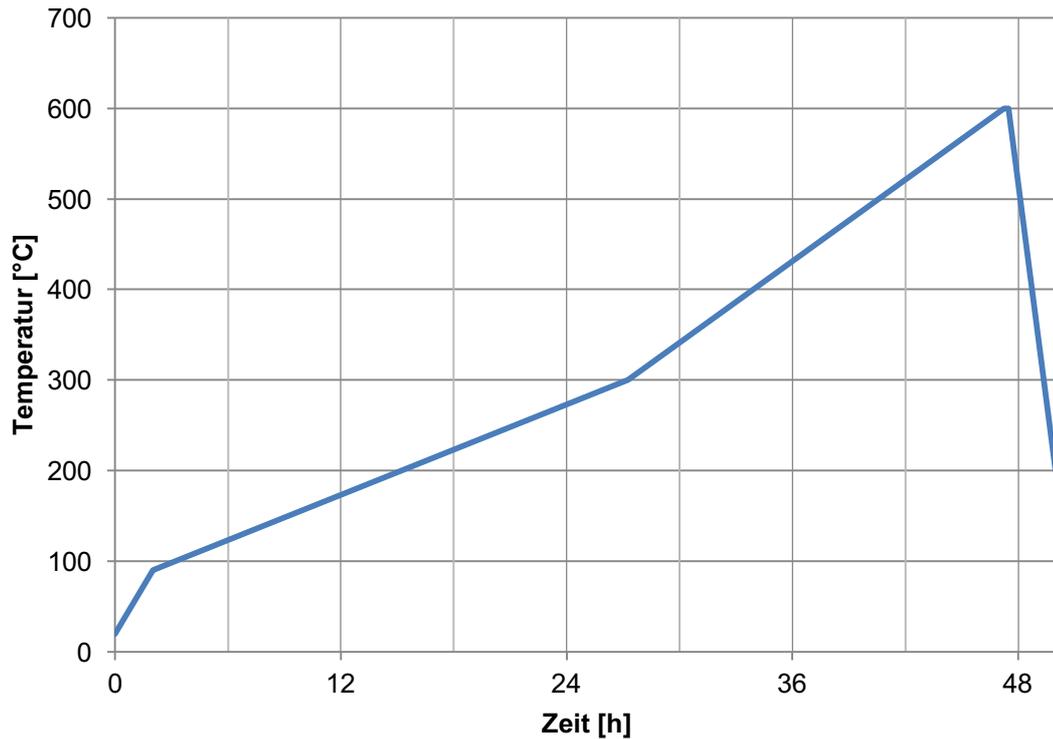


Abbildung 50: Gewähltes Temperaturprogramm im Muffelofen

Abbildung 50 stellt das Temperaturprogramm dar, welches im Muffelofen gefahren wurde.

Das Temperaturprogramm kann in vier Phasen aufgeteilt werden:

1. Schnelles Aufheizen beginnend bei Raumtemperatur bis auf 90 °C.
2. Langsame Temperatursteigerung über den Siedepunkt von Wasser (100 °C) und über den Zersetzungspunkt von Glycerin (290 °C) auf 300 °C.
3. Rasches Aufheizen auf 600 °C (entspricht etwa der Reaktortemperatur).
4. Abschalten des Ofens und abkühlen lassen.

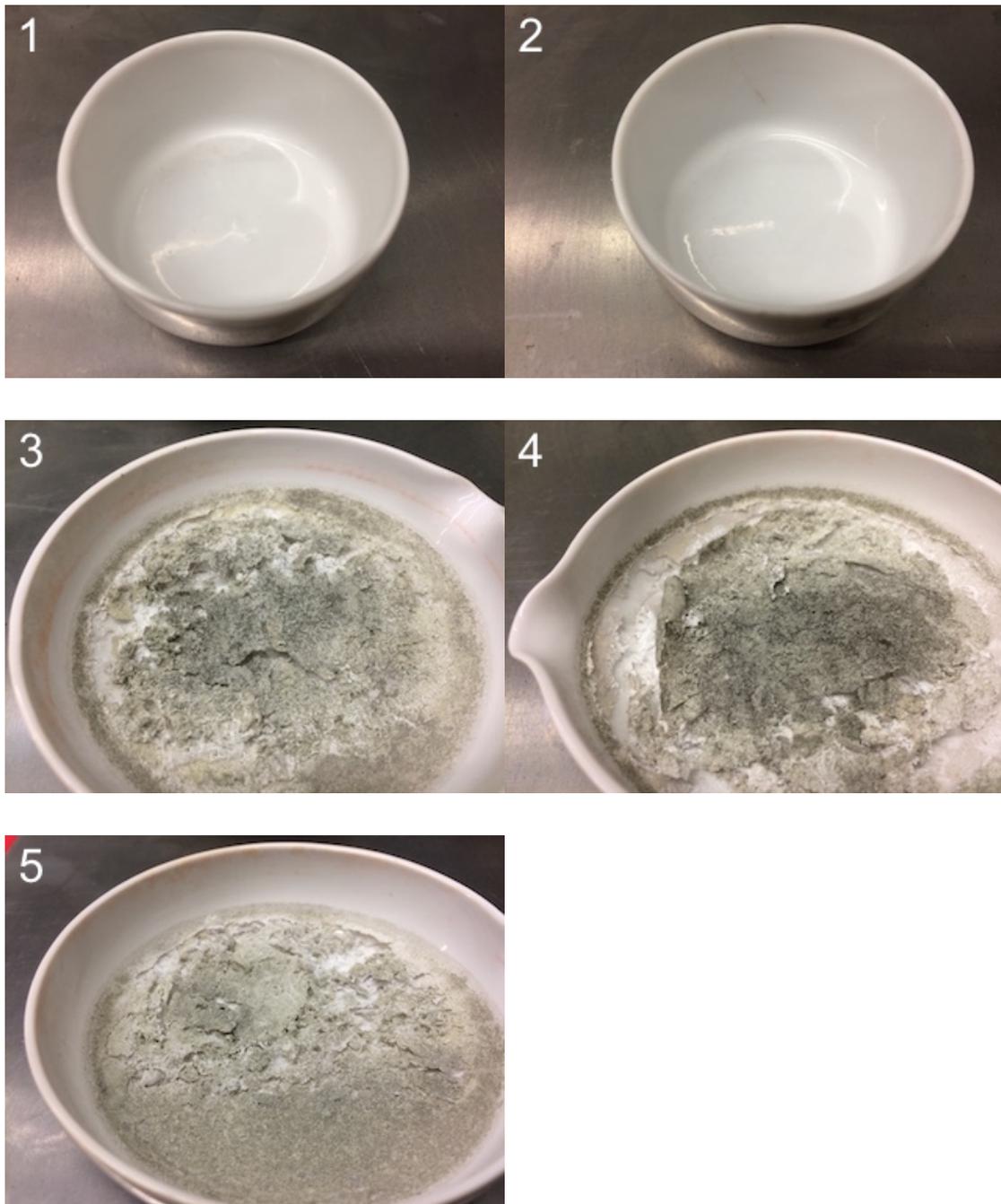


Abbildung 51: Pharmaglycerin (1, 2); Rohglycerin (3, 4, 5) nach der Veraschung im Muffelofen

Wie in Abbildung 51 zu sehen ist, wiesen die beiden Proben des Pharmaglycerins nach der Veraschung keinerlei sichtbare Rückstände auf, während bei den drei Proben mit Rohglycerin hellgraue, rieselfähige Feststoffe zurückblieben. Wägungen zeigten, dass diese Rückstände circa 2,6 m% ausmachten (Tabelle 16). Das Pharma-Glycerin hatte sich vollkommen zersetzt und ergab einen Rückstand von 0 m%.

Tabelle 16: Rückstände nach der Veraschung im Muffelofen

Probe	Nr.	Rückstand [g]	Rückstand [%]
Pharma-Glycerin	1	0,0000	0,00%
Pharma-Glycerin	2	0,0000	0,00%
OMV-Glycerin	3	0,0263	2,63%
OMV-Glycerin	4	0,0267	2,67%
OMV-Glycerin	5	0,0266	2,66%

9.4 Detaillierte Analyse der OMV

Eine von der OMV nachgereichte Analyse (Tabelle 17) bestätigte das Auftreten von anorganischen Verunreinigungen. Diese stammen aus dem FAME-Prozess, welcher in Kapitel 2 beschrieben wurde. Es handelt sich dabei um Reste der Katalysatoren in Form von Metallsalzen, vor allem Natrium und Kalium. Neben 14 m% Wasser enthält Rohglycerin auch kleine Mengen FAME.

Tabelle 17: Analyse des Rohglycerins der OMV

Komponente	[m%]
Na	0,13
K	0,6056
Wasser	14
Glycerin	79,9
V	<0,001
Ni	<0,0001
Cl	<0,0001
S	0,5448

10 Versuchsreihe mit Vakuumgasöl und Pharma-Glycerin

10.1 Versuchskonzept

Aufgrund der nicht zufriedenstellenden Ergebnisse der Crackversuche mit Rohglycerin, wurde eine Versuchsreihe mit Glycerin in pharmazeutischer Qualität (Definition in Kapitel 2) gestartet. Ziel war es zu zeigen, dass Glycerin in der Anlage grundsätzlich prozessierbar ist und die vorangegangenen Versuche ausschließlich wegen der Verunreinigungen, welche die Rohrleitungen verlegten, gescheitert waren. Dazu wurde folgender Versuchsplan aufgestellt:

- „Base-Case“ mit 100 % VGO: Hier wurden keine Probleme erwartet, da die FCC-Technikumsanlage für die Verwendung von VGO ausgelegt wurde und schon einige Versuchsreihen damit erfolgreich abgewickelt wurden. Weiters enthält VGO praktisch kein Wasser und keine gelösten Stoffe
- 14 m% Pharma-Glycerin und 86 m% VGO
- 30 m% Pharma-Glycerin und 70 m% VGO

Im Gegensatz zu Rohglycerin aus dem Biodieselprozess enthält Pharma-Glycerin keinerlei gelöste Begleitstoffe. In einer Großanlage käme es aufgrund größerer Rohrdurchmesser und höheren Durchsätzen wahrscheinlich zu keinen derartigen Problemen.

Die mittlere Riser-Temperatur wurde bei allen Versuchen auf 550 °C festgelegt. Am Anfang und am Ende des Riserrohres befanden sich Thermoelemente. Die Durchschnittstemperatur ergab sich aus dem Mittelwert der beiden Messungen. Allgemein wurde darauf geachtet, die Parameter über alle Versuche hinweg möglichst konstant zu halten, um eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Eine steigende Glycerinbeimischungsrate verändert jedoch im Allgemeinen einige Parameter der Anlage. So muss durch die vermehrte Koksbildung im Regenerator auch mehr Luft zur Verbrennung zugeführt werden. Ebenso steigt die Wärmemenge an, die in weiterer Folge über die Kühler abgeführt werden muss. Dies wird vor allem durch eine höhere Fluidisierung der Kühlschlangen erreicht. Eine exakte Beibehaltung aller Parameter ist daher nicht möglich. Trotz alledem kann diese Versuchsreihe klare Tendenzen aufzeigen.

In Tabelle 18 sind die gewählten Versuchsspezifikationen angeführt.

Tabelle 18: Gewählte Fluidisierungs-, Temperatur- und Kühlereinstellungen

		Einheit	Versuch		
			VGO	14% Glyc. in VGO	30% Glyc. in VGO
Fluidisierung	Riser	NI/min	-	0,1	0,1
	Boden	NI/min	4,5	4,5	5,5
	Kühler	NI/min	7,0	7,0	10,0
	Regenerator	NI/min	33,7	39,7	51,4
	Siphon	NI/min	10,0	11,0	12,0
Temperatur	Röhrenofen	°C	360	350	350
	Feed Inlet	°C	259	258	259
	Produktgas	°C	501	495	489
	Riser	°C	550	557	552
	Regenerator	°C	619	619	612
	Freeboard	°C	680	640	660
Kühler aktiv	oben		✓	✓	✓
	Mitte		-	-	✓
	unten		-	-	-

Tabelle 19: Katalysator/Öl Verhältnis, Feedrate und Katalysatorumlauf

	Einheit	Versuch		
		VGO	14% Glyc. in VGO	30% Glyc. in VGO
C/O Verhältnis	-	38,7	56	59
Feedrate	kg/h	2,42	2,48	2,74
Kat.umlauf	kg/min	1,56	2,29	2,67

Tabelle 19 zeigt das Katalysator/Öl Verhältnis, die Massenströme des Feeds und des zirkulierenden Katalysators.

Mit der Verwendung von Pharmaglycerin war ein stabiler Anlagenbetrieb möglich und es konnten keine Ablagerungen in den Rohrleitungen festgestellt werden.

10.2 Versuchsergebnisse

Die nun folgenden Diagramme beschäftigen sich mit den Versuchsergebnissen der Technikumsanlage. Wie eingangs in Kapitel 5.3 beschrieben, werden die beim Cracken entstandenen Molekülgruppen in sogenannte Lumps zusammengefasst. Diese unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Kettenlänge und ihres Siedebereiches. Dies dient unter anderem der einfacheren Vergleichbarkeit. Abbildung 52 zeigt die bei den drei Versuchen entstandenen Produktspektren.

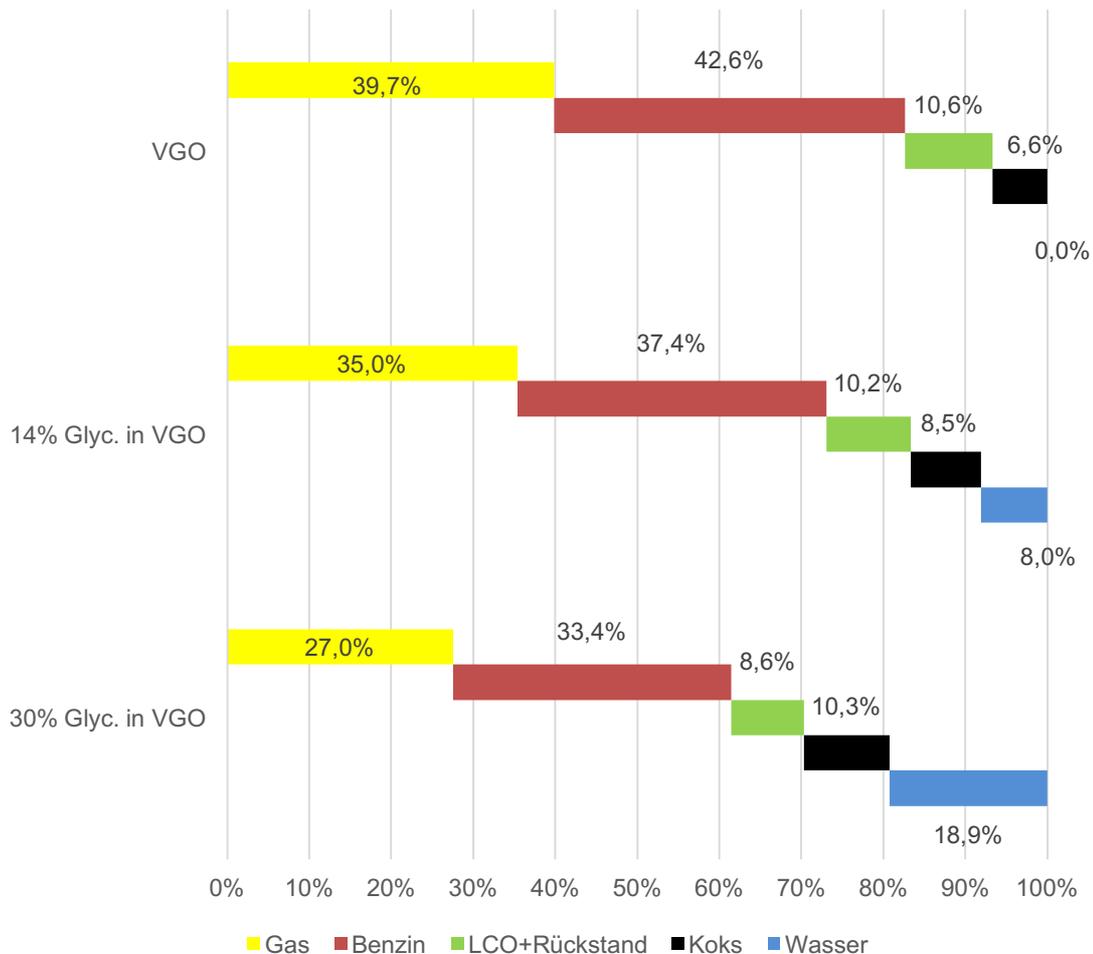


Abbildung 52: Produktspektren, sortiert nach den drei Versuchsdurchgängen

Zur besseren Vergleichbarkeit der einzelnen Lumps werden diese in folgender Abbildung 53 nebeneinander aufgetragen.

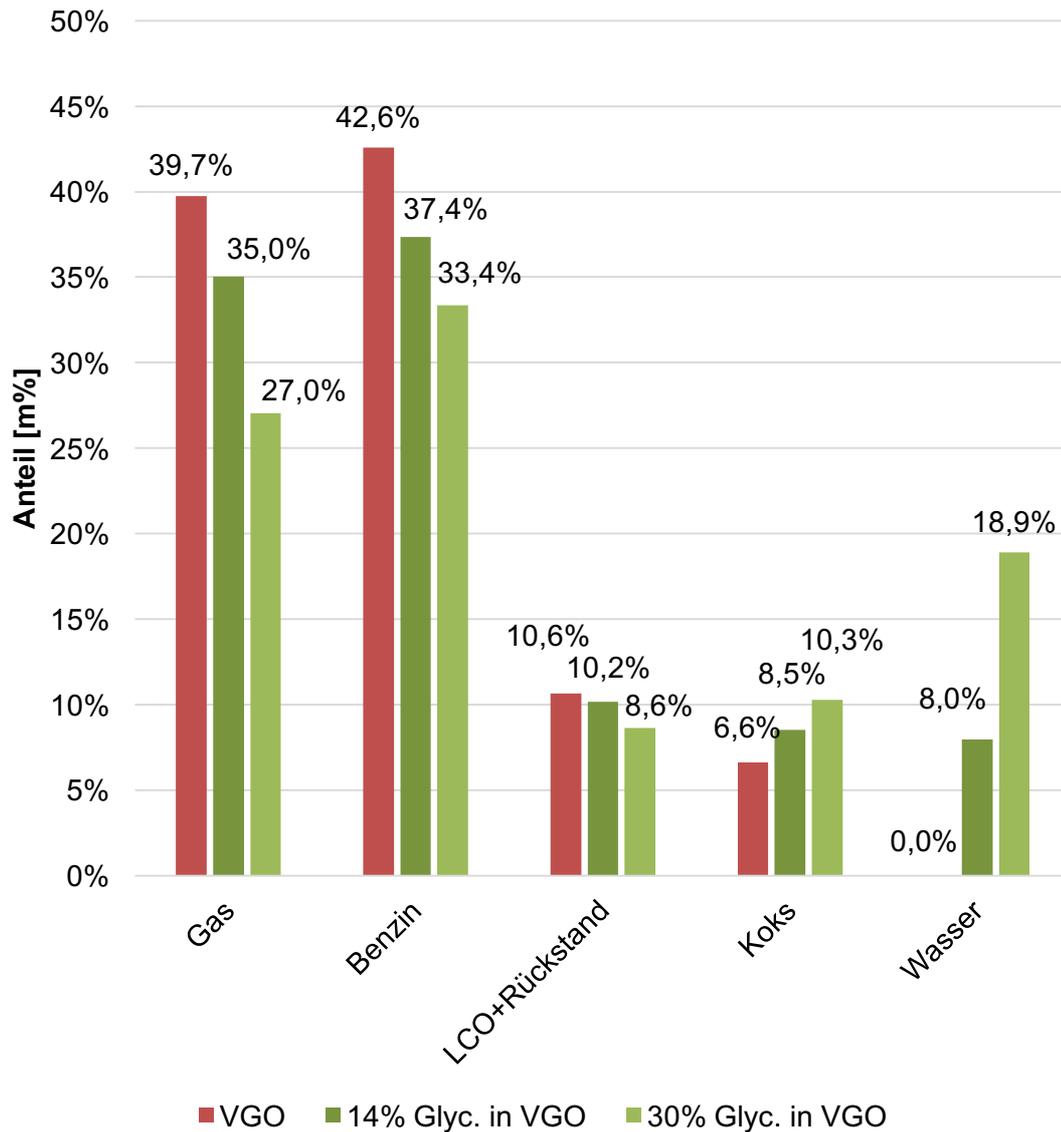


Abbildung 53: Detaillierte Übersicht über die verschiedenen Lumps

Bei einer höheren Glycerinbeimischung zum Feed entstanden weniger Gas, Benzin, LCO und Rückstand. Die Produktion von Koks und Wasser wurde hingegen erhöht.

Der deutliche Wasseranstieg des Produktes kann dadurch erklärt werden, dass in jedem Glycerinmolekül drei Sauerstoffatome gebunden sind. Das ergibt einen Sauerstoffanteil von 52 m%. Beim Crackvorgang im Riser bildet ein Sauerstoffatom mit zwei Wasserstoffatomen ein Wassermolekül. Es besteht somit ein großer Wasserstoffbedarf, der durch den Feed gedeckt werden muss. Dieser steht somit anderen chemischen Reaktionen nicht zur Verfügung und das Produktspektrum verändert sich.

Addiert man die Anteile der Gas- und Benzin-Lumps der einzelnen Versuche, so erhält man, wie in Kapitel 5.3 definiert, die Konversion. Bei reinem VGO als Feed entstanden 82,3 % wertvolle Produkte.

Mit steigendem Glyceringehalt sank dieser Wert. So ergab sich bei 14 % Glycerin in VGO nur mehr eine Konversion von 72,7%, bei 30 % Glycerinanteil eine Konversion von 60,41 %, wie in Abbildung 54 ersichtlich.

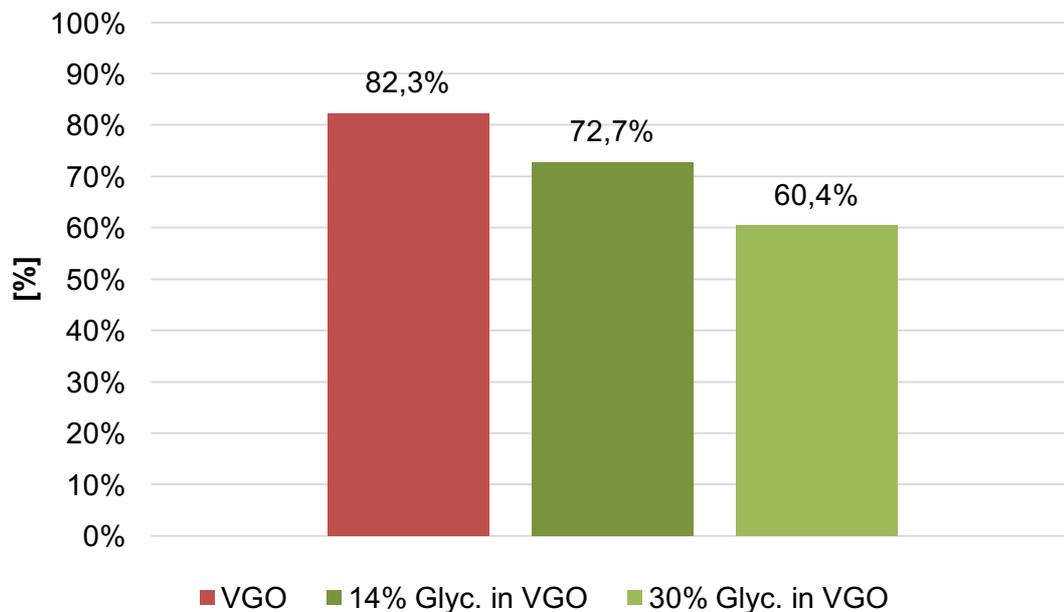


Abbildung 54: Konversion

Es ist zu beobachten, dass die Konversion mit steigender Zudosierung zwar fiel, aber in einem geringeren Maße als Glycerin dem Feed hinzugefügt wurde. Das bedeutet, dass Glycerin zu einer Bildung von wertvollen Produkten beitrug. Bei 14 % Glycerin im Feed waren es 4,5 Prozentpunkte, bei 30 % Glycerin 8 Prozentpunkte der Konversion (Abbildung 55).

Die vorher erwähnte Anwesenheit von Sauerstoffatomen resultierte in einer gesteigerten Bildung von Wassermolekülen. Es entstand aus dem aufgegebenen Glycerin umgerechnet 56,6 m% (14 % Glycerin in VGO) bzw. 63,0 m% (30 % Glycerin in VGO) Wasser.

Auch die Koksproduktion wurde unabhängig vom VGO berechnet. So wurde aus dem Glycerin 13,5 m% (Versuch mit 14 % Glycerin in VGO) bzw. 12,2 m% (Versuch mit 30 % Glycerin in VGO) Koks gebildet.

Es kann grob zusammengefasst werden, dass aus dem beigemengten Glycerin circa 60 m% Wasser und 13 m% Koks gebildet wurden, der Rest trug zur Konversion bei.

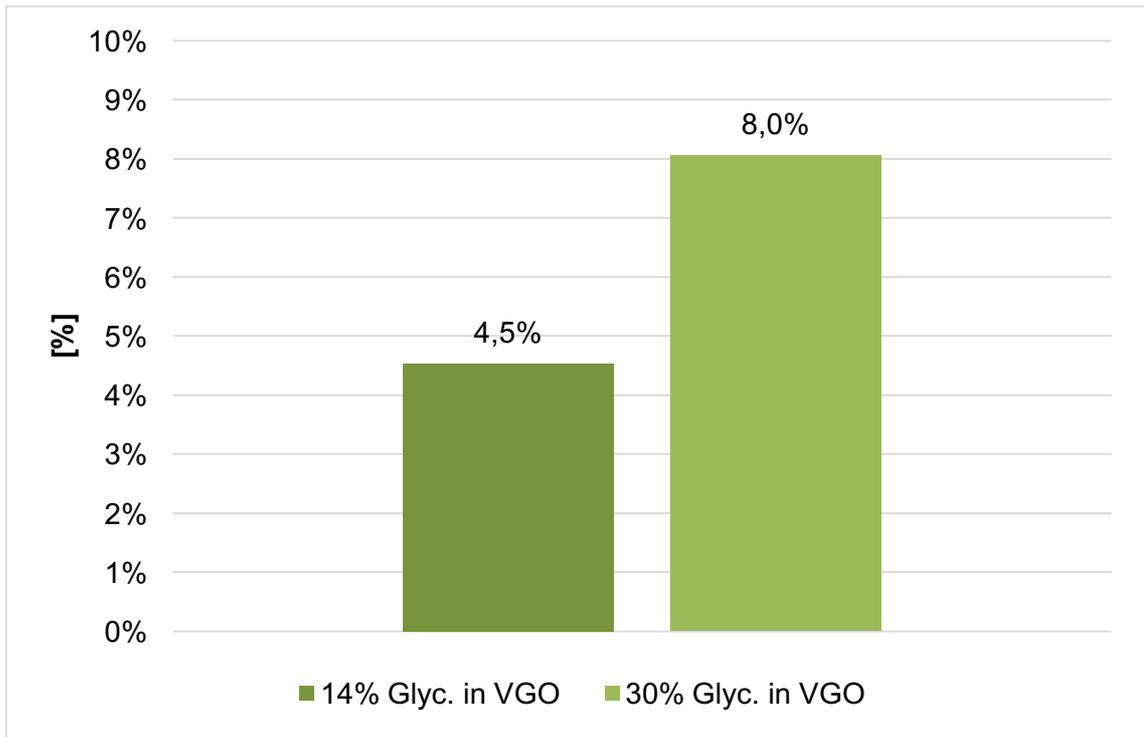


Abbildung 55: Beitrag von Glycerin zur Konversion

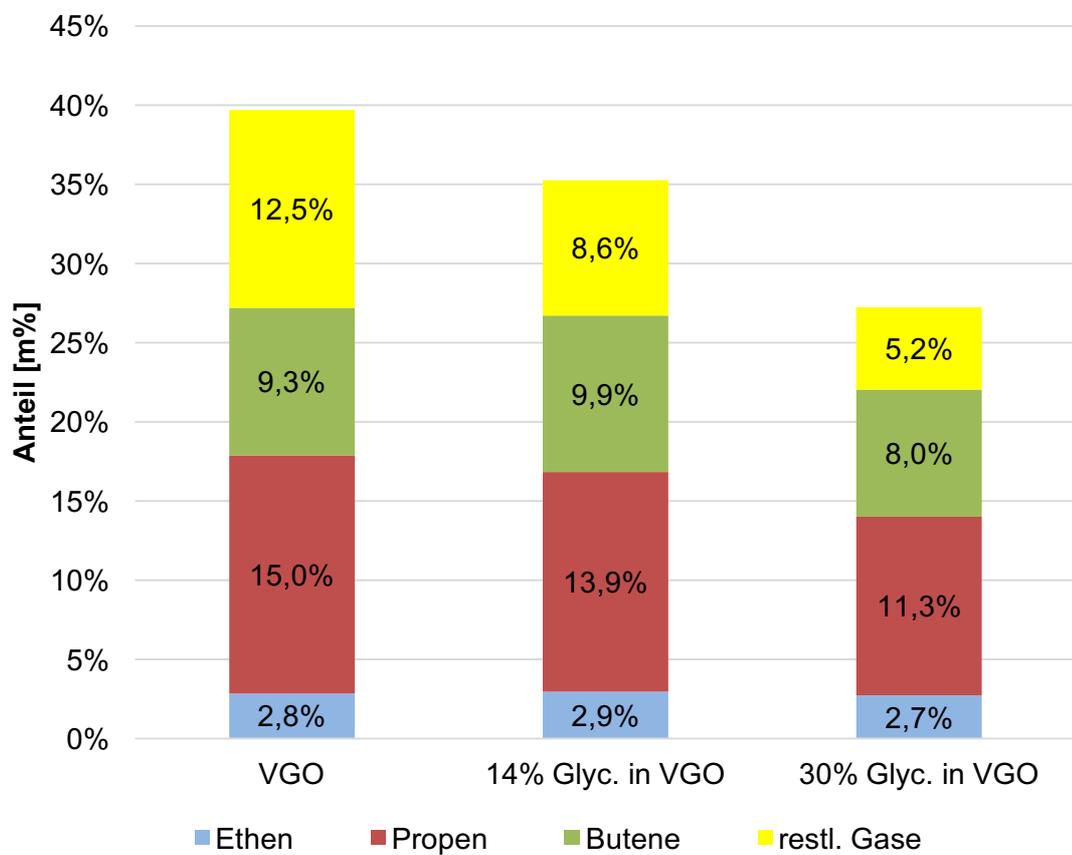


Abbildung 56: Detail des Gas-Lumps (feedbezogen)

Wird Abbildung 56 betrachtet, fällt auf, dass die Gas-Lumps mit steigendem Glycerin Gehalt nicht nur sanken, sondern sich auch ihre Gaszusammensetzungen änderten. Dies ist in Abbildung 57 deutlicher zu erkennen, da es sich um eine gasbezogene Ansicht handelt. Das bedeutet, dass die Summe der einzelnen Gase 100 % ergibt und eine einfachere Betrachtung innerhalb der Gasphase ermöglicht.

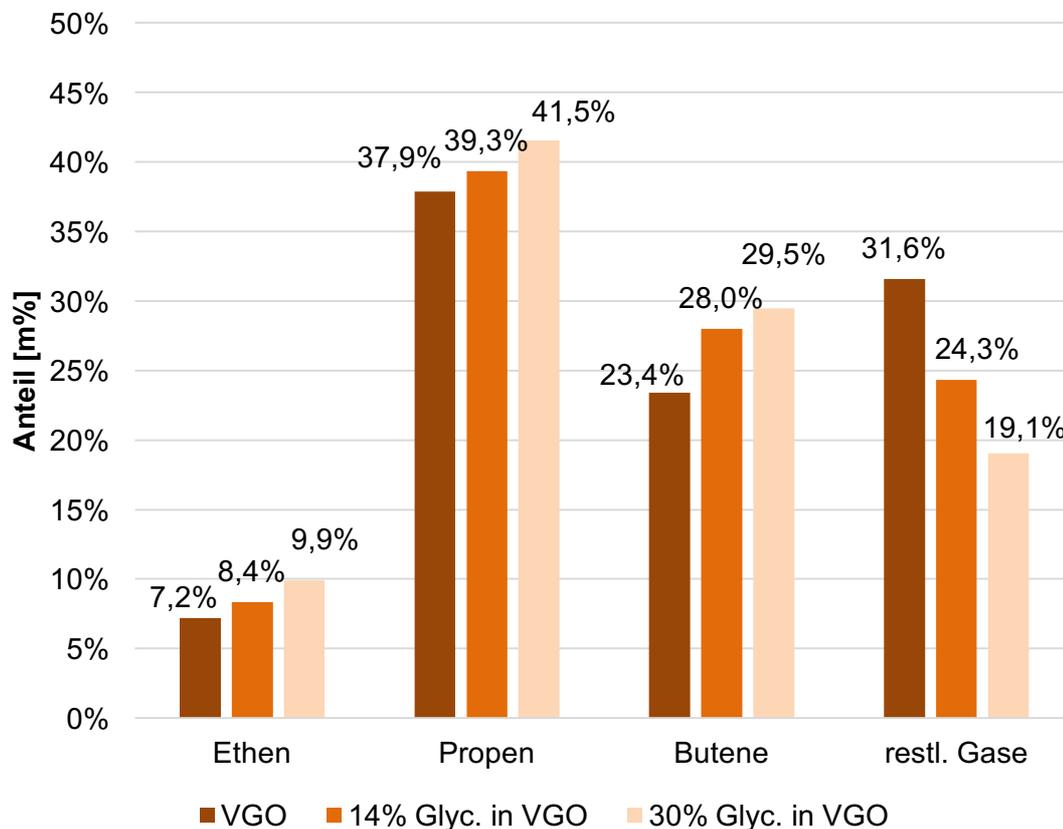


Abbildung 57: Gegenüberstellung der Gas-Lumps (gasbezogen)

Während die Anteile von Ethen, Propen und Butenen mit steigendem Glycerin Gehalt größer wurden, sank der Anteil der restlichen Gase (Abbildung 57). Ethen, Propen und Butene sind häufig Ausgangsstoffe für chemische Synthesen und somit für die Petrochemie wichtige Edukte. Eine Steigerung der Ausbeute von diesen Gasen ist also positiv zu bewerten.

Dem Anstieg der Gasqualität steht demnach die Senkung der Gasquantität gegenüber. Somit ergibt sich kein signifikanter wirtschaftlicher Vorteil.

11 Fazit

Aufgrund der Unmischbarkeit von Glycerin und Vakuumgasöl musste bei der FCC-Anlage ein zweiter Förderstrang für den Feed eingebaut werden. Die Feinverteilung des Glycerins in Vakuumgasöl erfolgte erst kurz vor dem Reaktor.

Glycerin gibt es in verschiedenen Qualitätsstufen. Das Rohglycerin, welches aus der Biodieselproduktion stammt und von der OMV zur Verfügung gestellt wurde, wies gelöste, anorganische Bestandteile auf. Die Hauptverunreinigungen waren laut einer Elementaranalyse 0,6 m% Kalium, 0,5 m% Schwefel und 0,13 m% Natrium. Kalium und Natrium sind Bestandteile von Metallsalzen, welche als Katalysatoren im Biodieselp Prozess eingesetzt wurden und eine Verwendung des Glycerins in der FCC-Pilotanlage bereits in kleinen Mengen unmöglich machten. Sie führten in heißen Rohrleitungsabschnitten zu irreversiblen Ablagerungen. Ein stabiler Anlagenbetrieb konnte nicht gewährleistet werden. Zur erfolgreichen Verwendung müsste das Rohglycerin aufbereitet werden. Dies könnte beispielsweise durch eine vorgeschaltete Vakuumdestillation des Glycerins bewerkstelligt werden.

Glycerin in pharmazeutischer Qualität, das in weiterer Folge verwendet wurde, war gemeinsam mit Vakuumgasöl prozessierbar und lieferte aussagekräftige Werte.

Mit steigendem Glycerinanteil im Feed ergab sich eine geringere Gas- und Benzinausbeute, was eine geringere Konversion zur Folge hatte. Eine hohe Konversionsrate ist aber für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens entscheidend. Bei reinem VGO als Feed entstanden 82,3 % wertvolle Produkte. Bei 14 % Glycerin in VGO wurde eine Konversion von 72,7 % erreicht, bei 30 % Glycerinanteil eine Konversion von 60,41 %.

Die Anteile von Wasser und Koks wuchsen deutlich an. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Glycerin in circa 60 m% Wasser und 13 m% Koks umgewandelt wurde. Der Rest trug zur Konversion bei. Bei dem Versuch mit 30 % Glycerinanteil wurden 18,9 % Wasser und 10,3 % Koks produziert. Mehr Koks kann unter Umständen erwünscht sein. So kann es vorkommen, dass sich bei einem verwendeten FCC-Feed zu wenig Koks für einen stabilen Anlagenbetrieb bildet. Dies wird derzeit mittels beigemengten, schweren Erdölfraktionen (Rückstände) gelöst, welche vermehrt Koks produzieren, aber als großen Nachteil Schwermetalle beinhalten. Schwermetalle sind meist Katalysatorgifte und deaktivieren den FCC-Katalysator irreversibel. Weiters befinden sich in den Rückstandsfraktionen oft höhere Mengen Schwefel von bis zu 6 m%, welche sich negativ auf die Produktqualität auswirken. Das für diese Diplomarbeit verwendete Rohglycerin

enthält zwar auch Schwefel, jedoch im Vergleich in einem viel geringeren Ausmaß (0,5 m%).

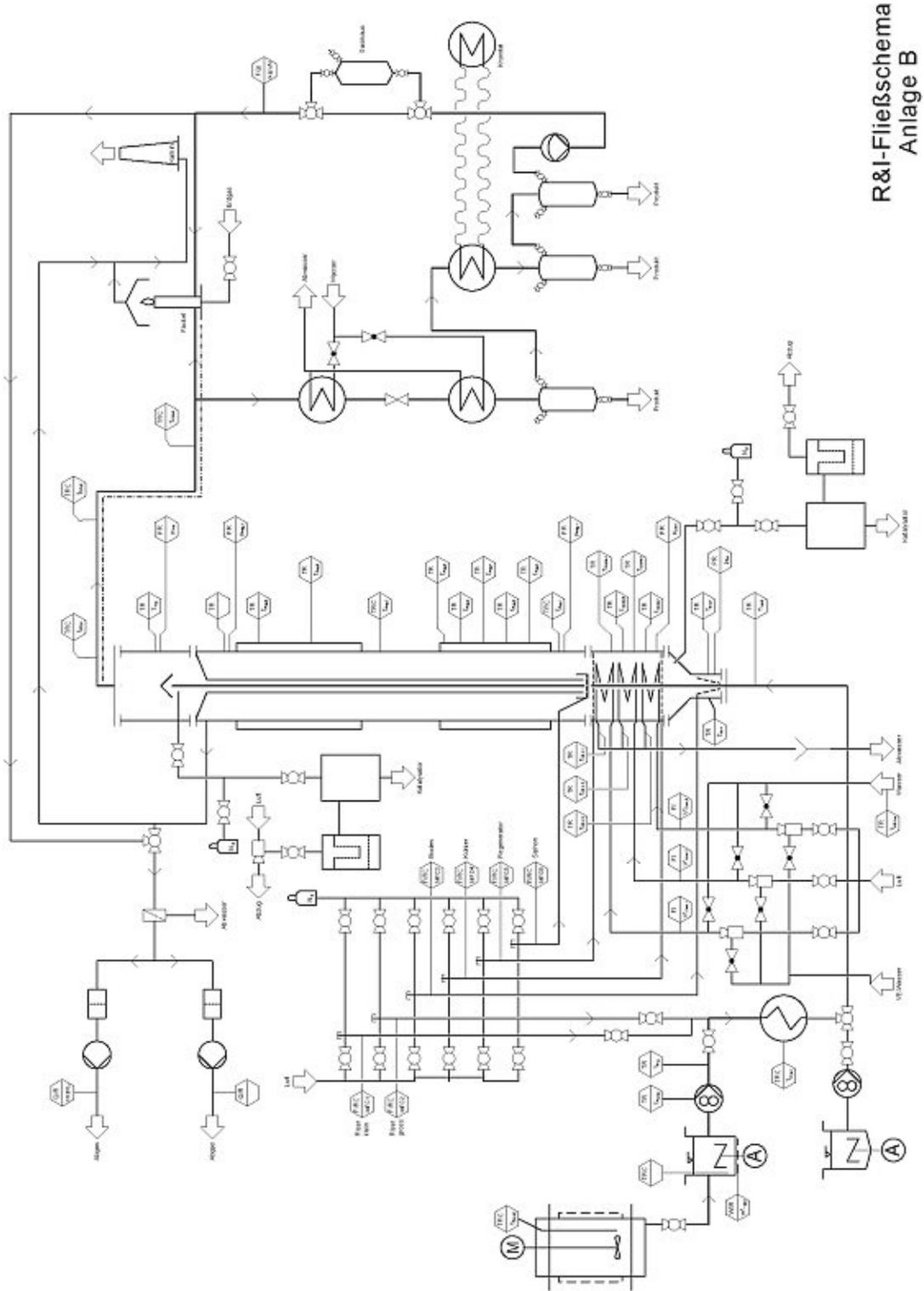
Die im Prozess entstandene Menge Wasser stellt in großtechnischen FCC-Anlagen keinen Nachteil dar, da diese im Allgemeinen ohnehin mit Wasserdampf fluidisiert werden.

Die Quantität des entstandenen Gases sank stärker als die Qualität des Gaslumps stieg. Es entstanden vermehrt kurzkettige Gase wie Ethen, Propen und Butene. Gase, die Ausgangsstoffe für die Kunststoffherstellung und Synthesechemie sind.

Auf Basis dieser Daten kann zusammenfassend gesagt werden, dass eine Glycerinbeimengung zum FCC-Feed in hohen Dosen nicht wirtschaftlich ist. In geringen Dosen kann es, wie vorher erwähnt, als vorteilhafter Koksbildner in Betracht gezogen werden. Es ist davon auszugehen, dass prinzipiell auch Rohglycerin bei FCC-Großanlagen verwendet werden kann, da bei höheren Durchsatzraten und größeren Rohrdurchmessern mit weitaus geringeren Feeding-Problemen zu rechnen ist.

12 Appendix

12.1 R&I-Fließbild der FCC-Anlage an der TU Wien



12.2 Fortschritte bei der Biokraftstoffverwendung [62]

EU-Mitgliedsstaat	Biokraftstoffanteil 2003 (in %)	Biokraftstoffanteil 2004 (in %)	Biokraftstoffanteil 2005 (in %)	Nationales Richtziel 2005 (in %)
Österreich	0,06	0,06	0,93	2,50
Belgien	0,00	0,00	0,00	2,00
Zypern	0,00	0,00	0,00	1,00
Tschechische Republik	1,09	1,00	0,05	3,70
Dänemark	0,00	0,00	Keine Angaben	0,10
Estland	0,00	0,00	0,00	2,00
Finnland	0,11	0,11	Keine Angaben	0,10
Frankreich	0,67	0,67	0,97	2,00
Deutschland	1,21	1,72	3,75	2,00
Griechenland	0,00	0,00	Keine Angaben	0,70
Ungarn	0,00	0,00	0,07	0,60
Irland	0,00	0,00	0,05	0,06
Italien	0,50	0,50	0,51	1,00
Lettland	0,22	0,07	0,33	2,00
Litauen	0,00	0,02	0,72	2,00
Luxemburg	0,00	0,02	0,02	0,00
Malta	0,02	0,10	0,52	0,30
Niederlande	0,03	0,01	0,02	2,00
Polen	0,49	0,30	0,48	0,50
Portugal	0,00	0,00	0,00	2,00
Slowakei	0,14	0,15	Keine Angaben	2,00
Slowenien	0,00	0,06	0,35	0,65
Spanien	0,35	0,38	0,44	2,00
Schweden	1,32	2,28	2,23	3,00
Vereinigtes Königreich	0,026	0,04	0,18	0,19
EU-25	0,5 %	0,7 %	1,0% (Schätzung)	1,4 %

12.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Anteil der Sektoren an CO ₂ -Emissionen 2014 in Österreich [3]	1
Abbildung 2: Verlauf der österreichischen Treibhausgasemissionen aus dem Sektor Verkehr im Zeitraum 1990 bis 2014 (Abkürzung „SNF“: Schwere Nutzfahrzeuge) [5].....	2
Abbildung 3: Entwicklung fossiler Treibstoffverbräuche in Österreich in Tonnen [9]	3
Abbildung 4: Kraftfahrzeugbestand ab 1948 in Österreich [10].....	3
Abbildung 5: Verlauf der CO ₂ -Einsparungen in Österreich durch die Substitution mit Biokraftstoffen [9].....	5
Abbildung 6: (Voraussichtliche) Biodieselproduktion in der Europäischen Union von 2010 bis 2025 (in Milliarden Liter) [17]	5
Abbildung 7: Preisentwicklung von Roh- und Pharmaglycerin zwischen 2012 und 2015 (in € pro Tonne) [18].....	6
Abbildung 8: Umesterung eines Triglycerids, in diesem Beispiel mit einem basischen Katalysator. R, R' und R'' stehen für Alkylgruppen. [19]	7
Abbildung 9: Rohstoffanteile der Biodieselproduktion (2014, in Österreich) [14]	7
Abbildung 10: Fließbild eines katalysierten Biodieselprozesses [23]	8
Abbildung 11: Biodiesel und Rohglycerin [24].....	10
Abbildung 12: Strukturformel von Glycerin.....	11
Abbildung 13: Schmelzpunkt von Glycerin/Wasser-Gemisch in Abhängigkeit von der Konzentration [29]	12
Abbildung 14: Strukturformel von Acrolein	13
Abbildung 15: Dehydratisierung von Glycerin zu Acrolein [33]	14
Abbildung 16: Die drei Phasen der Erdölförderung [36].....	16
Abbildung 17: Schema einer atmosphärischen Destillationskolonne mit anschließender Vakuumdestillation [38].....	18
Abbildung 18: Fließbild einer Kraftstoffraffinerie	20
Abbildung 19: Produktspektrum beim thermischen und katalytischen Cracken [48].....	25
Abbildung 20: Schema einer extern zirkulierenden FCC-Anlage: Bereich Reaktor (Feedeindüsung (a), Gas-Feststoff-Trennung (b)); Bereich Stripper und Regenerator (Gas-Feststoff-Trennung (c), Katalysatorverteiler (d), Luftverteiler (e), Katalysatorkühler (f))	26

Abbildung 21: Zusammenhänge der FCC-Produkte [49]	27
Abbildung 22: Chemische Struktur der Zeolithe [42] [45]	28
Abbildung 23: Druckverlust Δp in Abhängigkeit von der Leerrohrgeschwindigkeit U [50]	29
Abbildung 24: Zustände einer Schüttung [50]	30
Abbildung 25: Diagramm nach Derek Geldart [52]	31
Abbildung 26: Schema der FCC-Versuchsanlage der TU Wien	34
Abbildung 27: Lump-Modell [53]	36
Abbildung 28: Druckverlustabfall im Regenerator über die Zeit während der Siphonabschaltung [45]	39
Abbildung 29: Analyse des Produkts im Anschluss an die FCC-Anlage [54]	41
Abbildung 30: Analysepfad [55]	42
Abbildung 31: Beispiel einer Siedekurve (SimDest-Gascromatographie) und Markierung des Siedeendes des Benzin-Lumps bei 215 °C	45
Abbildung 32: Fuchsin	48
Abbildung 33: Schiffsche Reagenz	48
Abbildung 34: Schiffsche Probe (v.l.n.r. Edukt, Sumpf- und Kopfprodukt)	49
Abbildung 35: links: Phasenausbildung bei durchströmendem Glycerin und VGO in einem durchsichtigen Schlauch (Innendurchmesser 3 mm); rechts: Detailaufnahme mit Beleuchtung von hinten	51
Abbildung 36: Neuer Förderstrang für Glycerin (Pumpe im Vordergrund)	52
Abbildung 37: Details der Feedzufuhr	53
Abbildung 38: Fließbild des neuen Feed-Systems der FCC-Anlage (im Normalbetrieb: weiße Ventile = offen, schwarze Ventile = geschlossen).	54
Abbildung 39: Druckdiagramm	55
Abbildung 40: Legende des Druckdiagramms	55
Abbildung 41: Abgaskonzentrationsdiagramm	56
Abbildung 42: Legende des Abgaskonzentrationsdiagramms	56
Abbildung 43: Feed-Einleitrohr	58
Abbildung 44: Ringspalt bestehend aus Katalysator, Koks und Salz	59
Abbildung 45: Durchtrenntes Feed-Einleitrohr	59
Abbildung 46: T-Stück nach dem Einsatz; Zuleitung von Glycerin(1), Zuleitung von VGO(2), Einleitung in Crackreaktor(3)	61

Abbildung 47: Brechungsindex verschiedener Glycerinqualitäten, Wasser und den Produkten nach einer Destillation von Glycerin [61].....	64
Abbildung 48: Dichte verschiedener Glycerinqualitäten, Wasser und den Produkten nach einer Destillation von Glycerin [61].....	65
Abbildung 49: Eine Probe mit Rohglycerin vor der Veraschung	67
Abbildung 50: Gewähltes Temperaturprogramm im Muffelofen	68
Abbildung 51: Pharmaglycerin (1, 2); Rohglycerin (3, 4, 5) nach der Veraschung im Muffelofen.....	69
Abbildung 52: Produktspektren, sortiert nach den drei Versuchsdurchgängen	73
Abbildung 53: Detaillierte Übersicht über die verschiedenen Lumps	74
Abbildung 54: Konversion	75
Abbildung 55: Beitrag von Glycerin zur Konversion	76
Abbildung 56: Detail des Gas-Lumps (feedbezogen).....	76
Abbildung 57: Gegenüberstellung der Gas-Lumps (gasbezogen)	77

12.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich der Eigenschaften von Diesel, Rapsöl und Biodiesel [22] ..	8
Tabelle 2: Glycerinaufbereitungsstufen [23]	9
Tabelle 3: Inhaltsstoffe von Technischem Glycerin (80 %) [26]	10
Tabelle 4: Inhaltsstoffe von Pharmazeutischem Glycerin (99,5 %) [27]	11
Tabelle 5: Inhalative Toxizität von Acrolein [30] [31]	13
Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung von Erdöl [34] [35]	15
Tabelle 7: Siedebereiche von Rohöl bei Umgebungsdruck [39]	18
Tabelle 8: Eckdaten der Versuchsanlage	33
Tabelle 9: Eigenschaften des vorliegenden Vakuumgasöles aus der OMV-Datenbank	35
Tabelle 10: Eigenschaften des verwendeten Katalysators [45]	36
Tabelle 11: Konfiguration des vorliegenden Gaschromatographen Shimadzu GC-17A	43
Tabelle 12: Konfiguration des vorliegenden Gaschromatographen Shimadzu GC-17A für simulierte Destillation („SimDest“)	45
Tabelle 13: Vergleich von ROZ und MOZ [58]	46
Tabelle 14: Polarität verschiedener Stoffgruppen [60]	50
Tabelle 15: Beobachtungen beim durchtrennten Feed-Einleitrohr	60
Tabelle 16: Rückstände nach der Veraschung im Muffelofen	70
Tabelle 17: Analyse des Rohglycerins der OMV	70
Tabelle 18: Gewählte Fluidisierungs-, Temperatur- und Kühlereinstellungen...	72
Tabelle 19: Katalysator/Öl Verhältnis, Feedrate und Katalysatorumlauf	72

12.5 Literaturverzeichnis

1. **International Energy Agency.** *Key World Energy Statistics 2016.*
2. **Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik (ZAMG).** Energiebilanz der Erde. [Online] [Zitat vom: 16. April 2017.] <https://www.zamg.ac.at/cms/de/klima/informationsportal-klimawandel/klimasystem/umsetzungen/energiebilanz-der-erde>.
3. **Österreichisches Umweltbundesamt.** *Emissionstrends 1990–2014.* Wien : s.n., 2016.
4. —. Treibhausgas-Bilanz 2015. [Online] [Zitat vom: 16. April 2017.] http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/presse/news_2017/Treibhausgas-Bilanz_2015_fin.pdf.
5. —. Hauptverursacher bei den klimarelevanten Gasen. [Online] [Zitat vom: 9. April 2017.] http://www.umweltbundesamt.at/umweltschutz/verkehr/auswirkungen_verkehr/verk_schadstoffe/verk_treibhausgase/.
6. **Statistik Austria.** Kfz-Zulassungen 2016: Unterlagen zur Pressekonferenz am 11. Jänner 2017. [Online] [Zitat vom: 16. April 2017.] http://www.statistik.at/wcm/idc/idcplg?IdcService=GET_PDF_FILE&RevisionSelectionMethod=LatestReleased&dDocName=111084.
7. **Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie.** Verkehr in Zahlen – Ausgabe 2011. *Verkehrsaufkommen, -leistung und -belastung.* [Online] [Zitat vom: 17. April 2017.] https://www.bmvit.gv.at/verkehr/gesamtverkehr/statistik/downloads/viz_2011_kap_7.pdf.
8. —. Verkehrsprognose Österreich 2025+. [Online] [Zitat vom: 17. April 2017.] https://www.bmvit.gv.at/verkehr/gesamtverkehr/verkehrsprognose_2025/download/vpoe25_kap6.pdf.
9. **Österreichisches Umweltbundesamt.** *Biokraftstoffe im Verkehrssektor 2016 Gesamtbericht.*
10. **Statistik Austria.** Kfz-Bestand 2016. [Online] [Zitat vom: 8. April 2017.] http://www.statistik.at/web_de/statistiken/energie_umwelt_innovation_mobilitaet/verkehr/strasse/kraftfahrzeuge_-_bestand/index.html.
11. **Helmers, Eckard.** *Die Modellentwicklung in der deutschen Autoindustrie: Gewicht contra Effizienz.* s.l. : Umwelt-Campus Birkenfeld der Hochschule Trier, 2015. Gutachten.
12. **Deutsches Umweltbundesamt.** Kyoto-Protokoll. [Online] [Zitat vom: 15. April 2017.] <http://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/internationale-eu-klimapolitik/kyoto-protokoll#textpart-1>.
13. **Europäisches Parlament und der Rat der europäischen Union.** *Richtlinie 2003/30/EG.* 2003.
14. **Österreichisches Umweltbundesamt.** *Biokraftstoffe im Verkehrssektor 2015. Gesamtbericht.*
15. **Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und**

Wasserwirtschaft. *Verordnung über die Qualität von Kraftstoffen und die nachhaltige Verwendung von Biokraftstoffen (Kraftstoffverordnung 2012).*

16. **Österreichisches Umweltbundesamt.** *Klimaschutzbericht 2016.*

17. **Statista.** *Biodiesel production in the European Union from 2010 to 2025.* [Online] [Zitat vom: 14. März 2016.] <http://www.statista.com/statistics/202236/eu-biodiesel-production-from-2010/>.

18. **Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V.** [Online] [Zitat vom: 30. Dezember 2016.] <https://mediathek.fnr.de/grafiken/daten-und-fakten/preise-und-kosten/preise-glycerin-interaktiv.html>.

19. **Evonik Industries AG.** [Online] [Zitat vom: 9. Oktober 2016.] http://biodiesel.evonik.de/product/biodiesel/SiteCollectionImages/products/norm_full_umesterung.jpg.

20. **Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V.** [Online] [Zitat vom: 9. Oktober 2016.] <http://biokraftstoffe.fnr.de/kraftstoffe/biodiesel/>.

21. **Österreichisches Umweltbundesamt.** *Der alternative Dieselkraftstoff.* [Online] [Zitat vom: 9. Oktober 2016.] <http://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/verkehr/kraftstoffe/biokraftstoff1/bio-diesel/>.

22. **Österreichischer Biomasseverband.** *Biotreibstoffe auf dem Prüfstand 08/2012.*

23. *Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion.* **Quispe, César, Coronado, Christian und Carvalho Jr., João.** 27, November 2013, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, S. 475–493.

24. **SRS International.** *Glycerin Specifications.* [Online] [Zitat vom: 17. April 2017.] <http://www.srsbiodiesel.com/technologies/glycerin-purification/glycerin-specifications/>.

25. **DESOTEC Activated Carbon.** *Glycerin aus Biodiesel.* [Online] [Zitat vom: 18. April 2017.] <https://www.desotec.com/de/carbonology/carbonology-cases/glycerin-aus-biodiesel>.

26. **Castor International.** *Datenblatt Glycerin 80 %.* [Online] [Zitat vom: 18. April 2017.] [http://www.castor-international.nl/cmdata/documents/Glycerin-80-\(printbare-versie-op-briefpapier-sjabloon\).pdf](http://www.castor-international.nl/cmdata/documents/Glycerin-80-(printbare-versie-op-briefpapier-sjabloon).pdf).

27. **VWR International .** [Online] [Zitat vom: 18. April 2017.] https://at.vwr.com/store/catalog/product.jsp?catalog_number=24388.238.

28. **Pagliari, Mario und Rossi, Michele.** *The Future of Glycerol: New Usages for a Versatile Raw Material.* The Royal Society of Chemistry. 2008.

29. *Freezing Points of Glycerol and Its Aqueous Solutions.* **Lane, Leonard B.** 9, *Industrial And Engineering Chemistry*, Bd. 17, S. 924.

30. **Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung.** *GESTIS-Stoffdatenbank. Acrolein.* [Online] [Zitat vom: 1. August 2016.] gestis.itrust.de/.

31. **Daunerer, Max.** *Klinische Toxikologie, Datenblatt Acrolein.* [Online] [Zitat vom: 2. August 2016.] <http://toxcenter.org/stoff-infos/a/acrolein.pdf>.

32. **Evonik Industries AG.** *Methionin - eine Erfolgsgeschichte.* [Online] [Zitat

- vom: 18. April 2017.]
<http://geschichte.evonik.de/sites/geschichte/de/erfindungen/methionin/Pages/default.aspx>.
33. **Pagliaro, Mario**. *Glycerol: The Renewable Platform Chemical*. s.l. : Elsevier, 2017. S. 41.
34. **Knaus, Simone**. *Chemische Technologie organischer Stoffe für Verfahrenstechniker*. Wien : Technische Universität Wien, 2013. Vorlesungsunterlagen.
35. **Exxon Mobil**. Raffinerieprozess. [Online] [Zitat vom: 30. Juli 2017.]
<http://corporate.exxonmobil.de/de-de/technologie/raffinerieprozess/raffinerieprozess/raffinerieprozess>.
36. **Maribus**. *World Ocean Review 2014 - Rohstoffe aus dem Meer*. 2014.
37. **Deutsche Erdöl AG**. Förderverfahren. [Online] [Zitat vom: 19. April 2017.]
<http://www.dea-group.com/de/technologie/foerderung/foerderverfahren>.
38. **Chemgapedia**. [Online] [Zitat vom: 7. September 2016.]
<http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/erdoel/aufarbeitung/aufarbeitung.vlu/Page/vsc/de/ch/10/erdoel/aufarbeitung/destillation/destillation.vscml.html>.
39. **Hofbauer, Hermann**. *Brennstoff- und Energietechnologie*. Wien : Technische Universität Wien, 2013. Vorlesungsskript.
40. **Ecker, Alfred**. *Chemie und Analytik des Erdöls*. Wien : Technische Universität Wien, 1997. Vorlesungsskript.
41. —. *Chemische Technologie org. Stoffe IV - Erdöl, Erdgas, Biomasse und Produkte*. Wien : Technische Universität Wien, 2011. Vorlesungsskript.
42. **Ramakrishnan, Chandrasekhar**. *Optimierung einer FCC-Anlage durch den Einsatz von Liftgas im Riser und Sauerstoffanreicherung im Regenerator*. Wien : Technische Universität Wien, 2000. Diplomarbeit.
43. **OMV AG**. *Verarbeitung von Erdöl/Raffinerietechnik*. s.l. : Carl Hanser Verlag, 1981.
44. **McKetta Jr., John J.** . *Petroleum Processing Handbook*. s.l. : CRC Press, 1992. S. 253.
45. **Swoboda, Matthias**. *Katalytische Spaltung von Vakuumgasöl unter Verwendung von seltenerdenreduzierten Katalysatoren*. Wien : Technische Universität Wien, 2012. Diplomarbeit.
46. **Spausta, Franz**. *Treibstoffe für Verbrennungsmotoren*. Wien : Springer Verlag, 1953. S. 198. Bd. 2.
47. **Ramakrishnan, Chandrasekhar**. *Umfassende Untersuchungen zur katalytischen Konversion von Bioölen in einer vollkontinuierlichen FCC-Technikumsanlage*. Wien : Technische Universität Wien, 2004. Dissertation.
48. **W. R. Grace & Co**. *FCC Technology Workshop Worms*. 2010. Vortragsunterlagen.
49. **Scherzer, Julius**. *Octane-Enhancing Zeolitic FCC Catalysts*. s.l. : Marcel Dekker Inc., 1990.
50. **Hofbauer, Hermann**. *Wirbelschichttechnik*. s.l. : Technische Universität

Wien, 2016. Vorlesungsskript.

51. *Types of gas fluidization*. **Geldart, Derek**. 5. Mai 1973, Powder Technology, Bd. 7.

52. **Institut für Verfahrenstechnik der Technischen Universität Dresden**. Lehrmaterial. [Online] [Zitat vom: 18. Dezember 2016.] https://tu-dresden.de/ing/maschinenwesen/ifvu/mvt/ressourcen/bilder/studium/lehrmaterial/diagramm_geldart.gif?lang=de.

53. **Fimberger, Josef, Swoboda, Matthias und al., et.** *Versuche mit biogenen Einsatzstoffen im FCC-Prozess, sowie Verfahrenserprobung zur Verwertung von Glycerin*. s.l. : Technische Universität Wien, 2016. Forschungsbericht.

54. **Czech, Martin**. *Katalytisches Niedertemperatur - Cracken von pflanzlichen Ölen in einer internen zirkulierenden Wirbelschicht*. s.l. : Technische Universität Wien, 2016. Diplomarbeit.

55. **Gruber, Hannes**. *Einsatz von raffiniertem Glycerin in einer intern zirkulierenden FCC-Pilotanlage*. Wien : Technische Universität Wien, 2016. Diplomarbeit.

56. **Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung**. GESTIS-Stoffdatenbank; Eintrag zu Ottokraftstoff. [Online] [Zitat vom: 4. August 2017.] [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/531390.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/531390.xml?f=templates$fn=default.htm$3.0).

57. **Sigma-Aldrich**. [Online] [Zitat vom: 12. November 2016.] <http://www.sigmaldrich.com/chemistry/solvents/learning-center/nomograph.html>.

58. **Merker, Günter und Schwarz, Christian**. *Grundlagen Verbrennungsmotoren*. 4. Auflage. s.l. : Vieweg & Teubner, 2009.

59. **Wieland, Heinrich und Scheuing, Georg**. Die Fuchsin-schweflige Säure und ihre Farbreaktion mit Aldehyden. [Online] 1921. [Zitat vom: 25. August 2016.]

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cber.19210541002/abstract;jsessionid=9E642902E2BA95026179E4472A30B82E.f02t01>.

60. **Erowid**. Solvent Miscibility Table. [Online] 22. April 2017. <https://www.erowid.org/archive/rhodium/pdf/solvent.miscibility.pdf>.

61. **Glycerine Producers' Association**. *Physical Properties of Glycerine and Its Solutions*. 1963.

62. **Europäische Kommission**. *Fortschrittsbericht Biokraftstoffe: Bericht über die Fortschritte bei der Verwendung von Biokraftstoffen und anderen erneuerbaren Kraftstoffen in den Mitgliedstaaten der Europäischen Union*. 2007. Mitteilung der Kommission an den Rat und das Europäische Parlament.