

TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN

Vienna University of Technology

## Diplomarbeit

# Einsatz von raffiniertem Glycerin in einer intern zirkulierenden FCC-Pilotanlage

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

Gruber Hannes  
Matrikelnummer: 1218948

Rembrandtstraße 36/25  
A-1020 Wien

Wien, am 22.08.2016

.....  
(Hannes Gruber)

## Danksagung

Zum Abschluss meines Studiums möchte ich meiner Mutter Elisabeth recht herzlich für die Unterstützung während meiner Studienzeit danken. Sowohl durch die finanzielle Unterstützung, als auch Dank ihres Vertrauens habe ich diesen Erfolg feiern dürfen.

Darüber hinaus möchte ich mich bei der wichtigsten Person in meinem Leben, meiner Lebensgefährtin Sarah ganz herzlich bedanken. Sie hatte stets Geduld mit mir, hat mich motiviert und mich durch das Studium begleitet.

An dieser Stelle möchte ich meinem Diplomarbeitsbetreuer Herrn Ass.Prof. Dipl.Ing. Dr.techn. Alexander Reichhold für die äußerst kompetente Betreuung und den stetigen Hilfestellungen bei Problemen während der Untersuchungen ganz herzlich danken.

Ebenfalls möchte ich mich bei dem Projektpartner der OMV AG für die Bereitstellung diverser Einsatzstoffe und der raschen Hilfestellung bei Fragen meinerseits bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei den Dissertanten Dipl.Ing. Matthias Swoboda und Dipl.Ing. Josef Fimberger für die sehr wertvollen Praxistipps und die überaus positive Arbeitsatmosphäre innerhalb der Arbeitsgruppe bedanken. Ebenso möchte ich meinem Kommilitonen Marco Büchele BSc. für die ausgezeichnete Zusammenarbeit und das stets freundschaftliche Arbeitsklima bedanken. Weiterführend möchte ich den Bachelorstudenten Florian Knaus und Dominik Hartl für das Ausarbeiten verschiedener Teilaufgaben in den letzten Monaten danken.

## Kurzfassung

Das Ziel dieser Diplomarbeit ist, den Einsatz von raffiniertem Glycerin in einer kontinuierlich betriebenen Fluid Catalytic Cracking-Pilotanlage zu untersuchen. Dabei wird 99,5w% reines Glycerin in verschiedenen Mischungen mit Vakuumgasöl (VGO) als Einsatzstoff für den FCC-Prozess verwendet. Die resultierenden Produkte werden auf ihre Zusammensetzung und Eigenschaften hin untersucht. Des Weiteren soll für technisches Glycerin mit einem hohen Restsalzgehalt eine geeignete Methode zur Aufreinigung gefunden werden.

Bei den Versuchen ist zu beobachten, dass mit steigender Glycerinbeimischung der Wassergehalt im Produkt fast linear ansteigt. Dabei steigt der Wassergehalt im Produkt, wenn die FCC-Anlage mit 100% Glycerin betrieben wird, auf ca. 60w%. Darüber hinaus erhöht sich die Konzentration der Kohlenstoffoxide ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ) bei annähernd gleicher Koksproduktion im Produktgas drastisch. Die wertvollen Produkte, also der Gas- und Benzin-Lump nehmen mit der Erhöhung des Glyceringehalts im Feed fast linear ab.

Weiterführend zeigt eine Analyse der Glycerinkonversion, dass, unabhängig vom Massenanteil Glycerin im Einsatzstoff, rund 60w% des eingesetzten Glycerins zu Wasser umgewandelt werden. Die Untersuchung zeigt ebenfalls, dass ein großer Anteil des Glycerins zu Koks und Kohlenstoffoxiden umgewandelt wird. Weiters zeigt die Auswertung, dass nur ein geringer Anteil des eingesetzten Glycerins zu Gas oder Benzin umgesetzt wird.

Die Aufreinigung des technischen Glycerins hingegen war sehr erfolgreich. Mit Hilfe der gewählten zweistufigen diskontinuierlichen Destillation (atmosphärische- und Vakuumdestillation) wurde das technische Glycerin ohne thermische Schädigung von 78w% auf 99,6w% aufgereinigt. Zusätzlich wurde mit dieser Methode der Großteil des Salzes aus dem Glycerin entfernt.

## Abstract

The aim of this work is to research the use of refined glycerol as a feedstock for Fluid Catalytic Cracking. Therefore, highly pure glycerol (99,5w%) is mixed with vacuum gas oil at several ratios and used as feedstock in a fluid catalytic cracking pilot plant. The pilot plant is situated at the Vienna University of Technology. The resulting products are analyzed and important benchmark parameters are experimentally determined.

What we can see in this experiment is, that with higher glycerol concentrations in the feed, the water content of the product is linear ascending up to 60w%. In addition to this the carbon oxide content ascends steeply while the coke production stays almost at the same level. The content of the valuable products (gas and gasoline) is decreasing badly, with the increase of the glycerol content in the feed.

Furthermore, the investigation of the glycerol conversions shows, that unrelated to the glycerol content in the feed, about 60w% of the glycerol are converted to water. Additional to that, it is clearly evident that a large amount of the glycerol is converted to carbon monoxide, carbon dioxide and coke. Only a small part of the glycerol is converted to gas or gasoline.

The purification of technical glycerol was very successful. With a two step batch distillation (atmospherical and vacuum) it was possible to purify the glycerol up to 99,6w%. Another benefit was, that all the salt residues were removed without thermal degradation of the glycerol.

# Inhaltsverzeichnis

Danksagung .....	I
Kurzfassung.....	II
Abstract .....	III
Inhaltsverzeichnis .....	IV
1. Motivation.....	1
2. Aufgabenstellung .....	2
3. Grundlagen .....	3
3.1 Einleitung.....	3
3.2 Klima- und Energiepolitik in Österreich .....	5
3.2.1 Erneuerbare Energieträger und Energieeffizienz .....	5
3.2.2 Reduktionsziel für Treibhausgase .....	6
3.3 Entstehung, Gewinnung und Raffination konventioneller Kraftstoffe .....	8
3.4 Glycerin, Eigenschaften und Stand der Technik.....	16
3.4.1 Eigenschaften und Qualitätsmerkmale des Glycerins .....	16
3.4.2 Herstellungsprozesse.....	18
3.4.3 Möglichkeiten zum Einsatz von Glycerin und seinen Derivaten .....	22
3.4.4 Aktuelle Zahlen .....	23
3.4.5 Glycerin als Feed in einer FCC-Anlage.....	24
3.5 Fluid Catalytic Cracking .....	25
3.5.1 Grundlagen der Wirbelschichtsysteme.....	25
3.5.1 Funktionsweise und Mechanismus des Fluid Catalytic Cracking .....	34
3.5.2 Katalysatoren der FCC-Technologie .....	38
4. Anlagen- und Experimentbeschreibung.....	39
4.1 Anlagenbeschreibung.....	39
4.1.1 Feeding und Feedvorwärmung .....	42
4.1.2 Reaktor, Regenerator und Kühler .....	43
4.1.3 Fluidisierungssettings.....	44
4.1.4 Produktgasabtrennung.....	45
4.2 Spezifikation der Einsatzstoffe .....	45
4.2.1 Feed.....	45
4.2.2 Katalysator .....	47

4.3. Versuchsdurchführung .....	48
4.3.1 Vorversuche .....	48
4.3.2 Bestimmung der Feedrate.....	49
4.3.3 Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit $U_L$ .....	49
4.3.4 Bestimmung des Katalysatorumlaufs und der C/O-Rate.....	50
4.3.5 Das Lumpmodel und die Konversion (Total Fuel Yield) .....	51
4.3.6 Analyse und Auswertungsmethoden.....	52
4.4 Anlagenbetrieb .....	60
4.4.1 Betriebssicherheit.....	60
4.4.2 Anlagenbedienung .....	60
4.5 Aufreinigung des technischen Glycerins .....	62
5. Ergebnisse .....	64
5.1 Lockerungspunktbestimmung des Bettmaterials .....	64
5.2 Aufreinigung des technischen Glycerins .....	65
5.3 Auswertung der Crackversuche .....	67
5.3.1 Auswertung der Total Fuel Yield und der Lumpanteile.....	67
5.3.2 Analyse des Gas-Lumps .....	68
5.3.3 Analyse des Benzin-Lumps.....	70
5.3.4 Analyse der C/O-Rate .....	73
5.3.5 Sauerstoffbilanz .....	74
5.3.6 Analyse der Glycerinkonversion.....	76
6. Zusammenfassung und Ausblick .....	81
Quellenverzeichnis .....	83
Abbildungsverzeichnis.....	87
Tabellenverzeichnis .....	89
Anhang A Messergebnisse.....	90
Anhang B R&I Schema der gesamten FCC Pilotanlage.....	91
Anhang C Datensätze .....	92
C.1 Datensätze zum Einleitungskapitel .....	92
C.2 Messdaten .....	93
Formelzeichen .....	94
Abkürzungsverzeichnis.....	95

# 1. Motivation

Bedingt durch die weltweit steigenden Bevölkerungszahlen wird sich der Energiekonsum in den nächsten Jahrzehnten voraussichtlich weiter steigern. Mit dem zunehmenden Energieverbrauch steigt auch die Belastung der Umwelt. Weitgreifende klimapolitische Regulationen in der Europäischen Union zwingen Industrie und Endverbraucher zum verstärkten Einsatz von erneuerbaren Energieträgern (Richtlinie 2009/28/EG) und zu einer erheblichen Steigerung der Energieeffizienz (Energieeffizienzrichtlinie der EU 2012/27/EU).

Die öffentlich zur Verfügung stehenden Prognosen bezüglich des Energiemarktes von Shell [1], Exxon Mobile [2], etc. prognostizieren einen stetig steigenden Verbrauch an Primärenergieträgern. Ziel der Zukunft muss es sein, dem Treibhauseffekt entgegen zu wirken, und neben den Effizienzmaßnahmen vermehrt CO<sub>2</sub>-neutrale Energieträger in industriellen Anwendungen, sowie im Transportsektor einzubinden. Beispielsweise kann durch die Beimischung von biologischen Energieträgern in technisch ausgereiften Prozessen fossiler Brennstoff zum Teil substituiert werden. Für die Anwendung in Dieselmotoren wird zum Beispiel Biodiesel (vor allem Fettsäuremethylester, FAME) zur Einhaltung der Beimischquoten eingesetzt. Durch die in den letzten Jahren schlagartig explodierte Biodieselproduktion fällt technisches Glycerin (auch Glycerol, Propan-1,2,3-triol) in riesigen Mengen als Wertstoff an.

Frühere Publikationen zur technischen Nutzung von Glycerin [3] [4] [5] beschäftigten sich zwar mit den potentiellen Anwendungen von Glycerin als Biofeed, jedoch wurde in der öffentlich zugänglichen Literatur bis jetzt noch keine Anwendung mit Glycerin in einer kontinuierlichen FCC-Anlage publiziert.

Die spannende Aufgabe dieser Untersuchung ist es nun, den ausgereiften Betrieb einer FCC-Technikumsanlage zu modifizieren. Es soll überprüft werden, ob und in wie weit der fossile Einsatzstoff Vakuumgasöl (VGO) durch Glycerin ersetzt werden kann.

## 2. Aufgabenstellung

Im Zuge dieser Diplomarbeit soll untersucht werden, ob und in wie fern die Beimischung von raffiniertem Glycerin (99,5w%) zum Standardfeed in einer vollkontinuierlichen FCC-Pilotanlage möglich ist. Als Standardfeed und Basecase wird, reines und hydriertes, VGO der OMV AG verwendet.

Die Pilotanlage wurde 2010 fertig gestellt und ist für den Betrieb mit reinem VGO-Feed ausgelegt. Für jeden Versuch sind sowohl das Produkt-, als auch das Abgas, sowie betriebsrelevante Parameter zu analysieren. Weiterführend sind die Wartung und für die Versuche notwendige Umbauten, sowie Reparaturen Teile dieser Diplomarbeit

Die einheitliche Definition von Glycerin für diese Arbeit ist in Kapitel 3.4.1 nachzulesen.

Vorausgehende Versuche [6] beschäftigten sich mit der Mischbarkeit von technischem Glycerin (~80w%), aus der Biodieselproduktion, mit VGO als Feed für den FCC-Prozess. Aufgrund der Nichtmischbarkeit von technischem Glycerin und dem VGO musste das Feedsystem um einen zweiten Strang erweitert werden, um eine gleichbleibende Zusammensetzung des Feeds zu gewährleisten. Die Versuche mit dem technischen Glycerin scheiterten am zu hohen Restsalzgehalt (Katalysatoren bei der Biodieselumesterung mit Methanol). Die Salze lagerten sich bis zur Verstopfung an der Innenseite des Feedeinleitrohrs an. In dieser Vorstudie werden Versuche mit der Beimischung von 15w% raffinierten Glycerin zu VGO erfolgreich in der FCC-Pilotanlage durchgeführt.

Das Ziel dieser Untersuchung ist, verschiedene Mischungen von raffiniertem Glycerin und VGO als Feed für die FCC-Technikumsanlage zu verwenden. Dabei soll der Glyceringehalt im Feed schrittweise, bis zum Feeding mit reinem Glycerin, erhöht werden. Als Vergleichsversuch ist ein Basecase mit 100% VGO Feed zu erstellen. Eine wichtige Erkenntnis der Untersuchung ist die Gesamtkraftstoffausbeute. Weiterführend wird analysiert inwiefern sich die Zusammensetzung der verschiedenen Produkt-Lumps mit der unterschiedlichen Feedzusammensetzung ändert. Des Weiteren wird eine Sauerstoffbilanz erstellt und etwaige Differenzen erörtert. Schließlich werden die Produktzusammensetzungen der Versuche von reinem VGO bis zu reinem Glycerin verglichen.



## 3. Grundlagen

### 3.1 Einleitung

Zu Beginn dieser Arbeit wird in einer kurzen Einleitung die energie- und klimapolitische Situation in der EU, respektive in Österreich erörtert. Auf Grund der in den folgenden Absätzen besprochenen Restriktionen und Zielvorgaben bezüglich Emissionen und dem Einsatz von erneuerbaren Energien der jeweiligen EU-Staaten besteht der Bedarf an Forschungsarbeiten zur Anwendung von erneuerbaren Energieträgern.

In Österreich bietet sich aufgrund der Topographie Wasserkraft als beste Alternative an. Jedoch ist die Wasserkraft in Österreich bereits massiv ausgebaut und neue Projekte werden, meist aufgrund der tiefen baulichen Eingriffe in die Natur und entsprechender Gesetze dagegen, nur selten und unter vielen Auflagen genehmigt. Sonnen- und Windenergie sind in Österreich lokal bereits sehr gut aufgestellt, jedoch ist ähnlich wie bei Wasserkraft der topologische Faktor limitierend. Die gute Verfügbarkeit und Vielseitigkeit bei der energetischen Nutzung sprechen den nachwachsenden Rohstoffen großes Potential für die Zukunft zu.

In Abbildung 1 und Abbildung 2 ist der Primärenergieverbrauch in Österreich für die Jahre 1990 und 2013 in Prozent dargestellt. Als sonstige erneuerbare Energien verstehen sich Solar-, Windenergie, Energie aus Biomasse und Geothermie. In diesen Abbildungen ist gut zu erkennen, dass die erneuerbaren Energien auf Basis der österreichischen Gesetzgebung, bezüglich der Förderung von erneuerbaren Energien [7] in den letzten 23 Jahren absolut um rund 10% gestiegen sind und damit einen Anteil von 30% haben. Kommt in den nächsten Jahrzehnten kein Verbot für fossile Rohstoffe werden diese, wegen der ausgereiften Technik und der Wirtschaftlichkeit, voraussichtlich weiter den größten Teil des Bruttoinlandsverbrauchs ausmachen.

Außerdem wird in Abbildung 4 ersichtlich, dass der Transportsektor 2013 mehr als 30% des Energieendverbrauchs in Österreich ausmachte. Verglichen mit 1990 (Abbildung 3) stagniert dieser Wert bei rund 30%. Dieser Aspekt lässt die Vermutung zu, dass dem Transportsektor und somit dem Kraftstoffbereich auch in Zukunft große energietechnische Bedeutung zukommt. Für die nächsten Jahrzehnte gilt es, das Potential von biogenen Einsatzstoffen in der Raffinerietechnik zu erforschen. Besonderes Augenmerk muss auf die Wirtschaftlichkeit im Vergleich mit fossilen

Einsatzstoffen gelegt werden. Erste Schritte dieser neuen Herausforderung sind das Blending von Diesel mit FAME und Benzin mit Ethanol, sowie die Herstellung von Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) in Hydrieranlagen. Eine weitere Möglichkeit Biomasse in der Raffinerietechnik zu integrieren wäre als Cofeed in verschiedenen Umwandlungsprozessen, wie beispielsweise dem Fluid Catalytic Cracken oder dem Coking. Ziel muss jedoch sein, durch das Cofeeding von Biomasse die Ausbeute an gewinnbringenden Produkten (Benzin, Diesel, Kerosin, Ethen, Propen, etc.) konstant zu halten oder im besten Fall zu steigern.

Im Zuge dieser Arbeit wird die Erdölraffination, im speziellen der oben genannte FCC-Prozess, die FCC-Technikumsanlage der TU-Wien und die verschiedenen Produkte genauer beschrieben. Schließlich wird in dieser These eine Mischungsreihe von VGO und Glycerin als Feed für die FCC-Pilotanlage untersucht.

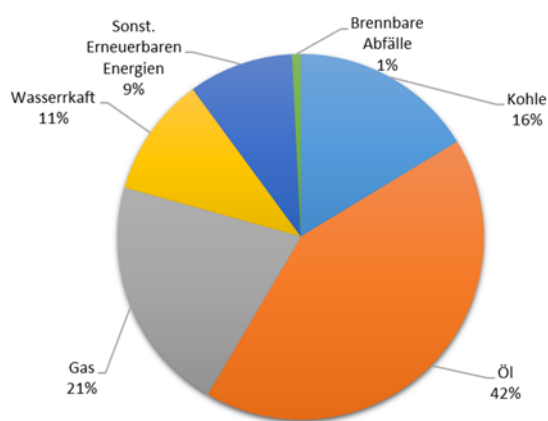


Abbildung 1 Bruttoinlandsverbrauch Österreich 1990 in [%] [8]

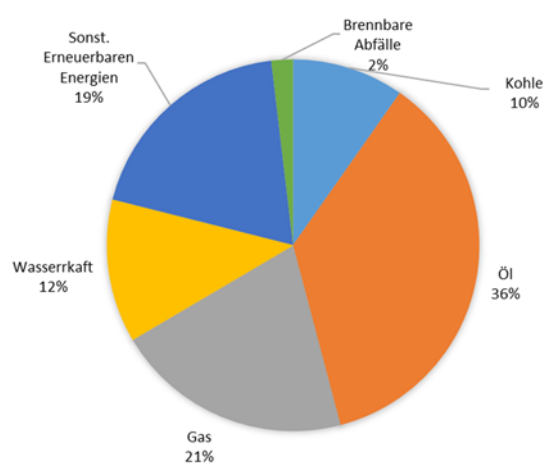


Abbildung 2 Bruttoinlandsverbrauch Österreich 2013 in [%] [8]

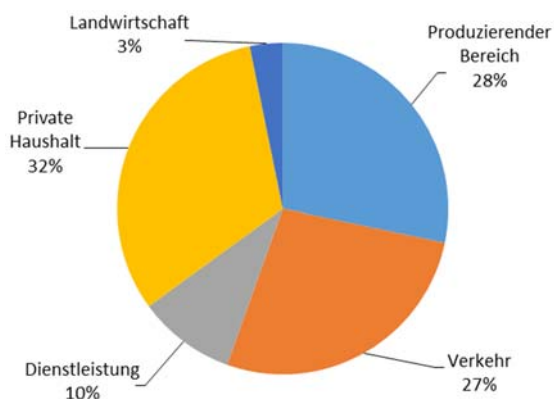


Abbildung 3 Energieendverbrauch nach Sektoren 1990 [8]

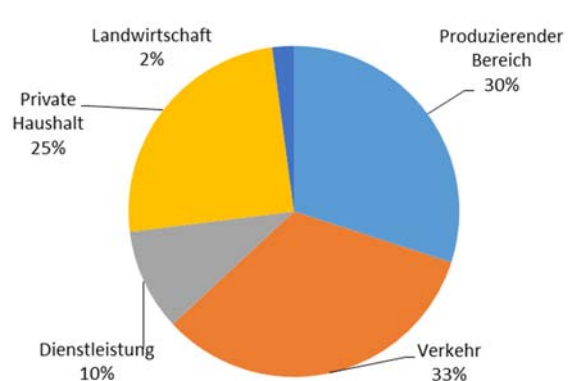


Abbildung 4 Energieendverbrauch nach Sektoren 2013 [8]

## 3.2 Klima- und Energiepolitik in Österreich

### 3.2.1 Erneuerbare Energieträger und Energieeffizienz

In Österreich wird derzeit die „Energiestrategie Österreich“ [9] des Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft (bmwfw) und des Lebensministeriums umgesetzt. Ziel dieser Strategie ist eine massive Umstrukturierung des österreichischen Energiemarktes um die heimische Energieversorgung krisensicherer zu gestalten. Die drei Grundsäulen der Strategie sind

- Steigerung der Energieeffizienz
- Ausbau der erneuerbaren Energien
- Sicherstellung der Energieversorgung

Die Strategie sieht vor, das Niveau des Energieendverbrauchs auf den Wert von ca. 1100 PJ konstant zu halten. Wie in Abbildung 5 veranschaulicht stagniert der Endenergieverbrauch seit 2005 bei den gewünschten 1100 PJ. Des Weiteren ist auch klar ersichtlich, dass der Anteil an fossilen Energieträgern, also Ölprodukten, Gas und Kohle ebenfalls seit 2005 konstant bei über 50 % liegen.

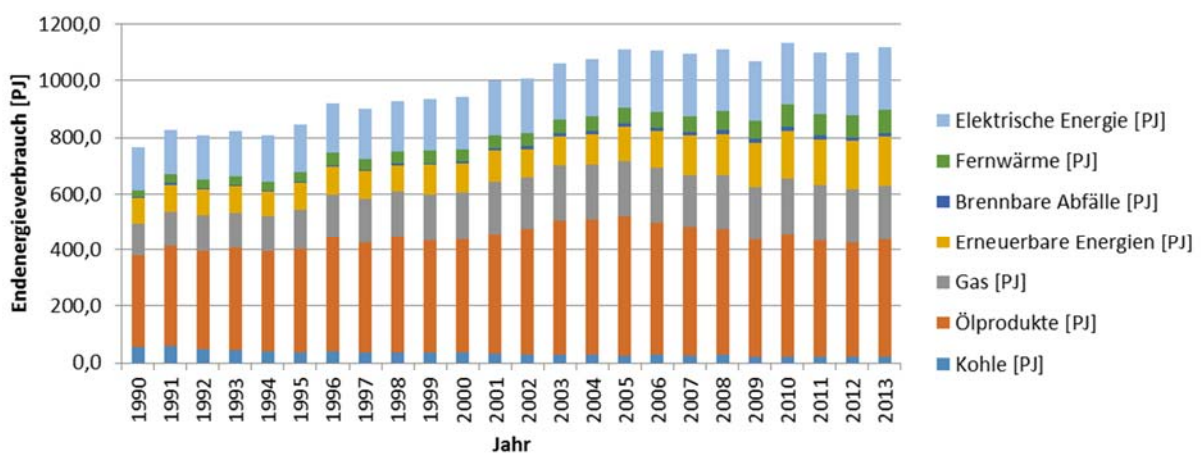


Abbildung 5 Endenergieverbrauch Österreich 1990-2013 [8]

Darüber hinaus geht aus dem „Energienstatus Österreich 2015“ [8] hervor, dass 2013 die erneuerbaren Energieträger an der inländischen Energieerzeugung bereits einen Anteil von rund 78% haben (402 PJ von 513,3 PJ).

### 3.2.2 Reduktionsziel für Treibhausgase

In der Tagung des Europäischen Rates vom 23. und 24. Oktober 2014 [10] wurde beschlossen die EU-internen Treibhausgasemissionen bis 2030 im Vergleich zu 1990 um 40% zu reduzieren. In Abbildung 6 sind die Hauptemissionsverursacher der letzten Jahre für Österreich, nach Sektoren aufgeschlüsselt, dargestellt. Der größte Anteil der Emissionen entsteht durch die Industrie, den Verkehr und die Energieerzeugung.

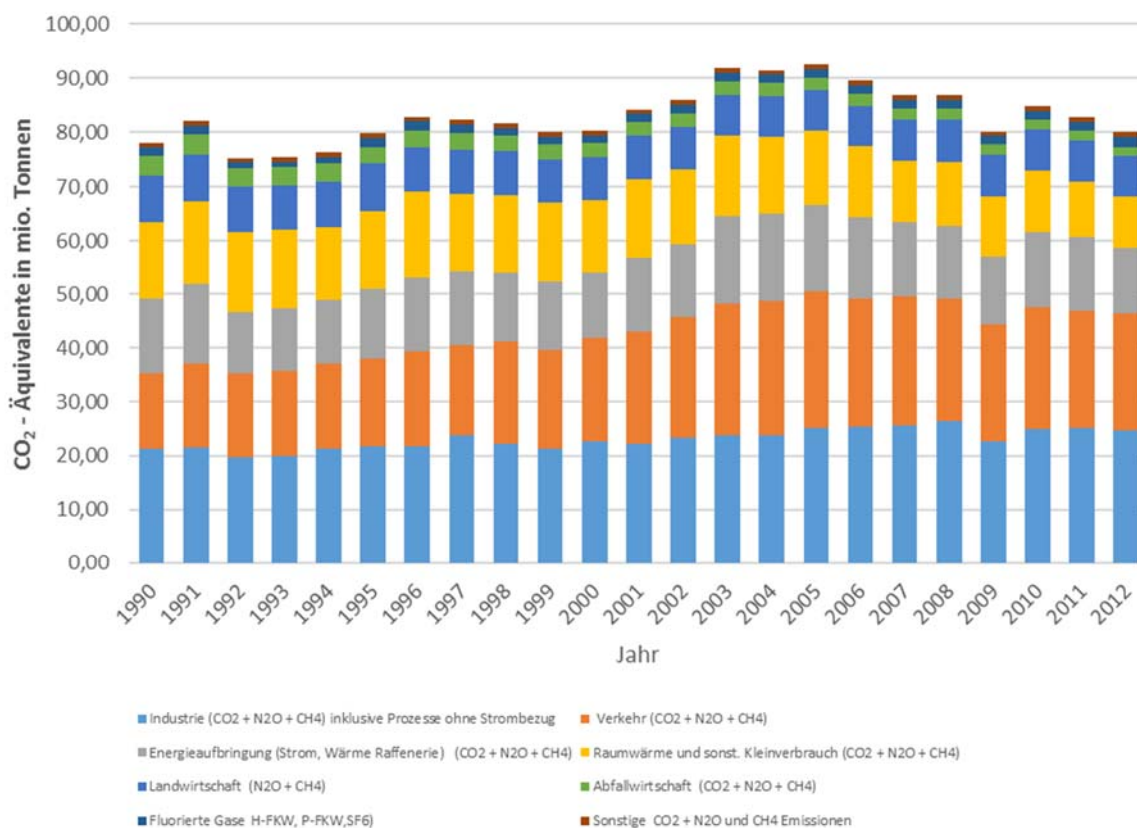


Abbildung 6 CO<sub>2</sub> Emissionen in Österreich bis 2013 [11]

Um das ambitionierte Reduktionsziel der Europäischen Union zu erreichen, müssen die wichtigsten Treibhausgase CO<sub>2</sub>, Fluorkohlenwasserstoffe, Methan und Stickoxide zukünftig reduziert werden. Kohlendioxid stammt hauptsächlich aus verbrennungstechnischen Anwendungen mit fossilem Rohstoffeinsatz.

Wie zuvor erwähnt wird aus Abbildung 6 ersichtlich, dass der Verkehrssektor einen großen Anteil an den Gesamtemissionen in Österreich hat. In Abbildung 7 sind die Kraftstoffsverkaufszahlen inklusive allfälliger Bioanteile mit Hilfe von Zahlen des Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt- und Wasserwirtschaft dargestellt [12]. Derzeit wird in Diesel vor allem FAME oder hydriertes Pflanzenöl (HVO) und in Benzin Bioethanol in geringem Prozentbereich beigemischt. Von den

verkauften Treibstoffmengen in Österreich sind 20w% Ottokraftstoffe und die restlichen 80w% sind Diesel. Um für diesen Sektor trotz gleichbleibender oder steigender Kraftstoffverkaufszahlen und konstanter Biobeimischquoten eine CO<sub>2</sub> Reduktion zu erzielen, müssen weitere Lösungsansätze in der Raffinerietechnik erforscht werden.

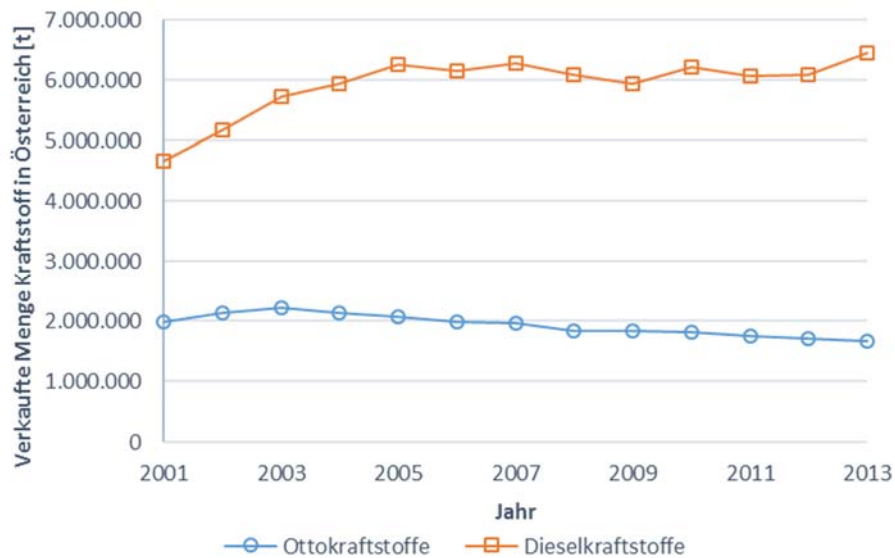


Abbildung 7 Kraftstoffverkauf in Österreich [12]

Die Anwendung von Glycerin als Cofeed in FCC-Anlagen würde die CO<sub>2</sub> Bilanz des Transportsektors verbessern. Voraussetzung für die Anwendung von Glycerin ist eine gleichbleibende Kraftstoffausbeute und eine konstante Kraftstoffqualität. Dieser potentielle Lösungsansatz wird im Zuge dieser Diplomarbeit untersucht.

## 3.3 Entstehung, Gewinnung und Raffination konventioneller Kraftstoffe

### 3.3.1 Entstehung und Gewinnung von Erdöl

Erdöl ist ein Gemisch aus verschiedensten Kohlenwasserstoffen. Die Entstehung dauert mehrere Millionen Jahre und hat seinen Ursprung in marinen Kleinlebewesen oder in Pflanzen. Dabei sinken die kohlenstoffhaltigen Edukte zum Meeresgrund und werden in mehreren Schritten mit undurchlässigen Sedimentschichten überlagert. Anaerobe Bakterien, sowie erhöhte Drücke und Temperaturen führen schließlich zur Konversion in Kohlenwasserstoffe. Durch die ständige Bewegung der Erdkruste migriert sowohl das Erdöl, als auch das Erdgas in poröse Speichergesteine. Rund 80% der heute bekannten Lagerstätten des Erdöls sind Antiklinale oder Salzstockdächer in 1000-6000m Tiefe. Nach erfolgreicher Lagerstättenuche bzw. Aufschlussbohrung kann das Erdöl mittels drei verschiedener Verfahren gefördert werden.

- **Primärförderung**, durch Eruptivförderung, Förderpumpen und Gasliftförderung sind bis zu 20% gewinnbar.
- Bei der **Sekundärförderung** wird der Lagerstättendruck durch Flutung der Lagerstätte mit Wasser aufrechterhalten und bis zu 30% des Rohstoffes gewonnen.
- Die aufwendigste, aber effektivste Methode (bis zu 50% der Lagerstätte kann ausgebeutet werden) ist die **Tertiärförderung**. Mittels Wasserdampf, Polymeren, und Verdrängungsgasen (CO<sub>2</sub> oder Flüssiggase) wird eine niederviskose Öl-Wasser-Emulsion gefördert.

### 3.3.2 Chemie des Rohöls

Erdöl ist ein Naturprodukt und variiert in seiner Zusammensetzung je nach Lagerstätte sehr stark. Nach der Abtrennung des mitgeführten Wassers sind die Hauptbestandteile des Rohöls Kohlenstoff (bis 90w%) und Wasserstoff (bis 14w%), sowie Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff. Dabei kommen Kohlenwasserstoffe vorwiegend als Paraffine (Alkane), Naphthene (Cycloalkane), Aromaten und sehr selten auch als Olefine (Alkene) im Erdöl vor.

Schwefel kommt hauptsächlich in den Verbindungen der Mercaptane, Thioether oder Thiocycloalkane vor. Wegen der geltenden Schwefelgrenzwerte für Kraftstoffe (10 ppm) und weil Schwefel ein Katalysatorgift ist, wird er durch Hydrierung entfernt.

In eher geringen Mengen kommen Sauerstoff (als Carbonsäure) und Stickstoff (als Pyridin- und Chinolinderivat) vor. Trotz der geringen Mengen führen die meist basischen Stickstoffverbindungen bei sauer katalytischen Prozessen zur Deaktivierung des Katalysators und müssen somit unbedingt entfernt werden.

Des Weiteren sind aufgrund der Förderung anorganische Verschmutzungen im Rohöl zu finden. Neben den Salzverbindungen ( $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $NaCl$ , etc.) sind Metalle wie Vanadium, Arsen und Nickel zu finden. Die anorganischen Verunreinigungen sind oft Katalysatorgifte und können ferner zu Schwierigkeiten bei der verbrennungstechnischen Anwendung führen.

Die Dichte des Erdöls variiert, so wie die elementare Zusammensetzung, nach geographischer Lage und Förderungsmethode zwischen 0,8 kg/l (Leichtöl) und 1 kg/l (Schweröl). Der Siedebereich des Rohöls erstreckt sich über mehrere 100°C.

### **3.3.3 Erdölraffination**

#### **3.3.3.1 Grundschemata einer Erdölraffinerie**

Wie in Abbildung 8 veranschaulicht kann eine moderne Kraftstoffraffinerie in die Sektoren Trennung, Konversion/Umwandlung und Nachbehandlung aufgeteilt werden. In den folgenden Absätzen werden die oben genannten Schritte genauer ausgeführt und ein kurzer Überblick über die wichtigsten Spezifikationen gegeben. Des Weiteren ist der für diese Untersuchung verwendete FCC-Prozess in Kapitel 3.5 genauer beschrieben.

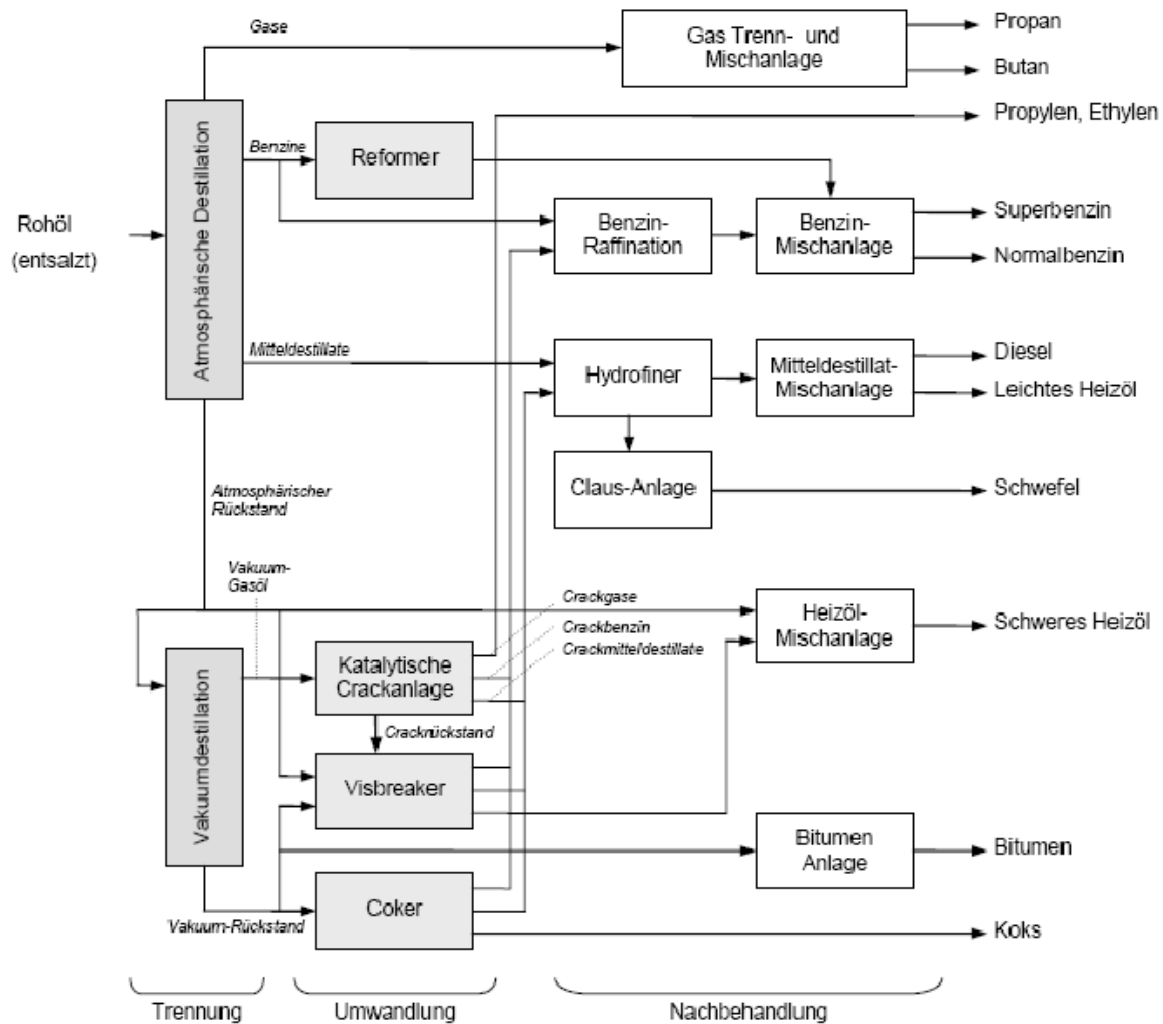


Abbildung 8 Grundfließbild einer Erdölraffinerie [13]

### 3.3.3.2 Vorbehandlung des Rohöls

Um die verschiedenen Rohöle in der thermischen Trennung, das heißt der atmosphärischen- und der Vakuumdestillation, problemlos aufzutrennen, müssen Verunreinigungen wie Wasser und Salze vorher entfernt werden.

Salze aus Formationswasser oder Meerwasser verursachen in den Destillationskolonnen höhere Siedetemperaturen, begünstigen Korrosion und führen zu Ablagerungen an Heizelementen. Zu diesem Zweck wird das Rohöl bei 120°C und 4-5 bar mit insgesamt 3-5% Frischwasser vermischt. Zusätzlich wird zur besseren Abtrennung von Öl und Wasser mit Demulgatoren gearbeitet. Um auch die kleinsten Wassertröpfchen der Emulsion in denen Salz gelöst ist in die Wasserphase zu überführen, wird ein Hochspannungswchselfeld mit 15-20 kV angelegt [13].



### 3.3.3.3 Thermische Trennung des Rohöls

Im ersten Schritt der thermischen Trennung wird entsalztes Rohöl in mehreren Wärmetauschern mit den Destillationsprodukten auf ca. 250°C vorgewärmt und schließlich in einem direkt befeuerten Erhitzer für die atmosphärische Destillation auf Betriebstemperatur gebracht. Bei der Überschreitung von 400°C setzen bereits thermische Crackvorgänge ein, deshalb darf diese Temperatur nicht überschritten werden. Neben dem gewonnenen Raffineriegas, Benzin und Mitteldestillat wird der atmosphärische Rückstand als Einsatz für die Vakuumdestillation verwendet. Die genauen Spezifikationen, wie zum Beispiel Siedetemperatur und chemische Zusammensetzung der einzelnen Siedeschnitte, hängen stark von der jeweiligen Raffineriekonfiguration bzw. vom verwendeten Rohöl ab. In der Vakuumdestillation, welche bei 30-70 mbar arbeitet, wird die Siedetemperatur um rund 150 C° gesenkt [14]. Die gewonnenen Breitband-Vakuumdestillate mit einem atmosphärischen Siedebereich von 350-566°C werden vorzugsweise als Feed für die FCC Anlagen eingesetzt.

Eine mögliche Produkttrennung nach Siedeschnitten bei Umgebungsdruck kann wie folgt aussehen [13]:

- Raffinerie- und Flüssiggase < 32°C
- Benzin (Leichtbenzin, Naphtha) 32-193°C
- Kerosin 193-271°C
- Gasöl (Leicht bis Schwer) 271-566°C
- Vakuum Rückstand > 566°C

### 3.3.3.4 Stoffliche Konversion des Rohöls durch thermisches Cracken

Thermisches Cracken wurde vor allem in den Anfängen der Raffinerietechnik zur Erhöhung der Kraftstoffausbeute verwendet, aktuell wird aber vor allem durch katalytisches Cracken die Kraftstoffausbeute gesteigert. Thermische Crackverfahren kommen heutzutage fast ausschließlich als Visbreaking, Coking und Retorting Verfahren zur Behandlung von Ölschiefern und –sandem zur Anwendung. Darüber hinaus zählt auch das Steamcracking zu den thermischen Verfahren, wird jedoch aufgrund der massiven Verfahrensunterschiede im nachfolgenden Kapitel separat beschrieben.

Grundsätzlich laufen beim thermischen Cracken viele komplexe Teilreaktionen nebeneinander ab. Die Reaktionen sind meist endotherm und beeinflussen sich gegenseitig. Der radikalische Mechanismus wird in folgende Teilschritte unterteilt

- **Startreaktion**, bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls erhöhtem Druck bilden sich unter  $\alpha$ - oder  $\beta$ - Spaltung von Kohlenwasserstoffen primäre C-Radikale.
- Die **Wasserstoffabstraktion** und die **Isomerisierung** sind abhängig von der relativen Stabilität der C-Radikale (tertiär > sekundär > primär). Bei der Wasserstoffabstraktion wird von einem benachbarten Kohlenwasserstoffatom ein H abgezogen. Hingegen wird bei der Isomerisierung das C–Radikal intramolekular verlagert und gegebenenfalls das äußerste C-Atom mit einem H Atom abgesättigt.
- Schließlich reagieren beim **Kettenabbruch** zwei Radikale miteinander und bilden ein neues Molekül.
- Des Weiteren bilden sich Olefine, zyklische Kohlenwasserstoffe, aromatische Verbindungen und durch Kondensation dieser Aromaten Koks.

Das Visbreaking Verfahren (auch mildes Cracken genannt) läuft bei 480-490°C und 8-50bar ab. Als Einsatz kann sowohl atmosphärischer- als auch Vakuumrückstand verwendet werden. Der Feed wird vorgewärmt und mit Gasöl aus der Kolonne abgeschreckt. In der Fraktionier- und anschließend in der Flashkolonne wird das Produkt aufgetrennt. Ziel dieses Prozesses ist die Erniedrigung der Viskosität und des Fließpunktes. Dadurch erhöhen sich der Benzinanteil, und die Fraktion für die katalytische Behandlung.

Beim Fluid- bzw. Flexi-Coking werden in einer kontinuierlich betriebenen Wirbelschicht vor allem Destillationsrückstände mittels heißem Koksbed bei 500-550°C vergast. Die Produkte Cokergase (12%), Naphtha (15%) und Gasöle (44%) werden im Kopf des Reaktors abgezogen [14]. Der entstehende Koks wird in einem zweiten Wirbelschichtreaktor zur Beheizung der Primärwirbelschicht thermisch genutzt.

#### 3.3.3.5 Stoffliche Konversion des Rohöls durch Steamcracken

Bei Temperaturen von über 800°C werden Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von überhitztem Wasserdampf in einer stark endothermen Reaktion im Röhrenspaltfen thermisch gecrackt. Ähnlich wie im vorigen Kapitel beschrieben ist der Mechanismus radikalisch und es laufen Start-, Wachstums- und Abbruchsreaktion parallel ab. Beim Steamcracken (auch Pyrolyse genannt) werden Naphtha oder andere leichte Erdölfraktionen als Einsatz verwendet um hauptsächlich kurzkettige Olefine herzustellen. Um das thermische Cracken am Ofenausgang ad hoc zu unterbinden wird das Produkt am Ofenausgang schlagartig abgekühlt. Zielprodukte sind C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> Olefine als Grundbausteine für die Chemieindustrie.

#### 3.3.3.6 Stoffliche Konversion des Rohöls durch katalytisches Cracken

Der in dieser Arbeit verwendete FCC-Prozess wird in Kapitel 3.5 detailliert beschrieben.

#### 3.3.3.7 Stoffliche Konversion des Rohöls durch katalytisches Reformieren

Neben dem FCC-Prozess liefert das katalytische Reformieren den größten Anteil zum Blending von hochklopfestem Fahrbenzin. Dabei wird die Schwerbenzinfraction (atmosphärischer Siedeschnitt 70-180°C, ROZ 40-60) bei 490-540°C und 8-40 bar unter Verwendung von ca. 0,75% Platin auf Zeolithträger als Katalysator teilweise aromatisiert und so die Oktanzahl erhöht. Durch die ablaufende Dehydrozyklisierung und Aromatisierung entstehen Gemische aus Aromaten und substituierten Aromaten, welches auch als Einsatzstoff zur Produktion von Reinaromaten BTX (Benzol, Toluol, Xylol) Anwendung findet. Des Weiteren fällt Wasserstoff als wichtiges Nebenprodukt an.

### 3.3.3.8 Stoffliche Konversion des Rohöls durch katalysierte Isomerisierung

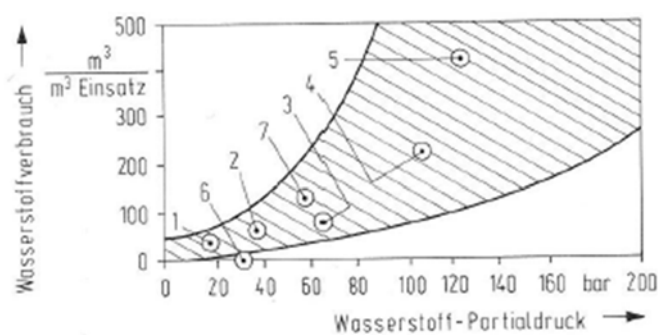
Ziel der Isomerisierung ist es, nicht oder wenig verzweigte Paraffine in stark verzweigte Isoparaffine umzuwandeln. Bei 15-30 bar und 150-200°C wird dadurch mit Hilfe eines Platin Katalysators auf Aluminiumoxidträger die Oktanzahl von Leichtbenzin erhöht oder die Isobutan Ausbeute eines C<sub>4</sub>-Schnittes maximiert. Der Mechanismus läuft wie beim katalytischen Cracken über Carbeniumionen als Reaktionsträger ab (siehe Kapitel 3.5.1).

### 3.3.3.9 Katalytische Alkylierung

Bei der katalytischen Alkylierung werden Isobutan und niedere Olefine zu Alkylaten mit einer ROZ von >95 hergestellt und als Blendingkomponente für Fahrbenzin verwendet. Als Katalysator dient konzentrierte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 4-5°C oder HF bei 10-46°C. Bedingt durch 6 bis 10-fachen Isobutanüberschuss ist die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens stark von der Verfügbarkeit von Isobutan abhängig.

### 3.3.3.10 Hydrierende Verfahren

Unter dem Sammelbegriff „hydrierende Verfahren“ versteht sich in der Erdölverarbeitung sowohl das Hydrofining, als auch das Hydrocracken von Erdölderivaten in einer Wasserstoffumgebung. Das breite Betriebsfeld der hydrierenden Verfahren ist in Abbildung 9 veranschaulicht.



1. Hydrierende Entschwefelung von Benzin
2. Hydrierende Entschwefelung von Mitteldestillaten
3. Hydrierende Entschwefelung von Vakuumdestillaten
4. Hydrierende Entschwefelung von Rückständen
5. Hydrocracken
6. Selektives Hydrocracken leichtes Gasöl (katalytische Entparaffinieren)
7. Selektives Hydrocracken schweres Gasöl

Abbildung 9 Übersicht über die Hydrierenden Verfahren [14]

Die Hydrierung mittels Kobalt/Molybdän Katalysatoren auf Aluminiumoxid liefert folgende Vorteile:

- Entfernung von Schwefel, Stickstoff, Arsen, Nickel und Vanadium
- Die Sättigung ungesättigter Kohlenwasserstoffe
- Entfernung von Sauerstoffverbindungen erhöht die Lagerstabilität

### 3.3.4 Produkte der Rohölraffinerie

In Tabelle 1 ist eine vereinfachte Einteilung der möglichen Endprodukte einer Erdölraffinerie aufgelistet. Als wichtigste Produkte für den Transportsektor in Österreich und der EU sind Fahrbenzin mit einer ROZ >95 und Diesel (auch Winterdieselschnitte) herauszuheben. Winterdiesel hat im Vergleich zu konventionellen Diesel den Vorteil, dass auch bei Temperaturen bis -40°C keine langkettigen Paraffine kristallisieren. Durch Additive wird der Cold Filter Plugging Point (CFPP) deutlich herabgesetzt. Die wirtschaftlichsten Fraktionen sind Fahrbenzin, Diesel und Naphtha. Das Ziel des FCC-Prozesses ist die Maximierung der Kraftstoffausbeute. Der für diese Untersuchung verwendete Feed VGO wird als Vakuumdestillat mit einem Siedebereich 350 bis ca. 500°C angeführt.

**Tabelle 1 Produkte einer modernen Erdölraffinerie**

Erdölfraction	Produktbeschreibung
Raffineriegase	Koch-, Heiz- und Industriebrennstoffe, Synthesebausteine
Flüssiggase (C3-C4)	Koch-, Heiz- und Industriebrennstoffe, Synthesebausteine sowie Grundkomponenten für Ottokraftstoffe
Benzine 35-200°C	Rohstoff für Ottokraftstoffe, Petrochemie und Einsatz für das Reformieren
Siedebereich 50-250°C	Weitschnitt- Düsentreibstoff
Petroleum (Kerosin) 150-250°C	Flugdüsen-, Traktorentreibstoff und Leuchtpetroleum
Gasöle 200-370°C	Dieselmotoren- und Heizöl EL
Rückstandsöl > 370°C	Heizöl S, Bunkeröle, Rohstoffe zur Schmierölherstellung
Vakuumdestillate 350-~500°C	Motoren-, Maschinenschmieröle und FCC Einsatzstoff
Rückstände der Vakuumdestillation	Bitumen oder Straßenasphalt
Petrolkoks und Ölruß	Elektrodenherstellung und Reifenproduktion

## 3.4 Glycerin, Eigenschaften und Stand der Technik

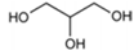
In den folgenden Absätzen werden Eigenschaften und technisch relevante Details bezüglich der Verwendung von Glycerin in einer FCC-Anlage beschrieben.

### 3.4.1 Eigenschaften und Qualitätsmerkmale des Glycerins

Glycerin (auch Glycerol) kommt als Gerüstmolekül in Triglyceriden vor und ist eine der wichtigsten Zwischenstufen im Metabolismus des menschlichen Körpers.

Erstmals wurde das Glycerin 1779 vom schwedischen Wissenschaftler Carl W. Scheele als durchsichtige, sirupähnliche Flüssigkeit mit Lösungsmitelegenschaften beschrieben. Schon damals war bekannt, dass Glycerin in Kohlenwasserstoffen nicht löslich ist. Mit dem heutigen Wissensstand ist Glycerin chemisch gesehen eine farblose, fast geruchlose, hygroskopische, ölige Substanz und der einfachste dreiwertige Alkohol. Glycerin kann sowohl aus natürlichen Einsatzstoffen, als auch petrochemisch hergestellt werden. Beim Prozessieren von Glycerin ist besonders auf die Zersetzungstemperatur von 290°C bei Umgebungsdruck zu achten. Das Glycerin zersetzt sich beim Überschreiten dieser Temperatur überwiegend zu Acrolein (auch Acrylaldehyd). Acrolein ist flüchtig, farblos, hat einen stechenden Geruch und ist äußerst toxisch, Glycerin hingegen hat in seiner reinen Form ein geringes Reiz- und Wirkpotential [15]. Wegen der drei hydrophilen Alkoholgruppen ist Glycerin stark hygroskopisch und wasserlöslich. Weitere wichtige chemische Eigenschaften sind in Tabelle 2 zu finden.

Tabelle 2 Eigenschaften des Glycerins

Technische Eigenschaft	Wert
Summenformel	$C_3H_5(OH)_3$
Strukturformel	
Molmasse [g/mol]	92,09
Sauerstoff [w%]	52,12%
Kohlenstoff [w%]	39,13%
Wasserstoff [w%]	8,76%
Dichte bei 20°C [g/cm <sup>3</sup> ]	1,26 [15]
Flammpunkt im geschlossenen Tiegel [°C]	191 [15]
Zündtemperatur [°C]	400 [15]
dynamische Viskosität bei 20°C [mPa*s]	1412 [15]
LD 50 (Kaninchen) [mg/kg]	> 10000 [15]
Lebensmittelzusatzkennzeichnung	E 422

Glycerin kann in der Europäischen Union in verschiedenen Qualitätsstufen erworben werden. Wenn von Glycerin zu lesen ist, wird meist von einer wässrigen Lösung gesprochen. Das Verhältnis Glycerin-Wasser kann sich je nach Aufbereitung stark unterscheiden. Des Weiteren unterscheiden sich die Definitionen von technischem Glycerin je nach Autor. So kann beispielsweise die Konzentration von Wasser-, Salz- oder sonstiger Verunreinigungen stark variieren. In dieser Untersuchung werden folgende Qualitätsdefinitionen, angelehnt an die Definitionen von Ciriminna R. [16] für Glycerin unterschieden. Allgemein wird ab der Qualitätsstufe „technisches Glycerin“ aufwärts von raffiniertem Glycerin gesprochen wird.

- **Rohglycerin** (crude glycerol), verunreinigtes Nebenprodukt direkt aus der Produktionslinie mit verschiedenen, sich stark unterscheidenden Qualitätsmerkmalen.
- **Technisches Glycerin**, mit stark variierenden Reinheitsgraden von 80-95,5w%, je nach Aufreinigungsschritten. Das technische Glycerin wird als chemischer Grundbaustein verwendet, jedoch nicht für die Lebensmittel- und Pharmaindustrie.
- **Pharmazeutisches Glycerin** nach dem Standard United States Pharmacopeia (USP), wird aus Tierfett oder Pflanzenölen mit einer Reinheit >99,5w% hergestellt. Dieses Produkt ist für die Anwendung in der Lebensmittel- und Pharmaindustrie geeignet. Mit einer Reinheit von >99,7w% ist sogar eine Anwendung in koscheren Lebensmitteln erlaubt.

### 3.4.2 Herstellungsprozesse

Die möglichen Prozesse zur Spaltung von Fetten und Ölen, welche als Produkt oder Nebenprodukt Glycerin bilden, sind in Abbildung 10 dargestellt. Mengenmäßig von Bedeutung sind die Umesterung und die Hydrolyse der Triglyceride. Die Produktion von Glycerin aus der Verseifung der Aminolyse ist gering. Im folgenden Kapitel werden die Umesterung, Hydrolyse und die Verseifung von Triglyceriden kurz beschrieben.

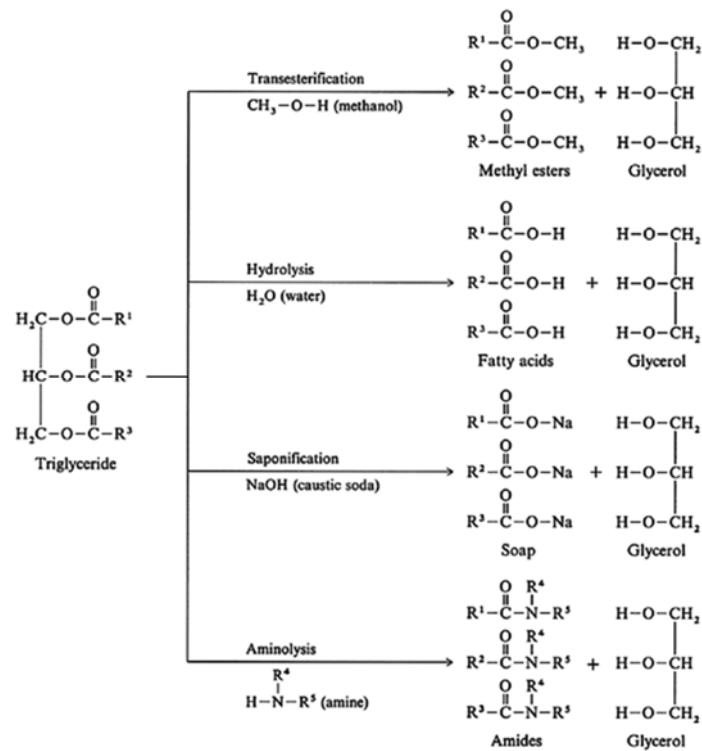


Abbildung 10 Prozesse zur Spaltung von Triglyceriden [17]

#### 3.4.2.1 Glycerin aus der Spaltung von Triacylglyceriden

##### Umesterung von Triacylglyceriden

Fettsäuremethylester (FAME), auch Biodiesel genannt, ist derzeit in der EU der wichtigste biogene Kraftstoff für den Transportsektor. Für die großtechnische, chemische Synthese von Fettsäuremethylester (FAME) werden Triacylglyceride vorwiegend aus pflanzlichen Rohstoffen verwendet. Eine nachhaltige Anwendung finden in der EU Pflanzenöle aus Raps und der Sonnenblume.

Hauptsynthesepfad für die Herstellung von Biodiesel aus Pflanzenölen ist die homogen katalytische Umesterung. Ein vereinfachtes Reaktionsschema ist in Abbildung 11 dargestellt. Bei moderaten Temperaturen von 50-70°C werden 100



Tonnen Pflanzenöl und 10,5 Tonnen Methanol zu 100 Tonnen Biodiesel und 10,5 Tonnen Glycerin [18] stöchiometrisch umgewandelt. Um das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verlagern, wird zusätzlich ein 60-100w% Methanolüberschuss zugegeben

Als Katalysator kann beispielsweise 1w% Natriumhydroxid verwendet werden. Nach erfolgreicher Umesterung wird der Katalysator im Glycerin gebunden und mit dem Glycerin abgetrennt.

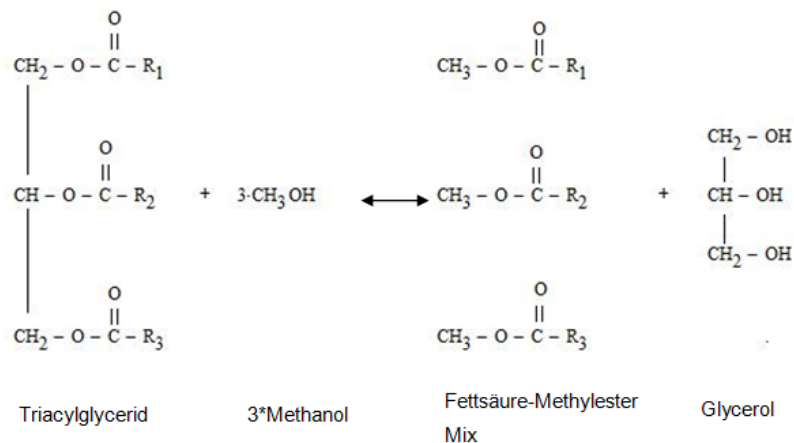


Abbildung 11 Umesterung mit Methanol [19]

Ohne weitere Aufreinigungsschritte wird hier technisches Glycerin mit geringer Reinheit gewonnen. In der Glycerinphase finden sich nicht nur der Katalysator, sondern auch Seife, welche aus einer Nebenreaktion entsteht und Wasser.

### Hochdruckhydrolyse von Triacylglyceriden

Die Hochdruckspaltung ist bereits seit 1854 bekannt und ist neben der Umesterung der wichtigste Lieferant von Glycerin. In einem kontinuierlichen Prozess wird Wasser und Öl im Gegenstromprinzip in einer Spaltkolumne bei 20-60 bar und 220-260°C geführt. Dabei wird „sweet water“, also ~ 15w% Glycerin in Wasser gewonnen und als Rohglycerin mit einer Verseifungszahl von 88 [20] angeboten.

### Verseifung von Triacylglyceriden

Grundsätzlich gibt es folgende drei Verseifungsreaktionen:

- Neutrale Verseifung von Triacylglyceriden
- Dampfspaltung von Triacylglyceriden
- Verseifung von FAME

Bei jeder dieser Reaktionen entsteht Glycerin. Jedoch wird Glycerin je nach Seifenart und Herstellungsprozess als Veredelungskomponente im Produkt oder als Kreislaufprodukt verwendet [21]. Glycerin aus der Seifenproduktion hat aufgrund der Glycerinproduktion mit höherer Reinheit aus der Biodieselproduktion nur noch eine geringe Bedeutung.

### 3.4.2.2 Petrochemische Synthese aus Propen

Wie in Abbildung 12 zu erkennen ist, ist die Synthese von hochreinem Glycerin aus Propen über drei Pfade möglich. Industriell wirtschaftlich ist jedoch nur der Synthesepfad über Allylchlorid (3-Chlorpropen). Die Synthesepfade über Acrolein wurden zwar in großtechnischen Anlagen angewandt, haben jedoch heute keine Bedeutung mehr.

Die erste Synthese von Glycerin aus Propen wurde von I.G. Farben 1943 in Oppau erfolgreich durchgeführt. Zuerst wird bei 300-600°C Chlor und Propen in einem Röhrenreaktor bestmöglich vermischt. Bei diesen Temperaturen entsteht ein Chlorradikal, welches das Wasserstoffatom an der Allyl-Position des Propens substituiert und Allylchlorid bildet. Daraufhin wird das produzierte Allylchlorid mit Hypochlorid (HOCl) zu Dichlorohydrin oxidiert und anschließend mit NaOH zu Epichlorohydrin umgewandelt. Durch Hydrolyse wird schließlich mit Hilfe einer wässrigen NaOH-Lösung oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Glycerin hergestellt [20].

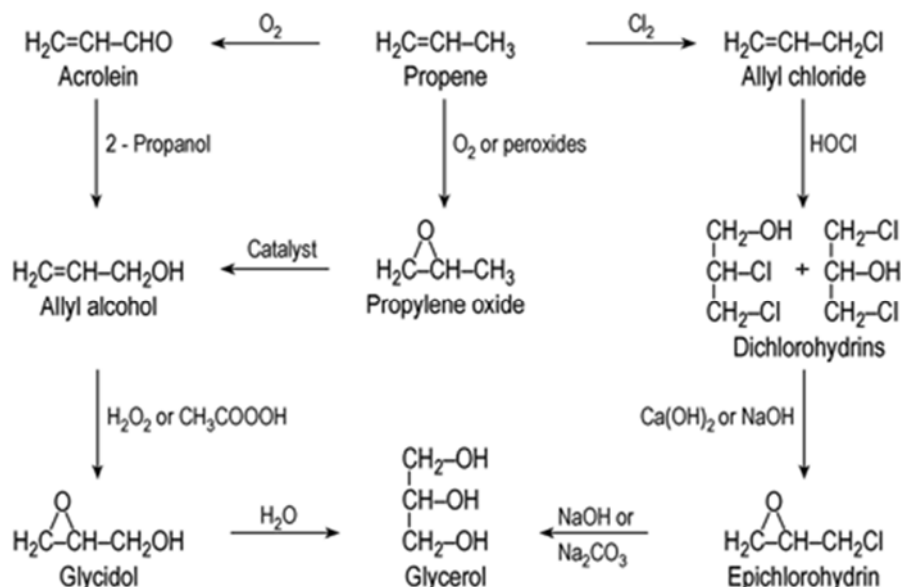


Abbildung 12 Synthese Zweige von Glycerin aus Propen [20]

### ***3.4.2.3 Biotechnologische Herstellung durch Fermentation***

Bereits Pasteur hat 1858 die Bildung von Glycerin bei der Fermentation von Alkohol beobachtet. Die technische Nutzbarkeit ergab sich jedoch erst als der Prozessmechanismus verstanden wurde. Nachdem der Fermentationsprozess mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unterbrochen wird und das Zwischenprodukt zu Glycerinphosphat reduziert wird, kann Glycerin durch Hydrolyse mit bis zu 25% Ausbeute gewonnen werden. Auch dieser Prozess ist aus heutiger Sicht nicht wirtschaftlich. [20]

### ***3.4.2.4 Vorbehandlung, Konzentrierung und Raffination von Glycerin***

Die Vorbehandlung des Rohglycerins ist für die weitere Prozessführung notwendig. Die Glycerin-Wasser Mischung welche aus der Hochdruckhydrolyse gewonnen wird, ist wegen der freien Fettsäuren leicht sauer. Die disperse Fett- und Öl-Phase kann durch Sedimentation oder Zentrifugation abgetrennt werden. Als letzter Schritt vor der Aufreinigung wird in einem mehrstufigen Verdampfer aus rostfreiem Stahl die Glycerinkonzentration auf 70-90w% erhöht, um eine Degenerierung während der Lagerung zu vermeiden.

Für Rohglycerin, welches einen hohen Gehalt an organischer Verunreinigung enthält, wird der zweistufige „soda-lime“ Prozess verwendet. Mit Hilfe von Aktivkohle wird das Glycerin gebleicht sowie gefiltert und mit Natriumhydroxid werden die restlichen freien Fettsäuren verseift. Ein Optimum für diesen Prozess wird mit einer 50:50 Glycerin-Wasser-Lösung erzielt.

Die abschließende Aufkonzentrierung auf 99,5w% Glycerin erfolgt durch thermische Trennverfahren. Hat das vorbehandelte Glycerin jedoch noch einen hohen Salzgehalt, wird dieses vorzugsweise mittels Dünnschichtverdampfung oder einer Ionenausschlusschromatographie [20] abgetrennt. Für geringere Salzkonzentrationen kann auch eine Ionenaustauschchromatographie verwendet werden. Geladene Verunreinigungen werden so gegen Wasser ausgetauscht und zusätzlich werden Fett, Seife, Verfärbungen, geruchsverursachende Stoffe und andere Verunreinigungen entfernt.

Der derzeitige Stand der Technik um 99,5w% Glycerin zu erhalten, ist das Wasser aus aufbereitetem Glycerin mit geringem Salzgehalt in einem Fall-Film-Verdampfer mit erzwungenem Umlauf zu verdampfen.

Aktuelle Forschungen durch Bournay [22] zeigten, dass die hochreine Herstellung von hochreinem Biodiesel (98,3% rein) und Glycerin (98% rein) mit Zn-Al Katalysatoren möglich ist. Dies würde die massiven Aufreinigungskosten drastisch reduzieren und so Glycerin als Biofeedstock noch attraktiver machen.

### 3.4.3 Möglichkeiten zum Einsatz von Glycerin und seinen Derivaten

Glycerin hat aufgrund seiner Eigenschaften ein weitreichendes Einsatzgebiet. Unter anderem ist Glycerin in Nahrungsmittel, Kosmetik und Toilettenzubehör als Bestandteil oder Synthesebaustein zu finden. Traditionell wird Glycerin als Feuchthaltemittel, Süßstoff, Konservierungsmittel oder Lösungsmittel eingesetzt. Die Hauptanwendungsgebiete sind in Abbildung 13 dargestellt. In der Lebensmitteltechnologie wird Glycerin oft als Lösungsmittel zum Extrahieren von Naturstoffen wie Vanillin oder Gewürzmittel verwendet. In weiterer Folge ist Glycerin ein ausgezeichneter Träger für Färbungsmittel und Geschmacksverstärker. In der Kosmetik wird Glycerin als solches oder in Form von Monoglyceriden, Estern oder anderer Derivate in Cremes, Lotionen oder in Zahnpasten verwendet.

Die drei Hauptkomponenten, welche aus Glycerin gewonnen werden können, sind

- 1,3-Proandiol findet seine Hauptanwendung in der Lebensmittelindustrie, Kosmetik, Pharmazie und in der Polymerindustrie
- Wasserstoff
- Acrolein

Besonders interessant für zukünftige Applikationen im Kraftstoffbereich sind die tert-butyl-Ether des Glycerins. Derzeit wird Methyl-Tert-Butyl-Ether (MTBE) oder ETBE Ethyl-Tert-Butyl-Ether zur Erhöhung der Klopfestigkeit verwendet. Tert-Butyl-Ether Mischungen des Glycerins weisen eine ROZ von 112-128 auf. Die beste Performance als Blendingkomponente liefern höhere Ether, wie 1,3-di-tert-butoxy-2-propanol (DTBG1), 1,2-di-tert-butoxy-3-propanol (DTBG2), und 1,2,3-tri-tert-butoxy-2-propane (TTBG). Derzeit wird sowohl die Anwendung in Diesel- und Ottokraftstoffen, als auch die Beimischung in Biodiesel erforscht. Neben den guten Lösungseigenschaften in Biodiesel weisen die eben genannten Ether einen hohen Flammpunkt, geringe Wasseraffinität, und verbesserte Verbrennungseigenschaften auf [20] [23].

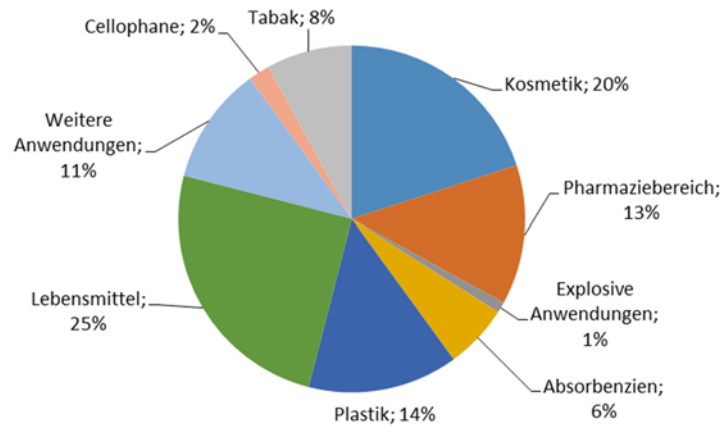


Abbildung 13 Hauptanwendungen von Glycerin [20]

### 3.4.4 Aktuelle Zahlen

Durch die in den letzten Jahren stark steigende Biodieselproduktion steigt auch die Verfügbarkeit von Glycerin, welches dabei als Nebenprodukt anfällt. Wie aus Abbildung 14 und Abbildung 15 ersichtlich stammen 2009 bereits 64% des am Weltmarkt erhältlichen Glycerins aus der Biodieselproduktion, 1999 stammte der Großteil noch aus der Fettsäureproduktion und nur rund 10% aus der Biodieselherstellung. Schätzungen rechneten 2015 mit einer jährlichen Produktion von über 2 Millionen Tonnen an raffiniertem Glycerin [16]. Zukünftig wird sogar ein weiterer Überschuss an Glycerin auf dem Weltmarkt erwartet [24].

Wie in Abbildung 16 und Abbildung 17 ersichtlich, sinken mit dem stetig steigenden Angebot von Rohglycerin aus der Biodieselproduktion die Preise sowohl für raffiniertes Glycerin, als auch für das Rohglycerin. Je nach Qualität des Rohglycerin liegt der Preis 2011 bei rund 100 US\$ pro Tonne. Der Preis für raffiniertes Glycerin variiert je Qualitätsstufe.

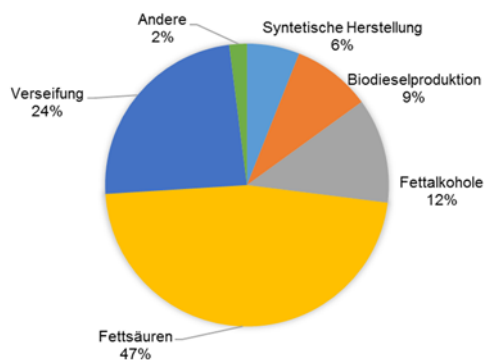


Abbildung 14 Glycerinproduktion nach Industriezweig 1999 (Reproduziert nach [16])

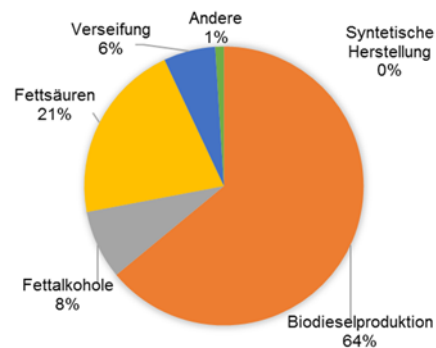


Abbildung 15 Glycerinproduktion nach Industriezweig 2009 (Reproduziert nach [16])

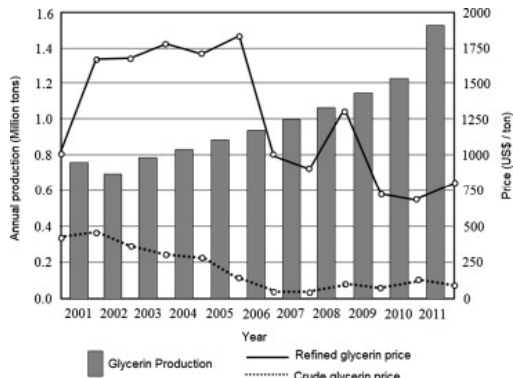


Abbildung 16 Abschätzung Glycerinpreis vs. Glycerinproduktion [4]

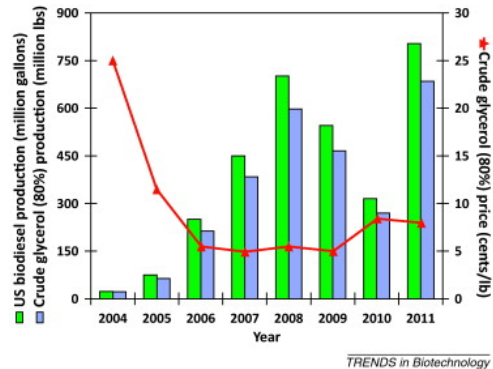


Abbildung 17 Abschätzung Rohglycerinpreis vs. Biodiesel und Rohglycerinproduktion [25]

### 3.4.5 Glycerin als Feed in einer FCC-Anlage

Für diese Untersuchung ist das thermische Verhalten von Glycerin sehr wichtig. Da für den Anlagenbetrieb der Feed und somit auch das Glycerin vorgeheizt werden muss, wird im Folgenden die thermische Stabilität von Glycerin beschrieben. Wird das Glycerin bei Umgebungsdruck auf eine Temperatur von über 290°C erhitzt beginnt es unter Zersetzung zu sieden [15]. Dabei bildet sich unter Abspaltung von Wasser das giftige Acrolein (siehe Abbildung 18). Da beim Fördern in die Anlage während des Versuchs ein Zersetzen des Edukts vermieden werden soll, muss bei der Versuchsdurchführung auf diesen Aspekt Rücksicht genommen werden. In den Anlagensettings muss somit darauf geachtet werden, dass der Feedstrang in dem Glycerin gefördert wird, nicht über 290°C erhitzt wird. Ausführliche Literatur zur Acroleinproduktion aus Glycerin liefern Talebian-Kiakaleieh A. [26] und Witsuthammakul A. [27].

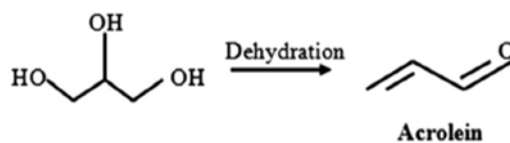


Abbildung 18 Acroleinherstellung aus Glycerin [26]

## 3.5 Fluid Catalytic Cracking

In diesem Kapitel wird die Theorie des FCC-Prozesses beschrieben. Bei dem in dieser Untersuchung verwendeten Reaktor handelt es sich um eine intern zirkulierende Wirbelschicht mit katalytischem Bettmaterial. Deshalb wird zunächst in Grundzügen die Funktion von Wirbelschichten erklärt und anschließend auf die katalytischen Prozesse eingegangen.

### 3.5.1 Grundlagen der Wirbelschichtsysteme

Von einer Wirbelschicht wird allgemein gesprochen, wenn ein Reaktor gefüllt mit Bettmaterial der Dichte  $\rho_p$  von unten nach oben mit einem Fluid der Dichte  $\rho_f$  durchströmt wird. Voraussetzung ist, dass  $\rho_f \ll \rho_p$  ist. In Abbildung 19 sind verschiedene Wirbelschichtzustände charakterisiert. Abbildung 19 (a) beschreibt ein Festbett bei dem die Fluidisierungsgeschwindigkeit gering ist und sich die Partikel nicht bewegen. Wird die Fluidisierungsgeschwindigkeit bis zum Lockerungspunkt (Lockerungsgeschwindigkeit  $U_L$ , Abbildung 19 (b)) erhöht, dehnt sich das Bettmaterial langsam aus. Wird die Strömungsgeschwindigkeit weiter erhöht stellt sich für Flüssigkeiten meist eine homogene Wirbelschicht (smooth fluidization, Abbildung 19 (c)) und bei Gasen zumeist eine heterogene, basenbildende Wirbelschicht, wie in Abbildung 19 (d) zu sehen, ein. Sonderformen der Blasenbildung sind bei Reaktoren mit kleinem Durchmesser/Höhe-Verhältnis zu beobachten und in Abbildung 19 (e) und (f) abgebildet. Der Blasendurchmesser nimmt bei den eben genannten Strömungsregimen von unten nach oben zu. Der obere Anwendungsbereich der Wirbelschichtsysteme wird mit der Schwebegeschwindigkeit  $U_s$  beschrieben. Überschreitet die Strömungsgeschwindigkeit die Schwebegeschwindigkeit so stellt sich ein pneumatischer Transport des Bettmaterials aus der Wirbelschicht ein (pneumatic transport, Abbildung 19 (h)). Eine weitere Sonderform stellt sich ein, wenn sich kurz vor dem Erreichen der  $U_s$  Feststoffstrahlen bilden (turbulente Wirbelschicht, Abbildung 19 (g)).

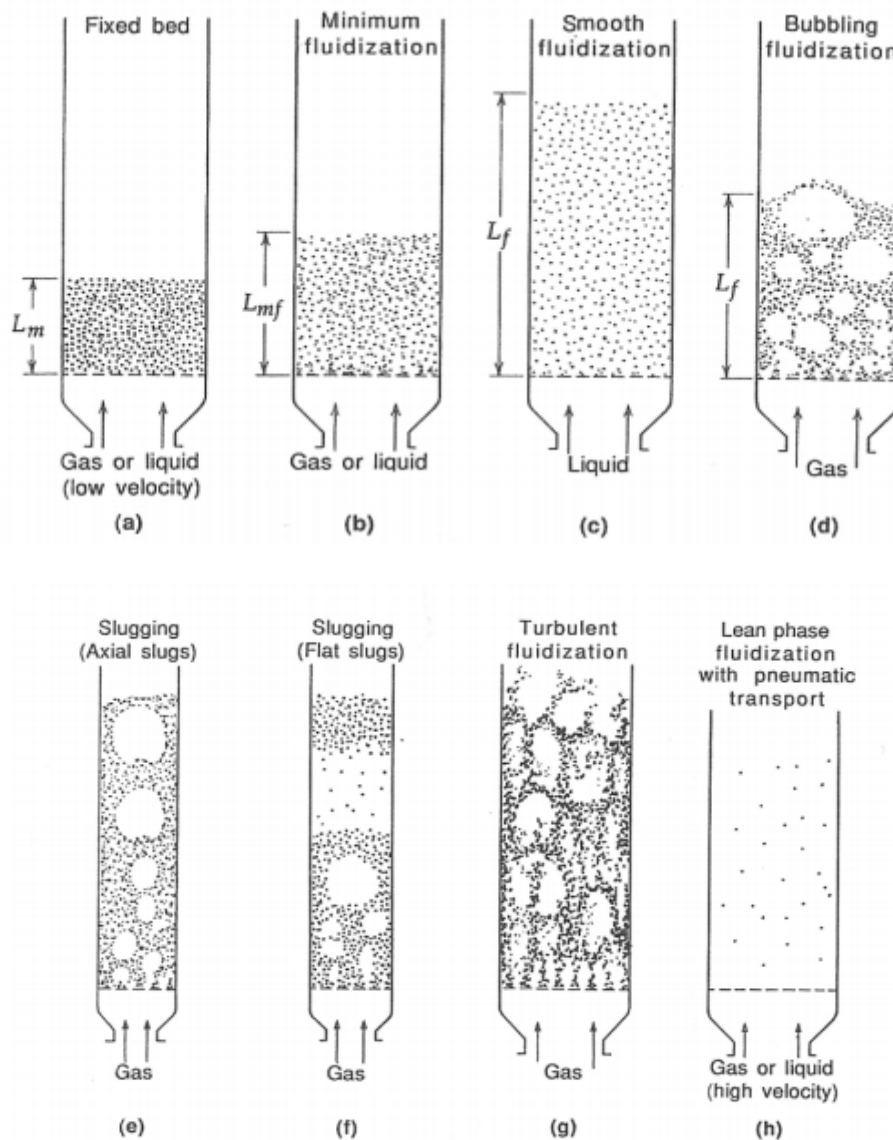


Abbildung 19 Zustände einer Wirbelschicht mit unterschiedlichen Gasströmungen [28]

Die Porosität oder Leerraumanteil  $\varepsilon$  in einer Bettschüttung kann aus dem Hohlraumvolumen der Schüttung  $V_L$  und dem Schüttvolumen  $V_{Schü}$  folgendermaßen berechnet werden

$$\varepsilon = \frac{V_L}{V_{Schü}} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

Ein weiterer Vorteil von Wirbelschichtsystemen gegenüber alternativen Verfahren ist die sehr gute Fluid-Feststoff-Durchmischung, dessen Güte auch wesentlichen Einfluss auf die Auslegung des Wirbelschichtsystems hat. Durch das gute Volumen zu Oberflächen Verhältnis von Bettmaterialien mit kleinen Partikeln werden sowohl der Wärme- als auch der Stoffaustausch begünstigt. Bei blasenbildenden Wirbelschichten ist der



Wärmeübergang in vertikaler Richtung ausgezeichnet und es stellt sich ein nahezu isothermer Betrieb ein.

Bis in die 1970er wurden für das katalytische Cracken vorwiegend Reaktoren mit einem fluidisierten Katalysatorbett (Abbildung 19 (d)) verwendet. Dies änderte sich jedoch mit der Entwicklung von industriell anwendbaren Zeolithkatalysatoren in den sechziger Jahren. Mit den hochaktiven Katalysatoren etablierte sich auch das System der „Risercracker“, welches auch in dieser angewendet wird. Eine genauere Beschreibung des verwendeten Wirbelschichtsystems ist unter Kapitel 4.1 zu finden.

### *3.5.1.1 Klassifikation der Partikel nach Geldart*

Die gebräuchlichste Unterscheidung der Bettmaterialien einer Wirbelschicht wird hinsichtlich der Fluidisierungscharakteristiken getroffen. Hierzu liefert Geldart mit seiner Klassifikation der Partikel bezüglich Dichte und Korngröße die bekannteste Beschreibung. Auf der vertikalen Achse ist die Dichtedifferenz zwischen Partikel und verwendetem Fluidisierungsmittel ( $\rho_p - \rho_f$ ) und auf der horizontalen Achse der mittlere Partikeldurchmesser  $d_p$  abzulesen (siehe Abbildung 20). Der mittlere Partikeldurchmesser, auch Siebdurchmesser genannt wird folgendermaßen bestimmt:

$$d_p = \sum \frac{w_i}{d_{pi}} \quad \text{Gleichung 3-2}$$

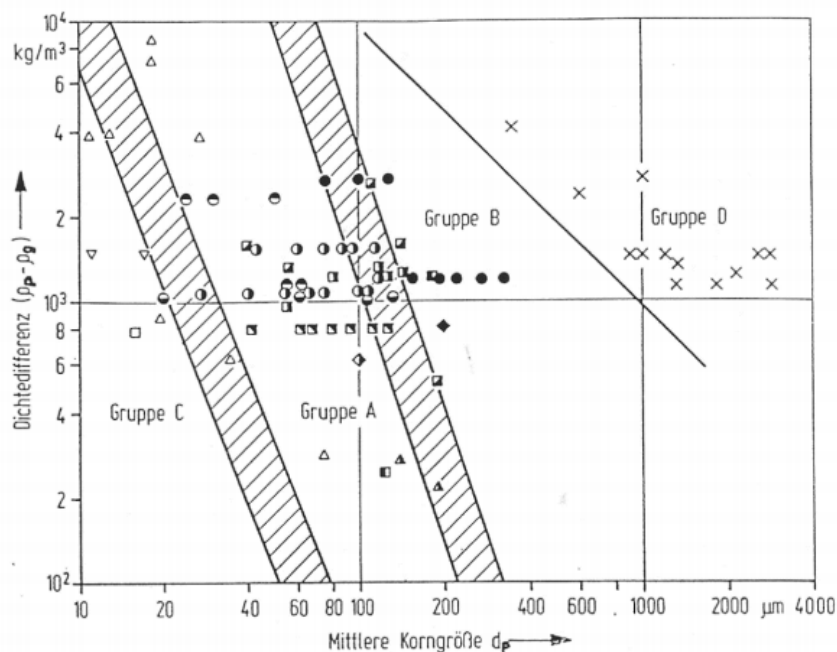
Wobei  $i$  die jeweilige Siebfraktion beschreibt und  $w$  den gewogenen Massenanteil. Diese Berechnung ist für bi- oder trimodale Verteilungen nicht geeignet.

Die in der folgenden Aufzählung beschriebenen Gruppen A und B sind für eine Fluidisierung in einer Wirbelschicht gut geeignet. Besonders große und kleine Partikel, welche in den Gruppen C, beziehungsweise D zu finden sind, haben schlechtere Fluidisierungseigenschaften.

- Partikel der Klasse A weisen leicht kohäsive Eigenschaften auf und sind sehr gut für turbulente oder zirkulierende Wirbelschichten (pneumatischer Transport) geeignet. Ab der Lockerungsgeschwindigkeit  $U_L$  expandiert das Bett zunächst homogen und bei weiterer Erhöhung der Fluidisierungsgeschwindigkeit bilden sich Blasen. Vor allem Crackanlagen, sowie auch die intern zirkulierende

Wirbelschicht der TU-Wien arbeiten mit einem Katalysator dieser Partikelklasse.

- Bei Partikel der Klasse B können Zwischenpartikelkräfte vernachlässigt werden. Direkt nach der Überschreitung der  $U_L$  findet eine Blasenbildung statt.
- In der Gruppe C sind hygroskopische, kleine ( $<20 \mu\text{m}$ ) oder unförmige Partikel mit starken kohäsiven Eigenschaften zu finden. Bei diesen Partikeln sind die kohäsiven Kräfte zwischen den Partikeln größer als die Kräfte, welche das Fluid auf das Partikel ausüben kann. Durch die mögliche Pfropfen- oder Kanalbildung sind diese Partikel für kommerzielle Wirbelschichten eher ungeeignet.
- In die Klasse D fallen sehr große und/oder dichte Partikel. Kommerzielle Anwendungen (Landwirtschaft, Nahrungsmittel) sind vorwiegend als Sprudelschichten ausgeführt.



Zuordnung zu den einzelnen Klassen aufgrund von Beobachtungen verschiedener Autoren:

Gruppe	A	B	C	D
▲		◆	△	×
▣		●	▽	
◻			□	
○				
◐				
◑				
◒				
◓				

Abbildung 20 Partikelklassifikation nach Geldart [28]

### 3.5.1.2 Fluidmechanische Größen und dimensionslose Kennzahlen

Zur Dimensionierung und Auslegung von Wirbelschichtsystemen werden unter anderem dimensionslose Kennzahlen verwendet. Oft sind diese Kennzahlen in empirischen Zusammenhängen zu finden.

Zur Beschreibung der Wirbelschicht wird die Reynoldszahl  $Re_L$  verwendet. Die  $Re_L$  beschreibt allgemein das Verhältnis der Trägheits- zur Zähigkeitskraft. Sie wird aus der Leerrohrgeschwindigkeit  $U$ , dem Sauterdurchmesser  $d_{sv}$ , der Gasdichte  $\rho_g$  und der dynamischen Viskosität  $\mu_g$  des Gases gebildet. Die Leerrohrgeschwindigkeit ergibt sich aus dem Volumenstrom durch die Wirbelschicht  $\dot{V}$  und der Querschnittsfläche  $A$ .

$$U = \frac{\dot{V}}{A} \quad \text{Gleichung 3-3}$$

$$Re_L = \frac{U \cdot \rho_g \cdot d_{sv}}{\mu_g} \quad \text{Gleichung 3-4}$$

Den für die  $Re_L$  verwendete Sauterdurchmesser  $d_{sv}$  wird aus den tatsächlichen Volumina  $V_{\text{partikel}}$  und den tatsächlichen Oberflächen  $O_{\text{partikel}}$  der Einzelpartikel eines Bettmaterials wie folgt berechnet. Der Sauterdurchmesser entspricht somit dem Durchmesser einer Kugel die das unten definierte Verhältnis aufweisen.

$$d_{sv} = 6 \cdot \frac{\sum V_{\text{partikel}}}{\sum O_{\text{partikel}}} \quad \text{Gleichung 3-5}$$

Zur Charakterisierung eines einzelnen Partikels in der Wirbelschicht wird eine weitere Variante der Reynoldszahl definiert. Die  $Re_s$  wird mittels Schwebegeschwindigkeit  $U_s$  des einzelnen Partikels beschrieben.

$$Re_s = \frac{U_s \cdot \rho_g \cdot d_{sv}}{\mu_g} \quad \text{Gleichung 3-6}$$

Darüber hinaus ist die Archimedeszahl in der Wirbelschichttechnik sehr verbreitet. Sie wird unter anderem im Zustandsdiagramm nach Reh angewendet. Allgemein beschreibt sie das Verhältnis von Auftriebskraft zur Reibungskraft und ist folgendermaßen zu berechnen

$$Ar = \frac{\rho_g \cdot d_{sv}^3 \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{\mu_g^2}$$

Gleichung 3-7

In Wirbelschichtsystemen die drucklos betrieben werden kann bei der Berechnung der Archimedeszahl die Gasdichte  $\rho_g$  vernachlässigt werden da sie viel kleiner als die Partikeldichte  $\rho_p$  ist ( $\rho_p \gg \rho_g$ ).

$$(\rho_p - \rho_g) \rightarrow \rho_p$$

Gleichung 3-8

### 3.5.1.3 Druckverlust in einem Wirbelschichtsystem

Um das Bettmaterial im Reaktor zu verwirbeln und zu durchmischen ist eine gewisse Leerrohrgeschwindigkeit  $U_L$  notwendig. In Abbildung 21 ist der typische Druckverlust  $\Delta p$  in einer Wirbelschicht über die Leerrohrgeschwindigkeit (hier  $U$ ) veranschaulicht.

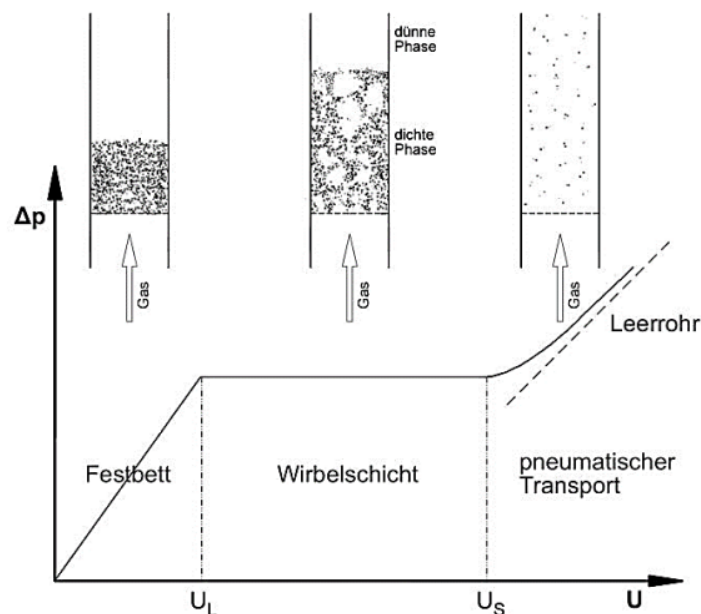


Abbildung 21 Druckverlust in Wirbelschichten als Funktion der Leerrohrgeschwindigkeit  $U$  [28]

Bei geringen Leerrohrgeschwindigkeiten  $U < U_L$  im Festbettbereich steigt der Druckverlust als Funktion der Reynoldszahl linear oder quadratisch an. Meist wird für diesen Fall angenommen, dass sich das Fluid in parallel verwundene Kanäle mit variablen Querschnittsflächen durch das Festbett bewegt. Für Reynoldszahlen  $Re_L < 1$  hat sich die Gleichung nach Carman-Kozeny (Gleichung 3-9), zur Berechnung des

Druckverlusts  $\Delta p$ , in der Praxis als brauchbar erwiesen. Die Carman-Kozeny Gleichung liefert einen linearen Druckanstieg für den Festbettbereich. Für den Fall, dass  $Re_L > 1$  muss zur Berechnung des Druckabfalls im Festbett auch ein turbulenter Berechnungsteil berücksichtigt werden. Für den turbulenten Bereich liefert die Gleichung nach Ergun (Gleichung 3-10) einen quadratischen Druckanstieg. Bei sehr großen Reynoldszahlen  $Re > 1000$  ist der quadratische Term von Gleichung 3-10 bestimmend.

$$\frac{\Delta p}{H} = 180 \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu \cdot U}{d_{sv}^2} \quad \text{Gleichung 3-9}$$

$$\frac{\Delta p}{H} = 150 \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu \cdot U}{d_{sv}^2} + 1,75 \cdot \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot U^2}{d_{sv}} \quad \text{Gleichung 3-10}$$

Wird die Lockerungsgeschwindigkeit  $U_L$  weiter erhöht, bleibt der Druckabfall zunächst konstant. Dieser Bereich wird als Wirbelschicht bezeichnet und erstreckt sich bis zum Erreichen der Schwebegeschwindigkeit  $U_s$ . In diesem Bereich können verschiedene Wirbelschichtzustände eingestellt werden (Abbildung 19 (b) bis (g)). Grundsätzlich entsteht eine Wirbelschicht, wenn die Kraft die das Fluid auf das Bettmaterial ausübt größer/gleich der Gewichtskraft aller Partikel im Bettmaterial ist. Als Kräftebilanz ist der Schwebezustand in Gleichung 3-11 beschrieben. Wobei  $A$  der Reaktorquerschnitt,  $H_L$  die Betthöhe am Lockerungspunkt,  $\varepsilon$  die Bettporosität am Lockerungspunkt und  $g$  die Gravitationskonstante beschreibt.

*Druckverlust = Gewichtskraft – Verdrängtes Volumen (Auftrieb)*

$$\Delta p \cdot A = A \cdot H_L \cdot (1 - \varepsilon) \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g \quad \text{Gleichung 3-11}$$

Bei der Fluidisierung mit Gasen kann die Auftriebskraft ( $\rho_p \gg \rho_g$ ) vernachlässigt werden, und es ergibt sich folgende vereinfachte Gleichung für den Druckverlust.

$$\Delta p \cdot A \cong A \cdot H_L \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_p \cdot g$$

$$\Delta p \cdot A \cong m_p \cdot g \quad \text{Gleichung 3-12}$$

Ein Überschreiten der Schwebegeschwindigkeit  $U_s$  bedeutet einen Austrag des Bettmaterials und somit „theoretisch“ ein entleeren der Wirbelschicht. Moderne Systeme mit erwünschten pneumatischem Partikelaustrag werden als zirkulierende Wirbelschichten bezeichnet. Der Druckabfall nimmt in diesem Bereich je nach Reaktorauslegung wieder zu.

#### 3.5.1.4 Lockerungs- und Schwebegeschwindigkeit

Die Lockerungsgeschwindigkeit beschreibt jene Fluidisierungseinstellung, bei dem sich theoretisch ein Festbett zur Wirbelschicht wandelt. Der Übergang vom Festbett zur Wirbelschicht erfolgt bei Bettmaterialien mit enger Korngrößenverteilung sehr ausgeprägt während er bei Partikeln unterschiedlicher Form und Größe fließend verläuft. Bei vernachlässigter Auftriebskraft ergibt sich folgende Gleichung um den Druckverlust in der Wirbelschicht am Lockerungspunkt zu beschreiben.

$$\Delta p = \frac{m_{\text{Bettmaterial}} \cdot g}{A} \quad \text{Gleichung 3-13}$$

Die Lockerungsgeschwindigkeit wird empirisch mit Hilfe der Ergun-Gleichung berechnet. Für die Bettporosität werden Werte aus der Praxis angenommen und durch einsetzen der Archimedeszahl ergibt sich folgende, auf  $U_L$  umgeformte, Gleichung.

$$U_L = \frac{\mu}{d_{sv} \cdot \rho_g} \cdot \sqrt{0,0408 \cdot Ar + 33,7^2} - 33,7 \quad \text{Gleichung 3-14}$$

Um die Schwebegeschwindigkeit  $U_s$  zu berechnen wird ein Kräftegleichgewicht am Partikel folgendermaßen angesetzt.

*Beschleunigungskraft + Widerstandskraft = Gewichtskraft – Auftriebskraft*

$$\frac{\pi}{6} \cdot d_{\text{kugel}}^3 \cdot \rho_p \cdot \frac{DU_s}{dt} + C_w \cdot A_p \cdot \frac{\rho_g \cdot U_s^2}{2} = \frac{\pi}{6} \cdot d_{\text{kugel}}^3 \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g \quad \text{Gleichung 3-15}$$

Im stationären Zustand, wenn das Partikel die finale Geschwindigkeit erreicht hat, ist der Beschleunigungsterm aus Gleichung 3-15 Null zu setzen und durch Umformen ergibt sich die Gleichung 3-16 für die Schwebegeschwindigkeit.

$$U_s = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g} \cdot \frac{d_{\text{kugel}} \cdot g}{C_w}} \quad \text{Gleichung 3-16}$$

Der Widerstandsbeiwert  $C_w$  ist als Funktion der  $Re_s$ -Zahl berechenbar. Die  $Re_s$ -Zahl ist eine Funktion der Schwebegeschwindigkeit  $U_s$ . In Tabelle 3 sind die verschiedenen Strömungsbereiche inklusive der  $C_w$  Berechnung in Abhängigkeit der  $Re_s$ -Zahl aufgelistet.

**Tabelle 3 Berechnung des Widerstandsbeiwertes  $C_w$**

Strömungsbereich	Reynoldszahl	Berechnung von $C_w$
Laminarer Bereich	$Re_s < 0,2$	$C_w = \frac{24}{Re_s}$
Übergangs Bereich	$0,2 > Re_s > 1000$	$C_w = \frac{24}{Re_s} + \frac{4}{\sqrt{Re_s}} + 0,4$
Turbulenter Bereich	$Re_s > 1000$	$C_w = 0,43$

Mit diesen Erkenntnissen lässt sich die Schwebegeschwindigkeit im laminaren Bereich nach Stokes folgendermaßen berechnen:

$$U_{s,stokes} = \frac{(\rho_p - \rho_g) \cdot g \cdot d_k^2}{18 \cdot \mu} \quad \text{Gleichung 3-17}$$

Für den turbulenten Bereich mit einer  $Re_s > 1000$  ergibt sich durch einsetzen, die Gleichung 3-18 für die Schwebegeschwindigkeit:

$$U_s = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g} \cdot \frac{d_{kugel} \cdot g}{C_w}} \quad \text{Gleichung 3-18}$$

Zur Näherung von  $U_s$  im Übergangsbereich werden iterative Verfahren eingesetzt.

## 3.5.1 Funktionsweise und Mechanismus des Fluid Catalytic Cracking

### 3.5.1.1 Verfahrensgrundlagen

Grundsätzlich werden für die moderne Prozessführung einer FCC-Anlage Reaktoren desselben Reaktorprinzips verwendet. Der umlaufende Katalysator reagiert im als Steigrohr ausgeführten Reaktionsbereich, dem sogenannten „Riser“ mit dem Feed und wird im Kopf der Apparatur vom Produktgas abgetrennt. Im Regenerator erfolgt durch den Abbrand des angelagerten Koks die Regenerierung des Katalysators. Die zirkulierende Wirbelschicht kann wie die Technikumsanlage der TU-Wien als intern oder extern zirkulierendes System ausgeführt sein. Bei extern zirkulierenden Wirbelschichten befindet sich der Reaktionsteil außerhalb des Regenerators, während bei intern zirkulierenden, Reaktor und Regenerator konzentrisch ausgeführt sind. Bei extern zirkulierenden Systemen ist die Modifikation der Temperatur im Riser aufgrund der räumlichen Trennung vom Regenerator einfacher auszuführen. Ein großer Vorteil der intern zirkulierenden Systeme ist, dass die Prozesswärme besser genutzt werden kann und der optimierte Platzbedarf.

### 3.5.1.2 Wichtige Betriebsparameter

Um die Reproduzierbarkeit der Versuchsreihen zu gewährleisten muss darauf geachtet werden, dass die für den Betrieb entscheidenden Betriebsparameter konstant gehalten werden. Die folgenden Betriebsparameter beeinflussen die erhaltene Produktpalette maßgeblich:

- Das C/O-Verhältnis (Katalysator zu Öl Rate) beschreibt das Verhältnis von eingezogener Katalysatormasse zum Feed im Steigrohr. Je höher das C/O-Verhältnis desto mehr aktive Zentren stehen für das Cracken zur Verfügung und desto größer ist die Ausbeute an gasförmigen Produkten.
- Einen wesentlichen Einfluss auf die Produktpalette hat die Verweilzeit im Riserrohr. Je länger die Kontaktzeit zwischen Katalysator und Feed ist, desto höher ist die Ausbeute an leichtflüchtigen Produkten.
- Die Reaktionstemperatur im Riser ist für das Crackverhalten verantwortlich. Je höher die Risertemperatur ist, desto höher ist die Konversion zu leichter flüchtigen Produkten.



### 3.5.1.2 Crackmechanismus der FCC-Katalysatoren

Als Einsatzstoff für das katalytische Cracken werden atmosphärische Mitteldestillate oder Produkte der Vakkumdestillation (VGO) verwendet. Demzufolge beschreiben die folgenden Crackmechanismen die Konversion von Kohlenwasserstoffen. Die Verwendung von Glycerin in kontinuierlich betriebenen FCC-Anlagen ist noch nicht erforscht und es gibt noch keine Literatur, welche die Crackmechanismen bei Verwendung von Glycerin und VGO/Glycerin Mischungen hinreichend beschreibt.

Dem katalytischen Cracken der FCC-Anlage liegt ein ionischer Mechanismus zu Grunde. Basis der Reaktion ist die Entstehung von elektrophilen Carbeniumionen. Erste Möglichkeit zur Bildung eines Carbeniumions ist die Anlagerung eines Protons im Inneren des Katalysators an ein Olefin durch das Brönsted-Säure-Zentrum (siehe Abbildung 22). Der für Alkane (Paraffine) bevorzugte Weg zur Bildung von Carbeniumionen ist jedoch der über die Abstraktion eines Hydridions an der Katalysatoroberfläche durch das Lewis-Säure-Zentrum (siehe Abbildung 23). Die Reste R bezeichnen Alkylreste.

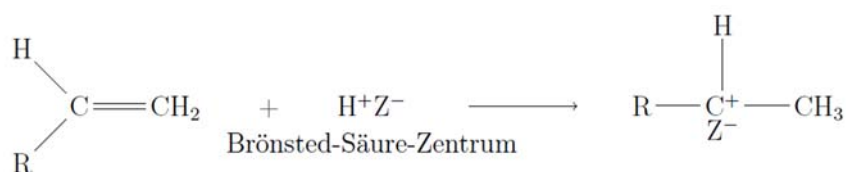


Abbildung 22 Carbeniumionenbildung durch Protonenanlagerung [29]

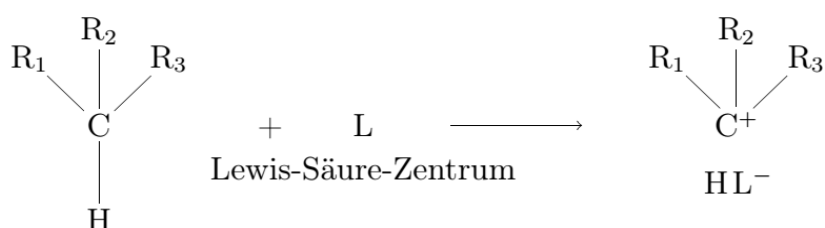


Abbildung 23 Carbeniumionenbildung durch das Lewis-Säure-Zentrum [29]

Die Stabilitätsfolge von Carbeniumionen ist in Abbildung 24 dargestellt. Die Stabilitätsreihenfolge ist damit zu erklären, dass der Positivierungseffekt sich durch die Polarisierbarkeit der kovalenten Bindungen ausgleichen lässt. Dies bedeutet, dass sich Bindungselektronen zum ionisierten Bindungspartner bewegen können. Je größer

der Atomradius, desto besser funktioniert dieser Effekt, ergo sind C-C Bindungen polarisierbarer als C-H Bindungen.

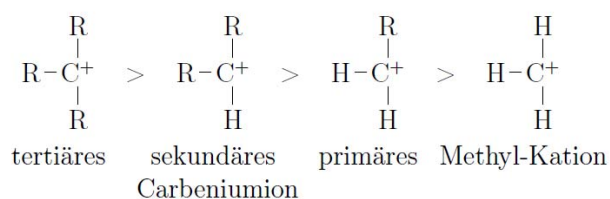


Abbildung 24 Stabilität der Carbeniumionen [29]

Ist das Carbeniumion gebildet, laufen folgende Hauptreaktionen ab

- $\beta$ - Spaltung der C-C Bindungen.
- Isomerisierungen.
- Wasserstoffabstraktion.

Bei der  $\beta$ -Spaltung, dem eigentlichen cracken der Kohlenwasserstoffe, werden die ionisierten Kohlenwasserstoffe zu einem primären Carbeniumion und einem Olefin gecrackt. Durch diesen Mechanismus kann der Anteil an kurzkettigen Olefinen im Produkt erklärt werden.



Abbildung 25  $\beta$ -Spaltung ionisierter Kohlenwasserstoffe [29]

Wie schon oben beschrieben kann jedoch aus den Olefinen im Brönsted-Säurezentrum im Inneren des Katalysators wieder ein Carbeniumion gebildet werden.

Aufgrund der relativ geringen Stabilität des gebildeten, primären Carbeniumions werden diese durch Isomerisierung vorzugsweise in tertiäre Carbeniumionen umgewandelt.

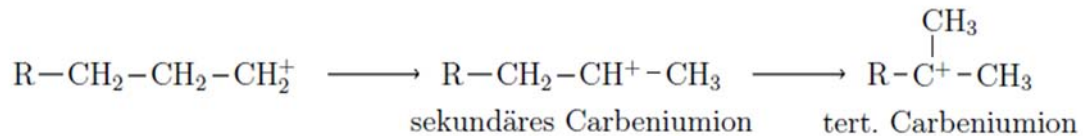
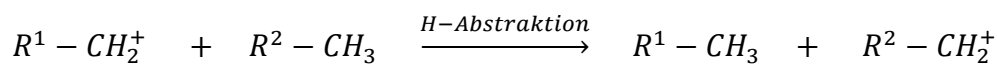


Abbildung 26 Isomerisierung der Carbeniumionen [29]

Durch die Bildung der tertiären Carbeniumionen wird die Entstehung von verzweigt-kettigen Alkanen begünstigt, welche die Oktanzahl erhöhen.

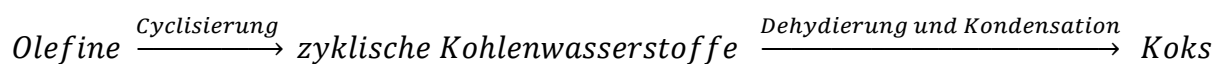
Eine weitere Reaktion ist die Wasserstoffübertragung. Diese Folgereaktion geschieht vor allem bei zyklischen Kohlenwasserstoffen und erhöht die Ausbeute an BTX und Olefinen.



Der Reaktionsabbruch erfolgt durch die Aufnahme eines Hydridions am Carbeniumion oder durch Abgabe eines Protons an das saure Katalysatorzentrum.

Ein weiterer, für diese Untersuchung wichtiger, Mechanismus ist die Bildung von Koks. Im Betrieb der FCC-Anlage entsteht Koks, der sich in einer Schicht am Katalysator ablagert und den Katalysator durch Verlegen der aktiven Zentren deaktiviert.

Für die Bildung der Koks-Schicht steht bis heute kein genauer Reaktionsmechanismus zur Verfügung [30]. Die Bildung wird auf verschiedene ineinander übergehende Reaktionen zurückgeführt.



Die durch Dehydrierung entstehenden zyklischen Aromaten kondensieren zu polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Die gebildeten PAK lagern sich am Katalysator als Koks ab oder sind Bestandteil der schwersiedenden Produktfraktionen.

### 3.5.2 Katalysatoren der FCC-Technologie

Die Katalysatoren haben das Ziel die Aktivierungsenergie der Reaktion zu senken und somit die Reaktion zu begünstigen. Der typische mittlere Partikeldurchmesser eines FCC-Katalysators liegt bei ca. 75  $\mu\text{m}$ . Katalysatoren ändern jedoch nicht die Thermodynamik der Reaktion. Stand der Technik sind kristalline Alumosilikate (Zeolith). Der moderne Katalysator besteht aus den vier Hauptkomponenten Zeolith, Matrix, Filler und Binder (siehe Abbildung 27).

Die chemische Grundstruktur ist ein Silizium-Aluminium Tetraeder (Pyramide). Jede Pyramide besteht aus einem Aluminium oder Silizium Atom in der Mitte und aus vier Sauerstoffatomen an den Eckpunkten. Das Silizium in der Tetraederstruktur hat +4 als Oxidationsstatus und wird mit den angrenzenden vier Sauerstoffatomen neutralisiert. Im Gegensatz dazu hat Aluminium als Oxidationsstatus +3 und bildet mit den vier Sauerstoffatomen eine negative Nettoladung (-1).

Die Herstellung der Zeolithe erfolgt durch die Lösung von Silizium- und Aluminiumhaltigen Edukten in NaOH. Ohne Rühren fallen AL/SI-Kristallgitter aus und können gewonnen werden. In einem weiteren Modifikationsschritt erfolgt durch die Entfernung der restlichen Natriumionen eine Stabilitätserhöhung und die Bildung der Lewis- und Brönsted-Säurezentren.

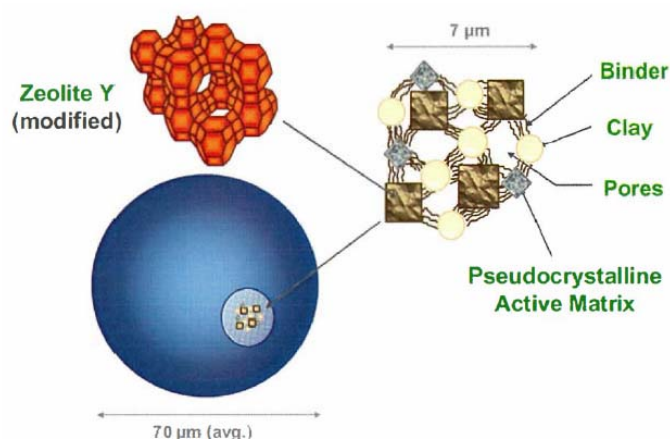


Abbildung 27 Aufbau eines für das FCC verwendete Katalysator [31]

Weiterführend befasst sich Swoboda [32] mit dem Thema Katalysatoren der FCC-Technologie.

## 4. Anlagen- und Experimentbeschreibung

### 4.1 Anlagenbeschreibung

Die Untersuchungen im Zuge dieser Diplomarbeit wurden an der FCC-Pilotanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften durchgeführt. Die Anlage wurde von Hofbauer und Reichhold [33] konzipiert und die Errichtung und Justierung erfolgte durch Bielansky [34]. Prinzipiell ist das Arbeitsschema der FCC-Pilotanlage sehr ähnlich einer industriellen Anwendung.

Die Bestandsanlage musste im Zuge dieser Arbeit aufwändig modifiziert werden. Vorversuche (siehe Kapitel 4.3.1 und [6]) zeigten, dass pharmazeutisches Glycerin und flüssiges VGO nicht mischbar sind, deshalb musste die Feedzufuhr überarbeitet werden. Um ein konstantes Glycerin/VGO-Verhältnis zu gewährleisten, wurde das Feedsystem auf zwei voneinander getrennte Förderstränge aufgeteilt.

Die Einsatzstoffe gelangen mittels Zwangsförderpumpen in das Feedeinleitrohr. Im Riser angekommen treffen die vorgewärmten Edukte auf den heißen Katalysator und werden dabei schlagartig verdampft. Bedingt durch die rasche Volumsvergrößerung und das einsetzende katalytische Cracken wird das Bettmaterial zusammen mit dem Produktgas mit hoher Geschwindigkeit nach oben geleitet. Dort treffen das Produktgas und der Katalysator auf den Partikelabscheider, wodurch beladener Katalysator vom Produktgas getrennt wird. Anschließend wird die Koksschicht auf dem Katalysator im luftfluidisierten Regenerator abgebrannt.

Ein weiterer Kernaspekt der sicheren Prozessführung ist die Trennung von Produkt- und Regeneratorbereich im Betrieb. Die Trennung von Riser und Regenerator erfolgt dabei mittels eines Siphons der mit Stickstoff fluidisiert wird und als Gassperre und Stripper dient. Die Fluidisierungen, die ganz oder teilweise in den Produktgasbereich gehen, können mittels Magnetventilen von Luft- auf Stickstofffluidisierung umgeschaltet werden. Dies ist zwingend notwendig, um im Reaktionsraum und im Produktgasbereich während des Betriebs keinen Sauerstoffeintrag zu verursachen, welcher das Produktgas ungewünscht modifizieren würde. Die Fluidisierungssettings sind im Kapitel 4.4.2 detailliert ausgeführt.

Ein vereinfachtes Blockschaltbild der Anlagenteile ist in Abbildung 28 dargestellt. Eine genauere Skizze des Risers und des Regenerators ist in Abbildung 29 zu finden. Die wichtigsten Blöcke der Anlage: Feeding, Reaktor und Regenerator, Fluidisierung und Produktgasabtrennung werden in den folgenden Kapiteln genauer erläutert.

Das R&I Schema der Anlage ist im Anhang B zu finden.

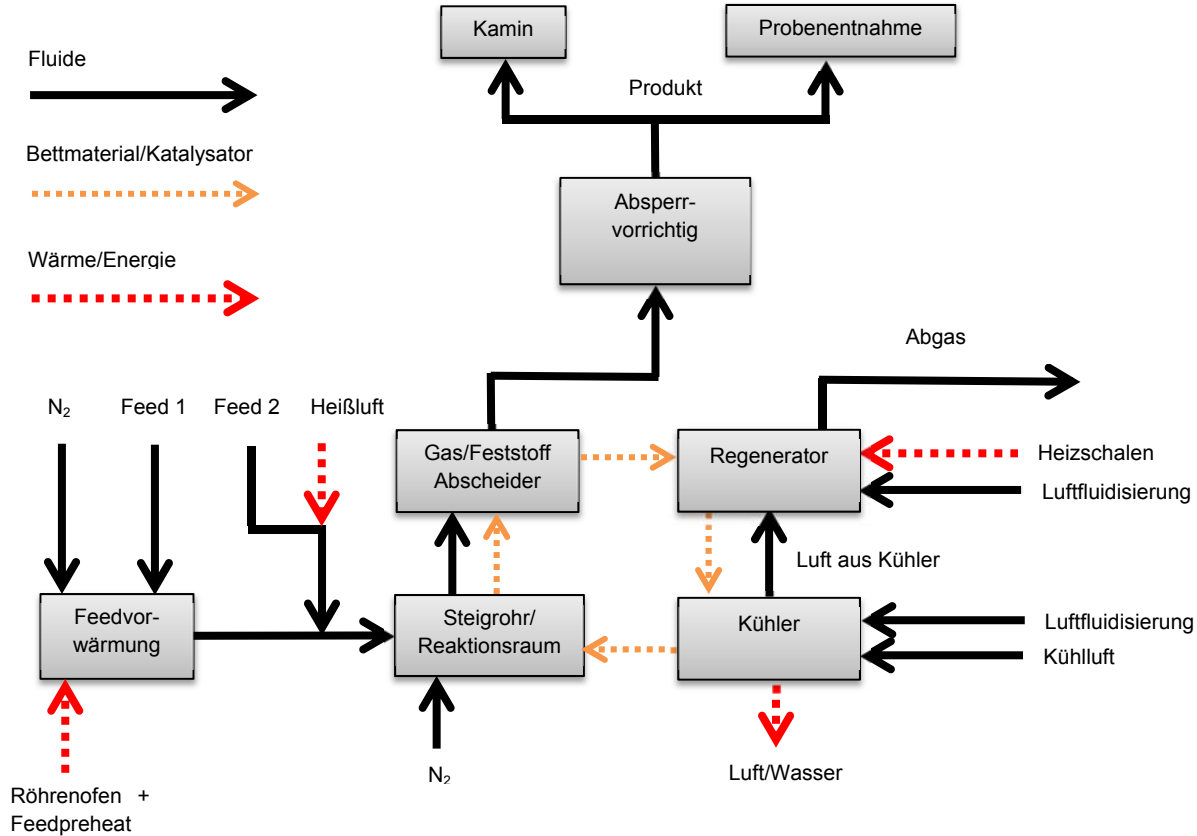


Abbildung 28 Vereinfachtes Blockschaltbild der FCC-Technikumsanlage der TU-Wien

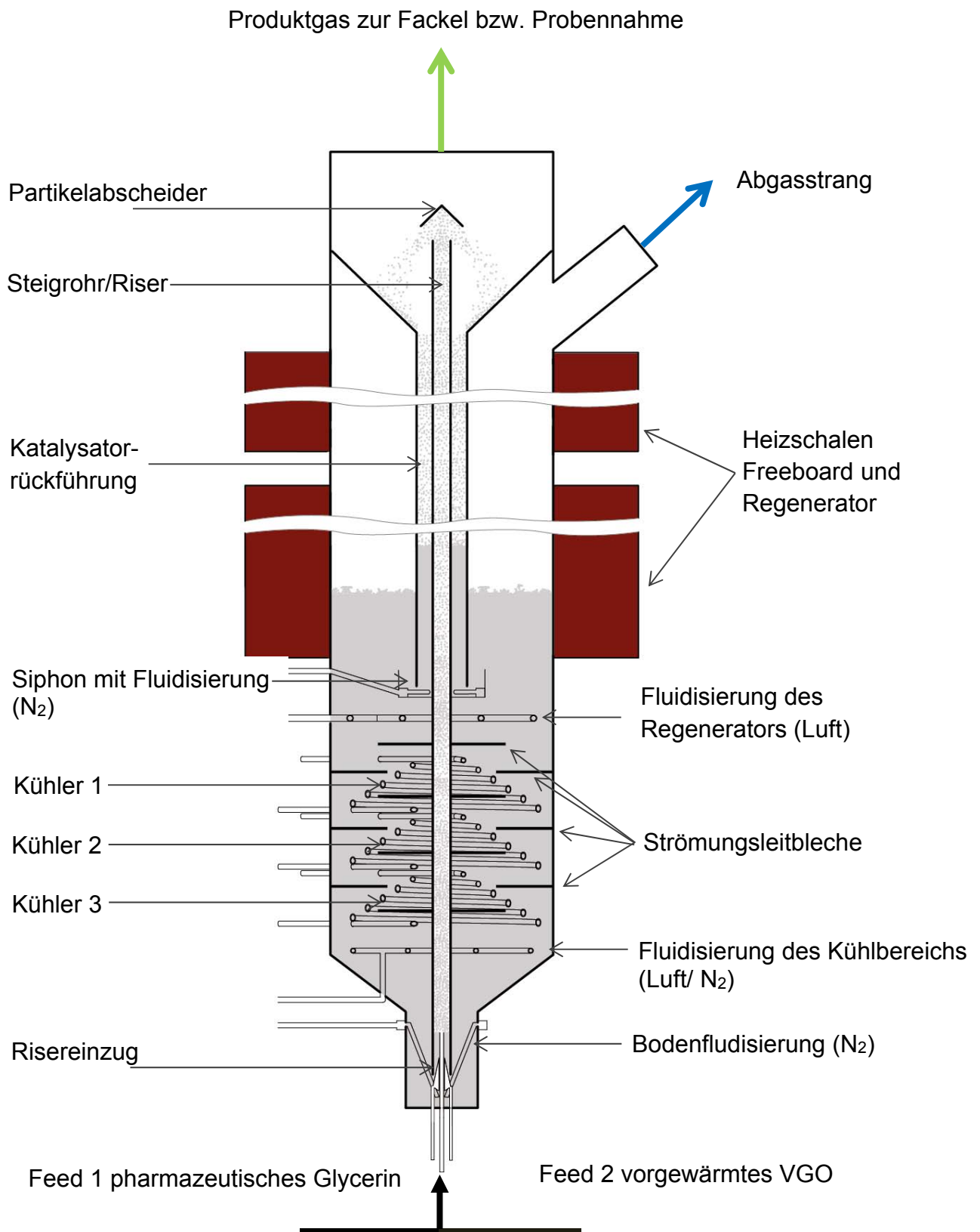


Abbildung 29 Skizze der FCC Technikumsanlage mit Glycerinmodifikationen

Tabelle 4 zeigt Anlagenparameter, welche für die Versuche und Auswertungen wichtig sind. Aufgrund der neuen Prozessführung mit Glycerin mussten Anlagenparameter wie Regeneratortemperatur und Fluidisierungseinstellungen während dem Betrieb der Anlage erst angepasst werden.

Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten wird die Anlage so gesteuert, dass die Feedrate bei 2,7 kg/h und die Riser-Temperatur bei ~550°C liegt.

Die für die Versuche verwendeten Anlageneinstellungen sind in Tabelle 13 nachzulesen.

**Tabelle 4 Kenngrößen der FCC-Technikumsanlage der TU-Wien**

Anlagenkennwert	
Betriebsdruck der Anlage [bar]	Umgebungsdruck
T-Regenerator [°C]	500-800
T-Riser [°C]	550
Feedrate für die Versuchsreihe [kg/h]	2,7
Verweilzeit im Steigrohr [s]	~ 1,1 s
Masse Katalysator [kg]	50-70 kg
C/O-Verhältnis	30-90
Höhe der Gesamtanlage [mm]	2900
Länge Riser [mm]	2505
Durchmesser Steigrohr [mm]	21,5
Durchmesser Regenerator [mm]	330

#### 4.1.1 Feeding und Feedvorwärmung

Grundsätzlich gibt es in diesem Bereich im Vergleich zu vorausgegangenen Untersuchungen an der FCC-Pilotanlage der Technischen Universität Wien Änderungen.

Aufgrund vorausgehender Untersuchungen [6] wurde der Betrieb auf zwei getrennte Feedstränge umgestellt. Zu diesem Zweck wurde eine zweite Zwangsförderpumpe mit Stahlrohren und Schneidringverbindungen verbaut. Die zwei Feedströme werden in einem T-Stück kurz vor dem Feedeinleitrohr zusammengeführt. Grund für die Erweiterung ist die schlechte Mischbarkeit von VGO und Glycerin.



Das bei Raumtemperatur feste VGO wird in einem Vorlagebehälter kontinuierlich beheizt und mit einem Rührer durchmischt. Das verwendete pharmazeutische Glycerin kann ohne Beheizung und Durchmischung gepumpt werden.

Für die Versuchsreihe wird ein Feedstrang wie in Abbildung 28 dargestellt durch den Röhrenofen (Feedvorwärmung) geleitet und der zweite Feedstrom nicht. Der massenmäßig größere Feedanteil durchströmt den Röhrenofen um die Feedeinleittemperatur im Riser möglichst hoch zu halten. Dabei wird der durch den Röhrenofen geleitete Feed auf 270-350°C vorgeheizt. Zusätzlich ist das, durch den Röhrenofen geleitete Edukt (Feed 1) mit 0,1 NI/min N<sub>2</sub> stützfluidisiert. Wurde das VGO im Feed 2 geführt, muss wie auch in Abbildung 28 dargestellt, der Strang unbedingt erwärmt werden, um Verstopfungen durch erstarrtes VGO zu vermeiden.

Nach dem Versuchstag ist darauf zu achten, dass durch VGO-Reste in der Feedleitung keine Verstopfungen entstehen. Zu diesem Zweck wurde der Feedstrang nach den Versuchen mit Rapsöl gespült.

Zur Überprüfung der Feedeinleitung in das Steigrohr wird die Feedeinleittemperatur ständig kontrolliert. Um eine Flüssigleckage zu vermeiden wurde darauf geachtet, dass eine Temperatur von 225°C im Feedeinleitrohr zu keinem Zeitpunkt unterschritten wurde.

#### **4.1.2 Reaktor, Regenerator und Kühler**

Als Riser wird der Reaktor, Reaktionsraum oder Steigrohr bezeichnet. Mit Hilfe der N<sub>2</sub>-Bodenfluidisierung wird der Katalysator zwischen einem Kegel und dem Riserzylinder aus dem heißen Bodenbereich eingezogen. Nach dem Feedeinleitrohr trifft das Feedgemisch auf den heißen Katalysator. Durch den ausgezeichneten Wärmübergang vom Katalysator zum Feed verdampft der Einsatz schlagartig und das katalytische Cracken beginnt. Darüber hinaus liefert der heiße Katalysator die nötige Energie für die großteils endothermen Crackreaktionen. Bedingt durch das Verdampfen und das Cracken kommt es zu einer Volumsausdehnung und der Katalysator strömt mit dem Produktgas zusammen nach oben. Über dem Riser befindet sich ein Partikelabscheider, an welchem der Katalysator vom Produktgas getrennt wird.

Der mit Koks beladene Katalysator wird mittels konzentrischem Katalysatorrücklauf und der N<sub>2</sub>-Syphonfluidisierung in den Regenerator überführt. Im luftfluidisierten Regenerator wird die Koksbeladung abgebrannt. Die Abbrandtemperatur liegt für diese Versuchsreihe bei ungefähr 610°C und ist für jeden Versuch aufgeschlüsselt in Tabelle 13 zu finden.

Nach dem Regenerator strömt der Katalysator durch den Kühlerteil und wird anschließend im Bodenbereich wieder ins Riserrohr eingezogen. Der Kühler hat vorwiegend die Aufgabe die Risertemperatur auf das gewünschte Niveau von 550°C zu bringen. Die Temperatursteuerung im Kühlerteil erfolgt über die Fluidisierung des Kühlers und durch drei nacheinander, unter dem Regeneratorteil, angebrachte Kühlschleifen. Der Betrieb der Kühlschleifen ist mit Luft oder destilliertem Wasser möglich. Durch die Wirbelschicht im Kühlerteil kann mit Hilfe der Kühlschleifen über die Einzugstemperatur schnell auf die Steigrohrtemperatur Einfluss genommen werden.

#### 4.1.3 Fluidisierungssettings

In Tabelle 5 sind die Fluidisierungsmedien der verschiedenen Prozessteile aufgelistet. Hier sei nochmal erwähnt, dass auf alle Fälle zu vermeiden ist, dass Luftsauerstoff in das Riserrohr gelangt. Die genauen Fluidisierungssettings für die Versuchsreihe sind in Tabelle 13 angeführt.

**Tabelle 5 Beschreibung der Fluidisierungen**

Reaktorteil	Art der Wirbelschicht	Beschreibung	Fluidisierungsmedium
Bodenfluidisierung	Blasenbildende Wirbelschicht	Eine gute Bodenfluidisierung begünstigt den Einzug in das Steigrohr	N <sub>2</sub>
Riserfluidisierung	pneumatischer Transport	Gute Fluidisierung begünstigt Wärme und Stoffaustausch	N <sub>2</sub>
Siphonfluidisierung	Blasenbildende Wirbelschicht	Rückführung des Beladenen Katalysators in den Regenerator	N <sub>2</sub>
Regeneratorfluidisierung	Blasenbildende Wirbelschicht	Die Luft wird verwendet um den Katalysator frei zu brennen	vorgereinigte Luft
Kühlerfluidisierung	Blasenbildende Wirbelschicht	Fluidisierung zur Temperaturregelung	vorgereinigte Luft

#### 4.1.4 Produktgasabtrennung

Das Produktgas wird nach der Katalysatorabtrennung im Kopfteil abgezogen und anschließend direkt in die Produktgasfackel geleitet. Bei der Probenentnahme wird ein Teilstrom des Produktgases abgezogen (siehe Kapitel 4.3.6.1).

## 4.2 Spezifikation der Einsatzstoffe

Im folgenden Kapitel sind die verwendeten Einsatzstoffe und deren wichtigste Eigenschaften kurz beschrieben.

### 4.2.1 Feed

#### 4.2.1.1 Vakuumgasöl (VGO)

Das eingesetzte VGO ist hydriert und wurde vom Projektpartner, der OMV AG, zur Verfügung gestellt. Alle Kennwerte bezüglich der verwendeten VGO-Charge stammen aus dem Datenbestand der OMV AG. Die verwendete VGO-Charge hat, wie aus Tabelle 6 ersichtlich, ein C/H-Verhältnis von 8,8/1,2 und enthält nur wenige ppm Sauerstoff und Stickstoff.

In Abbildung 30 wird der simulierte Siedeverlauf der verwendeten VGO-Charge dargestellt. Die Daten zur Destillationskurve stammen aus der Datenbank der OMV AG und wurden für diese Untersuchung bereit gestellt (Tabelle 21, Anhang C.2).

**Tabelle 6 Kennzahlen der VGO Charge**

Parameter	
Wasserstoffgehalt [w%]	12,21
Kohlenstoffgehalt [w%]	87,79
Dichte bei 20°C [kg/m <sup>3</sup> ]	915,85
Schmelzbereich [°C]	ca. 40
Schwefelgehalt [w%]	Wenige ppm
Stickstoffgehalt [w%]	Wenige ppm

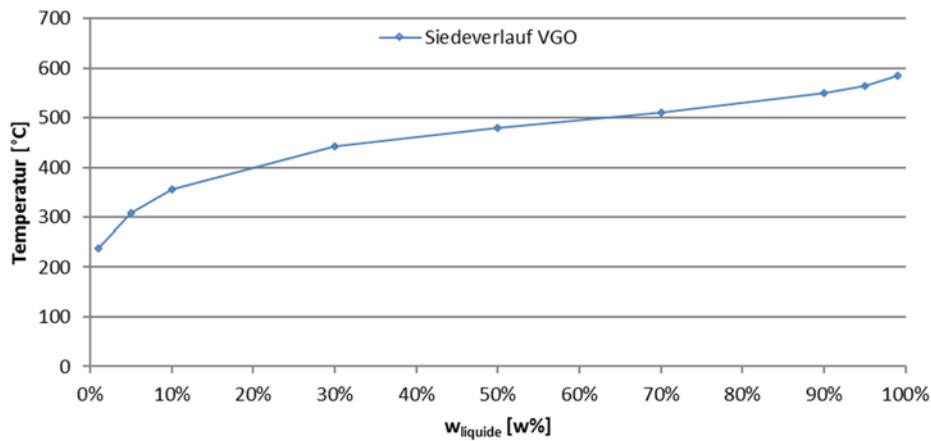


Abbildung 30 Siedeverlauf der VGO

#### 4.2.1.1 Pharmazeutisches Glycerin

Ursprünglich sollten die Crackversuche mit technischem Glycerin aus der Biodieselpromotion und VGO durchgeführt werden. Die Vorversuche [6] zeigten jedoch, dass wegen der starken Verunreinigungen mit anorganischen Komponenten (Kalium, Natrium) im technischen Glycerin ein Betrieb nicht möglich ist.

Teile dieser Untersuchung (siehe Kapitel 5.2) zeigen, dass die Aufreinigung des technischen Glycerins möglich ist. Da diese Reinigung an der TU-Wien aber nur im Labormaßstab nachgewiesen werden konnten, weil die Mittel zur Herstellung größerer Mengen, wie sie für die Versuche an der Technikumsanlage notwendig gewesen wären, nicht zur Verfügung standen, wurde Glycerin in Pharmaqualität von einem Drittanbieter zugekauft und verwendet.

Das verwendete Glycerin in Lebensmittelqualität stammt von der Firma Wasser Hygiene Chemie GmbH [35]. Es genügt sowohl den Anforderungen des europäischen Arzneibuchs, als auch den Anforderungen an Lebensmittelzusätze. Das verwendete Glycerin ist rein pflanzlich. In Tabelle 7 ist ein kurzer Auszug der betriebsrelevanten Parameter aus dem Sicherheitsdatenblatt des pharmazeutischen Glycerins zu finden.

**Tabelle 7 Kurzer Datenblattauszug des pharmazeutischen Glycerins**

Parameter	
Form	flüssig
Farbe	farblos
Geruch	geruchlos
pH-Wert bei 20°C	7
Zündtemperatur [°C]	~ 400
Dichte bei 20°C [kg/dm <sup>3</sup> ]	1,26-1,263
LD 50 Ratte (oral)	12600 mg/kg
Lebensmittelzusatznummer	E 422
Reinheit [w%]	99,5
andere Stoffe	Wasser

### 4.2.2 Katalysator

Wie bereits im Grundlagenteil kurz beschrieben sind die Katalysatoreigenschaften essentiell für den Erfolg des katalytischen Crackens. Für diese Untersuchung wird ein Katalysator der Firma Grace mit dem Eigennamen „ProtAgon“ verwendet. Der verwendete Katalysator wurde von der OMV AG zur Verfügung gestellt. Die exakte elementare Zusammensetzung des ProtAgon ist nicht bekannt. Swoboda [32] beschrieb wichtige Eigenschaften des Katalysators, welche in Tabelle 8 zu finden sind.

**Tabelle 8 Bekannte Kennwerte des ProtAgon Katalysator [32]**

Parameter	Wert
Seltenerdengehalt [w%]	1,6
Unit Cell Size [Å]	24,28
Aluminiumgehalt [w%]	44,5
Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	131
Schüttdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	802
Median der Korngrößenverteilung x <sub>50</sub> [µm]	77,83

Der Parameter „Unit Cell Size“ beschreibt in der Katalysatortechnik die Länge einer kubischen Elementarzelle und ist primär für das erhaltene Produktspektrum verantwortlich. Die Schüttdichte wurde angelehnt an die Norm DIN ISO 697 bestimmt.

## 4.3. Versuchsdurchführung

### 4.3.1 Vorversuche

Die grundsätzliche Durchführbarkeit des Einsatzes von Glycerin in einer kontinuierlich betriebenen FCC-Anlage wurde mit Hilfe der an der TU-Wien durchgeführten Vorversuche [6] nachgewiesen.

Zuerst wurde die Mischbarkeit des pharmazeutischen Glycerins mit VGO untersucht. Dabei bildet das apolare VGO mit dem polaren Glycerin keine Mischung. Selbst bei erhöhten Temperaturen und nach intensiven Mischversuchen bildeten die Flüssigkeiten unmittelbar zwei Phasen. Um die Konzentration der Einsatzstoffe während des Betriebes konstant zu halten, wurde wegen der Nichtmischbarkeit auf das zuvor beschriebene Zweistrangfeedsystem umgestellt. Dieses neue Feedsystem erlaubt es, das Verhältnis der Einsatzstoffe beliebig zu variieren. Die beiden Teilströme treffen kurz vor dem Feedeinleitrohr in einem T-Stück aufeinander und werden dort vermischt. Darüber hinaus musste in Probeläufen eruiert werden, wie sich die beiden Pumpen im Betrieb zueinander verhalten. Eine schematische Darstellung des Feedsystems ist in Abbildung 31 zu sehen.

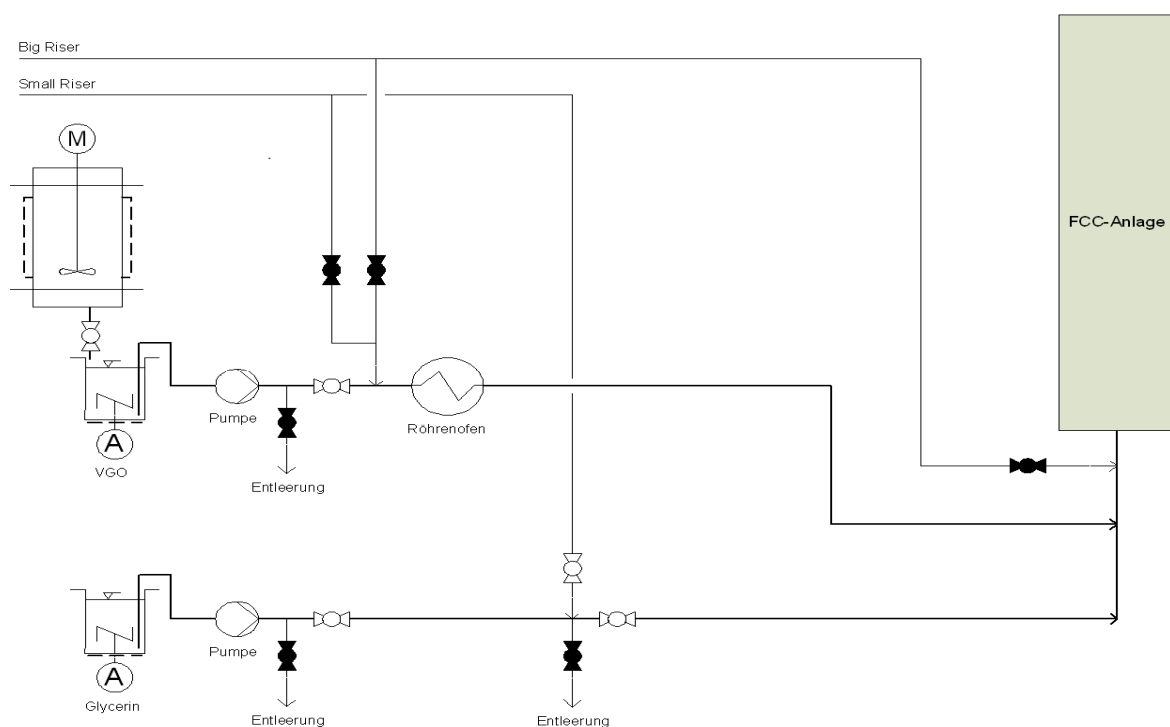


Abbildung 31 Modifiziertes Feedsystem [6]

Im Zuge der Voruntersuchung wurde auch die elementare Zusammensetzung des technischen Glycerins analysiert (siehe Tabelle 9). Hier erkennt man auch deutlich den hohen Na- und K-Gehalt. Diese Salze stammen aus der Biodieselproduktion, wo sie als Katalysator dienen.

**Tabelle 9 Elementarzusammensetzung des technischen Glycerins der OMV AG [6]**

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

Um das Wasser im technischen Glycerin zu entfernen wird bei Temperaturen leicht über 100°C und bei Umgebungsdruck destilliert. Versuchsreihen zeigten, dass das Wasser ohne thermische Schädigung des Glycerins vollständig entfernt werden kann.

Weitere Analysen des technischen Glycerins sind im Forschungsbericht der TU-Wien [6] und weiterführend im Kapitel 5.2 zu finden.

#### 4.3.2 Bestimmung der Feedrate

Die Feedrate wird für beide Feedstränge gravimetrisch ermittelt. Die Edukte werden dabei kontinuierlich gewogen und das Differenzgewicht über die Zeit ermittelt. Im Zuge dieser Versuchsreihe musste die Feedrate beider Stränge ständig überprüft und nachjustiert werden um ein konstantes Glycerin-VGO-Verhältnis zu erhalten. Für die Versuchsreihen mit Glycerin beträgt die Gesamtfeedrate 2,7 kg/h.

$$\dot{m}_{Feed1/2} = \frac{\Delta m_{Edukt}}{\Delta t} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

#### 4.3.3 Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit $U_L$

Eine praxisnahe Art der Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit ist die lineare Approximation. Dabei wird in einem Diagramm die Leerrohrgeschwindigkeit über den Regeneratordruckabfall aufgetragen. Anschließend wird die Kennlinie in zwei

lineare Teilbereiche aufgeteilt. Zu Beginn der Messung erfolgt ein fast linearer Druckanstieg und nach einer Übergangsphase bleibt der Druck in der Wirbelschicht konstant. Die Theorie dazu kann im Kapitel 3.5.1 nachgelesen werden. Durch Approximation der linearisierten Bereiche wird die Lockerungsgeschwindigkeit graphisch ermittelt.

Mittels Gleichung 4-2 wird die Betriebsleerrohrgeschwindigkeit berechnet. Der für die Bestimmung notwendige Regeneratordruck wird als Betriebsparameter erfasst und aufgezeichnet.

$$U_{Leerrohr} = \dot{V}_{Reg, Norm} \cdot \frac{T_{Betrieb} \cdot p_{Norm}}{T_{Norm} \cdot p_{Betrieb}} \cdot \frac{1}{A_{Reg}} \quad \text{Gleichung 4-2}$$

#### 4.3.4 Bestimmung des Katalysatorumlaufs und der C/O-Rate

Das C/O-Verhältnis ist unter Anderem von der Katalysatorumlaufzeit abhängig. Je mehr Katalysator bei konstanter Feedrate zirkuliert wird, desto höher ist das C/O-Verhältnis. Da das Verhältnis von Katalysator zu Feed für die gebildeten Produkte maßgeblich verantwortlich ist, wird die Katalysatorumlaufzeit bei jeder Probennahme bestimmt. Je mehr Katalysator dem Feed zur Verfügung steht, desto mehr aktive Zentren stehen für den Crackprozess bereit und desto mehr verschiebt sich das Produktspektrum zu leichtsiedenden Fraktionen.

Die Methode zur Messung der Umlaufzeit während des Betriebs der intern zirkulierenden Wirbelschicht wurde von Reichhold [33] entwickelt. In der Praxis wird dazu die Fluidisierung des Siphons abgeschaltet und somit ein Rückstau im Katalysatorrückführtrichter und eine Bettsenkung im Regenerator erzwungen. Nach Reichhold ist der Druckverlauf im Regenerator proportional zum Bettfüllstand. Um die N<sub>2</sub>-Gassperre zum Produktgasbereich aufrecht zu erhalten ist darauf zu achten, dass die Katalysatorschüttung im Regenerator nicht unter das Niveau des Siphons abgesenkt wird.

Zur Berechnung wird Gleichung 3-12 über einen definierten Zeitraum  $\Delta t$  betrachtet und nach dem Bettumlaufmassenstrom aufgelöst.

$$\dot{m}_{Bett} \cong \frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot \frac{A_{Reg}}{g} \quad \text{Gleichung 4-3}$$



Das Katalysator-Feed-Verhältnis wird damit folgendermaßen bestimmt.

$$C|O \text{ Rate} = \frac{\dot{m}_{Bett}}{\dot{m}_{Feed}} \quad \text{Gleichung 4-4}$$

#### 4.3.5 Das Lumpmodell und die Konversion (Total Fuel Yield)

Das Produkt aus dem FCC-Prozess ist ein Vielstoffgemisch. Jede einzelne Komponente des Produktspektrums zu analysieren ist nahezu unmöglich und auch nicht nötig. Um die Konversion, also den Total Fuel Yield (TFY), zu bestimmen wird das Produkt in Stoffklassen, die sogenannten Lumps aufgeteilt. In Abbildung 32 sind die einzelnen Produktphasen, sowie die relevanten Lumps aufgeschlüsselt.

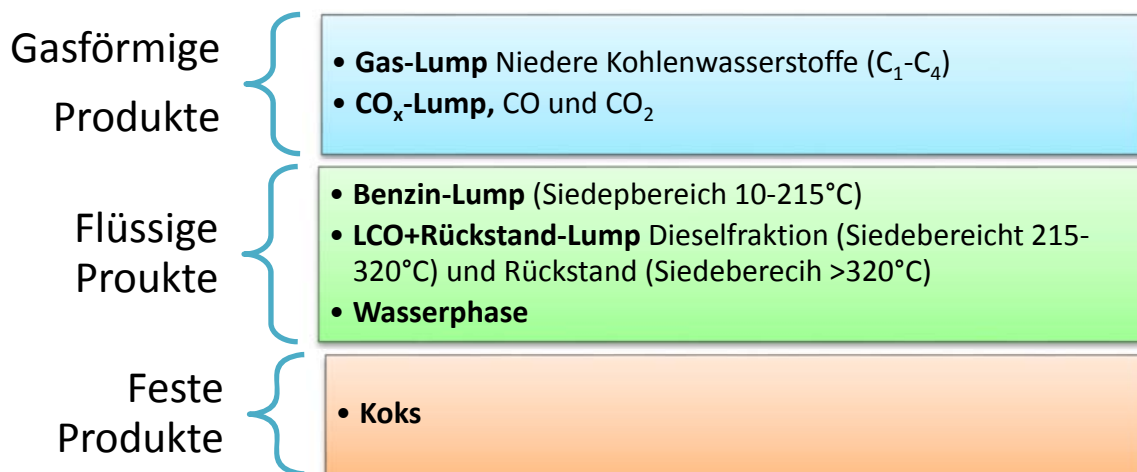


Abbildung 32 Definition des Lumpmodells

Von wirtschaftlichem Interesse ist wie eingangs erwähnt die Konversion (TFY) des Prozesses. Die TFY ist ein Maß für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses da sie die erhaltenen Wertstoffe dem Einsatzstoff gegenüberstellt. Im Fall der FCC-Technikumsanlage wird die TFY bezogen auf den Feed folgendermaßen definiert.

$$\text{Total Fuel Yield (TFY)} = \frac{m_{\text{Gas-Lump}} + m_{\text{Benzin-Lump}}}{m_{\text{Feed}}} \quad \text{Gleichung-4-5}$$

Der Lump LCO+Rückstand wird in industriellen FCC-Anlagen oft als Kreislaufprodukt verwendet und wird deshalb nicht in die TFY miteinbezogen, er dient aber als wichtiges Element des sogenannten „Blendings“, also zum Beimischen zu Endprodukten, um diverse, gewünschte Produkteigenschaften anzupassen und zu optimieren. In diesem Zusammenhang kann der LCO-Lump also durchaus als Wertstoff angesehen werden, auch wenn er dem TFY nicht unmittelbar zugerechnet wird.

#### **4.3.6 Analyse und Auswertungsmethoden**

Für die Auswertung der Versuche ist es notwendig, sowohl das Abgas als auch das Produktgas zu untersuchen. Abbildung 33 liefert einen grundlegenden Überblick über das Analyseverfahren. Die detaillierte Analyse der Produkte erfolgt sowohl qualitativ als auch quantitativ. Ziel der Analysen ist es die Gewichtung der einzelnen Lumps und die im vorherigen Kapitel definierte TFY zu bestimmen. Die folgenden Unterkapitel beschreiben die einzelnen Analysemethoden und die daraus gewonnenen Erkenntnisse für die Untersuchung.

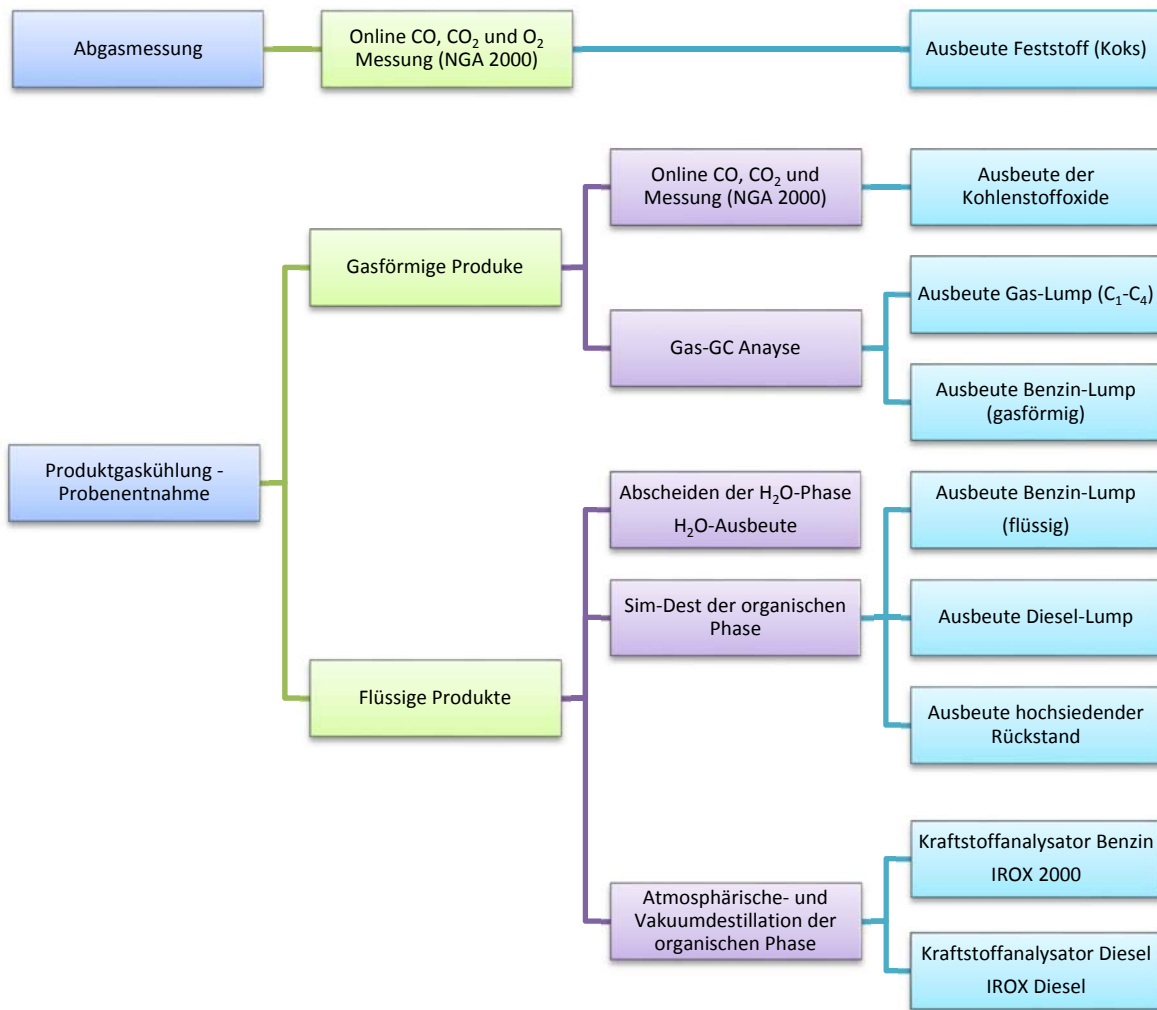


Abbildung 33 Analysepfad

#### 4.3.6.1 Probenentnahme und -Probenaufbereitung

In der Standardkonfiguration wird das Produktgas vollständig über eine mit Erdgas betriebene Fackel geleitet. Wie in Abbildung 34 zu sehen ist, kann vom Produktgasstrom mit Hilfe einer Membranpumpe ein Teilstrom für Analysezwecke abgezogen werden. Die Produktentnahme erfolgt über einen definierten Zeitraum. Um den kontinuierlichen Betrieb der Fackel trotz Absaugung zu gewährleisten, ist darauf zu achten, dass die Leistung der Membranpumpe für jeden Versuch dem Produktgasstrom angepasst wird.

Zuerst wird der abgezogene Produktgasstrom über einen frischwassergekühlten Doppelrohr-Gegenstromwärmetauscher geführt. Nach dieser Vorkühlung folgen zwei Doppelwand-Kondensatoren mit wendelförmigen Kühlschlaufen aus Glas. Der erste Kondensator wird mit Frischwasser (7-12°C) und der zweite mit Ethanol bei

ca.  $-15^{\circ}\text{C}$  betrieben. Mit einem nachgeschalteten Tröpfchenabscheider wird aus diesen drei Apparaturen die flüssige Produktfraktion gewonnen. Die flüssige Probe wird in einem Glasbehälter gesammelt und unverzüglich gekühlt.

Nach dem Tröpfchenabscheider wird der restliche noch gasförmige Produktgasstrom über eine Gaswaschflasche zur Entfernung des restlichen Kondensats geführt. Anschließend durchströmt der Produktgasstrom die Membranpumpe, das Gassammelrohr, die Gasuhr und wird anschließend in die Fackel geleitet. In der Gasmaus wird ein kleiner Teil des gasförmigen Produkts gesammelt und daraufhin umgehend im Gas-GC analysiert. Die Gasuhr dient zur Messung des gasförmigen Produktgasstroms. Mit Hilfe der NGA 2000 Messgeräte wird der  $\text{CO}_x$ -Lump im Produktgas bestimmt.

Um die Flüssigprobe zu analysieren, sind einige Aufbereitungsschritte notwendig. Zuerst muss die Wasserphase aus dem Flüssigprodukt mittels Scheidetrichter entfernt werden. Die wasserfreie organische Phase wird anschließend filtriert, um den Feststoffanteil zu entfernen. Der Feststoffanteil im Flüssigprodukt besteht aus dem mitgerissenen Bettmaterial und Koks. Grund für den Katalysatoraustrag sind die hohen C/O-Verhältnisse (bis zu 85) und die extremen Geschwindigkeiten im Riser. Bei den Versuchen mit Glycerin ist zu beobachten, dass mit steigendem Glycerinanteil im Feed der ausgetragene Katalysatoranteil steigt. Die wasserfreie und gefilterte organische Phase ist nun für die weiteren Analysen geeignet.

Die Analysemethodik der Gas- und Flüssigkeitsprobe ist in den folgenden Kapiteln genauer beschrieben.

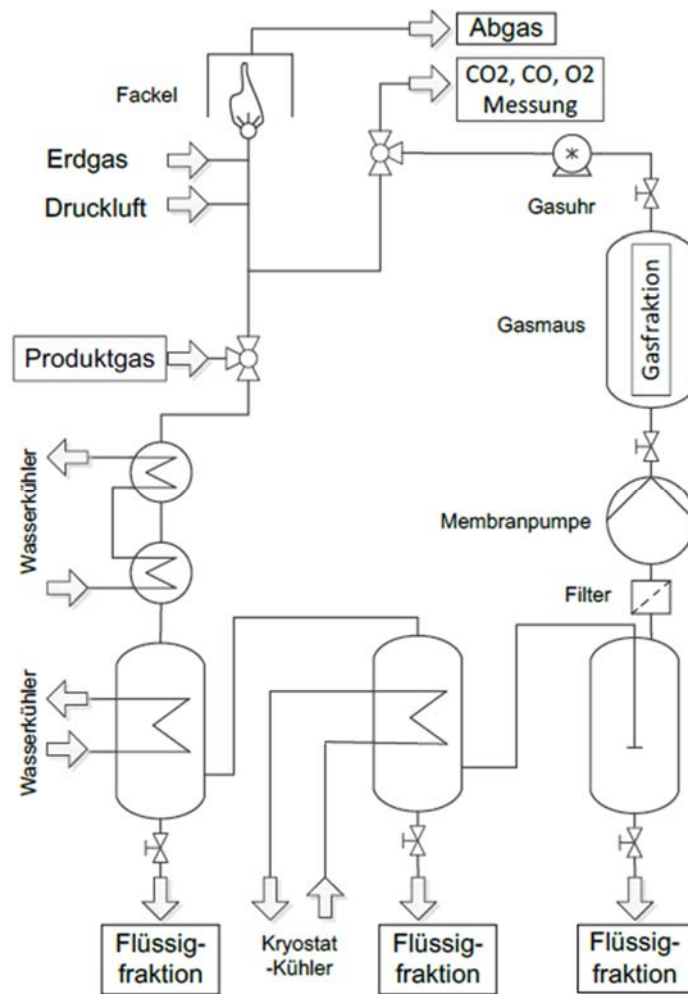


Abbildung 34 Probenentnahmestelle der FCC-Anlage [36]

#### 4.3.6.2 Untersuchung der gasförmigen Proben

Der gasförmige Produktanteil wird direkt nach der Absaugung analysiert. Dazu wird eine 50 µl Probe aus dem Gassammelrohr entnommen und im Gas-GC LC17A der Firma Shimadzu analysiert. Die aufgegebene Probe wird in zwei Stränge mit unterschiedlichen Säulen und Trägergas aufgeteilt. Der Unterschied in den Retentionszeiten der Gaskomponenten entsteht durch Wechselwirkungen des Gases mit der stationären Phase.

Der Strang zur Detektion der organischen Phase verwendet Wasserstoff als Trägergas. Die Detektion erfolgt mit Hilfe eines Flammen-Ionisations-Detektors (FID). Das Detektionsprinzip des FID basiert auf der thermischen Ionisierung der organischen Komponente. Durch die Ionisierung werden Elektronen frei, welche durch ein Gitter detektiert werden und so einen Stromfluss erzeugen. Mit diesem

Detektionsprinzip können C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> Kohlenwasserstoffe sowohl quantitativ als auch qualitativ vollständig differenziert werden.

Der zweite Strang verwendet Helium als Trägergas. Mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) wird der N<sub>2</sub>-Anteil im Produktgas bestimmt. Prinzipiell wäre es möglich auch CO und CO<sub>2</sub> mit dem WLD zu detektieren. Da aber mit der verwendeten Methode CO und CO<sub>2</sub> nicht getrennt analysierbar sind, werden diese Komponenten online mit den NGA 2000 Messgeräten gemessen.

Die Kalibrierung des GC's erfolgt mittels Standards, welche genau definierte Konzentrationen an Kohlenwasserstoffen aufweisen und eindeutig einer bestimmten Retentionszeit zugeordnet werden können.

Detaillierte Angaben der verwendeten Methoden sind in Tabelle 10 zu finden.

**Tabelle 10 Wichtige Parameter des Gas-GC's**

	Organische Phase	N <sub>2</sub> Detektion
Säule	Varian CP-AL2O3/Na2SO4	CP CarboPLOT P7
Stationäre Phase	Polydimethylsiloxan	Carbon Porous Layer
Maße	50 m x 0,25 mm ID x 4 µm df	27,5 m x 0,53 mm ID x 25 µm df
Detektoren	Flammenionisationsdetektor (FID)	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
Trägermedium	Wasserstoff	Helium
Analyseprogramm	Von 50°C auf 200°C, 30 min Analyse	
Injektor	Splittless (50µl)	

Wie schon oben kurz angedeutet erfolgt die Analyse der O<sub>2</sub>-, CO<sub>2</sub>- und CO-Konzentration online über die Messgeräte NGA 2000 der Firma Rosemount. Die Analyse der CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentration erfolgt mittels eines nichtdispersen Infrarotdetektors. Die online O<sub>2</sub>-Messung erfolgt über ein paramagnetisches Messprinzip. Für eine genaue Beschreibung des erwähnten Prinzips sei auf weiterführende Literatur [37] verweisen.

#### **4.3.6.3 Untersuchung der flüssigen Proben**

Der in den Kondensatoren gesammelte Flüssiganteil des Produktes ist als Flüssigprobe zu verstehen. Die Analyse des organischen Flüssigprodukts wird im Folgenden beschrieben.

## Simulierte Destillation

Mit Hilfe der simulierten Destillation wird der Benzin- und der Dieselanteil der Flüssigprobe analysiert. Die simulierte Destillation erfolgt mit einem Gas-Chromatographen des Typs Shimadzu Typ LC 17A. Das GC ist mit einer definierten n-Alkanen Standardlösung kalibriert. Durch die Kalibrierung ist ein Zusammenhang zwischen Retentionszeit und Siedepunkt gegeben. Über die Retentionszeiten der Produktkomponenten kann folglich auf den Siedepunkt des jeweiligen Stoffes geschlossen werden. Da unterschiedliche Isomere die gleichen Retentionszeiten haben können entsteht hier an den Lumpgrenzen ein kleiner Auswertungsfehler, der aber akzeptiert wird. Als Beispiel einer simulierten Destillation ist in Abbildung 35 die Siedekurve für das Flüssigprodukt aus reinem VGO abgebildet. Dabei reichen per gewählter Definition der Benzin-Lump bis 215°C und der Diesellump von 215-320°C.

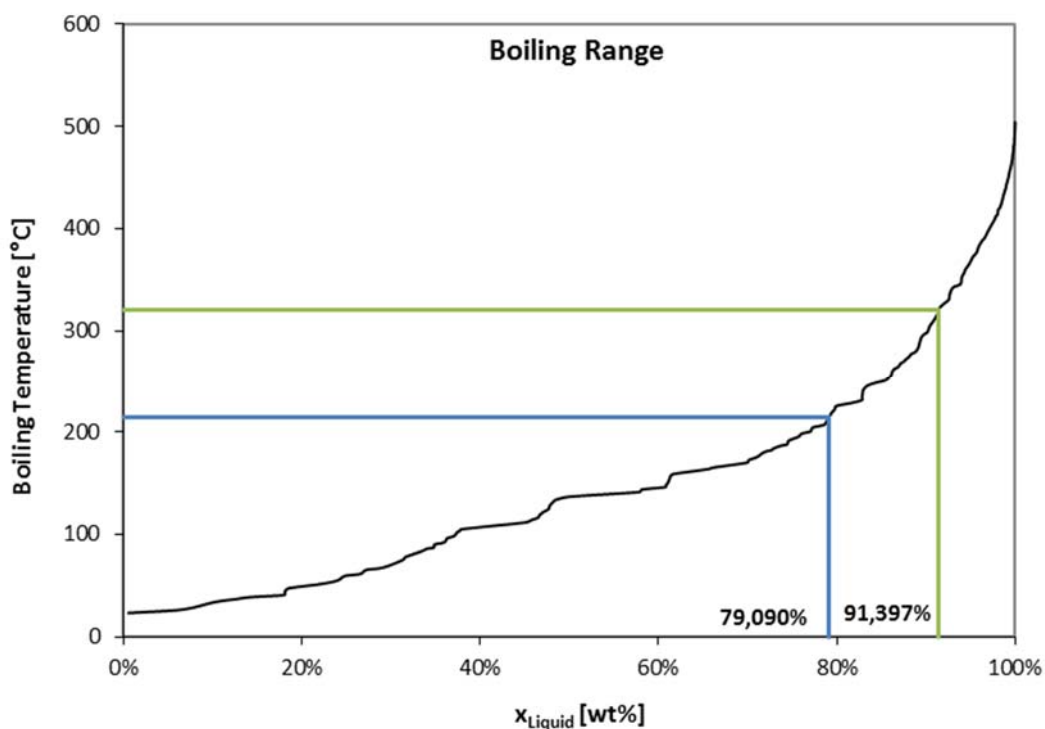


Abbildung 35 Siedekurve der Flüssigprobe bei 100% VGO Feed

Für die Analyse werden 1,5 µl der filtrierte organischen Phase in den Injektor gespritzt und dort mit dem Trägergas Wasserstoff vermengt. Die Detektion erfolgt

über Flammenionisation mit Hilfe eines FID. In Tabelle 11 ist die Methode zur Analyse der Flüssigkeitsphase aufgelistet.

**Tabelle 11 SimDest-Methode**

	SimDest
Trennsäule	Zebron ZB-1
stat. Phase	100% Polydimethylsiloxan
Maße	30m x 0,32 mm ID x 0,25 µm df
Detektoren	Flammenionisationsdetektor (FID)
Trägergas	Wasserstoff
Programm	35°C auf 350 °
Injektor	Split 30:1

### Vakuum und atmosphärische Destillation

Um die Daten aus der SimDest zu überprüfen, wird das Flüssigprodukt mittels atmosphärischer und Vakuumdestillation in Benzin und Diesel-Lump aufgetrennt. Dabei wird die Flüssigkeit diskontinuierlich bis zum Erreichen der jeweiligen Grenztemperatur des Lumps im Apparaturkopf destilliert. Bei der atmosphärischen Destillation zur Bestimmung des Benzin-Lumps wird die Destillation bei 215°C Kopftemperatur abgebrochen. Kohlenwasserstoffe beginnen ab einer Temperatur von ca. 350°C thermisch zu cracken. Deshalb wird die Destillation der Dieselfraktion unter Vakuum durchgeführt. Mit Hilfe eines Online-Nomograms [38] wird die Siedetemperatur bei 20 mbar Unterdruck mit 180°C Kopftemperatur festgelegt. Die Auswertung der Destillationen erfolgt gravimetrisch.

### Grabner Kraftstoffanalysator

Die Benzin- und Diesel-Lumps aus den Destillationen werden weiterführend auf ihre Zusammensetzung und Eigenschaften hin analysiert.

Der Benzin-Lump wird mit Hilfe des kompakten Kraftstoffanalysators vom Typ IROX 2000 analysiert. Die Analyse basiert auf dem Prinzip der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie. Mittels hinterlegter Stoffdatenbanken kann dieses Analyseverfahren Stoffgruppen quantitativ nachweisen. Diese Analyse ermöglicht unter anderem eine gute Abschätzung der Research Oktane Number (deutsch ROZ), welche Aufschluss über das Zündverhalten des Kraftstoffes gibt.



Tabelle 12 liefert einen Auszug für die Grenzwerte wichtiger Benzinparameter aus der Kraftstoffnorm EN 228:2014-10.

**Tabelle 12 Auszug aus der Kraftstoffnorm für Benzin EN 228**

Stoffgruppe	Grenzwert
Olefine [v%]	< 18
Benzol [v%]	< 1
Aromaten [v%]	< 35
Ether (> C5) [v%]	< 22 [E10]
O-Gehalt [w%]	3,7 [E10]
ROZ	95
MOZ	85

Das Funktionsprinzip des Analysegeräts für Diesel ist analog. Für Diesel wird anstelle der ROZ die Cetanzahl und der Aromatengehalt bestimmt. Die Cetanzahl gibt Aufschluss über die Zündwilligkeit des Diesels. Die Analyse des Dieselanteils ist nicht Teil dieser Untersuchung.

#### ***4.3.6.4 Untersuchung des Abgases***

Wie in Abbildung 33 ersichtlich und zuvor erwähnt, erfolgt die Analyse der O<sub>2</sub>-, CO<sub>2</sub>- und CO-Konzentration im Abgas online. Aktuell wird das Abgas mit den Messgeräten NGA 2000 der Firma Rosemount untersucht. Die Analyse der CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentration erfolgt mit Hilfe eines nicht-dispersiven Infrarotdetektors. Die online O<sub>2</sub> Messung erfolgt über ein paramagnetisches Messprinzip.

Vor jedem Versuchstag sind die Messleitungen auf eventuelle Verstopfungen durch den Katalysatoraustrag aus dem Regenerator zu überprüfen, sowie eine Kalibrierung durchzuführen.

#### ***4.3.6.5 Untersuchung des Festanteils***

Der Feststoff, also der gebildete Koks aus den Crackversuchen, wird indirekt durch eine Kohlenstoffbilanz über die O<sub>2</sub>-, CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentration im Abgas bestimmt. Die Analyse erfolgt ebenfalls mit den Messgeräten NGA 2000 der Firma Rosemount.

## 4.4 Anlagenbetrieb

### 4.4.1 Betriebssicherheit

Beim Arbeiten mit explosionsfähigen Gasen ist eine sichere Versuchsdurchführung zwingend nötig. Kohlenwasserstoffe, welche in der Anlage prozessiert werden, können mit Luftsauerstoff explosionsfähige Gemische/Atmosphären bilden. Dabei sind folgende Punkte besonders zu beachten:

- Bei Feedbelastung muss der Produktbereich mit Stickstoff fluidisiert sein
- Sollte Luftsauerstoff in den Produktgasbereich gelangen, ist die Feedzufuhr unverzüglich zu stoppen und die Heizung abzuschalten
- Nicht für Probenentnahmen bestimmtes Produktgas ist in der Fackel abzubrennen
- Um Leckagen im Produktgasbereich zu detektieren sind mobile Gaswarngeräte bereitzustellen
- Heißstellen der Anlage sind zu meiden

In jedem Fall ist der Anleitung zur Anlagenhandhabung Folge zu leisten.

### 4.4.2 Anlagenbedienung

Um die Reproduzierbarkeit und somit einen Vergleich zwischen den Versuchen zu ermöglichen, ist die Anlage vor jeder Probenahme stationär zu betreiben. Dabei ist darauf zu achten, dass wichtige Parameter wie Risertemperatur, Feedrate und C/O-Verhältnis bei den Absaugungen möglichst konstant sind. Bei den Versuchen mit Glycerin wurde vor allem die Feedrate und die Risertemperatur geregelt.

Der Versuchstag dauert ca. 14 Stunden und besteht aus den folgenden Abschnitten:

- Aufheizen der Anlage auf Betriebstemperatur (4h)
- Vorbereitung der Anlagenperipherie und Manipulation der Anlagensettings bis der stationäre Betrieb erreicht ist (4h)
- Drei bis vier Probenentnahmen und Analyse der Gasphase (3h)
- Anlagenregeneration und Reinigung (2h)

Am Beginn des Versuchstages wird die Anlage auf die gewünschten Regenerator- und Freeboardtemperaturen aufgeheizt. Anschließend wird das bei Raumtemperatur feste VGO für den Betrieb vorgewärmt und das Glycerin vorbereitet. Um die Analyse nicht zu verfälschen, werden die NGA 2000 Messgeräte vor jedem Versuch kalibriert.

Wenn sicher ist, dass die Stickstoffsperre zum Produktgasbereich funktioniert, kann begonnen werden, die gewünschte Feedrate einzustellen. Dabei ist darauf zu achten, dass die Sauerstoffkonzentration im Regenerator hoch genug ist, damit der Katalysator vollständig regeneriert werden kann. Wenn die gewünschte Feedrate erreicht ist, kann mit Hilfe der Umlaufkühler, der Boden- und Kühlerfluidisierung die Risertemperatur eingestellt werden.

Nach dem Erreichen des stationären Betriebs folgen drei bis vier Probennahmen bei jeweils gleichen Konditionen und je eine Umlaufratenmessung nach der Absaugung. Die Probennahmedauer ist je nach Produktausbeute anzupassen.

Nach den Probennahmen wird der gebildete Koks in der Anlage bei 700°C (Regenerator und Freeboard) sowie bei 350°C im Röhrenofen abgebrannt. Der Koksabbrand wird über die CO<sub>2</sub> Messgeräte verfolgt und ist bis zur vollständigen Regeneration des Katalysators durchzuführen.

Als Basecase der Versuchsreihe gilt der 100% VGO Versuch VGO\_G0. Dieser Versuch wird als Vergleichsmaßstab für die folgenden Auswertungen verwendet. Im Zuge dieser Diplomarbeit wurden Crackversuche mit 15% (VGO\_G15), 30% (VGO\_G30), 45% (VGO\_G45) und 85% (VGO\_G85) Glycerinbeimischung zum VGO sowie ein Versuch mit 100% Glycerin (VGO\_G100) durchgeführt. Die wichtigsten Anlagensettings sind in Tabelle 13 nachzulesen.

**Tabelle 13 Versuchsraaster mit den wichtigsten Anlagensettings**

Parameter	VGO_G0	VGO_G15	VGO_G30	VGO_G45	VGO_G85	VGO_G100
gemittelte Riser Temperatur [°C]	551,57	552,9	551,6	550,54	553,31	553,82
Feedeinleittemperatur [°C]	291,83	263,91	259,6	224,36	230,47	249,52
Regeneratortemperatur [°C]	610	612	612	610	610	610
Freeboardtemperatur [°C]	680	660	660	660	660	660
Röhrenofentemperatur [°C]	365	350	350	340	310	310
N2 Riserfluidisierung [NI/min]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
N2 Bodenfluidisierung [NI/min]	4,5	5,5	5,5	5,5	5,5	6
Luft Kühlerfluidisierung [NI/min]	8	10	10	10	10	10
Luft Regeneratorfluidisierung [NI/min]	32,7	49,7	49,7	49,7	54,8	54,8
N2 Siphonfluidisierung [NI/min]	11	12	12	12	12	12
Katalysatorumlauftrate [kg/min]	1,8	2,21	2,67	2,6	2,84	3,19
Feedrate [kg/h]	2,76	2,68	2,74	2,67	2,18	2,29
C/O Ratio	39,05	49,32	58,56	58,51	78,28	83,86

## 4.5 Aufreinigung des technischen Glycerins

Im Zuge dieser Diplomarbeit wird weiterführend die Aufreinigungsproblematik für technisches Glycerin aus der Biodieselproduktion untersucht. Die Vorversuche zeigten, dass durch atmosphärische Destillation der Wasseranteil ohne thermische Schädigung des Glycerins entfernt werden kann. Der Salzgehalt im Glycerin bleibt dabei jedoch unverändert. Im Zuge dieser Untersuchung wurde folgendes Konzept zur Aufreinigung des technischen Glycerins erarbeitet:

Prinzipiell soll die Aufreinigung des technischen Glycerins mittels zweistufiger diskontinuierlicher Destillation durchgeführt werden. Zur Destillation wird ein 250 ml Dreihalskolben als Kolonnensumpf verwendet. Zur Kondensation des Destillationsprodukts wird eine wassergekühlte Kondensationsbrücke verwendet, welche zusätzlich die Möglichkeit bietet, Unterdruck an der Apparatur anzulegen. Der Unterdruck wird mittels Vakuumpumpe erzeugt. Die Temperatureaufnahme erfolgt im Kopf und im Sumpf der Apparatur. Um die Destillation effizient durchzuführen wird die komplette Apparatur mit Steinwolle isoliert.

Im ersten Schritt wird atmosphärisch bis zu einer Kopftemperatur von knapp über 100°C destilliert. Die Destillation wird bis zum Abfallen der Kopftemperatur unter 100°C durchgeführt um sicherzugehen, dass der gesamte Wasseranteil abdestilliert wurde.

Die atmosphärische Destillation liefert zwei Fraktionen. Der farblose, aber stechend riechende Kopfanteil und der Glycerinsumpf mit den restlichen Verunreinigungen. Der stechende Geruch in der Wasserphase deutet darauf hin, dass durch die Vorbehandlung des technischen Glycerins möglicherweise Aldehyde gebildet wurden. Voruntersuchungen [6] bestätigen diese Annahme. Der Sumpf dient als Einsatz für die Vakuumdestillation.

Die Vakuumdestillation wird in derselben Apparatur bei 10-20 mbar durchgeführt. Durch das Vakuum siedet das Glycerin bei deutlich niedrigeren Temperaturen und wird dadurch nicht thermisch beschädigt.

Zur Bestimmung der anorganischen Rückstände wird der Destillationsrückstand im Muffelofen bei 800°C für 20 Stunden verbrannt.

Die Flüssigkeiten werden mit Hilfe des Brechungsindizes auf ihre Reinheit untersucht. Die Bestimmung des Brechungsindizes erfolgt mit Hilfe eines Refraktometers.

## 5. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchung präsentiert und diskutiert.

### 5.1 Lockerungspunktbestimmung des Bettmaterials

Die FCC-Technikumsanlage arbeitet bei Umgebungsdruck, deshalb kürzen sich aus Gleichung 4-1 der Umgebungsdruck und der Betriebsdruck. Die Messung wurde bei 26°C, also bei 299,15K durchgeführt. Die Regeneratorquerschnittsfläche beträgt 0,0855 m<sup>2</sup>. Die Leerrohrgeschwindigkeit kann mit der vereinfachten Gleichung 5-1 berechnet werden.

$$U_{Leerrohr} = \dot{V}_{Reg} \cdot \frac{299,15}{273,15} \cdot \frac{1}{A_{Reg}} \quad \text{Gleichung 5-1}$$

Bei dieser Untersuchung wurde die Lockerungsgeschwindigkeit aus dem Festbett heraus und ohne Feeding bestimmt. Des Weiteren wurde der Katalysator zwei Tage vor der Messung bei 700°C regeneriert um etwaige Ablagerungen zu entfernen. In Abbildung 36 sind das Ergebnis der Messung und die, für die Bestimmung notwendigen, Linearisierungen dargestellt. Es ergibt sich eine approximierte Lockerungsgeschwindigkeit für den ca. ein Jahr alten Katalysator von

$$U_L = 0,0022 \text{ m/s}$$

Wie in Abbildung 36 ersichtlich, wird der leichte Überhang im Übergangsbereich des Druckverlaufs im Regenerator am Lockerungspunkt nicht gemessen. Die Existenz des Übergangsbereichs ist vermutlich auf hier vernachlässigbare Zwischenpartikelkräfte des verwendeten Bettmaterials zurückzuführen.

Swoboda [32] ermittelte für den Katalysator ProtAgon eine Lockerungsgeschwindigkeit von 0,0031 m/s.

Diese beiden Ergebnisse sind nur bedingt vergleichbar, da beide Messungen jeweils mit unterschiedlichen ProtAgon-Chargen durchgeführt wurden. Des Weiteren ist die Katalysatorkonditionierung vor der Messung durch Swoboda nicht bekannt. Prinzipiell kann die Abweichung durch Schüttguteigenschaften

verändernder Ablagerungen am Katalysator entstehen oder auch durch chargenbedingte Modifikationen des Katalysators. Ebenfalls miteinzubeziehen ist das Alter des Katalysators. Im Betrieb wird der Feinanteil des Bettmaterials ausgetragen und somit die Schüttguteigenschaft manipuliert.

Die gesamte Messwerttabelle ist im Anhang C.1 nachzulesen.

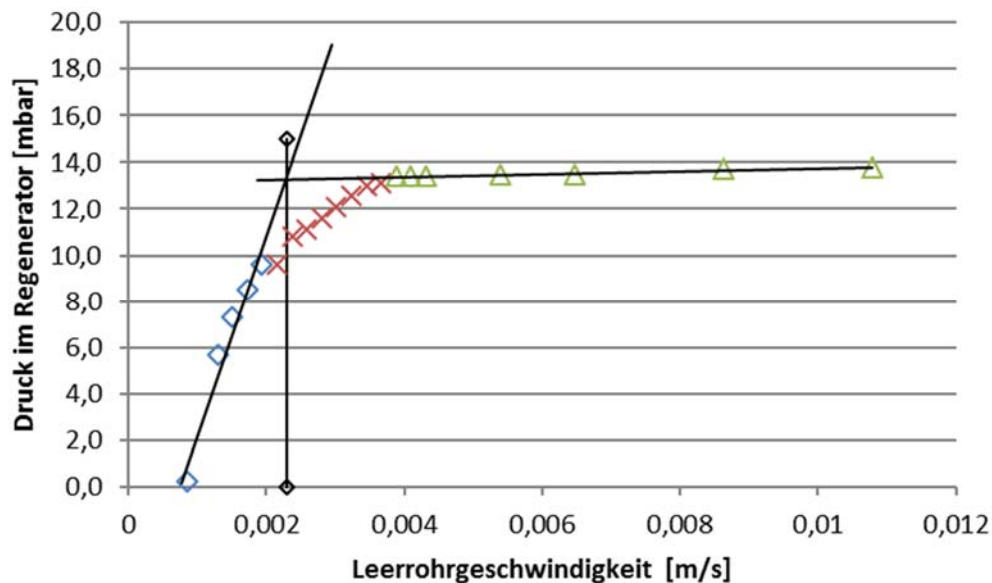


Abbildung 36 Lockerungsgeschwindigkeit ProtAgon

## 5.2 Aufreinigung des technischen Glycerins

Wie in Kapitel 4.3.1 bereits erwähnt, beschäftigt sich ein Teil dieser Untersuchung mit der Aufreinigung des technischen Glycerins aus der Biodieselherstellung. Die Aufbereitung des Glycerins erfolgt im Labormaßstab und mit Hilfe einer zweistufigen Destillation im Batchbetrieb wie im Kapitel 4.5 beschrieben.

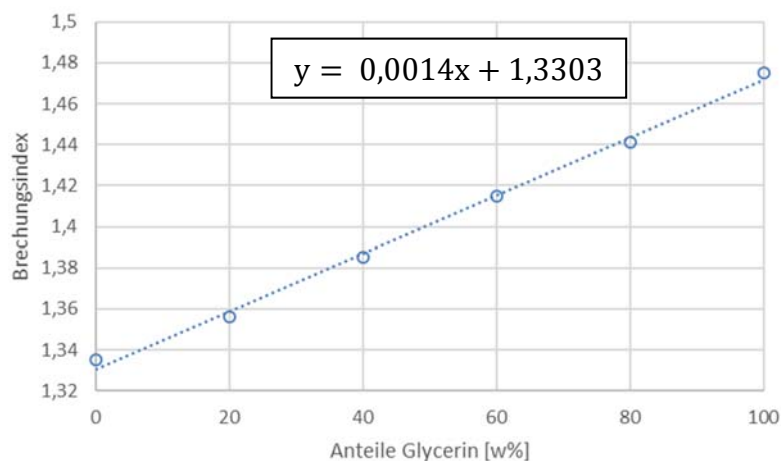
Aus der zweistufigen diskontinuierlichen Destillation konnte die Zusammensetzung für das technische Glycerin ermittelt werden (siehe Tabelle 14). Dabei werden die Anteile Glycerin, Wasser, anorganische Rückstände und Vakuumrückstand gravimetrisch ermittelt, sowie aus der Differenz zur Einwaage der Destillationsverlust bestimmt. Der Vakuumrückstand ist jener Anteil, der nach der Vakuumdestillation im Sumpf der Kolonne verbleibt, abzüglich des im Muffelofen bestimmten Salzgehalts.

**Tabelle 14 Zusammensetzung technisches Glycerin**

Komponente im technischen Glycerin	Gehalt [w%]
Glycerin	78,9
Wasser	13,1
anorganischer Rückstand	2,2
Dest. Verlust	1,4
Vakuumrückstand	4,4

Deutlich zu erkennen ist der hohe Restsalzgehalt mit 2,2w% aus der Biodieselproduktion, welcher auch in den Vorversuchen zu dieser Arbeit nachgewiesen wurde. Um die Reinheit des abdestillierten Glycerins zu überprüfen, wird eine eigens erarbeitete Kalibrierreihe für Glycerin-Wasser-Mischungen verwendet. Für die Kalibrierreihe werden verschiedene Glycerin Wassergemische auf ihren Brechungsindex untersucht.

Die resultierende Kalibriergerade ist in Abbildung 37 dargestellt.



**Abbildung 37 Kalibriergerade Wasser-Glycerin-Mischung**

Aus der Kalibrationsgerade ergibt sich die Gleichung 5-1 zur Berechnung des Glyceringehalts.  $n_{probe}$  beschreibt dabei den gemessenen Wert für den Brechungsindex.

$$w_{Glycerin} = \frac{n_{probe} - 1,3303}{0,14} \quad \text{Gleichung 5-1}$$

Für den Batchversuch wird eine Glycerinreinheit 99,6w% erzielt. Die störenden Salze bleiben bei dieser Aufreinigungsmethode im Vakuumrückstand zurück.



## 5.3 Auswertung der Crackversuche

Die Auswertungen der durchgeführten Versuche mit unterschiedlichem Glycerinanteil im Feed sind im folgenden Kapitel dargestellt. Dazu gehören die Ergebnisse des Gas-GC, der SimDest, des Kraftstoffanalysators und die Gravimetrie der Produkte. Darüber hinaus wird eine Sauerstoffbilanz für die Versuche mit Glycerinanteil erstellt, um diese zu validieren. Abschließend wird die Konversion des Glycerinanteils untersucht. Im Begriff TFY miteinbezogen ist der Gas- und Benzin-Lump.

### 5.3.1 Auswertung der Total Fuel Yield und der Lumpanteile

Die Auswertung der Lumpanteile erfolgt durch die Kombination von Gas-GC, SimDest und gravimetrischer Bestimmung der Wasserphase. Der Koksanteil und die Kohlenstoffoxide werden über die NGA 2000 online Messung über eine Kohlenstoffbilanz indirekt berechnet.

Aus Abbildung 38 ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmendem Glycerinanteil im Feed die Kraftstoffausbeute stark abnimmt. Die TFY sinkt dabei von 85% auf 13% ab.

Die deutlichste Abnahme zeigt dabei der Anteil an leicht flüchtigen Komponenten. Der Gas-Lump sinkt mit steigendem Glycerinanteil von 37w% auf ein Minimum von 3w%, der Benzin-Lump von 46w% auf 10w% und der, im TFY nicht berücksichtigte, LCO+Rückstände-Lump von 10w% auf 2w%. Alle Lumps zeigen dabei annähernd linear sinkendes Verhalten.

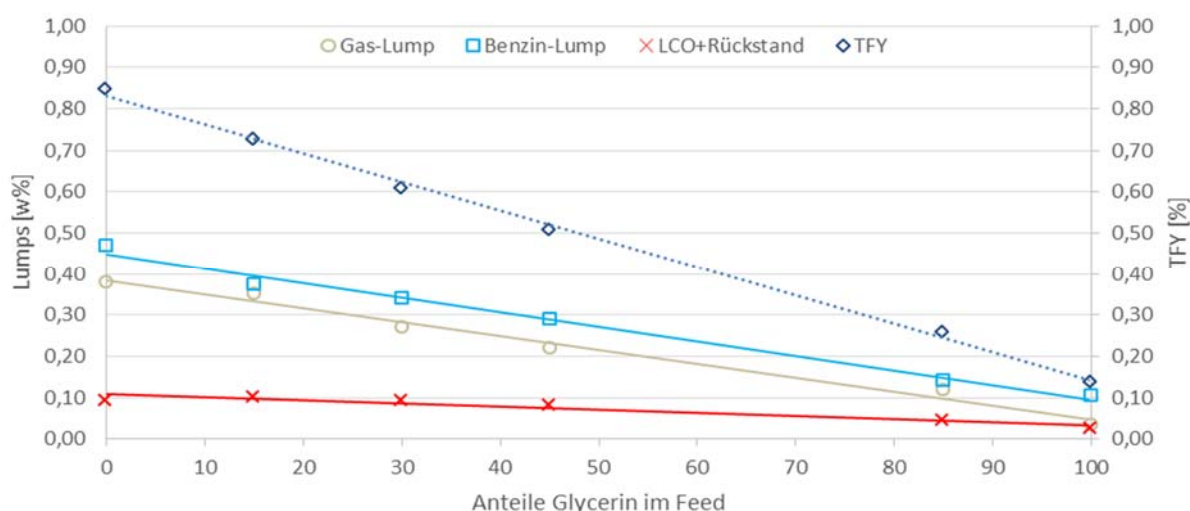


Abbildung 38 Ergebnisse: Lumpanteile und Konversion TFY

Ein gegenläufiges Bild zeigt die Auswertung der Koks-, Wasser und Kohlenstoffoxide. Mit abnehmender TFY steigen, wie zu erwarten, alle oben genannten Anteile annähernd linear. Der nicht verwertbare Wasseranteil steigt von 0w% auf 60w%. Der Koksanteil erhöht sich von 5w% auf rund 10w%. Ebenfalls steigt der Anteil der Kohlenstoffoxide von 0,3w% auf 11w%.

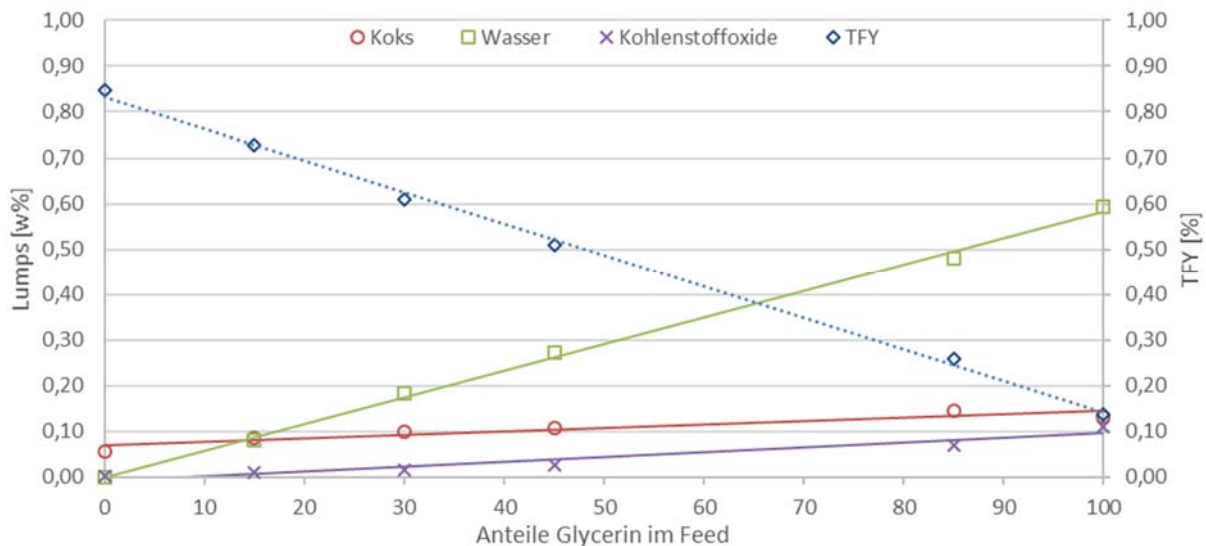


Abbildung 39 Ergebnisse: Koks, Wasser und Kohlenstoffoxide mit TFY

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass mit steigendem Glycerinanteil im Feed die wertvollen Produkte Gas, Benzin und Diesel linear abnehmen. Beim Einsatz von reinem Glycerin konnte ein TFY von lediglich 13,5% erzielt werden. Dabei sinkt die Ausbeute des Gas-Lumps auf weniger als ein Zehntel und der Benzin-Lump auf weniger als ein Viertel. Die nicht verwertbaren Anteile Wasser, Koks und Kohlenstoffoxide steigen hingegen annähernd linear.

### 5.3.2 Analyse des Gas-Lumps

Der Gas-Lump enthält wertvolle Komponenten die nicht nur als Kraftstoffzusatz, sondern überwiegend als Grundbaustein in der Chemieindustrie verwendet werden. Im folgenden Kapitel wird der Gas-Lump auf seine Zusammensetzung genauer analysiert.

Die feedbezogene Auswertung des Gaslumps ist in Abbildung 38 veranschaulicht. Auch hier ist für alle Komponenten ein annähernd linearer Verlauf erkennbar. Der Popylenanteil im Gas sinkt mit steigender Glycerinkonzentration im Feed von 14w% auf 1w%. Der Butengehalt im Produkt sinkt dabei ebenfalls fast linear von 10w% auf

0,5w%. Ein Ähnliches Verhalten zeigt auch der Gehalt der restlichen Gase, welche von rund 11w% auf 0,6w% sinken.

Dem entgegen gesetzt ergibt sich für Ethylen eine annähernd konstante Ausbeute von 2,3w% über die ganze Versuchsreihe.

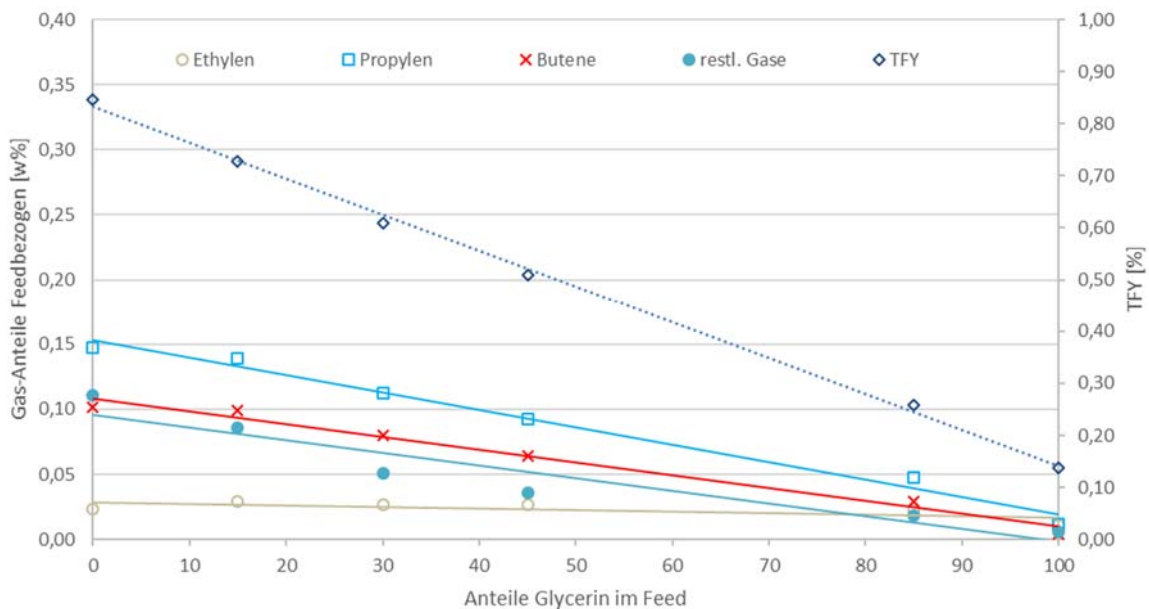


Abbildung 40 Ergebnisse: Gas-Lumpzusammensetzung (feedbezogen)

Die gasbezogene Auswertung der gasförmigen Produkte ist in Abbildung 41 dargestellt. Den größten Anteil am Gas-Lump über die ganze Versuchsreihe hat das Propylen mit konstanten 40w%. Bei einer Glycerinbeimischquote von 30w% zeigt sich ein Maximum für den Butenanteil mit 29,6w%. Das kurzkettige Ethylen steigt mit zunehmender Beimischquote von 6w% auf 33w%. Die restlichen Gase sinken von 29w% auf 17w%.

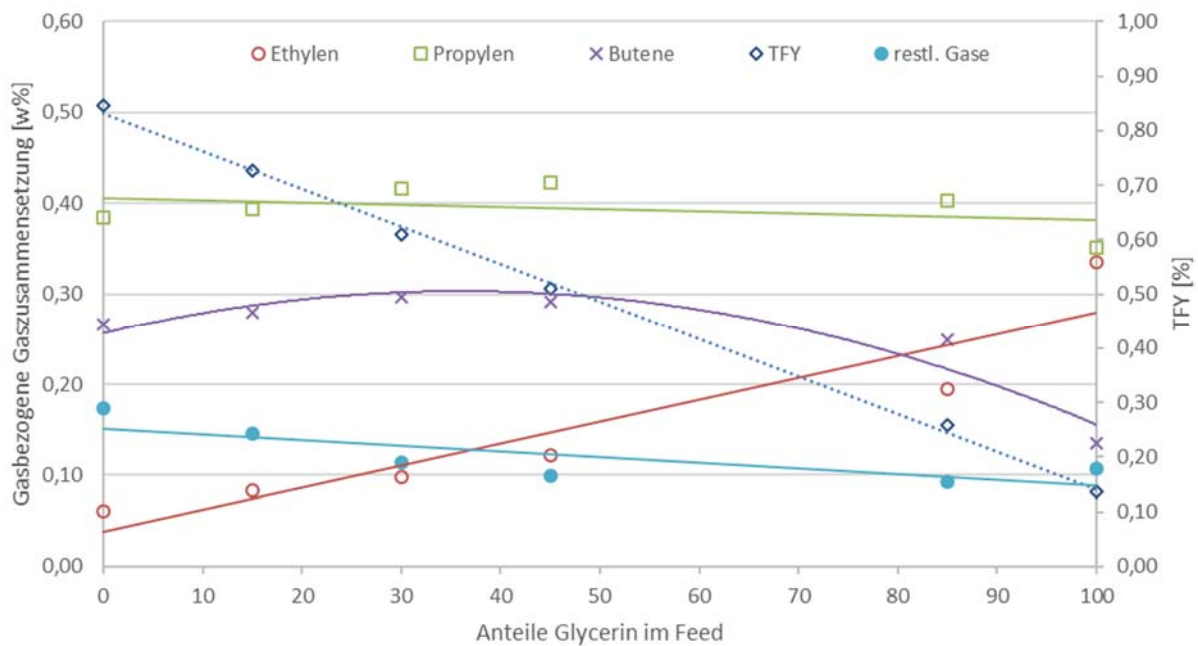


Abbildung 41 Ergebnisse: Gasanteile (gasbezogen)

### 5.3.3 Analyse des Benzin-Lumps

Um den Benzin-Lump der gefilterten Proben zu erhalten, werden die Proben mittels atmosphärischer Destillation bis 215°C Kopftemperatur destilliert. Die Versuche VGO\_G85 und VGO\_G100 konnten aufgrund zu geringer Probenmengen nicht in diese Untersuchung miteinbezogen werden.

Die Auswertung des abdestillierten Benzin-Lumps erfolgt mit dem Grabner Kraftstoffanalysator IROX 2000 (siehe Kapitel 4.4.6.2). Dabei werden die Versuchsergebnisse mit den Grenzwerten der Benzinnorm EN 228:2014-10 verglichen.

Die „Research Octane Number“ RON beschreibt die Klopfestigkeit des Benzins. In der EN 228 ist der Grenzwert mit > 95 festgelegt.

Wie aus Abbildung 42 ersichtlich wird für die Versuche VGO\_G15 (RON 101), VGO\_G30 (RON 102) und VGO\_G45 (RON 103) dieser Grenzwert deutlich überschritten. Des Weiteren ist zu erkennen, dass mit sinkender Kraftstoffausbeute die Oktanzahl minimal steigt.

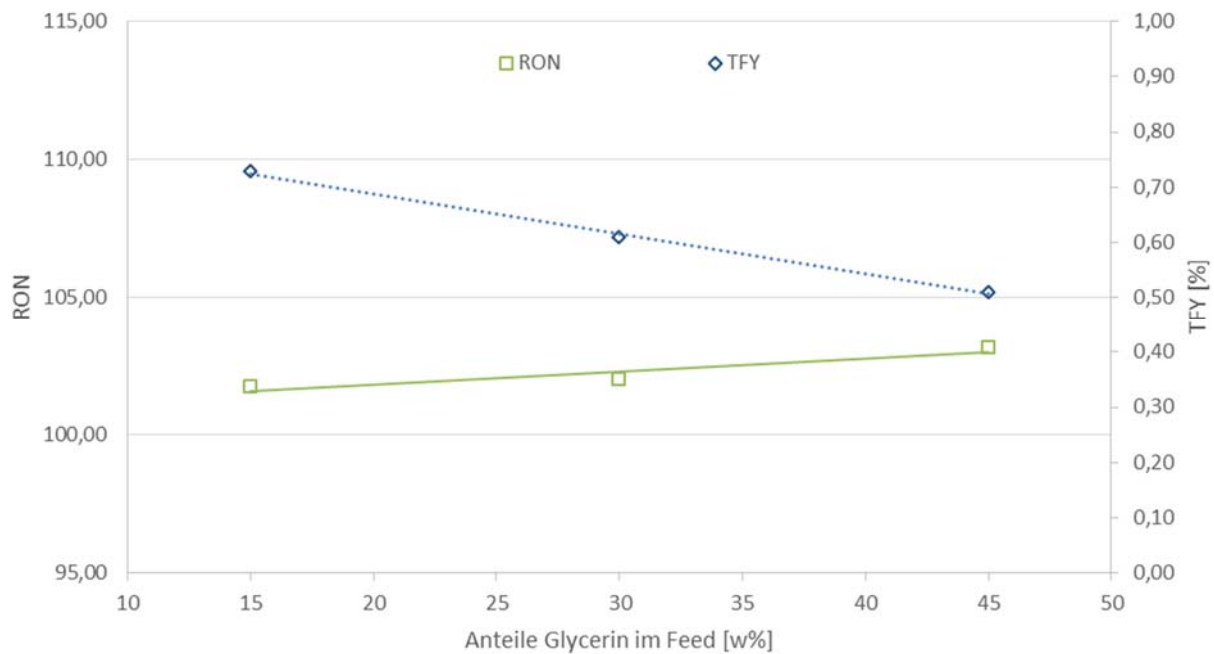


Abbildung 42 Ergebnisse Oktanzahl (benzinlumpbezogen).

Eine Erhöhung der RON kann durch Komponenten mit hoher Klopfestigkeit erzielt werden. Aromaten sind beispielsweise Komponenten, welche die RON steigern. Aromaten sind jedoch per EN 228 mit einem Grenzwert behaftet. Laut dieser Norm beträgt der Grenzwert für Aromaten < 35v%. In Abbildung 43 wird ersichtlich, dass der Aromatengehalt mit steigendem Glycerinanteil im Feed von 45v% auf 60v% steigt. Dies geschieht womöglich durch die steigende H-Abstraktion der Kohlenwasserstoffe durch die OH-Gruppen des Glycerins die zu Wasser umgewandelt werden.

Für die Olefine ist ein Abwärtstrend bei steigender Glycerinkonzentration im Feed zu erkennen. Der Olefingrenzwert für Benzin (<18v%) wird dabei bei allen Versuchen eingehalten.

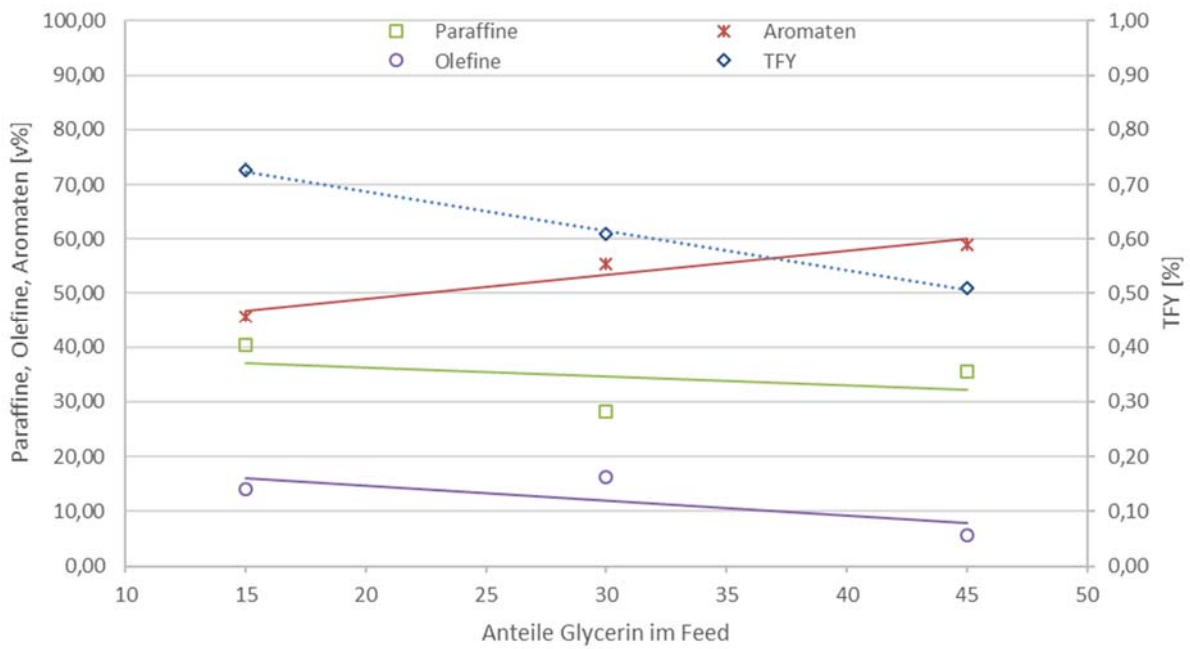


Abbildung 43 Ergebnisse Paraffine-, Olefine- und Aromatengehalt (benzinlumpbezogen)

Wie in Abbildung 44 ersichtlich steigt durch den zunehmenden Gehalt an aromatischen Verbindungen auch die Dichte des Benzin-Lumps von 0,81 auf 0,85 kg/l.

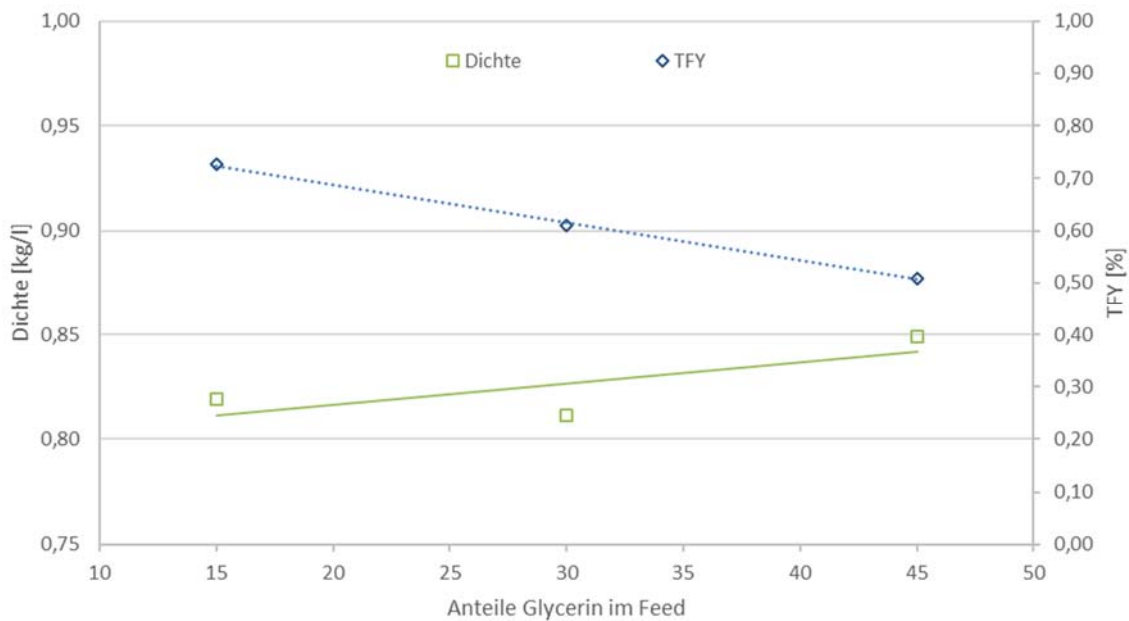


Abbildung 44 Ergebnisse Dichte (benzinlumpbezogen)

### 5.3.4 Analyse der C/O-Rate

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Untersuchung ist das Katalysator/ÖL-Verhältnis (C/O-Rate). Mit dieser Versuchsreihe konnte beobachtet werden, dass die C/O-Rate mit steigendem Glycerinanteil im Feed annähernd linear steigt. Dabei erhöht sich die Katalysator zu Öl Rate von 39 auf 82. Ein Steigen der C/O-Rate bedeutet, dass dem Edukt mehr Katalysator und somit mehr aktive Zentren zum Cracken zur Verfügung stehen. Des Weiteren wird die Verweilzeit im Riser verkürzt, die Koksproduktion und der Partikelaustrag durch die hohen Gasgeschwindigkeiten gefördert. Die verkürzte Verweilzeit im Steigrohr wirkt dabei dem Effekt der Erhöhung der C/O-Rate entgegen. Um herauszufinden welcher Effekt überwiegt bedarf es weiterer Untersuchungen.

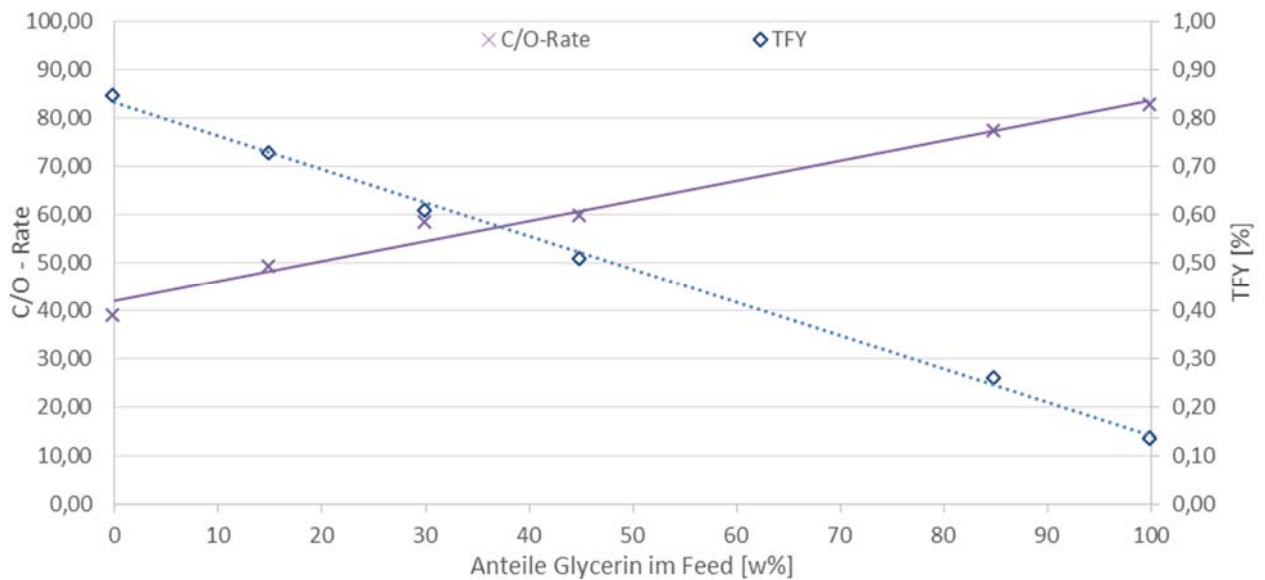
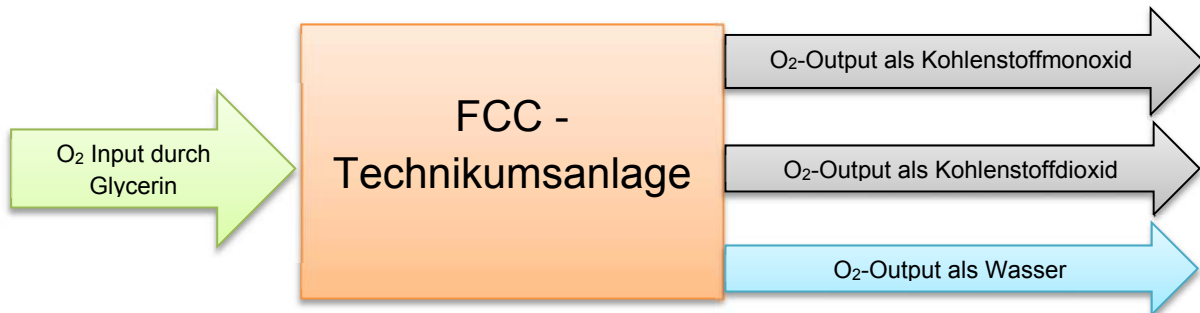


Abbildung 45 Auswertung der C/O-Rate

### 5.3.5 Sauerstoffbilanz

Zur Validierung der Versuchsauswertung wird eine Sauerstoffbilanz erstellt. Dabei wird die Differenz zwischen O<sub>2</sub>-Input und O<sub>2</sub>-Output berechnet. Da im VGO kein Sauerstoff vorhanden ist, wird das O<sub>2</sub> ausschließlich durch das Glycerin in die Anlage gefördert. Der Sauerstoff wird im Produktgas gasförmig mit Hilfe der NGA 2000 als CO und CO<sub>2</sub> detektiert. In der Flüssigprobe wird der Sauerstoff in Form von Wasser gravimetrisch bestimmt.



Grundsätzlich wird zu Beginn der massenprozentige Anteil Sauerstoff  $\dot{m}_{O_{2in}}$  im Feed mittels Gleichung 5-2 bestimmt. Dabei wird über die Feedrate  $\dot{m}_{Feed}$ , dem jeweiligen Massenanteil Glycerin im Feed  $w_{Glycerin}$  und dem massenprozentigen Anteil des Sauerstoffs im Glycerin der O<sub>2</sub>-Inputmassenstrom  $\dot{m}_{O_{2in}}$  berechnet.

$$\dot{m}_{O_{2in}} = \dot{m}_{Feed} \cdot w_{Glycerin} \cdot w_{Sauerstoff \text{ im Glycerin}} \quad \text{Gleichung 5-2}$$

Der Sauerstoffoutput  $\dot{m}_{O_{2out}}$  setzt sich also aus dem Sauerstoffanteil im Wasser und der Kohlenstoffoxide zusammen. Die Anteile im CO<sub>2</sub> und CO werden aus den jeweiligen Messwerten im Produktgas ( $\dot{m}_{CO}$ ,  $\dot{m}_{CO_2}$ ) und des massenprozentigen Anteils an Sauerstoff der jeweiligen Komponenten ( $w_{Sauerstoff \text{ CO}}$ ,  $w_{Sauerstoff \text{ CO}_2}$ ) berechnet. Der Wasseranteil im Flüssigprodukt ( $\dot{m}_{H_2O}$ ) multipliziert mit dem massenprozentigen Anteil Sauerstoff im Wasser ( $w_{Sauerstoff \text{ H}_2O}$ ) ergibt den O<sub>2</sub> Output durch das Wasser.

$$\dot{m}_{O_{2out}} = \dot{m}_{CO} \cdot w_{Sauerstoff \text{ CO}} + \dot{m}_{CO_2} \cdot w_{Sauerstoff \text{ CO}_2} + \dot{m}_{H_2O} \cdot w_{Sauerstoff \text{ H}_2O}$$

Gleichung 5-3



In Tabelle 15 sind die Ergebnisse der Sauerstoffbilanz für die komplette Versuchsreihe aufgelistet.

**Tabelle 15 Ergebnisse Sauerstoffbilanz**

Versuch	$\dot{m}_{Feed} \cdot W_{Glycerin}$ [kg/h]	$\dot{m}_{O_{2in}}$ [kg/h]	$\dot{m}_{O_{2out}}$ [kg/h]	$\dot{m}_{O_{2in}} - \dot{m}_{O_{2out}}$ [kg/h]	Differenz relativ [%]
VGO_G15	0,376	0,196	0,204	-0,008	-0,311
VGO_G30	0,821	0,428	0,471	-0,043	-1,575
VGO_G45	1,202	0,626	0,694	-0,068	-2,555
VGO_G85	1,849	0,963	1,020	-0,056	-2,594
VGO_G100	2,285	1,191	1,357	-0,166	-7,263

Es ist ersichtlich, dass bei jedem Versuch ein negativer Wert für die Sauerstoffbilanz erzielt wird. Die relative Differenz bezieht sich in dieser Auswertung auf die Feedrate. Das bedeutet, dass mehr Sauerstoff in den Produkten als im Edukt vorliegt. Darüber hinaus ist mit steigendem Glyceringehalt eine steigende Differenz  $\dot{m}_{O_{2in}} - \dot{m}_{O_{2out}}$  zu erkennen. Das heißt, je mehr Glycerin im Feed ist, desto mehr überschüssiger Sauerstoff ist im Produkt zu finden. Bis auf den Versuch mit reinem Glycerin VGO\_G100 liegt der Fehler im geringen Prozentbereich und somit in der Toleranz von etwaigen Mess- und Prozessfehlern.

Ein möglicher Grund für den erhöhten Sauerstoffgehalt ist, dass bei den hohen Betriebstemperaturen an der FCC- Technikumsanlage kleine Leckagen auftreten und dadurch geringe Mengen an Umgebungsluft angesaugt werden. Zusätzlich können aufgrund diverser Umbauten im Feedstrang kleine Undichtheiten entstanden sein. Des Weiteren kann dieser Effekt durch kleinste Lufteinschlüsse im hoch viskosen Glycerin hervorgerufen werden.

Es ist ebenfalls anzunehmen, dass das Flüssigprodukt weitere Sauerstoffverbindungen enthält, was in diese Bilanz miteinbezogen werden müsste.

### 5.3.6 Analyse der Glycerinkonversion

Ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Diplomarbeit ist die Untersuchung der Konversion des Glycerinanteils. Dafür wird ein Auswertungsmodell unter bestimmten Annahmen entwickelt.

Prinzipiell ist das Ziel dieses Modells den Produktanteil zu eruieren, welcher aus dem Glycerin stammt. Dafür wird zuerst der Anteil des Produktes berechnet, der dem VGO zugeschrieben wird. Dieser Anteil wird fortan als  $\dot{m}_{LumpVGO}$  bezeichnet. Danach wird der  $\dot{m}_{LumpVGO}$  vom gemessenen Produktanteil ( $\dot{m}_{LumpVersuch}$ ) abgezogen um den Produktanteil aus dem Glycerin ( $\dot{m}_{LumpGlycerin}$ ) zu erhalten. Zu guter Letzt wird aus  $\dot{m}_{LumpGlycerin}$  die Konversion des Glycerins berechnet.

Für die Auswertung der Glycerinkonversion werden folgende Annahmen getroffen.

- Das VGO liefert auch bei verschiedenen Feedraten dieselbe Produktzusammensetzung
- Während des Crackens gibt es keine Synergieeffekte zwischen Glycerin und VGO

Die Annahme, dass die Produktzusammensetzung bei reinem VGO als Feed konstant bleibt, wurde mit zwei VGO\_G0 Versuchen mit unterschiedlicher Feedrate validiert. Aus Tabelle 16 wird ersichtlich, dass die beiden Basecase VGO\_G0\_1 (bei 2,5 kg/h Feedrate) und VGO\_G0\_2 (bei 2,7 kg/h Feedrate) annähernd die selbe Produktzusammensetzung aufweisen.

**Tabelle 16 Basecase Lump-Vergleich**

Produktzusammensetzung	VGO_G0_2 [w%]	VGO_G0_1 [w%]
Gas-Lump	0,3785	0,3974
CO <sub>x</sub>	0,0032	0,0038
Total Gasoline	0,4682	0,4257
LCO + Residues	0,0944	0,1065
Koks	0,0556	0,0663
Wasser	0,0000	0,0000

Zur Berechnung der Glycerinkonversion wird zuerst der Lumpanteil, welcher auf das VGO  $\dot{m}_{LumpVGO}$  zurückzuführen ist berechnet. Dabei wird die

Produktzusammensetzung des Basecases VGO\_G0 mit dem jeweiligen VGO-Anteil im Feed multipliziert.

$$\dot{m}_{LumpVGO} = \dot{m}_{LumpBasecase} \cdot w_{VGO\_Versuch} \quad \text{Gleichung 5-4}$$

Um den Anteil des jeweiligen Lumps aus Glycerin  $\dot{m}_{LumpGlycerin}$  zu erhalten wird der in Gleichung 5-3 berechnete Lumpanteil  $\dot{m}_{LumpVGO}$  aus dem VGO-Anteil vom Produktlump des jeweiligen Versuchs  $\dot{m}_{LumpVersuch}$  abgezogen. Diese Vorgehensweise wird für alle Produktlumps, Koks, Wasser und Kohlenstoffoxide durchgeführt.

$$\dot{m}_{LumpGlycerin} = \dot{m}_{LumpVersuch} - \dot{m}_{LumpVGO} \quad \text{Gleichung 5-5}$$

In Tabelle 17 sind die Ergebnisse  $\dot{m}_{LumpGlycerin}$  für die jeweilige Glycerinkonversion zusammengefasst. Negative Werte bedeuten dabei, dass bei dem jeweiligen Versuch weniger des Lumps entstanden ist als durch reines VGO Feeding  $\dot{m}_{LumpVGO}$  zu erwarten war.

**Tabelle 17 Ergebnis: Glycerinkonversion  $\dot{m}_{LumpGlycerin}$**

Versuch [w% Glycerin ]	15	30	45	85	100
Gas-Lump [w%]	0,191	0,013	0,027	0,072	0,033
CO <sub>x</sub> [w%]	0,042	0,049	0,055	0,083	0,110
Benzin-Lump [w%]	<b>-0,162</b>	0,041	0,069	0,083	0,104
Diesel + Residues [w%]	0,143	0,089	0,069	0,037	0,025
Koks [w%]	0,254	0,203	0,169	0,162	0,132
Wasser [w%]	0,532	0,606	0,607	0,564	0,592

Dabei ist der in Tabelle 17 fett markierte Wert besonders beachtlich. Dieser Wert lässt vermuten, dass durch die geringe Beimischung von Glycerin zum VGO die Benzinproduktion deutlich abnimmt. Auch bei einer Wiederholung dieses Versuches zeigte sich bei der Auswertung ein stark negativer Wert für den Benzin-Lump aus Glycerin. Aus Abbildung 46 ist zu erkennen, dass die Konversion von Glycerin zu Gas, Benzin und Diesel sehr gering ausfällt. Bei dem Versuch VGO\_G15 mit 15w% Glycerin im Feed wird sogar weniger Benzin produziert. Abgesehen vom VGO\_G15 bewegt sich die Konversion von Glycerin zu Gas, Benzin und Diesel im geringen Prozentbereich und lässt damit an der Wirtschaftlichkeit des Glycerincofeedings zweifeln.

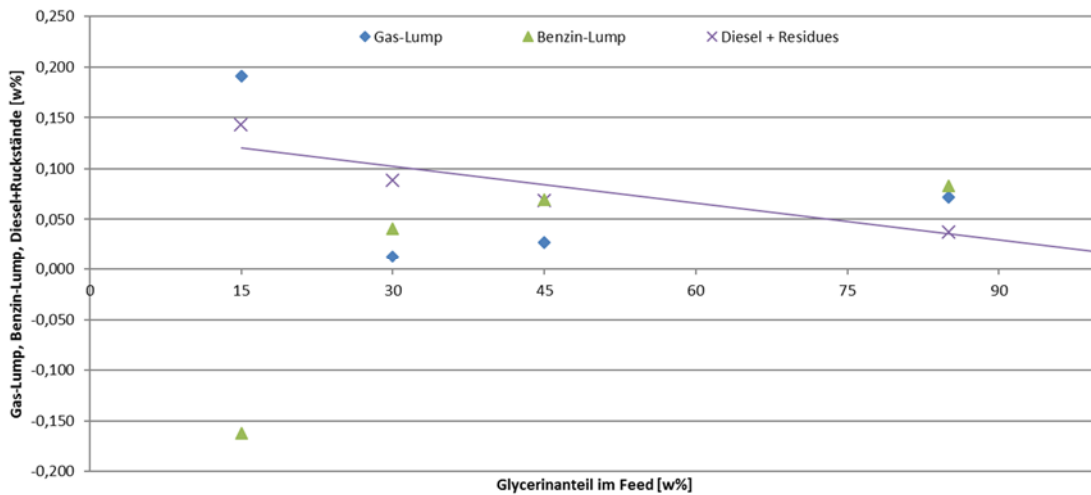


Abbildung 46 Glycerinkonversion zu nutzbaren Produkten

Ebenso deutlich wird die Unwirtschaftlichkeit des Prozesses in Abbildung 47 dargestellt. Es wird ersichtlich, dass rund 60w% des Glycerins als Wasserphase im Produkt vorliegen. Dieser hohe Wert lässt die Vermutung zu, dass der im Glycerin gebundene Sauerstoff vor allem in der Wasserphase wieder zu finden ist. Die vorigen Ergebnisse der Sauerstoffbilanz stärken diese Vermutung.

Darüber hinaus sinkt die Glycerinkonversion zu Koks mit zunehmendem Glycerinanteil im Feed von 25w% auf 13w%.

Ferner kann beobachtet werden, dass die Glycerinkonversion zu Kohlenstoffoxiden mit zunehmender Glycerinkonversion von 5w% auf 10w% steigt.

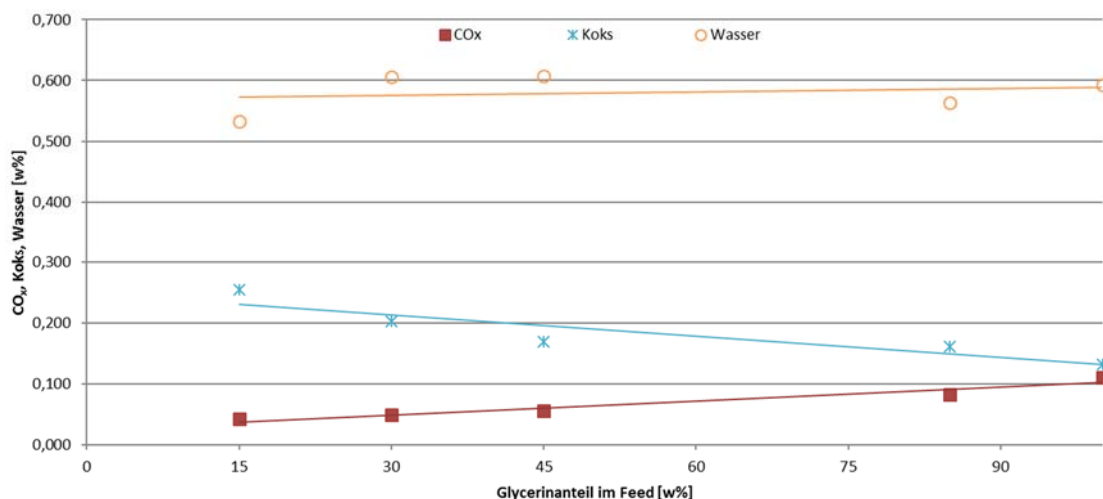


Abbildung 47 Glycerinkonversion zu Nebenprodukten

Um zu überprüfen, ob Synergieeffekte zwischen dem Glycerin und dem VGO während des Crackens auftreten, wurde die Differenz zwischen den Ergebnissen der Mischversuche und der theoretischen Zusammensetzung, bezogen auf die Reinversuche, analysiert. Zu Beginn wird der Massenstrom des jeweiligen Lumps  $\dot{m}_{Lump}$  für jeden Versuch aus der Feedrate  $\dot{m}_{Feed}$  und den Lump-Anteil  $w_{Lump\_Versuch}$  ermittelt.

$$\dot{m}_{Lump} = w_{Lump\_Versuch} \cdot \dot{m}_{Feed} \quad \text{Gleichung 5-6}$$

Danach wird der theoretische Massenstrom errechnet, welcher sich aufgrund der beiden Reinversuche einstellen würde. Die beiden Lumpmassenströme aus den Reinversuchen werden feedbezogen berechnet und addiert

$$\dot{m}_{Lump\_theoretisch} = w_{VGO\_Feed} \cdot \dot{m}_{Lump\_VGO\_G0} + w_{Glycerin\_Feed} \cdot \dot{m}_{Lump\_VGO\_G100}$$

$$\text{Gleichung 5-7}$$

Anschließend wird der theoretische Lumpmassenstrom  $\dot{m}_{Lump\_theoretisch}$  vom Ergebnis der Versuchsreihe für den jeweiligen Lump  $\dot{m}_{Lump}$  abgezogen und so die Differenz berechnet.

$$\dot{m}_{Lump\_differenz} = \dot{m}_{Lump} - \dot{m}_{Lump\_theoretisch} \quad \text{Gleichung 5-8}$$

In Abbildung 48 ist die Differenz feedbezogen in % aufgetragen. Es wird ersichtlich, dass für alle Mischversuche Abweichungen der Lumps im einstelligen Prozentbereich auftreten. Negative Werte bei der Auswertung bedeuten, dass die Mischversuche weniger des jeweiligen Lumps erzeugen, als durch die Reinversuche zu erwarten wäre.

Die Auswertung zeigt, dass weniger an Wasser und Kohlenstoffoxide, als durch die Reinversuche zu erwarten wäre, produziert wird. Des Weiteren wird vom Benzinlump bei den Versuchen VGO\_G15, VGO\_G30 und VGO\_G45 weniger und beim Versuch VGO\_G100 mehr produziert.

Vom Lump LCO+Rückstände wird durchwegs rund 2w% und vom Gas-Lump rund 1,8w% mehr produziert als durch die Reinversuche zu erwarten ist.

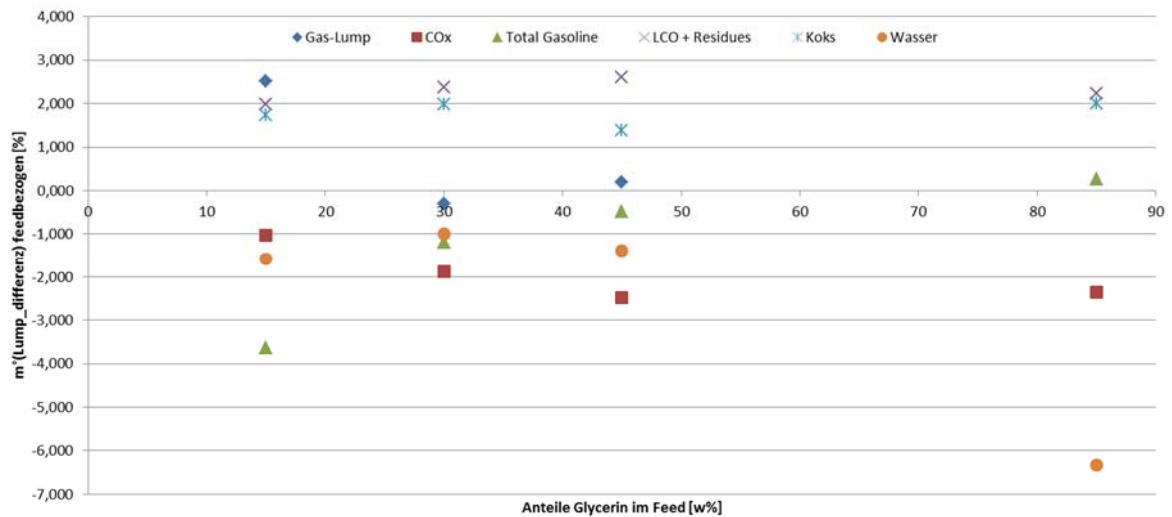


Abbildung 48 Differenz zwischen Rein- und Mischversuche (feedbezogen)

Zusammengefasst ist durch die Differenzen zwischen Rein- und Mischversuchen nicht auszuschließen, dass Synergieeffekte zwischen dem Glycerin und dem VGO in der FCC-Anlage auftreten. Um genauere Aussagen treffen zu können, sind allerdings weiterführende Untersuchungen nötig.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Einsatz von raffiniertem Glycerin in einer FCC-Technikumsanlage.

In dieser Untersuchung wurde raffiniertes Glycerin zum Standardeinsatz der FCC-Anlage (VGO), in Anteilen von 15w% bis 85w%, beigemischt. Darüber hinaus wurde der Betrieb mit reinem Glycerineinsatz schrittweise erprobt und ein Versuch mit reinem VGO zu Vergleichszwecken durchgeführt. Dabei ist zu beobachten, dass mit steigendem Glycingehalt im Einsatz und bei sonst gleichbleibenden Anlagensettings, die C/O-Ratio linear ansteigt.

Des Weiteren wurde die Aufreinigungsmöglichkeit von technischem Glycerin im Zuge dieser Diplomarbeit untersucht.

Durch die Beimischung von Glycerin sinkt die Total Fuel Yield, also die Ausbeute gasförmigen Kraftstoff und Benzin, beinahe linear von 85% beim Einsatz von reinem VGO auf 13%, wenn reines Glycerin in der Anlage prozessiert wird. Umgekehrtes Verhalten zeigen die Wasser- und Kohlenstoffoxidanteile, welche bei annähernd konstantem Koksanteil und steigendem Glycingehalt im Feed linear steigen. Dabei zeigt Abbildung 49 nochmal eindrucksvoll, wie sich die Produktzusammensetzung mit steigendem Glycingehalt zu Gunsten der nichtwirtschaftlichen Produkte Wasser und Kohlenstoffoxiden verschiebt.

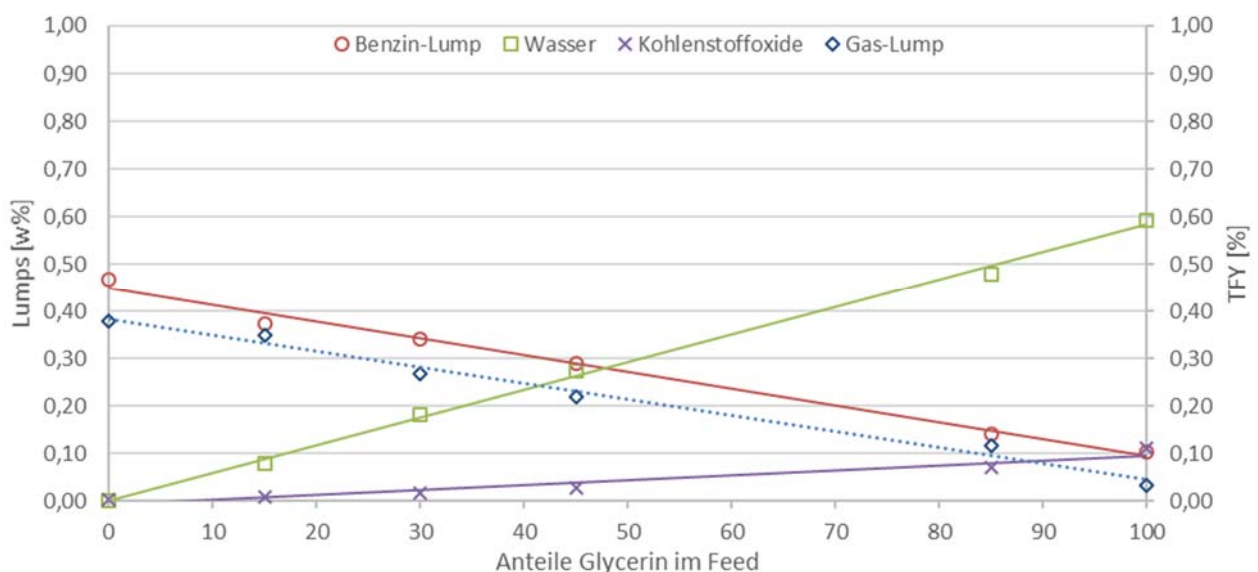


Abbildung 49 Zusammenfassung der Crackversuche

Die gasbezogene Analyse des Gas-Lumps zeigt, dass sich durch die Glycerinbeimischung direkt proportional mehr Ethylen bildet. Der Anteil des Ethylens steigt dabei von 6w% auf 34w%. Die Verschiebung hin zu kleineren Molekülen kann durch die steigende C/O-Ratio bedingt sein.

Die Aufreinigung des technischen Glycerins wurde mit Hilfe einer zweistufigen diskontinuierlichen Destillation erreicht. Dabei wird zuerst bei Umgebungsdruck bis 100°C Kopftemperatur der Wasseranteil entfernt. Um das Glycerin nicht zu schädigen, wurde die zweite Destillation bei 10-20 mbar und Temperaturen <290°C durchgeführt. Nach der Vakuumdestillation blieb das Salz und ein schwersiedender Rückstand im Kolonnensumpf zurück. Für den ersten Batchversuch wird eine Glycerinreinheit von 99,6w% erreicht.

Zukünftige Untersuchungen sollten sich mit der Möglichkeit beschäftigen, ob sich durch das Co-Processing von Pflanzenöl und Glycerin ein wirtschaftlicheres Produktspektrum ergibt. Um zu klären, ob sich Sauerstoff im Flüssigprodukt befindet wäre es sehr interessant, eine dahingehende Elementaranalyse der Flüssigfraktion durchzuführen.

Aufgrund der zu geringen Produktausbeute war bei dieser Versuchsreihe die Untersuchung mit dem Kraftstoffanalysator, der Versuche mit 85w% und 100w% Glycerin im Einsatz, nicht möglich.



## Quellenverzeichnis

- [1] Shell International, „Shell energy scenarios 2050,“ Shell International, 2008.
- [2] Exxon Mobil, 2015 The Outlook for Energy: A View to 2040 - print resolution, 2015.
- [3] Park Hongseok , „Kinetics of the dehydration of glycerol over acid catalysts with an investigation of deactivation mechanism by coke,“ *Applied Catalysis B: Environmental*, pp. 176-177, 2015.
- [4] César A.G. Quispe, Christian J.R. Coronado, João A. Carvalho Jr., „Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Nr. 27, pp. 457 - 493, 2013.
- [5] Avelino Corma, George W. Huber, Laurent Sauvanaud, P. O'Conner, „Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalysts,“ *Journal of Catalysis*, pp. 307-327, 28 Januar 2007.
- [6] Fimberger Josef, Matthias Swoboda, Hannes Gruber, Marco Büchele, „Versuche mit biogenen Einsatzstoffen im FCC-Prozess sowie Verfahrenserprobung zur Verwertung von Glycerin, Forschungsbericht,“ Technische Universität Wien, 2016.
- [7] Europäisches Parlament, „Richtlinie 2009/28/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009,“ Amtsblatt der EU, Brüssel, 2009.
- [8] Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft, „Energiestatus Österreich 2015,“ bmwfw, 2015.
- [9] Lebensministerium und bmwfw, „Energie Strategie Österreich,“ Republik Österreich, Wien, 2010.
- [10] Europäischer Rat, „Tagung des Europäischen Rates (23./24. Oktober 2014) - Schlussfolgerung EUCO169/14,“ Brüssel, 2014.
- [11] Umweltbundesamt GmbH, Klimaschutzbericht 2014, Wien: Umweltbundesamt GmbH.
- [12] Winter, R., „Biokraftstoffe im Verkehrssektor 2014,“ Bundesministerium für Land und Forstwirtschaft, Umwelt- und Wasserwirtschaft.

- [13] Hofbauer, Hermann, Skriptum zur Vorlesung Brennstoff- und Energietechnologie, Wien: TU - Wien, 2016.
- [14] Fritz Pass, Sonderdruck aus Winacker/Küchler, Chemische Technologien Band 5, Organische Technologien I - 4. Auflage, München, Wien: Carl Hanser Verlag, 1981.
- [15] Unfallversicherung, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen gesetzlichen, „GESTIS - Stoffdatenbank,“ [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates\\$fn=default.htm\\$vid=gestisdeu:sdbdeu\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=templates$fn=default.htm$vid=gestisdeu:sdbdeu$3.0). [Zugriff am 25 06 2016].
- [16] Rosaria, Ciriminna, Cristina Della Pina, Michele Rossi and Mario Pagliaro, „Understanding the glycerol market,“ *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, Bd. 116, Nr. 10, p. 1432–1439, 2014.
- [17] Anneken, D. J., Both, S., Christoph, R., Fieg, G., Steinberner, U. and Westfechtel, A., „Fatty Acids. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.,“ 2006. [Online]. Available: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a10\\_245.pub2/full](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a10_245.pub2/full). [Zugriff am 17 08 2016].
- [18] Pagloaro Mario, Michele Rossi, The Future of Glycerol - 2. Ausgabe, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2010.
- [19] Gerpen J. V., „Biodiesel Production Technology,“ National Renewable Energy Laboratory , Colorado, 2004.
- [20] Christoph, R., Schmidt, B., Steinberner, U., Dilla, W. and Karinen, R., „Glycerol,“ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry., 2006. [Online]. Available: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a12\\_477.pub2/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a12_477.pub2/abstract). [Zugriff am 28 07 2016].
- [21] Schumann, K. and Siekmann, K., „Soaps,“ Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. ., 2000. [Online]. Available: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a24\\_247/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/14356007.a24_247/abstract). [Zugriff am 28 07 2016].
- [22] Bournay L., Casanave D., Delfort B., Hillion G., Chodorge JA., „New heterogeneous process for biodiesel production: a way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants.,“ *Catalysis Today*, Bd. 106, Nr. International Conference on Gas-Fuel 05, pp. 190 - 192, 2005.

- [23] Rui Huang, Eui Yong Kim, „Catalytic Synthesis of Glycerol tert-Butyl Ethers as Fuel Additives from the Biodiesel By-Product Glycerol,“ *Journal of Chemistry*, Nr. Article ID 763854, 6 pages, 2015. doi:10.1155/2015/763854, 2015.
- [24] Adhikari, S., Fernando, S., Haryanto, A., „Catalysis - Today, Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts, Pages 355–364,“ Bd. 129, Nr. 3-4, 2007.
- [25] James M., Clomburg, Ramon, Gonzalez, „Anaerobic fermentation of glycerol: a platform for renewable fuels and chemicals,“ *Trends in Biotechnology*, Bd. 31, Nr. 1, pp. 20-28, 2013.
- [26] Amin, Talebian-Kiakalaieh, Nor Aishah Saidina Amin, Hadi Hezaveh, „Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Bd. 40, pp. 28-59, 2014.
- [27] Ayut, Witsuthammakul, Tawan Sooknoi, „Direct conversion of glycerol to acrylic acid via integrated dehydration–oxidation bed system,“ *Applied Catalysis A: General*, Bde. %1 von %2413 - 414, pp. 109 - 116, 2012.
- [28] Hofbauer, Hermann, Skriptum zur Vorlesung Wirbelschichttechnik 2016, TU - Wien.
- [29] Firmberger, Josef, Untersuchung zur Beurteilung der Betriebsfähigkeit einer Katalytischen Crackanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht, Wien: Technische Universität Wien, 2013.
- [30] Raseev, Serge, Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining., New York: Marcel Dekker, 2003.
- [31] Gace Davison, „FCC Technology Workshop, Vortragsunterlagen,“ in *Worms*, September 2010.
- [32] Swoboda, Matthias., Katalytische Spaltung von Vakuumgasöl unter der Verwendung von seltenerdenreduzierten Katalysatoren, Diplomarbeit an der TU - Wien, 2012.
- [33] Reichhold, Alexander., Entwicklung von Reaktions/Regenerationssysteme für Adsorptions/Desorptionsprozesse und katalytisches Cracken, Dissertation, Wien: Technische Universität Wien, 1996.
- [34] Bielansky, Peter, Alternative Feedstocks in Fluid Catalytic Cracking, Dissertation, Wien: Technische Universität Wien, 2012.

- [35] Wasser Hygiene Chemie GMBH, „Chmeniedicount,“ [Online]. Available: <https://www.chemdiscount.de/chemikalien-von-a-bis-z/glycerin-99-5-pharmaqualitaet-/>. [Zugriff am 11 07 2016].
- [36] Czech, Martin, Katalytisches Niedertemperatur - Cracken von pflanzlichen Ölen in einer internen zirkulierenden Wirbelschicht, Diplomarbeit, Wien: Technische Universität Wien, 2016.
- [37] Servomex, „Servomex - Specialist Gas Aanalysis Solutions,“ [Online]. Available: <https://www.servomex.com/servomex/web/web.nsf/de/paramagnetic-oxygen-analysis>. [Zugriff am 28 07 2016].
- [38] Sigma-Aldrich, „Nano Assets | Sigma-Aldrich,“ [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/learning-center/nomo-assets.html>. [Zugriff am 12 07 2016].
- [39] „Hydrocarbon Process. S. 187,“ Bd. 57, Nr. Nr. 9, 1978.
- [40] Charles E., Mortimer, Ulich Müller, in *Chemie - Basiswissen der Chemie*, Stuttgart, Georg Thieme Verlag, 2015 - 12 Auflage, pp. 504 - 506.
- [41] Sadeghbeigi, Reza, „Fluid Catalytic Cracking Handbook,“ Amsterdam, Butterworth - Herinemann/Elsevier, 2012, pp. 87 - 115.
- [42] Peter Kausch, Martin Bertau, Jens Gutzmer, Jörg Matschullat, Energie und Rohstoff - Gestaltung einer nachhaltigen Zukunft, Kapitel 1, S. 5, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, 2011.
- [43] Mobil, Exxon, Primärenergieverbrauch in Deutschland nach Energieträger in den Jahren 2000 bis 2040., <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/173855/umfrage/primaerenergieverbrauch-in-deutschland-seit-2000/> (zugegriffen am 25. April 2016).
- [44] Expained, eurostat - Statistics, „eurostat - Statistics Expained,“. [http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Glossary:Gross\\_inland\\_energy\\_consumption/de](http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Glossary:Gross_inland_energy_consumption/de). [Zugriff am 10 06 2016].
- [45] Knaus, S., Skriptum zur Vorlesung Chemische Technologien Organischer Stoffe, Wien: TU - Wien, 2015.

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Bruttoinlandsverbrauch Österreich 1990 in [%] [8].....	4
Abbildung 2 Bruttoinlandsverbrauch Österreich 2013in [%] [8].....	4
Abbildung 3 Energieendverbrauch nach Sektoren 1990 [8] .....	4
Abbildung 4 Energieendverbrauch nach Sektoren 2013 [8] .....	4
Abbildung 5 Endenergieverbrauch Österreich 1990-2013 [8].....	5
Abbildung 6 CO <sub>2</sub> Emissionen in Österreich bis 2013 [11].....	6
Abbildung 7 Kraftstoffverkauf in Österreich [12] .....	7
Abbildung 8 Grundfließbild einer Erdölraffinerie [13] .....	10
Abbildung 9 Übersicht über die Hydrierenden Verfahren [14].....	14
Abbildung 10 Prozesse zur Spaltung von Triglyceriden [17].....	18
Abbildung 11 Umesterung mit Methanol [19].....	19
Abbildung 12 Synthese Zweige von Glycerin aus Propen [20] .....	20
Abbildung 13 Hauptanwendungen von Glycerin [20].....	23
Abbildung 14 Glycerinpr. nach Industriezwe. 1999 (Reproduziert nach [16]) .....	23
Abbildung 15 Glycerinpr. nach Industriezweig 2009 (Reproduziert nach [16]) .....	23
Abbildung 16 Absch. Glycerinpreis vs. Glycerinproduktion [4].....	24
Abbildung 17 Absch. Rohglycerinpreis vs. Biodiesel und Rohglycerinprod. [25] ..	24
Abbildung 18 Acroleinherstellung aus Glycerin [26] .....	24
Abbildung 19 Zustände einer Wirbelsch. mit untersch. Gasströmungen [28] .....	26
Abbildung 20 Partikelklassifikation nach Geldart [28] .....	28
Abbildung 21 Druckverl. in Wirbelsch. als Funktion der Leerrohrgesch. U [28] ....	30
Abbildung 22 Carbeniumionenbildung durch Protonenanlagerung [29].....	35
Abbildung 23 Carbeniumionenbildung durch das Lewis-Säure-Zentrum [29].....	35
Abbildung 24 Stabilität der Carbeniumionen [29].....	36
Abbildung 25 $\beta$ -Spaltung ionisierter Kohlenwasserstoffe [29].....	36
Abbildung 26 Isomerisierung der Carbeniumionen [29].....	37
Abbildung 27 Aufbau eines für das FCC verwendete Katalysator [31] .....	38
Abbildung 28 Vereinfachtes Blockschaltb. der FCC-Technikums. der TU-Wien... 40	
Abbildung 29 Skizze der FCC Technikumsanlage mit Glycerinmodifikationen.....	41
Abbildung 30 Siedeverlauf der VGO.....	46
Abbildung 31 Modifiziertes Feedsystem [6] .....	48
Abbildung 32 Definition des Lumpmodells .....	51
Abbildung 33 Analysepfad .....	53
Abbildung 34 Probenentnahmestelle der FCC-Anlage [36] .....	55
Abbildung 35 Siedekurve der Flüssigprobe bei 100% VGO Feed .....	57
Abbildung 36 Lockerungsgeschwindigkeit ProtAgon .....	65
Abbildung 37 Kalibriergerade Wasser-Glycerin-Mischung.....	66
Abbildung 38 Ergebnisse: Lumpanteile und Konversion TFY .....	67
Abbildung 39 Ergebnisse: Koks, Wasser und Kohlenstoffoxide mit TFY.....	68
Abbildung 40 Ergebnisse: Gas-Lumpzusammensetzung (feedbezogen) .....	69
Abbildung 41 Ergebnisse: Gasanteile (gasbezogen).....	70

Abbildung 42 Ergebnisse Oktanzahl (benzinlumpbezogen). .....	71
Abbildung 43 Ergeb. Paraffine-, Olefine- und Aromatenge. (benzinlumpbez.) .....	72
Abbildung 44 Ergebnisse Dichte (benzinlumpbezogen) .....	72
Abbildung 45 Auswertung der C/O-Rate .....	73
Abbildung 46 Glycerinkonversion zu nutzbaren Produkten .....	78
Abbildung 47 Glycerinkonversion zu Nebenprodukten .....	78
Abbildung 48 Differenz zwischen Rein- und Mischversuche (feedbezogen) .....	80
Abbildung 49 Zusammenfassung der Crackversuche .....	81

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Produkte einer modernen Erdölraffinerie .....	15
Tabelle 2 Eigenschaften des Glycerins .....	16
Tabelle 3 Berechnung des Widerstandsbeiwertes $C_w$ .....	33
Tabelle 4 Kenngrößen der FCC-Technikumsanlage der TU-Wien .....	42
Tabelle 5 Beschreibung der Fluidisierungen.....	44
Tabelle 6 Kennzahlen der VGO Charge .....	45
Tabelle 7 Kurzer Datenblattauszug des pharmazeutischen Glycerins.....	47
Tabelle 8 Bekannte Kennwerte des ProtAgon Katalysator [32] .....	47
Tabelle 9 Elementarzusammensetzung des technischen Glyc. der OMV AG [6] .	49
Tabelle 10 Wichtige Parameter des Gas-GC's .....	56
Tabelle 11 SimDest-Methode .....	58
Tabelle 12 Auszug aus der Kraftstoffnorm für Benzin EN 228.....	59
Tabelle 13 Versuchsraster mit den wichtigsten Anlagensettings .....	62
Tabelle 14 Zusammensetzung technisches Glycerin .....	66
Tabelle 15 Ergebnisse Sauerstoffbilanz .....	75
Tabelle 16 Basecase Lump-Vergleich .....	76
Tabelle 17 Ergebnis: Glycerinkonversion mLumpGlycerin.....	77
Tabelle 18 Messergebnisse der Versuchsreihe.....	90
Tabelle 19 Kraftstoffverkäufe in Österreich [11].....	92
Tabelle 20 Messdaten der Lockerungsgesch. für den Katalysator ProtAgon .....	93
Tabelle 21 Simulierter Siedeverlauf VGO .....	93

# Anhang A Messergebnisse

Tabelle 18 Messergebnisse der Versuchsreihe

Versuch	VGO_G0	VGO_G15	VGO_G30	VGO_G45	VGO_G85	VGO_G100
Ergebnisse für die Lumps Feedbezogen						
Gas-Lump [w%]	0,3785	0,3504	0,2689	0,2205	0,1177	0,0330
Benzin-Lump [w%]	0,4682	0,3737	0,3401	0,2887	0,1409	0,1038
LCO+Rückstand [w%]	0,0944	0,1017	0,0927	0,0829	0,0459	0,0247
Koks [w%]	0,0556	0,0853	0,0997	0,1066	0,1456	0,1323
Wasser [w%]	0,0000	0,0799	0,1817	0,2733	0,4790	0,5923
Kohlenstoffoxide [w%]	0,0032	0,0091	0,0170	0,0267	0,0709	0,1105
Konversion [w%]	0,8467	0,7273	0,6090	0,5093	0,2586	0,1368
Ergebnisse für die Zusammensetzung des Gaslumps (Gas-Lumpbezogen)						
Ethylen [w%]	0,0232	0,0295	0,0265	0,0266	0,0230	0,0112
Propylen [w%]	0,1471	0,1387	0,1121	0,0927	0,0478	0,0117
Butene [w%]	0,1020	0,0987	0,0799	0,0641	0,0295	0,0045
restl. Gase [w%]	0,1110	0,0857	0,0510	0,0362	0,0183	0,0060
Ergebnisse für die Benzin-Lumpauswertung (Benzin-Lumpbezogen)						
RON		101,72	102,00	103,14		
Paraffine [w%]		39,18	26,1	34,86		
Olefine [w%]		12,3	14,44	4,78		
Aromaten [w%]		48,52	59,46	60,36		





# Anhang C Datensätze

## C.1 Datensätze zum Einleitungskapitel

Tabelle 19 Kraftstoffverkäufe in Österreich [12]

Jahr	Verkaufte Ottokraftstoffmenge in Österreich [t]	Verkaufte Dieselmotorkraftstoffmenge in Österreich [t]
2001	1.998.155	4.674.751
2002	2.141.766	5.175.368
2003	2.222.481	5.741.610
2004	2.133.317	5.935.601
2005	2.073.439	6.264.136
2006	1.992.028	6.154.585
2007	1.966.085	6.296.058
2008	1.834.994	6.089.900
2009	1.841.863	5.952.125
2010	1.820.432	6.227.484
2011	1.755.459	6.064.893
2012	1.714.586	6.093.841
2013	1.665.482	6.447.143

## C.2 Messdaten

**Tabelle 20 Messdaten der Lockerungsgeschwindigkeit für den Katalysator ProtAgon**

Messpunkt	Volumenstrom [NI/min]	Druck Regenerator 1 [mbar]	Leerrohrgeschwindigkeit [m/s]
1	1	0,0	0,000213418
2	4	0,2	0,000853673
3	6	5,7	0,00128051
4	7	7,3	0,001493928
5	8	8,5	0,001707346
6	9	9,6	0,001920764
7	10	10,8	0,002134183
8	11	11,1	0,002347601
9	12	11,6	0,002561019
10	13	12,1	0,002774438
11	14	12,6	0,002987856
12	15	13,0	0,003201274
13	16	13,1	0,003414692
14	17	13,3	0,003628111
15	18	13,4	0,003841529
16	19	13,4	0,004054947
17	20	13,4	0,004268365
18	25	13,5	0,005335457
19	30	13,5	0,006402548
20	40	13,7	0,008536731
21	50	13,8	0,010670914

**Tabelle 21 Simulierter Siedeverlauf VGO**

Daten zu simulierten Destillation	Temperatur [°C]
W <sub>liquide01</sub> [W%]	238,9
W <sub>liquide05</sub> [W%]	308,4
W <sub>liquide10</sub> [W%]	355,15
W <sub>liquide30</sub> [W%]	443,2
W <sub>liquide50</sub> [W%]	479,6
W <sub>liquide70</sub> [W%]	509,55
W <sub>liquide90</sub> [W%]	549
W <sub>liquide95</sub> [W%]	564,75
W <sub>liquide99</sub> [W%]	585,8

## Formelzeichen

$d_i$	Durchmesser [m]
$w_i$	Massenanteil [-]
$\varepsilon$	Porosität [-]
$V_L$	Hohlraumvolumen [m <sup>3</sup> ]
$V_{Schü}$	Schüttvolumen [m <sup>3</sup> ]
$\dot{V}$	Volumenstrom [m <sup>3</sup> /h]
$A$	Querschnittsfläche [m <sup>2</sup> ]
$U$	Leerrohrsgeschwindigkeit [m/s]
$U_L$	Lockerungsgeschwindigkeit [m/s]
$Re_L$	Reynoldszahl bezogen auf die Leerrohrsgeschwindigkeit [-]
$Re_s$	Reynoldszahl bezogen auf die Schwebegeschwindigkeit [-]
$d_{sv}$	Sauterdurchmesser [m]
$\rho_g$	Gasdichte [kg/m <sup>3</sup> ]
$\mu_g$	Dynamische Viskosität des Gases [Pa · s]
$V_{partikel}$	Partikelvolumina [m <sup>3</sup> ]
$O_{partikel}$	Partikeloberfläche [m <sup>2</sup> ]
$U_s$	Schwebegeschwindigkeit [m/s]
$Ar$	Archimedis-Zahl [-]
$\rho_p$	Partikeldichte [kg/m <sup>3</sup> ]
$g$	Erdbeschleunigung [m/s <sup>2</sup> ]
$\Delta p$	Druckverlust [Pa]

H	Betthöhe [m]
$m_i$	Masse [kg]
w%	Gewichtsprozent [%]
$C_w$	Widerstandsbeiwert [-]
$n_i$	Brechungsindex [-]

## Abkürzungsverzeichnis

TFY	Total Fuel Yield
C/O-Rate	Katalysator-Feed-Verhältnis
FCC	Fluid Catalytic Cracking
VGO	Vakuumgasöl
LCO	Light cycle oil
FID	Flammen-Ionisations-Detektors
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektors
GC	Gaschromatograph
RON	Research Octane Number
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe