Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist in der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt und zugänglich.
http://www.ub.tuwien.ac.at

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology.
http://www.ub.tuwien.ac.at/eng

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN

DIPLOMARBEIT

Katalytisches Niedertemperatur-Cracken von pflanzlichen Ölen in einem intern zirkulierenden Wirbelschichtsystem

Ausgeführt zum Zweck der Erlangung des akademischen Grades eines Diplomingenieurs am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften

unter der Leitung von

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

eingereicht an der Technischen Universität Wien

von

Martin Czech

1329521

Erdbergstraße 220/32A

1110 Wien

Wien, den 23.02.2016 ……..

(Martin Czech)

Danksagung

Diese Diplomarbeit bildet den Abschluss meines Studiums der Verfahrenstechnik und schließt ein sehr schönes und interessantes Kapitel meines Lebens. Viele Menschen haben mich bei diesem Weg begleitet und unterstützt.

Daher möchte ich mich zunächst bei meinen Eltern, Hildegard und Jürgen, für ihre Geduld und die allzeitig bedingungslose Unterstützung bedanken, die mir ein unbeschwertes Studium und Leben ermöglicht hat. Auch mein Bruder Fabian und meine ganze Familie waren immer ein fester Rückhalt für mich. Ebenso erinnere ich mich gerne an die mit all meinen Freunden gemeinsam verbrachte schöne Zeit, die das Leben noch lebenswerter gemacht hat.

Weiterer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Ass.Prof. Dipl.Ing. Dr.techn. Alexander Reichhold für die tatkräftige Unterstützung und die Bereitstellung des Diplomarbeitsthemas. Mir werden immer die technischen und nicht-technischen Diskussionen in guter Erinnerung bleiben.

Ebenso sind die beiden Dissertanten Dipl.Ing. Josef Fimberger und Dipl.Ing. Matthias Swoboda zu nennen, die stets mit ihrem Fachwissen und praktischen Tipps wesentlich zum Gelingen dieser Diplomarbeit beitrugen. Die Arbeitsgruppe zeichnet sich durch ein sehr kollegiales und freundschaftliches Klima aus. Daher war es immer eine großes Vergnügen die gestellten Aufgabenstellungen zu lösen.

Abschließend möchte ich noch Sebastian Fuchs für die amüsante und entspannte Zusammenarbeit und allen anderen, die zum Gelingen dieser Diplomarbeit beigetragen haben, meinen Dank aussprechen.

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wird das katalytische Niedertemperatur-Cracken (420 - 520 °C) von pflanzlichen Ölen in einer Fluid-Catalytic-Cracking-Technikumsanlage an der Technischen Universität Wien untersucht. Als Einsatzstoffe werden Raps-, Palm- und Sojaöl prozessiert und die temperaturbedingten Produktzusammensetzungen analysiert. Außerdem wird das Produkt auf die Eignung als Bio-Kraftstoff geprüft.

Aus den Technikumsversuchen geht hervor, dass mit sinkender Prozesstemperatur die LCO-Ausbeute zu Ungunsten der Benzin- und Gasproduktion ansteigt. Außerdem verhalten sich die drei pflanzlichen Öle in Bezug auf die Benzin-, Gas- und LCO-Produktion ähnlich. Ebenso nahezu ident ist die Gaszusammensetzung. Eine Unterscheidung zwischen den Pflanzenölen kann hinsichtlich der Benzinzusammensetzung getroffen werden.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit umfasst die Langzeitstabilität von flüssig-organischen Proben zur chromatographischen Siedekurven-Analyse. Zu diesem Zweck wird eine Langzeitstudie über einen Zeitraum von 70 Tagen durchgeführt. Dabei wird der Massenverlust an leichtflüchtigen Komponenten mittels Gravimetrie und chromatographischen Messungen dokumentiert.

Die Messungen zeigen, dass der Massenverlust mit der gravimetrischen Methode und der Chromatographie detektiert werden kann. Eine Probenlagerung unter gekühlten Bedingungen ist 20 Tage ohne nennenswerte Auswirkungen auf die Messergebnisse der Chromatographie möglich. Längere Lagerzeiten haben eine wesentliche Messwertverfälschung zur Folge.

Abstract

In the scope of this thesis, the catalytic cracking of vegetable oils at low temperatures (420 – 520 °C) in a fluid-catalytic-cracking pilot plant at Vienna University of Technology is examined. The feedstocks (canola oil, soybean oil and palm oil) are processed and temperature-determined product compositions are analyzed.

Experiments show that the light cycle oil (LCO) yield increases at low temperatures and the gasoline and gas yield decline. Furthermore the three vegetable oils behave similarly in relation to the production of gasoline, gas and LCO. Also the product gas composition is nearly identical for the three oils. A distinction between the oils can be made regarding the composition of the gasoline.

A further part of this thesis involves the long-term stability of liquid-organic samples, which are used to analyze the boiling curves by chromatography. For this purpose, a long-term study is performed for 70 days. In this study the mass loss of the volatile components is documented with gravimetric and chromatographic measurements.

The measurements show that weight loss can be detected by gravimetric and chromatographic methods. Sample storage at low temperatures results in a storage duration of 20 days without any significant impact on chromatographic measurements. After 20 days of storage the chromatographic measurements are significantly distorted.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung 2

Kurzfassung 3

Abstract 4

Inhaltsverzeichnis 5

1 Aufgabenstellung 8

2 Grundlagen 9

2.1 Einleitung 9

2.2 Kraftstoffe auf Basis von Biomasse 12

2.2.1 Bioethanol 12

2.2.2 Biodiesel 13

2.2.3 Überblick: Pflanzliche Öle und deren Produktion 14

2.2.4 Chemische und physikalische Eigenschaften von Pflanzenölen 16

2.3 Cracken 18

2.3.1 Katalytisches Cracken von pflanzlichen Ölen 19

2.3.1.1 Decaboxylierung 20

2.3.1.2 Decarbonylierung 20

2.3.1.3 Dehydration 20

2.3.1.4 Aromatisierung 20

2.3.1.5 Polymerisation 20

2.3.1.6 Isomerisierung 20

2.3.1.7 Crackmechanismus Triglyceride 21

2.4 Fluidmechanische Grundlagen einer Wirbelschicht 22

2.4.1 Fluidmechanische Größen und dimensionslose Kennzahlen 23

2.4.2 Druckverlust in einem Wirbelschichtsystem 24

2.4.3 Lockerungsgeschwindigkeit 25

2.4.4 Schwebegeschwindigkeit 25

2.4.4.1 Laminarer Bereich (Stokes´scher Bereich) 26

2.4.4.2 Übergangsbereich 26

2.4.4.3 Turbulenter Bereich 26

2.4.5 Klassifikation von Wirbelschichtsystemen 27

2.4.6 Klassifikation von Partikeln 27

3 Technikumsanlage 29

3.1 Anlagenaufbau 29

3.1.1 Eduktvorwärmung und -zufuhr 31

3.1.2 Reaktor 32

3.1.3 Produktgasabtrennung 32

3.1.4 Regenerator 32

3.1.5 Kühler 33

3.1.6 Bodenfluidisierung 33

3.1.7 Fluidisierungszonen 34

3.2 Einsatzstoffe 35

3.2.1 Feed 35

3.2.2 Katalysator 37

3.3 Prozessgrößen 39

3.3.1 Feedratenmessung 39

3.3.2 Katalysatorumlaufratenmessung 39

3.4 Produktanalytik und Ergebnisauswertung 41

3.4.1 Produktzusammensetzung und -ausbeute 41

3.4.2 Probenahme 42

3.4.3 Probenaufbereitung 44

3.4.4 Gasförmige Fraktion 44

3.4.4.1 Produktgas 44

3.4.4.2 Kohlenmonoxid-, Kohlendioxid- und Sauerstoffmessung 45

3.4.5 Flüssige Fraktion 46

3.4.5.1 Simulierte Destillation 46

3.4.5.2 Destillation 47

3.4.5.3 Kraftstoffanalysator 48

3.4.6 Feste Fraktion 48

3.5 Anlagenbetrieb und Versuchsdurchführung 49

4 Experimentelle Untersuchungen 51

4.1 Lockerungspunktbestimmung 51

4.2 Crackversuche 52

4.2.1 Durchführung 52

4.2.2 Ergebnisse Rapsöl 52

4.2.3 Ergebnisse Palmöl 54

4.2.4 Ergebnisse Sojaöl 56

4.2.5 Vergleich der Ergebnisse (Rapsöl-Palmöl-Sojaöl) 58

4.3 Langzeitverhalten der Flüssigproben 62

4.3.1 Langzeitverhalten: Gravimetrische Messungen 63

4.3.2 Langzeitverhalten: Chromatografische Messungen 64

4.3.3 Langzeitverhalten: Vergleich Gravimetrie und SimDest-Messungen 66

5 Zusammenfassung und Ausblick 68

6 Literaturverzeichnis 70

Abbildungsverzeichnis 72

Tabellenverzeichnis 74

Formelzeichen 75

Anhang A: R+I Fließbild Technikumsanlage 76

Anhang B: Versuchsspezifikationen Technikumsanlage 77

Anhang C: Messdaten Crackversuche 78

Anhang D: Messdaten Langzeitversuch 79

1 Aufgabenstellung

In dieser Diplomarbeit sollen in einer katalytischen Crackanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht Untersuchungen im Technikumsmaßstab durchgeführt werden. Als Einsatzstoff sollen drei biogene Pflanzenöle (Raps-, Palm-, Sojaöl) prozessiert und die temperaturbedingte Produktzusammensetzung analysiert werden.

Vorgehende Versuchsreihen haben gezeigt, dass mit abnehmender Prozesstemperatur der Anteil der LCO-Fraktion im Produkt zunimmt. Diese These soll mit Niedertemperatur-Versuchen (<500 °C) weiter belegt wird. Außerdem soll das Temperaturminimum ermittelt werden, bei dem ein stationärer Anlagenbetrieb noch möglich ist.

Des Weiteren sollen die Lagerstabilität von flüssig-organischen Produktproben zur chromatographischen Siedekurve-Analyse und die Qualität des GC-Messverfahrens überprüft werden. Dazu wird eine Langzeitstudie über einen Zeitraum von 70 Tagen durchgeführt, die gravimetrische und chromatographische Messungen beinhaltet.

2 Grundlagen

2.1 Einleitung

Weltweit ist das Bestreben groß, die Treibhausgasemissionen zu reduzieren. In Europa wurde auf EU-Ebene am 24. Oktober 2014 der „Rahmen für die Klima- und Energiepolitik bis 2030“ durch die Staats- und Regierungschefs der Mitgliedstaaten angenommen. Eines der Hauptziele dieses Abkommens ist die Reduktion von Treibhausgasen um mindestens 40 % (gegenüber dem Stand von 1990). (1)

Die wichtigsten klimawirksamen Spurengase sind Kohlendioxid, Methan, Fluorkohlenwasserstoffe und Stickoxide. Der größte Anteil am Treibhauseffekt wird dem Kohlendioxid zugeschrieben. (2) Daher ist eine Reduktion dieses Gases der Schlüssel zum Erreichen der Klimaziele.

CO_2 entsteht wesentlich bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen. Die Hauptverbraucher fossiler Brennstoffe und deren Anteil an den CO_2-Emissionen in Deutschland sind in Abbildung 1 aufgezeigt.

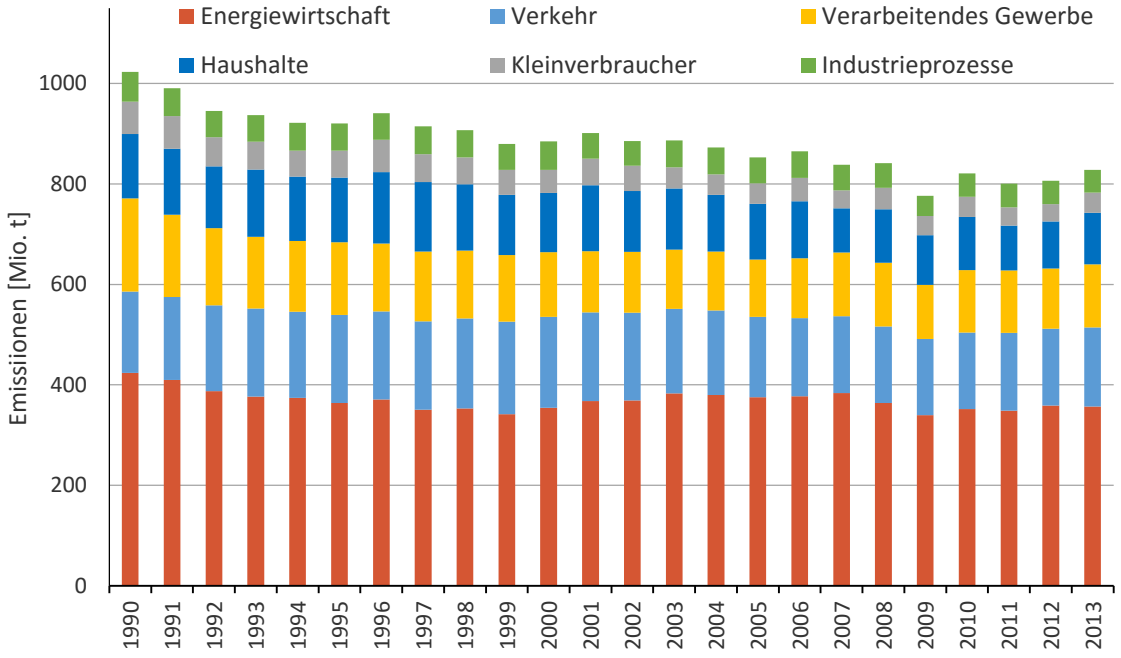


Abbildung 1: CO_2-Emissionen und deren Verursacher in Deutschland (3)

Es wird deutlich, dass neben der Energiewirtschaft der Verkehr der größte CO_2-Emitent ist. Europa ist hoch mobilisiert und die Schlüsseltechnologie ist hierbei der Verbrennungsmotor. Dieser setzt wiederum Brennstoff aus überwiegend raffiniertem Erdöl voraus. Die am meisten eingesetzten flüssigen Treibstoffe sind Benzin und Diesel. Wie in Abbildung 2 aufgezeigt, nehmen alternative Antriebe nur einen sehr geringfügigen Anteil ein.

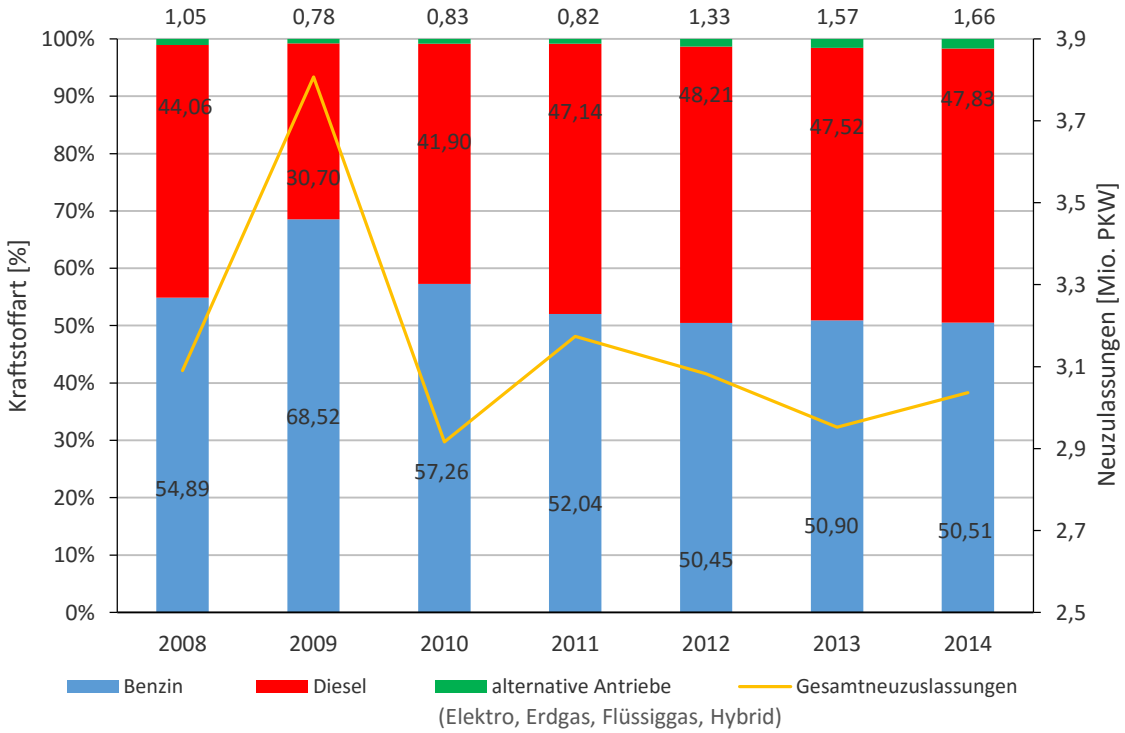


Abbildung 2: Neuzulassungen PKW mit Einteilung nach Kraftstoffart in Deutschland (4)

Die Technologiekonzentration auf Benzin und Diesel erfordert von der Raffinerieindustrie eine dementsprechend hohe Erzeugung dieser Produkte. Aus Abbildung 3 wird deutlich, dass die Dieselproduktion im Vergleich zur Benzinproduktion wesentlich zugenommen hat.

Diese Tatsache ist auf das erhöhte Aufkommen von PKW mit Dieselmotor, aber auch auf eine Zunahme des Transportwesens zurückzuführen. Da eine weitere Zunahme in diesen Segmenten zu erwarten ist, muss ein besonderes Augenmerk auf die Dieselproduktion gelegt werden.

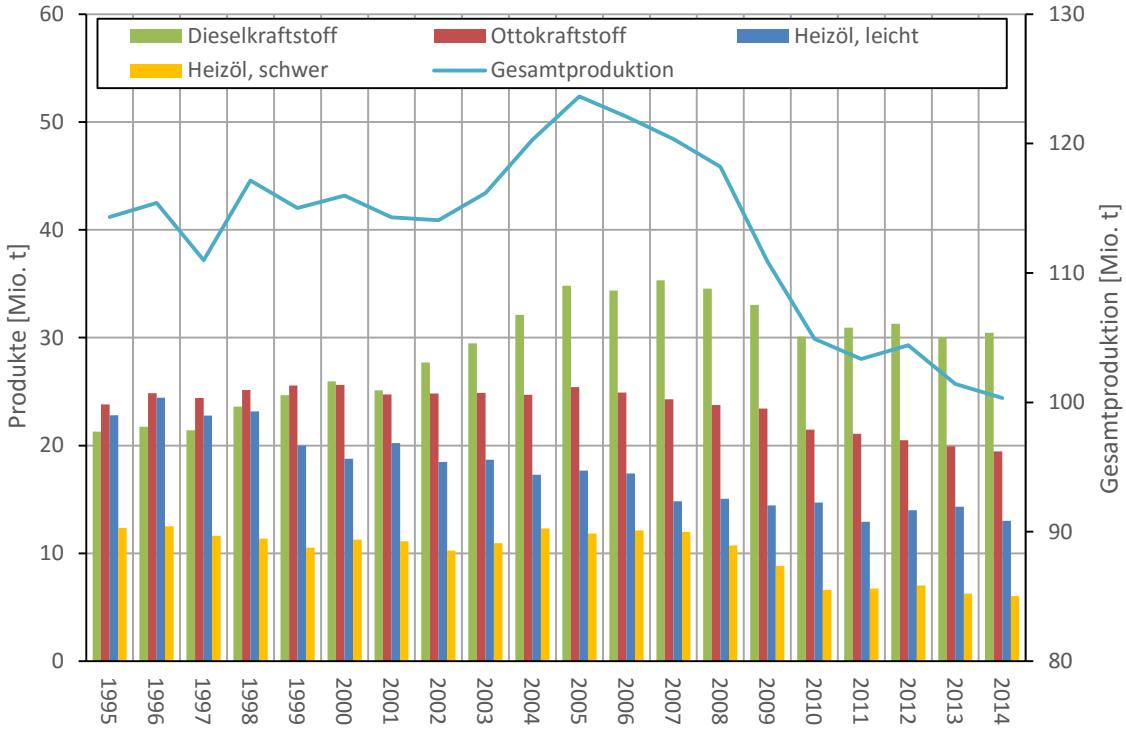


Abbildung 3: Entwicklung der Raffinerieproduktion in Deutschland (5)

Um eine CO_2-Reduktion, trotz des weiterhin hohen Dieselbedarfes, zu ermöglichen, ist der ergänzende Einsatz von Bio-Treibstoffen ein Lösungsansatz. Bio-Treibstoffe zeichnen sich durch ihre CO_2-Neutralität aus, d.h. es wird nur so viel CO_2 freigesetzt, wie durch Biomasse gebunden war.

Um als Kraftstoff verwendet zu werden, sind eine hohe Produktqualität und ein automatisierter Prozess notwendig. Diesen Anforderungen genügt der Fluid-Catalytic-Cracking-Prozess mit pflanzlichen Ölen. Dieser sogenannte FCC-Prozess ist in der Raffinerietechnik mit Einsatzstoffen auf Erdölbasis erprobt und bei Technikumsversuchen an der Technischen Universität Wien hat sich gezeigt, dass dieser Prozess im Niedertemperaturbetrieb eine erhöhte Dieselausbeute besitzt. Aus diesem Grund stellt dieses Verfahren eine Ergänzung zum Standardraffinerieprozess mit Erdöledukten dar und soll nun in dieser Arbeit näher beleuchtet werden.

2.2 Kraftstoffe auf Basis von Biomasse

Zu den Biokraftstoffen gehören flüssige oder gasförmige Kraftstoffe, die aus Pflanzen und pflanzlichen Resten erzeugt werden. Heute existieren viele verschiedene Biokraftstofftypen, z. B. Bioethanol, Biodiesel, Biogas oder Biomethanol. Hierbei wird unterschieden zwischen Biokraftstoffen der 1. und der 2. Generation.

Zur 1. Generation gehören Kraftstoffe, die nur aus einem Teil der Pflanze (z.B. Rapssamen, Getreide) hergestellt werden. Treibstoffe aus Abfällen und Reststoffen wie Altspeisefett werden zur 2. Generation gezählt. (6)

In dieser Diplomarbeit wird ein Verfahren zur Kraftstoffherstellung beleuchtet, welches als Einsatzstoff Pflanzenöle verarbeitet und somit das Prozessprodukt ein Biokraftstoff der 1. Generation ist. Aus Vergleichszwecken wird daher im Folgeneden zunächst die Herstellung von Bioethanol und Biodiesel dargestellt, da diese schon großflächig als Kraftstoffkomponente eingesetzt werden. Diese Biotreibstoffe geben die Produktspezifikationen für den FCC-Biokraftstoff vor.

2.2.1 Bioethanol

Die Bioethanolherstellung erfolgt durch alkoholische Gärung von Zucker aus Zuckerrüben, Zuckerrohr oder durch Umwandlung von Stärke aus Kartoffeln, Reis oder Mais. In Abbildung 4 ist das Reaktionsschema der Ethanolproduktion aufgezeigt.

$$\underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{Zucker}} \xrightarrow{\text{Fermentation}} 2 \cdot \underbrace{C_2H_5OH}_{\text{Ethanol}} + 2 \cdot CO_2$$

Abbildung 4: Reaktionsschema Ethanol

Die in der Biomasse enthaltene Stärke wird enzymatisch in Glukose aufgespalten und diese anschließend mit Hefepilzen zu Ethanol und Kohlenstoffdioxid vergoren. Die entstehende Maische besitzt einen Ethanolgehalt von ca. 12 %. Durch Rektifikation wird die Ethanolkonzentration auf 94,6 % erhöht. Der restliche Wasseranteil im Rohalkohol wird in der sogenannten Dehydratisierung durch ein Adsorptionsmittel mittels Molekularsieb entfernt. Dadurch hat das Endprodukt eine Reinheit von 99,95 %. Als Nebenprodukt entsteht Schlempe, welche als Tierfutter genutzt werden kann.

Das Bioethanol wird in unterschiedlichen Anteilen dem Benzin zugemischt. Gängige Mischungen werden mit E2, E5, E10, E25, E50, E85 und E100 bezeichnet. Hierbei entspricht die angefügte Zahl den Volumenprozent Ethanol im Gemisch.

In Deutschland werden max. 10 % Bioethanol zugemischt. In den USA, Schweden und in Brasilien ist E85 weitverbreitet. In Tabelle 1 sind die Eigenschaften eines E85-Kraftstoffes im Vergleich zum Ottokraftstoff nach EN228 aufgelistet.

Tabelle 1: Eigenschaften Ethanol-Kraftstoffgemisch E85, Ottokraftstoff EN228 (7)

		E85	**Ottokraftstoff EN228**
Dichte	[kg/m^3]	785 (15°C)	720 – 775 (15°C)
Heizwert	[MJ/kg]	37	40 - 42
Brennwert	[MJ/kg]	40	42 - 44
Research-Oktanzahl	ROZ	ca. 102	>95
Motor-Oktanzahl	MOZ	-	>85
Flammpunkt	[°C]	<-21	<-35
Zündtemperatur	[°C]	385	200 - 300
Siedebereich	[°C]	55 - 180	25 - 210

2.2.2 Biodiesel

Biodiesel ist nach seiner Verwendung ein dem Dieselkraftstoff entsprechender Kraftstoff. Im Gegensatz zum konventionellen Dieselkraftstoff wird er aus Pflanzenölen (meist Rapsöl) oder aus tierischen Fetten hergestellt. Die Umesterung von Rapsöl durch Methanol in Anwesenheit eines Katalysators in Rapsmethylester (RME) ist in Abbildung 5 dargestellt. Bei diesem Verfahren werden ca. 10 % des Raps Rohöls als Glycerin abgetrennt und durch fossiles Methanol ersetzt. (8)

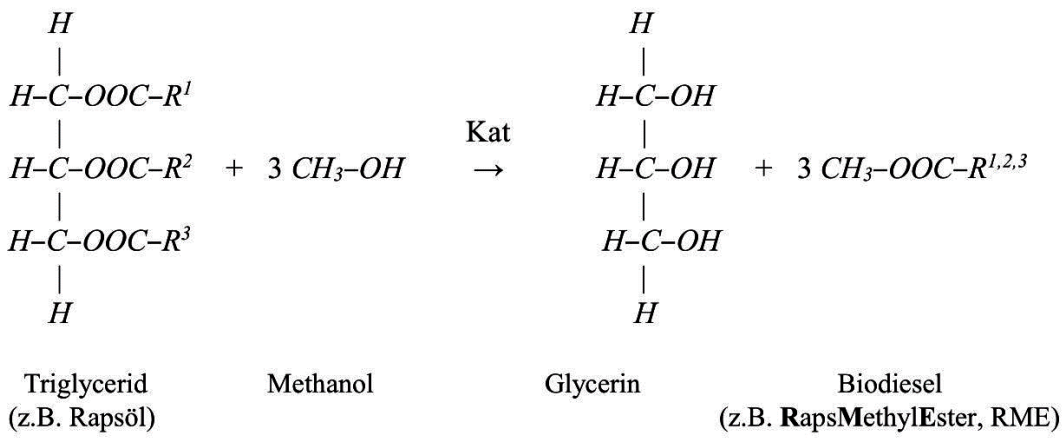


Abbildung 5: Reaktionsschema Rapsmethylester (RME) (7)

Der Biodiesel wird dem herkömmlichen Diesel mit einem Anteil von 5, 10 bzw. 20 % beigemischt. Die Bezeichnung lautet B5, B10 oder B20. Die wesentlichen Eigenschaften von Biodiesel und Diesel nach EN590 sind Tabelle 2 aufgezeigt.

Tabelle 2: Eigenschaften Biodiesel, Diesel EN590

		Biodiesel	Diesel EN590
Dichte	[kg/m^3]	875 - 885 (20°C)	820 – 845 (20°C)
kin. Viskosität	[mm^2/s]	7,5 (20°C)	2- 4,5 (40°C)
Heizwert	[MJ/kg]	37	43
Brennwert	[MJ/kg]	40	45
Cetanzahl	CZ	54 - 58	>51
Flammpunkt	[°C]	180	>55
Zündtemperatur	[°C]	ca. 250	200
Schmelzbereich	[°C]	-10	-
Siedebereich	[°C]	176 - 300	210 -360

2.2.3 Überblick: Pflanzliche Öle und deren Produktion

Für den Einsatz in einem großtechnischen Prozess zur Treibstoffproduktion sind zum einen die Verfügbarkeit und zum anderen der Preis des Rohstoffes maßgeblich. In Abbildung 6 sind die Weltproduktion und die Erlöse dieser Öle aufgezeigt:

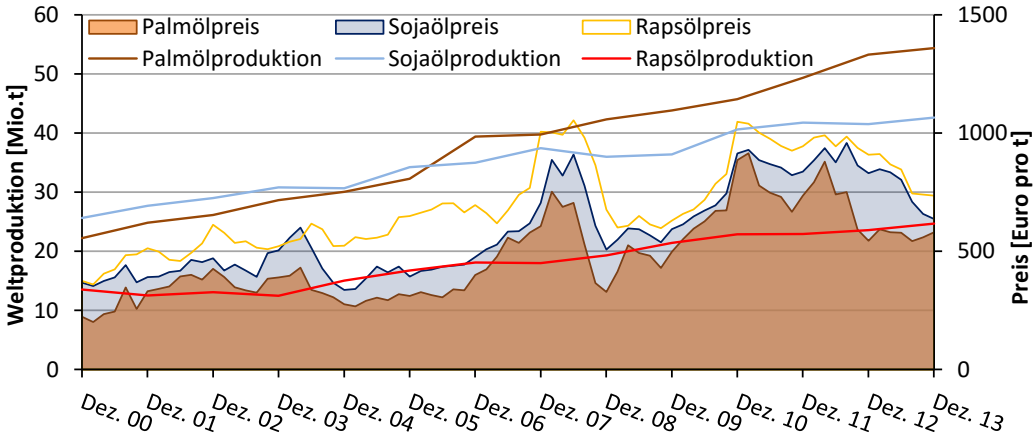


Abbildung 6: Weltproduktion und Preis für Raps-, Palm- und Sojaöl[1]

[1] Quelle: Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistics Division (FAO-STAT); The World Bank

Bei pflanzlichen Ölen bieten sich hierfür Palm-, Raps- und Sojaöl an, da diese die meist produzierten Öle weltweit sind. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass die Produktionskapazitäten der jeweiligen Öle weltweit unterschiedlich sind und somit auch ihre Verfügbarkeit.

Pflanzliche Öle und Fette werden aus Samen oder Früchten gewonnen. Bei der Herstellung wird zwischen der Kalt- bzw. Warmpressung und der Extraktion unterschieden. Bei der Kaltpressung wird das Saatgut zu einem Brei zermahlen und schließlich bei geringem Druck und gemäßigten Temperaturen (40-60 °C) gepresst. Warmpressungen erfolgen bei ca. 100 °C.

Die Extraktion erfolgt mit einem Lösungsmittel (z.B. Hexan). Bei diesem Verfahren werden höhere Ausbeuten (ca. 99 %) erreicht im Vergleich zu Pressverfahren. Nachteilig wirken sich jedoch der hohe Energieeinsatz bei der Extraktionsmittellrückgewinnung und die Lösemittelkosten auf dieses Verfahren aus.

Das Produkt wird weiter aufgearbeitet und einer Raffination unterzogen. Die Raffination beinhaltet vier Verfahrensschritte und bewirkt eine Reduzierung von Fettsäuren, Farbstoffen, Aldehyden und Kohlehydraten im Öl. Ziel der Raffination ist es, ein Pflanzenöl mit einer hohen, möglichst gleichmäßigen Qualität zu erhalten. Die Aufarbeitungsschritte, die Einsatzstoffe sowie die abgetrennten Komponenten sind schematisch in Abbildung 7 dargestellt.

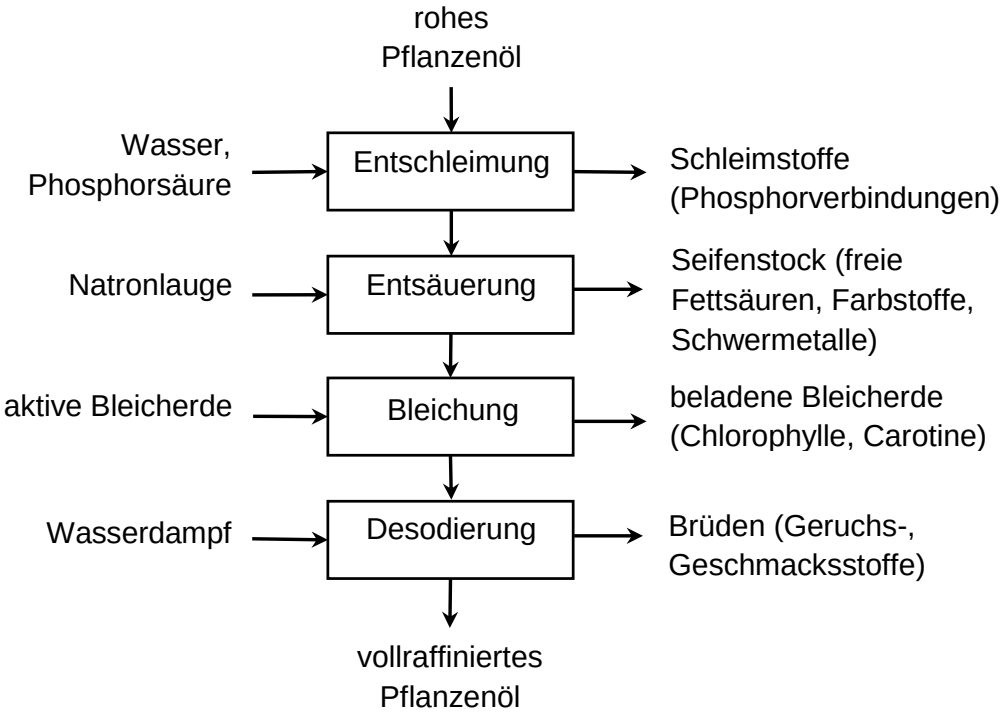


Abbildung 7: Raffination von Pflanzenölen (9)

2.2.4 Chemische und physikalische Eigenschaften von Pflanzenölen

Pflanzliche Fette und Öle bestehen aus Tri-Estern (Triglyceride) des dreifachen Alkohols Glycerin mit verschiedenen, überwiegend geradzahligen und unverzweigten aliphatischen Monocarbonsäuren (Fettsäuren). In Abbildung 8 ist der allgemeine Aufbau eines Triglyceriden aufgezeigt.

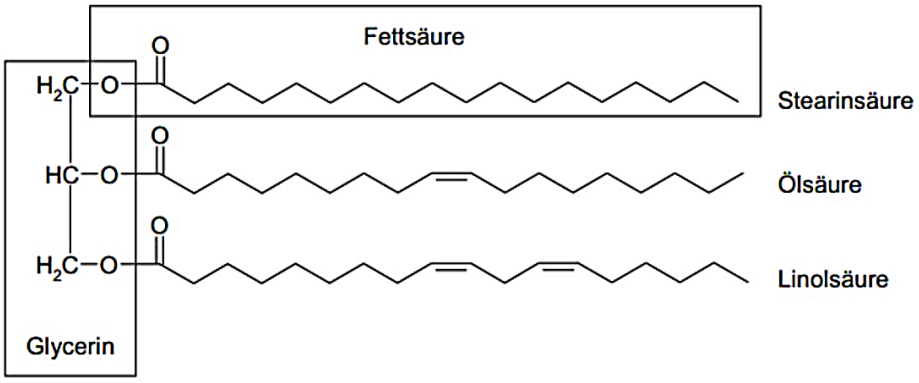


Abbildung 8: Beispiel eines Triglycerids (10)

„Die Fettsäuren der natürlichen Fette sind fast ausnahmslos unverzweigt mit einer geraden Anzahl an C-Atomen, welche sich meist im Rahmen von 4/-26 Kohlenstoffatomen bewegt“. (11) Die primären Hydroxylgruppen der pflanzlichen Fette sind im Allgemeinen an den C-Atomen 1 und 3 des Glycerols mit gesättigten Fettsäuren verestert, während die Position 2 mit einer ungesättigten Fettsäure besetzt ist. Die wichtigsten Fettsäuren enthalten zwischen 12 und 22 Kohlenstoffatome. Die entsprechenden Fettsäurenamen und deren allgemeine Bezeichnung sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Fettsäurenamen und deren Konfiguration

	Name		Name
12:0	Laurinsäure	**18:2**	Linolsäure
14:0	Myristinsäure	**18:3**	Linolensäure
16:0	Palmitinsäure	**20:0**	Arachinsäure
16:1	Palmitoleinsäure	**20:1**	Eicosensäure
17:1	Heptadocen+l	**22:0**	Behensäure
18:0	Stearinsäure	**22:1**	Erucasäure
18:1	Ölsäure	**24:0**	Lignocerinsäure
18:1	Vaccensäure	**24:1**	Nervon

So werden Fettsäuren ohne Doppelbindung als gesättigte Fettsäuren bezeichnet (x:0). Fettsäuren mit einer Doppelbindung werden einfach ungesättigte Fettsäuren (x:1) und Fettsäuren mit mehr als einer Doppelbindung mehrfach ungesättigte Fettsäuren z.B. (x:3) genannt. (12)

Die einzelnen Fettsäuren unterscheiden sich in der Kettenlänge, der Anzahl und der Position der Doppelbindungen. Mit wachsender Kettenlänge und abnehmender Anzahl der Doppelbindungen steigt die Schmelztemperatur.

Jedoch ist auf Grund des Glyceridgemisches in natürlichen Fetten eher ein Schmelzbereich vorhanden. Daher kann keine konkrete chemische Formel für diese Fette angegeben werden. Stattdessen wird für die einzelnen Fette der prozentuale Anteil an Fettsäuren an der Gesamtmasse des Fettes, oder nur der Gehalt an gesättigten, einfach und mehrfach ungesättigten Fettsäuren angegeben.

Weitere wichtige Kennzahlen für pflanzliche Öle sind neben der Dichte und der Viskosität auch die Bromzahl, Säurezahl und der O_2-Gehalt:

Bromzahl

Diese Kennzahl beruht auf der einfachen Addition von Brom an die Doppelbindung der Triglyceride. Dadurch kann der Anteil an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen und somit der Anteil an ungesättigten Fettsäuren bestimmt werden.

Säurezahl

Die Säurezahl gibt an, wie viel mg KOH notwendig sind, um die freien Fettsäuren in 1 g fettem Öl zu neutralisieren. Die Kenntnis des Gehalts an freien Fettsäuren dient zur Reinheitsprüfung und lässt in bestimmten Fällen Rückschlüsse auf die Vorbehandlung und den dabei stattfindenden Zersetzungsreaktionen zu. (12)

O_2-Gehalt

Der O_2-Gehalt ist wesentlich für das Produkt der Crackreaktion, da der gebundene Sauerstoff durch die Crackreaktionen zu CO, CO_2 Wasser und Oxygonaten umgewandelt wird und diese die Produktqualität mindern.

2.3 Cracken

Der Begriff Cracken bezeichnet die Umwandlung von höhersiedenden Kohlenwasserstoffen in leichter flüchtige Reaktionsprodukte. Um die Crackreaktion zu bewirken, werden hohe Temperaturen bzw. Katalysatoren eingesetzt. Daher gibt es im Wesentlichen zwei Verfahren beim Cracken: die thermischen und die katalytischen Verfahren. (13)

Das thermische Cracken erfolgt ab einer Temperatur >360 °C. Bedingt durch die hohe Temperatur beginnen die Kohlenwasserstoffmoleküle zu schwingen und das bewirkt das Aufbrechen einfacher Kohlenstoffbindungen. Das thermische Cracken beruht auf einem radikalischen Reaktionsmechanismus. Großtechnisch wird dieses Verfahren u.a. beim Visbreaking oder Coking eingesetzt.

Katalytisches Cracken wird ebenfalls bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Zusätzlich wird zur besseren Reaktionsführung ein Katalysator eingesetzt. Das katalytische Cracken folgt einem ionischen Reaktionsmechanismus. Durch den Katalysator benötigt man für die ionische Reaktion weniger Energie und erhält eine selektivere Produktqualität. Im großtechnischen Maßstab wird dieses Verfahren beim sogenannten Fluid Catalytic Cracking (FCC) umgesetzt und ist ein wesentlicher Bestandteil einer modernen Raffinerie.

In Abbildung 9 ist das Produktspektrum der beiden oben genannten Crackmechanismen dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei der rein thermischen Konversion größtenteils C1 bis C3 Kohlenwasserstoffe als Produkt entstehen. Dagegen erstreckt sich das Produktspektrum beim katalytischen Cracken überwiegend über die C3 bis C6 Fraktion, die wesentlich die Benzinausbeute erhöht.

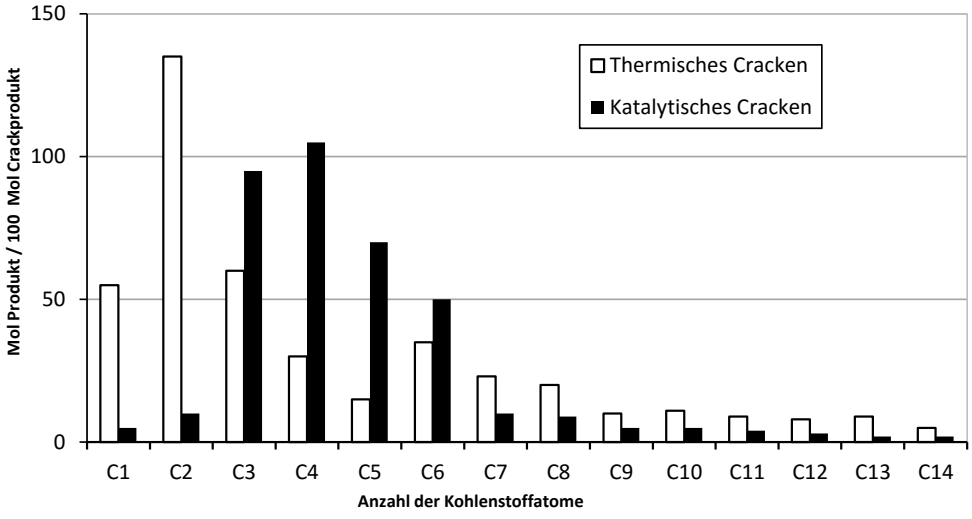


Abbildung 9: Produktspektrum bei thermischem und katalytischem Cracken (14)

2.3.1 Katalytisches Cracken von pflanzlichen Ölen

Die chemische Zusammensetzung der Triglyceride mit den drei langkettigen Fettsäuren ist den parafinischen Bestandteilen des Erdöls sehr ähnlich. Da es sich bei den Triglyceriden um Ester handelt, enthalten diese jedoch zusätzlich Sauerstoffmoleküle. Ein weiterer Unterschied zum Erdöl, welches überwiegend aus Paraffinen, Cycloalkanen und Aromaten besteht, stellen die Doppelbindungen der ungesättigten Fettsäuren dar.

Auf Grund dieser gegebenen Unterschiede treten beim katalytischen Cracken von Bioölen im Vergleich zu Erdöl andere Reaktionswege auf. Eine genaue Vorhersage des Crackvorganges kann noch nicht mit Sicherheit dargestellt werden und erfordert noch weitere innovative Forschung.

In Abbildung 10 ist ein allgemeiner Reaktionspfad für das Cracken von pflanzlichen Ölen aufgezeigt, indem die Zwischenprodukte und die Endprodukte mit den möglichen Verknüpfungen dargestellt werden.

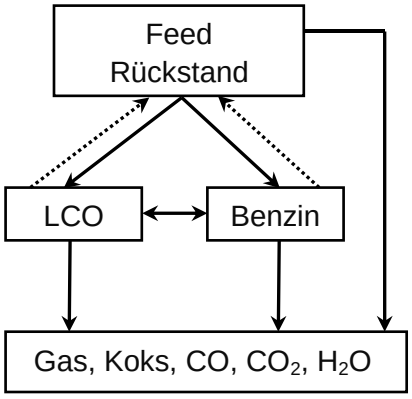


Abbildung 10: Crackprodukte von Pflanzenölen

Aus dem Feed entstehen unter Einwirkung der thermischen Energie und des Katalysators zunächst die Zwischenprodukte LCO und Benzin. Die Zwischenprodukte können sich auch ineinander umwandeln. Parallel dazu können aus dem Einsatzstoff auch die Endprodukte Gas, Koks, Kohlenstoffoxide und Wasser gebildet werden. Bei weiterer Steigerung der Temperatur werden das LCO und das Benzin ebenfalls zu Endprodukten umgewandelt. Aus LCO und Benzin kann durch Rückreaktionen (gestrichelte Pfeile) Rückstand entstehen.

Ein Ansatz zur näheren Beschreibung des Crackens von den in Pflanzenölen enthaltenen Triclyceriden ist in (15) gegeben. Im Folgenden soll dieser Ansatz näher beleuchtet werden. Hierbei wird angenommen, dass der Mechanismus ein Zusammenspiel von Decarboxylierung, Decarbonylierung, Dehydration, Isomerisierung, Polymerisation, Cracken und anderer Reaktionen ist.

2.3.1.1 Decaboxylierung

Bei der Decarboxylierung wird Kohlestoffdiooxid aus der Carboxylgruppe des Glyceridmoleküls abgespalten. Dadurch wird der Rest der Fettsäure als paraffinischer Kohlenwasserstoff weiter zu kleineren Kohlenwasserstoffketten bis hin zu gasförmigen Produkten umgewandelt. Als Nebenprodukt entsteht CO_2. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 11 aufgezeigt:

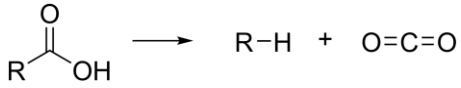


Abbildung 11: Decaboxylierungsreaktionsgleichung

2.3.1.2 Decarbonylierung

Bei der Decarbonylierung wird Kohlenmonoxid aus der Säuregruppe der Fettsäure unter H_2O-Bildung abgespalten.

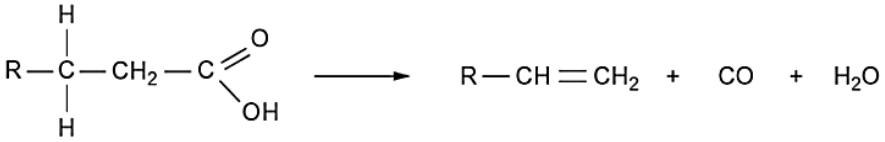


Abbildung 12: Decarbonylierung einer Fettsäure (16)

2.3.1.3 Dehydration

Unter der Dehydration versteht man die Abspaltung von Wasser. Bei Fettsäuren erfolgt diese Reaktion mit den Sauerstoff- und Wasserstoffatomen der Carboxylgruppe.

2.3.1.4 Aromatisierung

Durch Wasserstoffabspaltung aus einem Ring entsteht ein cyclischer Kohlenwasserstoff mit konjugierten Doppelbindungen. Die gebildeten Aromaten weisen eine hohe Stabilität auf.

2.3.1.5 Polymerisation

Durch die Polymerisation von z.B. Olefinen können hochmolekulare Verbindungen entstehen, die sich unter Wasserstoffabspaltung in Koks umwandeln.

2.3.1.6 Isomerisierung

Unter Isomerisierung versteht man im Allgemeinen die Bildung verzweigter Produkte aus langen und geradkettigen Kohlenwasserstoffmolekülen. Die Umordnung der langkettigen Moleküle erfolgt auf Grund des energetisch günstigeren Zustandes, der sich bei verzweigten Ketten einstellt.

2.3.1.7 Crackmechanismus Triglyceride

Abbildung 13 zeigt einen möglichen Reaktionspfad für das Cracken von Triglyceriden, die der wesentliche Bestandteil (>99%) von pflanzlichen Ölen sind:

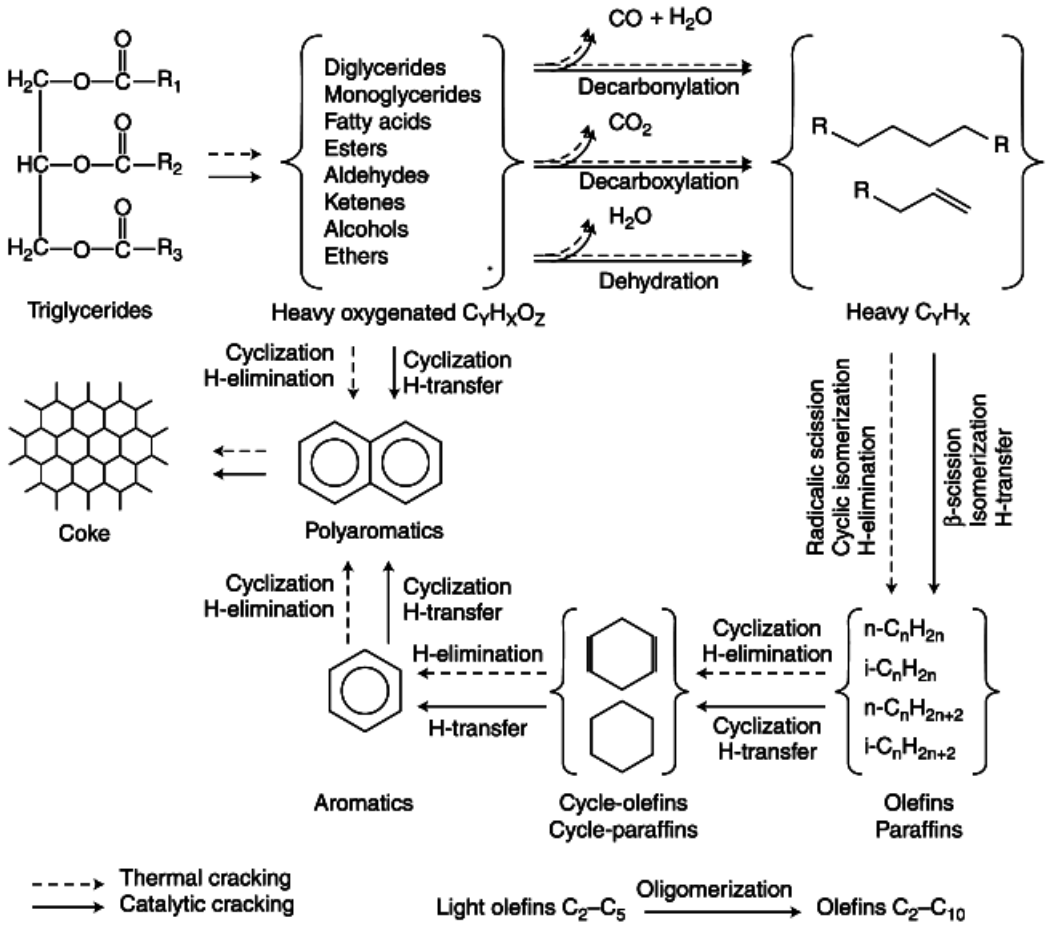


Abbildung 13: Crackmechanismus Triglyceride (15)

Zuerst entstehen durch thermisches und katalytisches Cracken aus den Triglyceriden schwere Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige organische Verbindungen (Oxygonate).

Durch Decaboxylierung, Decarbonylierung und Dehydration werden aus den Carboxylgruppen die Sauerstoffatome unter Bildung von CO, CO_2 und H_2O entfernt und es entstehen sauerstofffreie schwere Kohlenwasserstoffe.

Diese Kohlenwasserstoffe werden durch Cracken und Isomerisierung zu Paraffinen und Olefinen umgewandelt. Durch Aromatisierung können aus den Olefinen und Paraffinen aromatische Verbindungen entstehen. Die Koksbildung wird zum einen durch die Kondensationsreaktion der sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe und zum anderen durch die Polymerisation der Aromaten hervorgerufen.

2.4 Fluidmechanische Grundlagen einer Wirbelschicht

Durch Anströmen einer Feststoffpartikelschüttung mit einem Fluid kommt es ab einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit zur Auflockerung der Schüttung. In diesem Fall nimmt die Schüttung eine Charakteristik ähnlich einer Flüssigkeit an und man spricht von einer Wirbelschicht.

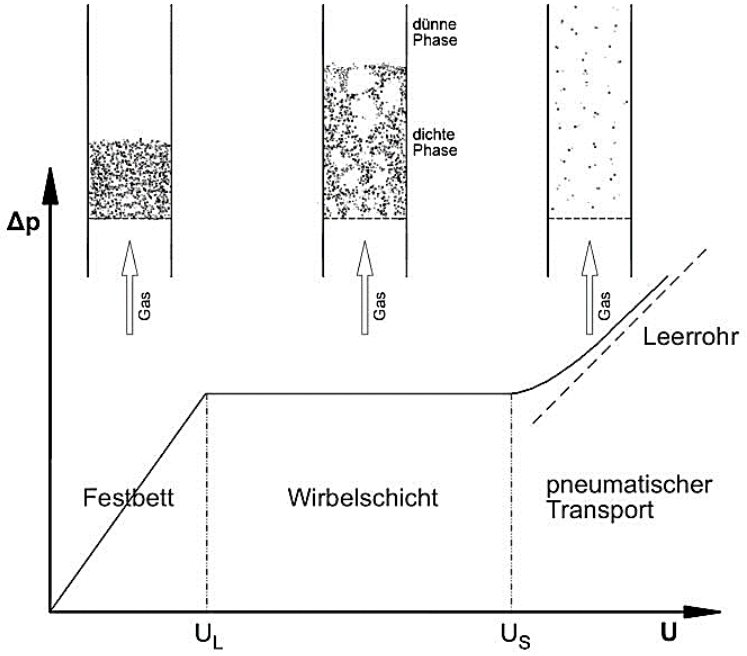


Abbildung 14: Druckverlust Δp in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit U (17)

In Abbildung 14 ist der Druckverlust eines Haufwerks bezogen auf die Leerrohrgeschwindigkeit U dargestellt. Diese ist der Quotient aus dem Gasvolumenstrom und der freien Querschnittsfläche des Reaktors:

$$U = \frac{\dot{V}}{A} \tag{2-1}$$

An einer durchströmten Schüttgutmasse stellt sich am Lockerungspunkt U_L das Gleichgewicht zwischen der im Schüttgut wirkenden Widerstandskraft, der Auftriebskraft und der entgegen gerichteten Schwerkraft ein. (18) Ab dem Lockerungspunkt U_L ist die Existenz der Wirbelschicht gewährleistet. Charakteristisch für die Wirbelschicht ist ein konstanter Druckverlust bei Erhöhung der Gasgeschwindigkeit U.

Die höhere Gasgeschwindigkeit führt jedoch zu einer Ausdehnung des Wirbelbettes und daher nimmt die sogenannte Porosität ε zu. Diese berechnet sich aus dem Quotienten des Schüttvolumens V_{Sch} und des Hohlraumvolumens V_L:

$$\varepsilon = \frac{V_L}{V_{Sch}} \tag{2-2}$$

Sobald die Schwebegeschwindigkeit U_S der Partikel überschritten wird, kommt es zum Partikelaustrag aus der Wirbelschicht. Ab dieser Geschwindigkeit spricht man vom pneumatischen Transport.

Um einen kontinuierlichen Betrieb zu gewährleisten, müssen dem System ständig neue Feststoffpartikel zugeführt werden oder eine Rückführung für die ausgetragenen Partikel vorhanden sein.

2.4.1 Fluidmechanische Größen und dimensionslose Kennzahlen

Für die Berechnung der Wirbelschicht sind dimensionslose Kennzahlen notwendig. Hierzu zählen die Reynolds-Zahl Re_L, die sich aus der Leerrohrgeschwindigkeit U, dem mittleren Partikeldurchmesser (Sauter-Durchmesser) d_{sv}, der Gasdichte ρ_G und der dynamischen Gasviskosität μ_G zusammensetzt:

$$Re_L = \frac{U \cdot \rho_G \cdot d_{SV}}{\mu_G} \tag{2-3}$$

Der Sauterdurchmesser d_{sv} setzt sich aus den tatsächlichen Volumina V_P und den Oberflächen O_P aller Einzelpartikel in der Schüttung zusammen:

$$d_{SV} = 6 \cdot \frac{\sum V_P}{\sum O_P} \tag{2-4}$$

Das Einzelpartikel in der Gasströmung wird mit der Reynolds-Zahl Re_S beschrieben. Hierbei wird die Sinkgeschwindigkeit U_S berücksichtigt:

$$Re_S = \frac{U_S \cdot \rho_G \cdot d_{SV}}{\mu_G} \tag{2-5}$$

Die Archimedes-Zahl Ar ist eine weitere Kennzahl der Wirbelschicht. Diese beinhaltet die Dichtedifferenz zwischen Feststoff und Gas.

$$Ar = \frac{\rho_G \cdot d_{SV} \cdot (\rho_P - \rho_G) \cdot g}{{\mu_G}^2} \tag{2-6}$$

Bei drucklosen Wirbelschichten kann vereinfacht angenommen werden:

$$\rho_P \gg \rho_G \rightarrow (\rho_P - \rho_G) \approx \rho_P$$

2.4.2 Druckverlust in einem Wirbelschichtsystem

Der Druckverlust des Fluids wird mittels einer Kräftebilanz, in die die Gewichtskraft und die Auftriebskraft der Partikel eingehen, bestimmt.

$$Druckverlust = Gewichtskraft - Auftriebskraft$$

$$\Delta p \cdot A = m_P \cdot g - m_P \cdot g \cdot \frac{\rho_G}{\rho_P} \tag{2-7}$$

Auf Grund der geringen Gasdichte kann die Auftriebskraft vernachlässigt werden, somit gilt:

$$\Delta p \cdot A \approx m_P \cdot g \tag{2-8}$$

2.4.3 Lockerungsgeschwindigkeit

Die Kenntnis der Lockerungsgeschwindigkeit U_L ermöglicht eine optimale Anpassung der Gebläseleistung an das Anforderungsprofil der Wirbelschicht. Die praktische Bestimmung erfolgt durch die Dokumentation des Druckverlustes bei variablen Gasvolumenströmen.

Mit Hilfe der Ergun-Gleichung kann der Lockerungspunkt theoretisch bestimmt werden. Die Ergun-Gleichung beschreibt im Allgemeinen, halbempirisch, ein durchströmtes Haufwerk im Übergangsbereich. Der Term ist in einen laminaren (links) und turbulenten Bereich (rechts) aufgeteilt:

$$\frac{\Delta p}{H} = 150 \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu_G \cdot U_L}{{d_{SV}}^2} + 1{,}74 \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^2} \cdot \frac{\rho_G \cdot {U_L}^2}{d_{SV}} \tag{2-9}$$

Die quadratische Gleichung (2-9) wird nach U_L aufgelöst und so ergibt sich unter Verwendung von dimensionslosen Kennzahlen folgende Näherung:

$$U_L = \frac{\mu_G}{\rho_G \cdot d_{SV}} \cdot \left(\sqrt{33{,}7^2 + 0{,}0408 \cdot Ar} - 33{,}7\right) \tag{2-10}$$

Gilt für: $0{,}001 \leq Re_L \leq 4000$

2.4.4 Schwebegeschwindigkeit

Die Schwebegeschwindigkeit ist die Grenze zwischen der Wirbelschicht und dem pneumatischen Transport. Zur Bestimmung dieses Punktes wird ein freifallendes Einzelpartikel im unbegrenzten Fluid betrachtet. Es gilt folgende Kräftebilanz:

$$Gewichtskraft = Auftriebskraft + Widerstandskraft$$

Nach Einsetzen aller Terme und Auflösen nach der Schwebegeschwindigkeit U_S ergibt sich folgende Formel:

$$\mathrm{U}_S = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_P - \rho_G}{\rho_G} \cdot \frac{d_{SV} \cdot g}{c_W(Re_S)}} \tag{2-11}$$

Die Schwebegeschwindigkeit U_S ist abhängig vom Widerstandsbeiwert c_W und dieser wiederum von der Reynolds-Zahl Re_S. Daher liegen drei Strömungsbereiche vor.

2.4.4.1 Laminarer Bereich (Stokes´scher Bereich)

Bei laminarer Strömung mit $Re_s < 0{,}2$ gilt:

$$c_W = \frac{24}{Re_S} \tag{2-12}$$

Gleichung (2-12) in (2-11) eingesetzt ergibt:

$$\mathrm{U}_S = \frac{(\rho_P - \rho_G) \cdot d_{SV} \cdot g}{18 \cdot \mu_G} \tag{2-10}$$

2.4.4.2 Übergangsbereich

Im Übergangsbereich gilt $0{,}2 < Re_s < 1000$. Der Widerstandsbeiwert wird hierbei mit Hilfe von empirischen Formeln berechnet:

$$c_W = \frac{24}{Re_S} + \frac{4}{\sqrt{Re_S}} + 0{,}4 \tag{2-11}$$

Die Berechnung von U_S erfolgt über iterative Berechnungen.

2.4.4.3 Turbulenter Bereich

Im turbulenten Bereich bleibt der Widerstandbeiwert konstant bei $c_W = 0{,}43$. Somit gilt für die Schwebegeschwindigkeit:

$$U_S = 1{,}761 \cdot \sqrt{\frac{\rho_P - \rho_G}{\rho_G} \cdot d_{SV} \cdot g} \tag{2-15}$$

2.4.5 Klassifikation von Wirbelschichtsystemen

Wirbelschichten können im Bezug auf ihren Fluidisierungszustand klassifiziert werden. In Abbildung 15 sind unter (a) die Durchströmung eines Festbettes, unter (b) bis (d) die Wirbelschicht und unter (e) der pneumatische Transport dargestellt.

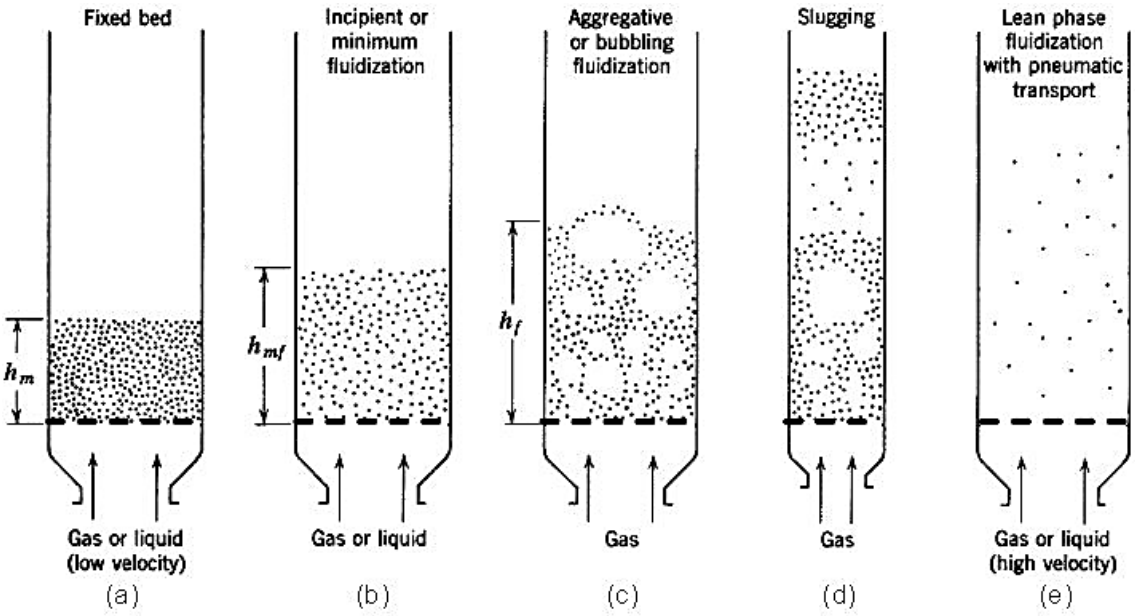


Abbildung 15: Fluidisierungszustände in einer durchströmten Schüttung (19)

Um eine intensive Durchmischung in der Wirbelschicht zu erhalten, wird eine blasenbildende Wirbelschicht (c) angestrebt. Durch die aufsteigenden Blasen kommt es im Bereich des Nachlaufes und beim „Zerplatzen“ der Blasen an der Oberfläche zu einer starken Bettdurchmischung. Durch die intensive Gas-Feststoff-Durchmischung in einer Wirbelschicht kann diese wie ein idealer Rührkessel charakterisiert werden.

2.4.6 Klassifikation von Partikeln

Schüttgüter werden nach Geldart in Bezug auf die Gasfluidisierung eingeteilt. Einfluss nehmen hierbei der Partikeldurchmesser und die Dichtedifferenz zwischen Partikel und Fluid.

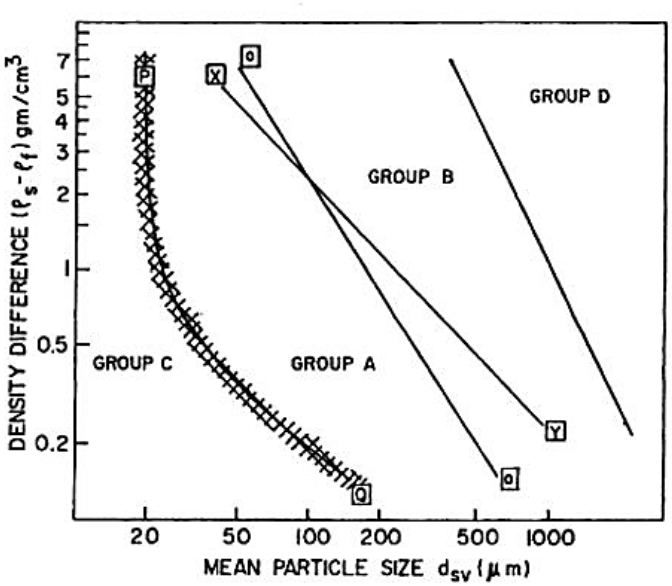


Abbildung 16: Einteilung von Schüttgütern nach Geldart (19)

Wie in Abbildung 16 ersichtlich gibt es vier Gruppen (A – D):

- Gruppe A
  In dieser Gruppe treten in der Wirbelschicht bedingt durch die Kohäsivität der Partikel beim Überschreiten des Lockerungspunktes zunächst eine homogene Expansion und erst bei höheren Gasgeschwindigkeiten Blasenbildung auf. Die meisten kommerziellen Crackanlagen arbeiten mit Katalysatoren, die hinsichtlich ihres Wirbelverhaltens zu dieser Gruppe zählen.

- Gruppe B
  Die Bildung von Blasen beginnt bereits beim Überschreiten der Lockerungsgeschwindigkeit. Eine homogene Expansion tritt hier nicht auf.

- Gruppe C
  In dieser Gruppe werden sehr kleine $< 20\mu m$, feuchte oder sehr unregelmäßig geformte Partikeln zusammengefasst. Schüttguter dieser Art sind auf Grund der hohen Haftkräfte sehr schwierig zu fluidisieren, da sie zu unerwünschter Pfropfen- oder Kanalbildung neigen.

- Gruppe D
  Diese Schüttgutgruppe zeichnet sich durch dichte und/oder große Partikel aus, welche sich aufgrund der sehr hohen Gasvolumenströme nicht mehr als blasenbildende Wirbelschichten ausführen lassen.

3 Technikumsanlage

Die Versuche für diese Diplomarbeit wurden an der Technikumsanlage der Forschugsgruppe Fluidized Bed Systems & Refinery Technology an der Technischen Universität Wien durchgeführt. Hierbei handelt es sich um eine von Hofbauer und Reichhold (20) konzeptionierte vollkontinuierliche FCC-Anlage mit interner Katalysatorzirkulation. Die verwendete Technikumsanlage wurde 2010 von Bilansky (21) errichtet und in Betrieb genommen.

3.1 Anlagenaufbau

In Abbildung 17 ist die technische Umsetzung der Versuchsanlage dargestellt. Das R+I-Fließbild der Technikumsanlage ist in Anhang A angefügt.

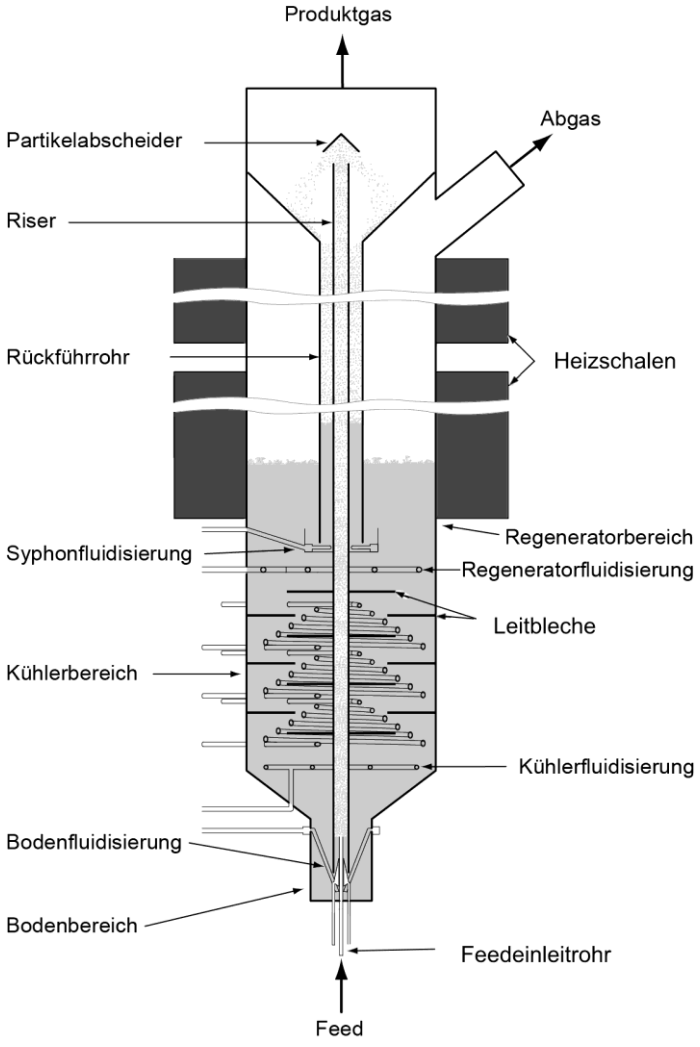


Abbildung 17: Anlagenschema Technikumsanlage

Durch die intern zirkulierende Wirbelschicht ist eine kompakte Bauweise möglich. Die einzelnen Reaktionszonen befinden sich in einem Apparat. Dadurch sind die Reaktionsbereiche thermisch miteinander gekoppelt.

Durch den Einsatz der elektrischen Heizschalen und durch die eingebauten Kühler wird ein hohes Maß an Anlagenflexibilität ermöglicht. Außerdem ist die Technikumsanlage damit weitgehend unabhängig von der im Regenerator produzierten Wärme.

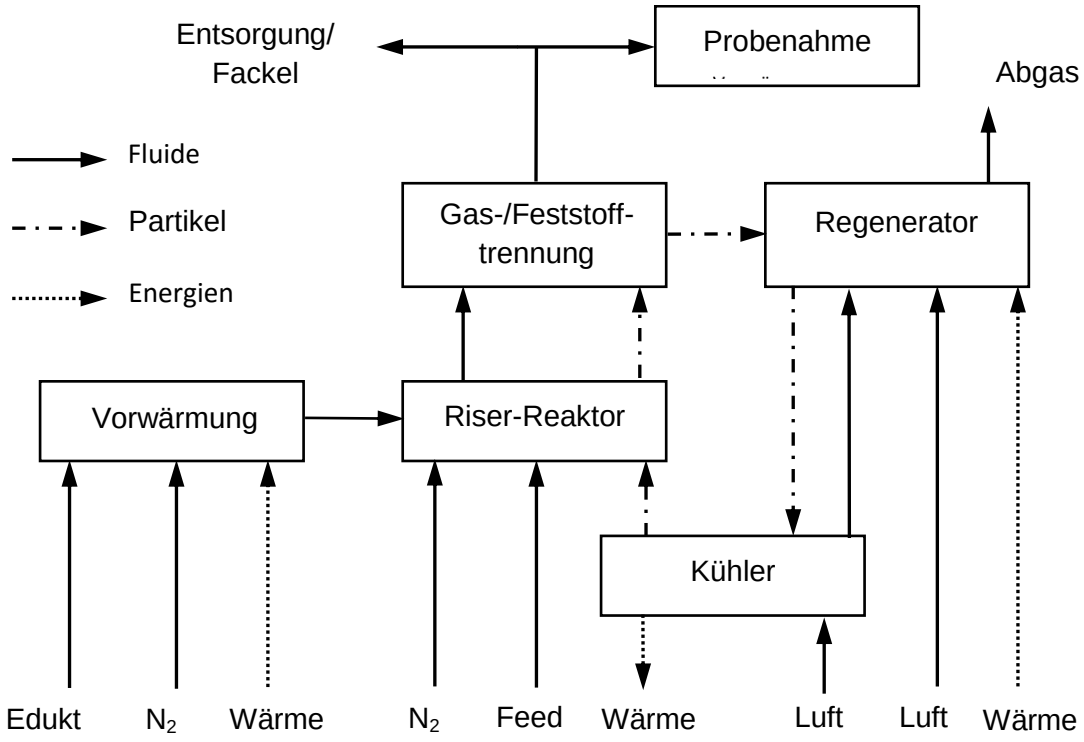


Abbildung 18: Anlagenblockschaltbild mit Stoff- und Energieströmen (22)

Die einzelnen Reaktions- und Regenerationszonen sind in Abbildung 18 in einem Blockschaltbild dargestellt. Die wichtigsten Anlagenteile sind die Feedvorwärmung, der Riser-Reaktor, die Produktgas-Feststofftrennung, der Regenerator sowie das Kühlersystem.

Außerdem sind die räumliche Trennung zwischen den Fluiden (N_2, Luft) sowie die Partikelzirkulation zwischen den Zonen ersichtlich. Ebenso sind die wesentlichen Energieströme der Heizschalen und der Kühler eingezeichnet.

In Tabelle 4 sind technischen Kenndaten und die Anlagendimensionen aufgeführt:

Tabelle 4: Kenndaten Technikumsanlage

Gesamthöhe	[mm]	2900
Riserlänge	[mm]	2505
Riserdurchmesser	[mm]	21,5
Riserverweilzeit	[s]	~1,1
Regeneratordurchmesser	[mm]	330
Katalysatormasse	[kg]	50 - 70
Feedrate	[kg/h]	> 2
C/O-Verhältnis	[-]	15 - 60
Risertemperatur	[°C]	420 - 650
Regeneratortemperatur	[°C]	500 - 800
Betriebsdruck		atmosphärisch

3.1.1 Eduktvorwärmung und -zufuhr

Alle Edukte werden im Vorlagegefäß mit einem Rührer kontinuierlich durchmischt. Der bei Raumtemperatur feste Einsatzstoff (Palmöl) wird im Vorlagegefäß auf ca. 80 °C aufgewärmt, um die Pumpfähigkeit zu gewährleisten.

Soja- und Rapsöl liegen bei Raumtemperatur flüssig vor und können daher ohne Vorbehandlung direkt mit einer Zwangsförder-Zahnradpumpe in den Vorwärmofen gepumpt werden. Dieser Röhrenofen wärmt die Edukte auf ca. 300 °C vor. Bei dieser Temperatur kommt es zur Teilverdampfung des Einsatzstoffes. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass die Feedtemperatur 360 °C nicht überschreitet, da ab dieser Temperatur thermisches Cracken beginnt. Dies kann zu einer Verstopfung des Röhrenofens durch Verkoken und dem daraus resultierenden Abbruch des Versuchs führen.

Bei den Niedertemperaturversuchen wird zusätzlich Stickstoff als Stützfluidisierung mit dem Öl durch den Röhrenofen gefördert, da bei den gewählten Risertemperaturen ein geringer Katalysatorumlauf vorliegt und dadurch eine erhöhte Verkokungsgefahr für den Riser gegeben ist. Der geringe Umlauf beruht auf dem niedertemperaturbedingten reduzierten Verdampfungsvolumenstrom des Öls im Reaktoreintritt sowie der geringeren Gasbildung.

3.1.2 Reaktor

Den eigentlichen Reaktor bildet der Riser-Rohrreaktor. An dessen unterem Ende wird der Einsatzstoff mit dem heißen Katalysator vermischt, und es kommt zur schlagartigen Verdampfung des Feeds. Dadurch und durch die eintretenden Crackreaktionen kommt es zu einer Volumenzunahme des Gasvolumenstroms. Dies bewirkt ein Mitreißen des Katalysators nach oben zur Produktgasabtrennung.

Der heiße Katalysator stellt die Energie für die Crackreaktionen bereit. Aufgrund des hohen Gas-Feststoff-Wärmeübergangs in einer Wirbelschicht ist der Wärmeübergang zwischen dem Katalysatorpartikel und dem Öl sehr hoch und es kommt nur zu einer geringfügigen Abkühlung beim Feedeintritt.

3.1.3 Produktgasabtrennung

Das Feststoff-Produktgas-Gemisch wird am Ende des Risers durch einen Abscheider getrennt. Der Prallkegel führt zu einer Änderung der Strömungsrichtung und durch die Querschnittserweiterung des Riser-Rohrs auf den Durchmesser des Kopfraums wird die mittlere Gasgeschwindigikkeit verringert. Dadurch wird die Schwebegeschwindigkeit der Katalysatorpartikel unterschritten und die Feststoffpartikel werden vom Produktgas getrennt.

Das Produktgas wird über begleitbeheizte Rohre zur Fackel geführt und dort kontinuierlich verbrannt. Über einen Bypass können Probennahmen erfolgen.

Der mit Koks beladene Katalysator wird über das Rückführrohr und den Siphon in den Regenerator geleitet. Das Füllniveau des Siphons wird über dessen Fluidisierung und den Füllstand des Regenerators geregelt. Eine weitere Hauptaufgabe des Siphons ist die gasseitige Trennung des Regeneratorbereichs vom Produktgas durch eine Stickstoff-Gassperre.

3.1.4 Regenerator

Auf Grund der Crackreaktionen im Riser sind die Katalysatorpartikel mit Koks beladen. Diese Beladung führt zur Deaktivierung des Katalysators. Um diesem Zustand entgegenzuwirken, wird der Koks im Regenerator unter Zugabe von Luft bei ca. 620 °C kontinuierlich verbrannt. Die Regeneratortemperatur kann über die außenliegenden elektrischen Heizschalen geregelt werden.

Die Verbrennung wird in einer Wirbelschicht durchgeführt. Als Fluidisierungsmittel wird Luft durch einen Düsenring eingeblasen. Die Luft stellt den für die Verbrennung not-

wendigen Sauerstoff zur Verfügung. Die Verbrennungsgase werden über einen Kamin abgeleitet und deren Zusammensetzung kontinuierlich über eine Messstelle erfasst.

Um den Partikelaustrag zu minimieren, ist über der Wirbelschicht ein dementsprechend großer Leerraum (Freeboard) vorgesehen.

3.1.5 Kühler

Über die drei eingebauten Kühlschleifen können die hohen Regeneratortemperaturen reduziert werden. Dadurch kann die Risertemperatur auf bis zu 350 °C abgesenkt werden.

Die Kühler sind unterhalb des Regenerators angebracht und bestehen aus jeweils ca. 3 m langen Rohrspiralen. Zur besseren Katalysatorführung sind zusätzlich Leitbleche verbaut.

Die Kühlschleifen können mit Luft oder Wasser in den Rohren gekühlt werden. Wesentlich für die Kühlleistung ist die Kühlerfluidisierung. Bei einer Erhöhung der Fluidisierung steigt der Turbulenzgrad um die Rohrschlangen in der Wirbelschicht und somit steigen der Wärmeübergangskoeffizient und der Wärmeübergang auf das Kühlmedium.

Das Kühlsystem wird auf Grund seiner flexiblen Einsatzfähigkeit zur Feinregelung der Reaktortemperatur eingesetzt. Die Kühler zeichnen sich durch eine zeitnahe Einflussnahme auf die Risertemperatur aus.

3.1.6 Bodenfluidisierung

Die Bodenfluidisierung erfüllt drei Aufgaben. Zum einen stellt diese eine homogene Temperaturverteilung des Katalysators sicher. Der vom Kühler kommende Katalysator weist eine zum Teil hohe lokale und zeitliche Temperaturschwankung auf.

Zum anderen wird durch die Bodenfluidisierung der Katalysator für den Einzug in das Riserrohr bereitgestellt. Durch die Wirbelschicht im Bodenbereich wird ein kontinuierlicher und gleichmäßiger Bodeneinzug gewährleistet.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt ist die Sperrwirkung des Fluidisierungsgases Stickstoff. Dadurch werden der Regenerator und das Riserrohr gasseitig voneinander entkoppelt, und der Lufteintrag in den Riser verhindert.

Die Bodenfluidisierung ist neben dem Gasdurchsatz im Riserrohr eine wesentliche Prozessgröße, die maßgebliche Auswirkungen auf den Katalysatorumlauf hat. Dadurch kann erheblich Einfluss auf die Wärmeeinbringung und die Bereitstellung von aktiven Zentren genommen werden und somit der Crackvorgang beeinflusst werden.

3.1.7 Fluidisierungszonen

In Tabelle 5 sind die fünf Fluidiserungszonen der Technikumsanlage, die jeweilige Funktionen und die dazugehörigen Fluide aufgelistet:

Tabelle 5: Fluidisierungszonen der Technikumsanlage

Zone	**Fluidisierungs-zustand**	**Funktion**	**Fluid**
Reaktor (Riser)	pneumatischer Transport	hoher Wärmeübergang Feststoff-Gas, gleichmäßige Temperaturverteilung im Reaktor	Stickstoff Feed
Siphon	Wirbelschicht	Sperrgas, Feststoffzirkulation	Stickstoff
Regenerator	Wirbelschicht	Fluidisierungsgas, O_2-Bereitstellung für den Koksabbrand	Luft
Kühler	Festbett- u. Wirbelschichtzonen	Regelung der Kühlleistung bzw. Reaktortemperatur	Luft
Boden	Wirbelschicht	Sperrgas, stationärer Partikeleinzug	Stickstoff

3.2 Einsatzstoffe

3.2.1 Feed

Als Einsatzstoff werden die Pflanzenöle Raps-, Palm-, und Sojaöl prozessiert. Die in Tabelle 6 aufgeführten Daten stammen von der Firma Rapso GmbH, sofern nicht anders gekennzeichnet.

Tabelle 6: Eigenschaften Soja-, Raps- und Palmöl

		Rapsöl	**Palmöl**	**Sojaöl**
Dichte	[kg/m³]	915 (20°C)	910-930 (20°C)	920 (20°C)[2]
Viskosität	[mm²/s]	35,9 (40°C)[2]	-	34,0 (40°C)[2]
Bromzahl	[g Br / 100g]]	69,12	32,5-35,2[2]	83,6[2]
Säurezahl	[mg KOH / g]	0,12	0,08[2]	0,24[2]
O2-Gehalt	[m%]	10,85[3]	11,3[4]	10,98[4]

Die Dichten und die Viskositäten aller Einsatzstoffe sind fast ident. Auch der Sauerstoffgehalt liegt bei den genannten Ölen bei ca. 11 m%. Dagegen gibt es bei der Bromzahl wesentliche Unterschiede. Sojaöl besitzt die meisten Doppelbindungen und somit die höchste Bromzahl, gefolgt von Rapsöl und schließlich Palmöl. Die gleiche Reihenfolge liegt bei der Säurezahl vor.

Die genauen Fettsäurezusammensetzungen der einzelnen Pflanzenöle sind in Tabelle 7 aufgelistet. Die Daten für Raps- und Palmöl stammen von der Firma Rapso GmbH, die Daten für Sojaöl sind der Literatur entnommen.

Rapsöl setzt sich überwiegend aus Ölsäure (60,83 m%) und Linolsäure (18,49 m%) zusammen. Zu jeweils ca. 40 m% liegen Palmitinsäure und Ölsäure in Palmöl vor. Ebenso sind ca. 10 m% Linolsäure in diesem Öl enthalten. Sojaöl besitzt als Hauptbestandteile Linolsäure (53,2 m%), Ölsäure (23,4 m%) und Palmitinsäure (11,0 m%).

[2] Institut für Verfahrenstechnik, TU Wien
[3] Mikroanalytisches Labor der Universität Wien
[4] Literatur

Tabelle 7: Fettsäurezusammensetzung von Soja-, Raps-, Palmöl

	Name	Rapsöl [m%]	Palmöl [m%]	Sojaöl [m%]
12:0	Laurinsäure	-	0,17	0
14:0	Myristinsäure	-	1,06	0,1
16:0	Palmitinsäure	4,46	42,96	11,0
16:1	Palmitoleinsäure	0,21	0,16	0,1
17:1	Heptadocen+I	-	0,1	-
18:0	Stearinsäure	1,75	4,33	4
18:1	Ölsäure	60,83	39,70	23,4
18:1	Vaccensäure	2,94	-	-
18:2	Linolsäure	18,49	9,41	53,2
18:3	Linolensäure	8,00	0,15	-
20:0	Arachinsäure	0,58	0,58	0,3
20:1	Eicosensäure	1,19	0,18	-
22:0	Behensäure	0,33	0,28	0,1
22:1	Erucasäure	0,11	-	-
24:0	Lignocerinsäure	0,42	-	-
24:1	Nervon	0,35	0,66	-

Die unterschiedlichen Fettsäurenanteile in, Raps-, Palm- und Sojaöl sind in Abbildung 19 zusammengefasst:

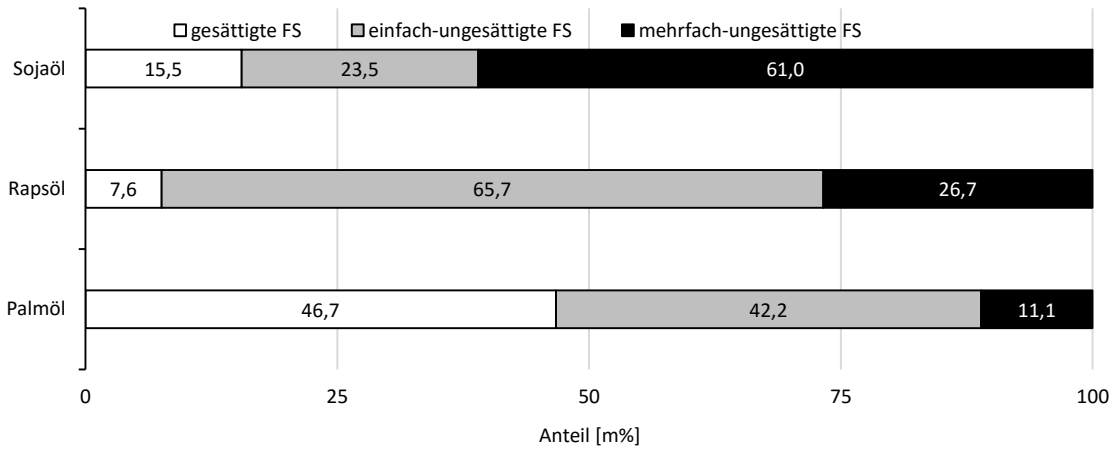


Abbildung 19: Fettsäurenanteile Soja-, Raps- und Palmöl.

3.2.2 Katalysator

Wesentlich für den FCC-Prozess ist ein Katalysator, der eine durch seine Katalysatorkonfiguration festgelegte Selektivität und ein daraus resultierendes Produktspektrum besitzt. Das Anforderungsprofil an den Katalysator erstreckt sich über eine hohe Abriebfestigkeit, eine hohe Selektivität mit geringer Koksneigung, eine hohe Aktivität der Matrix sowie Resistenz gegen Deaktivierung.

Die aktiven Komponenten der meisten FCC-Katalysatoren sind Zeolithe. Der Katalysator besteht aus einem Gemisch aus aktiven kristallinen Aluminiumsilikaten und aktiven anorganischen Oxidkomponenten. Die Zeolithe sind in einer anorganischen Metalloxidmatrix dispergiert. Das Verhältnis der Silikate zu den Oxidkomponenten ist maßgeblich für die Stabilität des Katalysators. Nähere Informationen zu Katalysatoren finden sich bei Swoboda (23).

In der Versuchsanlage kommt ein kommerziell nicht verfügbarer Katalysator der Firma Grace Davison GmbH zum Einsatz. Die Bezeichnung des in dieser Arbeit verwendeten Katalysators ist Development Catalyst und wird mit „DevCat“ abgekürzt.

Zum Einsatz kommt thermisch und mit Wasserdampf konditionierter Katalysator, der sich durch eine hohe LCO-Produktausbeute auszeichnet. (24)

In der Arbeitsgruppe wurden die partikelspezifischen Eigenschaften wie der Schüttwinkel, die Schüttdichte und der mittlere Partikeldurchmesser bestimmt. Der mittlere Partikeldurchmesser wird aus einer Partikelgrößenverteilung berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 aufgelistet:

Tabelle 8: Partikeleigenschaften DevCat

Schüttwinkel	[grad]	31,9
Schüttdichte	[kg/m^3]	887
mittlere Partikelduchmesser	[µm]	72,4

Die Partikelgrößensummenverteilung Q_3 des Katalysators wurde mittels Siebanalyse ermittelt und ist in Abbildung 20 aufgetragen. Der DevCat besteht im Wesentlichen aus kugelförmigen Partikeln und besitzt einen Partikelanteil von ca. 20 m% mit einer Korngröße von <60 µm. Dieser Feinanteil ist auch in der Mikroskopaufnahme deutlich zu erkennen.

Auf Grund dieser Tatsache ist ein erhöhter Partikelaustrag aus dem Regenerator zu erwarten. Auch eine Verunreinigung der Crackprodukte ist möglich. Der Partikelaustrag kann durch eine angepasste Fluidisierung minimiert werden und eventuelle Verluste sind durch Nachfüllen des Katalysators in die Anlage zu kompensieren.

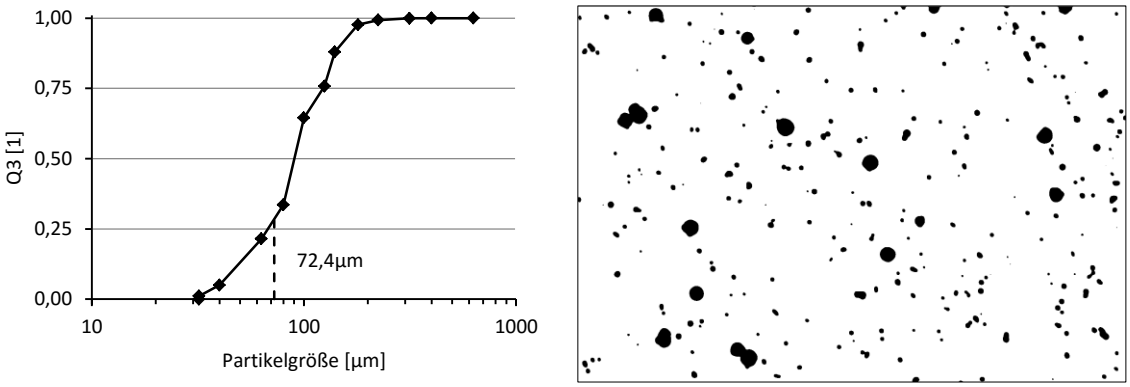


Abbildung 20: Größenverteilung (links) und Mikroskopaufnahme (rechts) DevCat (24)

Der eingesetzte Katalysator kann auf Grund des Verhältnisses zwischen der Fluidisierungsgas- und Partikeldichte sowie dem Partikeldurchmesser in die Gruppe A nach Geldart eingeteilt werden. Somit erhält man bei ausreichender Fluidisierung eine expandierende und blasenbildende Wirbelschicht, die sich sehr gut für den FCC-Prozess eignet.

3.3 Prozessgrößen

Über das Prozessleitsystem werden die Prozessgrößen wie Temperatur, Druck und Volumenströme mit Hilfe von Sensoren angezeigt und dokumentiert. Die Feed- und Umlaufrate können nicht direkt angezeigt werden. Die Bestimmung dieser Größen soll im Folgenden näher erläutert werden.

3.3.1 Feedratenmessung

Die Feedrate wird gravimetrisch mittels Differenzwägung über einen definierten Zeitraum bestimmt. Die Feedpumpenleistung ist spannungsgesteuert und kann dadurch jeweils an den geforderten Feedmassenstrom angepasst werden.

$$\dot{m}_{Feed} = \frac{\Delta m_{Feed}}{\Delta t} \tag{3-1}$$

3.3.2 Katalysatorumlaufratenmessung

Eine kontinuierliche Katalysatorumlaufratenmessung ist nicht möglich. Jedoch kann mit dieser Prozessgröße eine Aussage über die Wärmeeinbringung in den Reaktor und über die Bereitstellung von aktiven Zentren für den Crackprozess getätigt werden. Aus diesen Gründen ist dieser Anlagenparameter von großem Interesse.

Reichhold (20) entwickelte ein diskontinuierliches Verfahren zur Bestimmung der Umlaufrate. Hierbei wird die Siphonfluidisierung gestoppt und somit die Katalysatorzirkulation unterbrochen. Durch den Katalysatorrückstau im Rückführrohr und der gleichzeitigen Katalysatorförderung durch das Riserrohr wird eine Füllstandabnahme im Regenerator bewirkt. Dies hat eine Abnahme der Betthöhe und somit des Druckverlustes im Regeneratorbett zur Folge.

Dadurch kann unter Verwendung der in 2.4.2 hergeleiteten Berechnung des Druckverlustes in einer Wirbelschicht die Umlaufrate bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird (2-8) nach der Zeit abgeleitet und dann nach dem Katalysatormassestrom aufgelöst:

$$A_{Reg} \cdot \frac{\partial \Delta p}{\partial t} \approx \frac{\partial m_{Kat}}{\partial t} \cdot g$$

Nach dem Katalysatormassenstrom aufgelöst, ergibt sich folgende Formel:

$$\dot{m}_{Kat} \approx \frac{\partial \Delta p}{\partial t} \cdot \frac{A_{Reg}}{g} \tag{3-2}$$

In Abbildung 21 ist die zeitliche Änderung des Regeneratordruckes graphisch aufgezeigt. Mit Hilfe einer Regressionsgeraden wird $\frac{\partial \Delta p}{\partial t}$ bestimmt und dadurch die Umlaufrate berechnet.

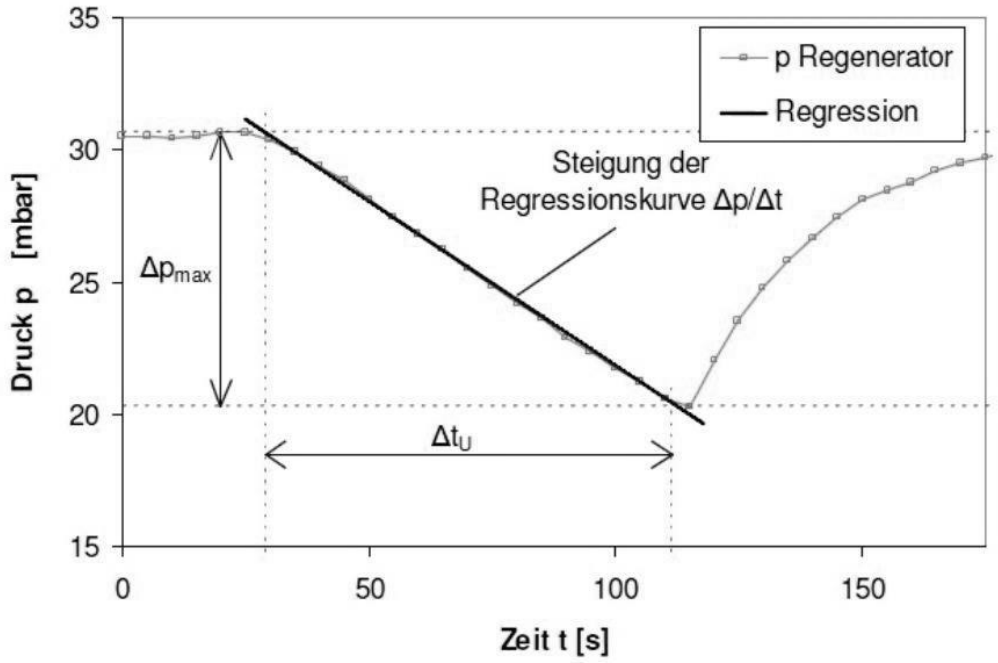


Abbildung 21: Regeneratordruckverlust bei der Umlaufratenbestimmung (23)

Mit dem Katalysator/Öl-Verhältnis (C/O-Verhältnis) können Annahmen zur Intensität des Crackens abgeleitet werden, da bei höherem Verhältnis mehr aktive Zentren für die Crackvorgänge zu Verfügung stehen und somit intensiveres Cracken vorliegt. Dieses Verhältnis ist wie folgt definiert:

$$C/O = \frac{\dot{m}_{Kat}}{\dot{m}_{Feed}} \tag{3-3}$$

.

3.4 Produktanalytik und Ergebnisauswertung

Die grundlegende Vorgehensweise bei der Produktanalytik ist in Abbildung 22 dargestellt:

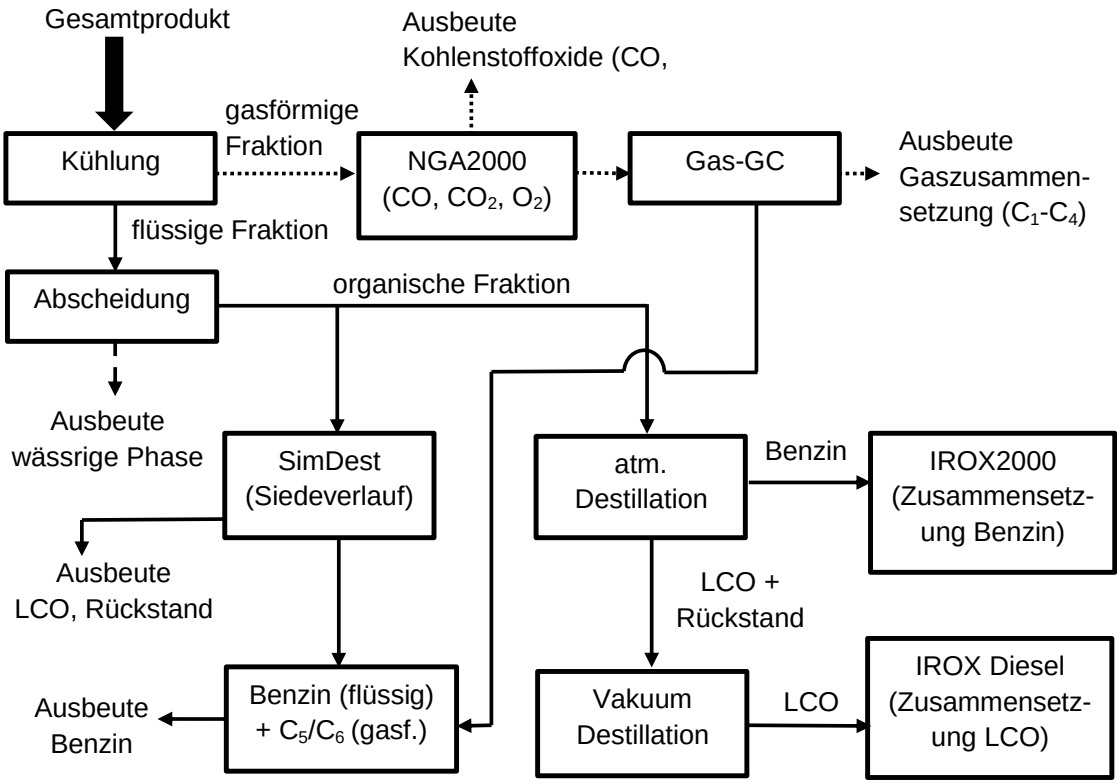


Abbildung 22: Übersicht Produktanalyse

Die Produktanalytik setzt sich im Wesentlichen aus der Analyse der gasförmigen und der flüssigen Fraktion zusammen. Das Produktgas wird qualitativ und quantitativ auf seine Zusammensetzung untersucht. Bei der flüssigen Fraktion werden die Anteile von Wasser, Benzin, LCO und Rückstand ermittelt. Benzin und LCO werden noch weiter auf ihre Zusammensetzung analysiert. Der produzierte Koks wird über die Messung der Kohlenstoffoxide und des Sauerstoffes im Regeneratorabgas mittels einer Verbrennungsrechnung bestimmt.

3.4.1 Produktzusammensetzung und -ausbeute

Auf Grund des katalytischen Crackens besteht das Produktspektrum aus einem Vielstoffgemisch mit millionen unterschiedlicher Einzelkomponenten. Eine Identifikation jeder Komponente würde die Analytik und Auswertung überlasten. Daher wird das sogenannte Lump-Modell eingeführt. Dieses Modell teilt die Produktkomponenten nach ihren Eigenschaften in definierte Gruppen (Lumps) ein.

Hierbei werden folgende sieben Lumps unterschieden:

Tabelle 9: Einteilung des 7-Lump-Modells

Lump	**Definition**
Gas-Lump	Kohlenwasserstoffe (KW) C_1-C_4
Benzin-Lump	KW mit einer Siedebereich zwischen 10 °C und 190 °C
LCO-Lump	KW mit einem Siedebereich zwischen 190 °C und 360 °C
Rückstand	KW mit Siedetemperatur >360 °C
Koks	Kohlenstoff- u. Kohlenwasserstoffablagerungen am Katalysator
Kohlenstoffoxide	Kohlenmonoxid und Kohlenstoffdioxid im Produktgas
Wasser	Wasseranteil im Produkt

Der LCO-Lump entspricht der Dieselfraktion. Für die industrielle Nutzung sind der Gas-, Benzin- und LCO-Lump von großem Interesse. Diese werden im Total Fuel Yield (TFY) bzw. in der Konversion zusammengefasst und beschreibt somit die Ausbeute der wertvollen Produkte bezogen auf den Feed.

$$TFY = \frac{m_{Gas} + m_{Benzin} + m_{Diesel}}{m_{Feed}} \tag{3-4}$$

3.4.2 Probenahme

Für die Probenahme wird ein Teilstrom des Produktgases über einen Bypass zu einer Probenahmeapparatur abgezweigt. Der Probenahmevolumenstrom darf nicht zu groß gewählt werden, da dieser vom Feedstrom abhängig ist, und dies zum unkontinuierlichen Brennverhalten der Fackel und zu daraus resultierenden Rückvermischungen von Umgebungsluft in die Produktgasleitung führen kann.

In Abbildung 23 ist der schematische Aufbau der Probenahmeapparatur aufgezeigt. Das Probenahmegas wird zuerst über einen wassergekühlten Doppelrohr-Kühler im Gegenstrom geführt und in die erste Kühlfalle geleitet. In diesem als Glas-Doppelmantel ausgeführten Kühler kondensiert die erste flüssige Fraktion bei ca. 10 °C. Das restliche gasförmige Produkt wird zur zweiten Kühlfalle geleitet.

Diese wird mit einem Kryostaten gekühlt, der mit Ethanol als Kühlmedium betrieben wird. In diesem Kühler wird die Fraktion mit einem auf ca. -15 °C eingestellten Kühlmedium auskondensiert. Der dritte Behälter dient als Tröpfchenabscheider. Aus allen drei Abscheidern wird die die Flüssigfraktion entnommen, in einem Probengefäß gesammelt und gravimetrisch bestimmt.

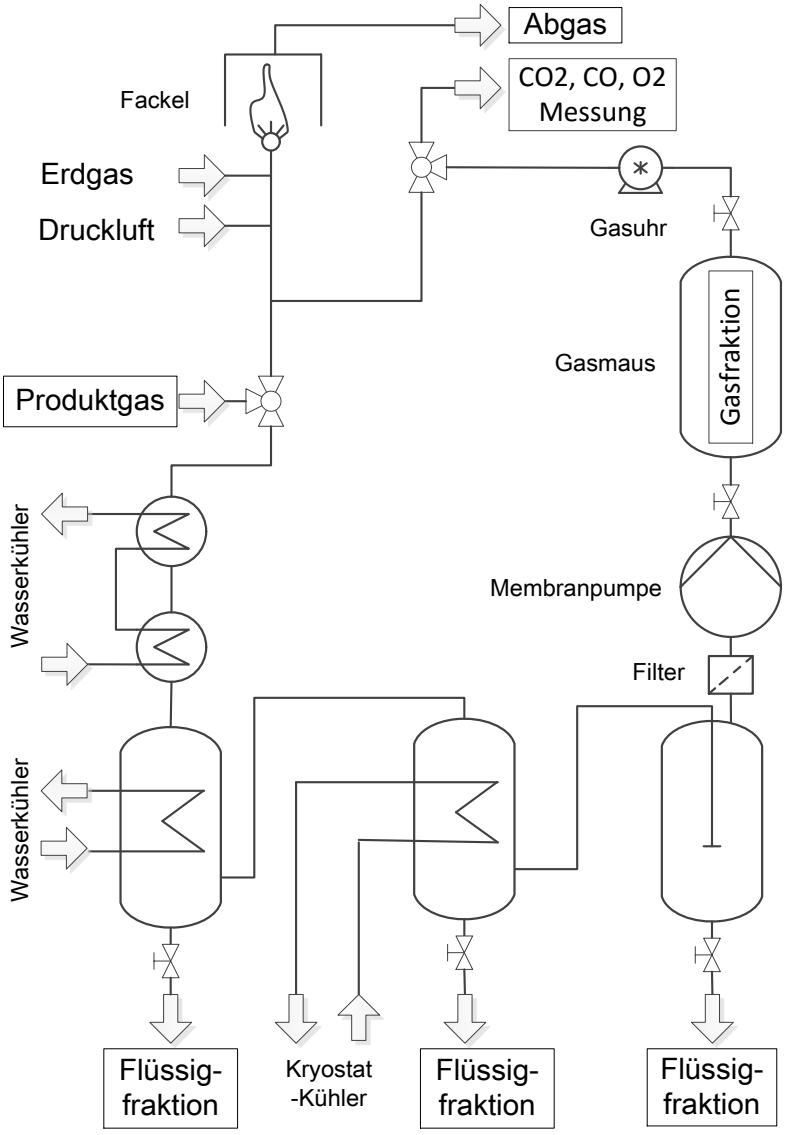


Abbildung 23: Probenahmeapparatur

Nach den Apparaturen der Flüssigprobenahme folgen ein Filter und anschließend eine Membranpumpe, die das Produktgas ansaugt und in die Gasmaus zur Gasprobenahme pumpt. Nachgeschaltet befindet sich eine Gasuhr zur Volumenstrombestimmung. Schlussendlich wird das verbleibende Gas in der Fackel verbrannt oder wahlweise zur Bestimmung des Kohlenstoffoxid-Lumps (CO_2, CO) und des Sauerstoffgehalts zu einer dementsprechenden Messstelle gefördert.

3.4.3 Probenaufbereitung

Eine Probenaufarbeitung ist nur bei den Flüssigproben notwendig. Bei der Aufarbeitung wird zuerst mittels Scheidetrichter das Wasser abgetrennt und gravimetrisch der Wasseranteil bestimmt. Die Identifikation des Wassers erfolgt über eine Messung der Dichte (Pyktnometrie) und des Brechungsindexes (Refraktometrie). Anschließend wird der Feststoffanteil (Katalysator- und Kokspartikel) mittels Filtration minimiert. Schließlich wird eine Probe von 3 – 4 ml entnommen und diese in einer gasdichten Bördelflasche gekühlt gelagert, bis diese chromatographisch analysiert wird.

3.4.4 Gasförmige Fraktion

Unter der gasförmigen Fraktion wird der Anteil des Produktes zusammengefasst, der bei Raumtemperatur im gasförmigem Zustand vorliegt. Bei der Gasanalyse kommen zwei Verfahren zum Einsatz. Hierzu zählen die Gaschromatographie (GC) zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffzusammensetzung sowie des N_2-, CO-, CO_2-Gehaltes des Produktgases und die Online-Messung von CO, CO_2 und O_2 während der Probenahme.

3.4.4.1 Produktgas

Die Produktgasprobe in der Gasmaus wird nach Beendigung der Probenahme direkt mittels GC (Modell Shimadzu LC17A) analysiert, um Messergebnisverfälschungen durch Leckagen an der Gasmaus oder Auskondensation von gasförmigen Komponenten (hauptsächlich C_5 und C_6) zu minimieren. Bei der Analyse können C_1-C_4-Kohlenwasserstoffe mit einer sehr hohen Trennschärfe detektiert werden. Höhere Kohlenwasserstoffe weisen bei der Analyse eine größere Unschärfe in Bezug auf die Zuordnung auf.

Für die Messung wird aus der Gasmaus ein definiertes Volumen (50 µL) mit einer Gasspritze entnommen und in den Injektor des GC eingespritzt. Das eingespritzte Gasvolumen wird mit einem Trägergas in zwei Teilströme geleitet. Ein Teilstrom mit dem Trägergas Helium gelangt zum Wärmeleitdetektor (WLD), der andere wird mit dem Trägergas Wasserstoff zum Flammenionisationsdetektor (FID) geleitet. Vor der Analyse an diesen beiden Detektoren wird die Gasprobe unter Druck durch eine beheizte Trennsäule gefördert. Die unterschiedlichen Moleküle der Probe treten mit der Trennsäule in Wechselwirkung. Aufgrund der unterschiedlichen Verweilzeiten der Moleküle wird das Gasgemisch in seine Einzelkomponenten aufgetrennt.

Die Kohlenwasserstoffe in der Probe werden mit dem FID detektiert. Hierbei werden diese mit synthetischer Luft verbrannt und somit ein Ionenfluss erzeugt. Diese Ionen

verändern die Leitfähigkeit der Verbrennungsluft. Die über den Detektor aufgenommene Änderung ist proportional zur Anzahl der verbrannten Kohlenstoffatome.

Der WLD wird zur Messung das nicht brennbaren Gases N_2 eingesetzt. Über eine Wheatstone`sche Brücke wird die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit des Gasstromes am Ende der Trennsäule mit einem temperaturabhängigen Widerstand gemessen. Der Gasstrom kühlt den Widerstand je nach Zusammensetzung unterschiedlich stark ab und ermöglicht so eine Quantifizierung des zu detektierenden Gases.

Die quantitative Bestimmung der Einzelkomponenten der Gasprobe erfolgt über einen externen Standard, der die zu detektierenden Komponenten in einer bekannten Konzentration enthält. In Tabelle 10 ist die GC-Konfiguration aufgelistet:

Tabelle 10: GC-Konfiguration zur Probeanalyse

Injektor	Splitless 100 µL @ 200°C
Trennsäule	I: Varian CP-AL2O3/Na2SO4 II: CP CarboPLOT P7
Phase	I: 100% Polydimethylsiloxan II: Carbon Porous Layer
Dimensionen	I: 50 m x 0,25 mm ID x 4 µm df II: 27,5 m x 0,53 mm ID x 25 µm df
Detektor	I: Flammenionisationsdetektor @ 200 °C II: Wärmeleitfähigkeitsdetektor @ 105 °C
Trägergas	Wasserstoff, Helium
Heizprogramm	50 °C auf 200 °C; Analysezeit 30 min

3.4.4.2 Kohlenmonoxid-, Kohlendioxid- und Sauerstoffmessung

Zusätzlich zur Analyse der Gasmausprobe werden CO, CO_2 und O_2 während der Probenahme mit einem Gasanalysator NGA2000 der Firma Rosemount online gemessen. Hierbei werden die CO- und die CO_2-Konzentrationen mit einem nichtdispersen Infrarotdetektor bestimmt. Zur Messung des O_2-Gehaltes wird ein paramagnetischer Detektor eingesetzt.

3.4.5 Flüssige Fraktion

Als flüssige Fraktion wird der Produktanteil bezeichnet, der bei Raumtemperatur in flüssiger Form vorliegt.

3.4.5.1 Simulierte Destillation

Mit der simulierten Destillation (SimDest) wird die Siedekurve der flüssigen Fraktion ermittelt. Hierfür kommt ein zweiter GC vom Typ LC 17A der Firma Shimadzu zum Einsatz. Bei diesem Verfahren werden die Retentionszeiten und die Peakflächen der Probe gemessen und mit den Retentionszeiten eines bekannten n-Alkan-Standards verglichen. Die ermittelte Siedekurve ermöglicht eine Zuordnung der Produktkomponenten in Benzin, LCO und Rückstand.

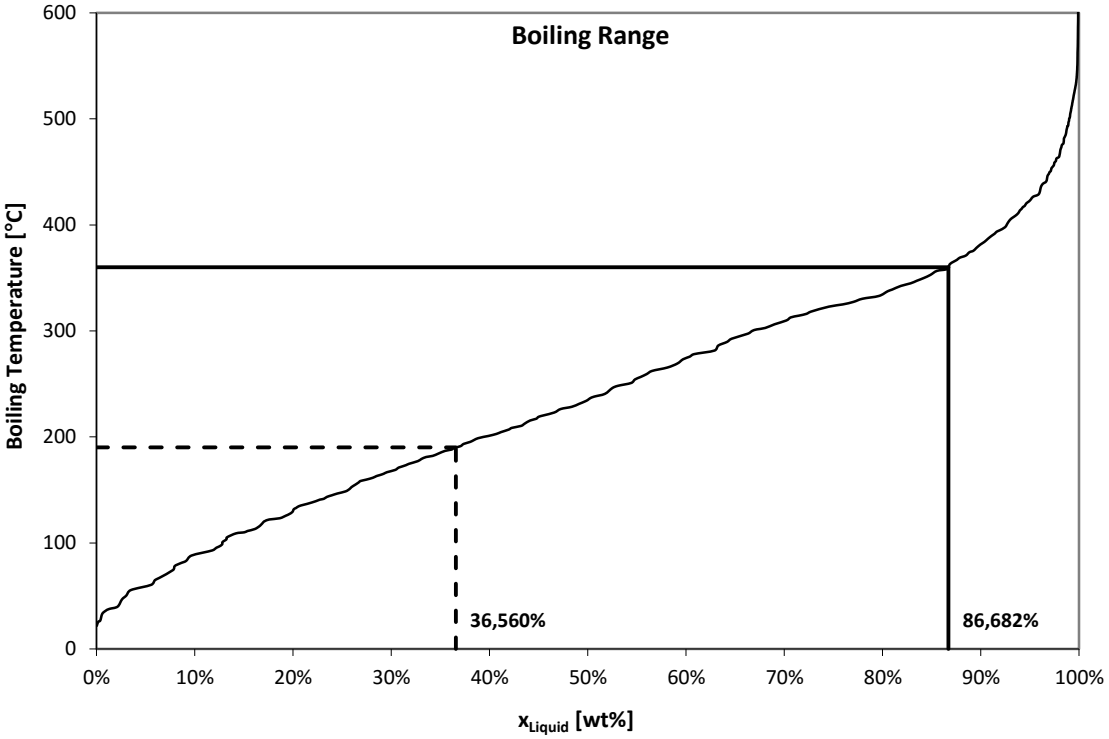


Abbildung 24: Beispiel Siedekurve von prozessiertem Sojaöl

In Abbildung 24 ist ein Beispiel für ein Siedediagramm aufgezeigt. In diesem stellt die gestrichelte Line den Benzinschnitt bei 190 °C und die durchgezogene Linie den LCO-Schnitt bei 360 °C dar.

Zur Analyse werden 1,5 µL der Probe in den Injektor eingespritzt. Mit dem Trägergas Wasserstoff wird diese über die Trennsäule zum Flammenionisationsdetektor geleitet und dort analysiert.

In Tabelle 11 sind SimDest-Konfigurationen zur Probenanalyse aufgeführt:

Tabelle 11: SimDest Konfiguration

Injektor	Split 30:1; 1,5 µL @ 200°C
Trennsäule	Zebron ZB-1
Phase	100% Polydimethylsiloxan
Dimensionen	30m x 0,32 mm ID x 0,25 µm df
Detektor	Flammenionisatiosdetektor @ 350 °C
Trägergas	Wasserstoff 1,68 mL/min
Heizprogramm	35 °C auf 350 °C, Analysezeit 22 min

3.4.5.2 Destillation

Zur Validierung der SimDest-Daten wird eine manuelle Destillation zusätzlich durchgeführt und der Benzin- und der LCO-Schnitt bestimmt. Die Destillatprodukte werden mittels Kraftstoffanalysator bezüglich ihrer Zusammensetzung untersucht.

Zur Bestimmung des Benzinschnittes wird eine atmosphärische Destillation in einer Vigreux-Kolonne durchgeführt. Der Einsatzstoff wird im Vorlagengefäß mit einem Heizpilz erhitzt. Sobald im Kopf der Kolonne die Temperatur von 190 °C erreicht ist, wird die Destillation abgebrochen. Gravimetrisch wird die Masse des Destillats und des Rückstands bestimmt. Mit Hilfe der Einsatzstoffmasse werden dann die Produktanteile ermittelt.

Der LCO-Schnitt wird mit einer Vakuum-Destillation definiert. Die Abbruchtemperatur befindet sich bei 360 °C. Da bei dieser Temperatur unerwünschtes thermisches Cracken auftreten kann, wird die Destillation unter verminderter Temperatur und abgesenktem Druck durchgeführt. Der Unterdruck von ca. 20 mbar wird mit einer Vakuumpumpe erzeugt. Die Abbruchtemperatur sinkt daher auf ca. 220 °C. Hierbei werden wie bei der atmosphärische Destillation die Produktanteile gravimetrisch bestimmt.

3.4.5.3 Kraftstoffanalysator

Die Destillationsprodukte werden mit Kraftstoffanalysatoren auf ihre Zusammensetzung untersucht. Bei den Messungen stellte sich heraus, dass der Dieselanalysator auf Grund des hohen Aromatengehaltes der Proben keine verwertbaren Ergebnisse liefert. Daher erfolgt nur eine Analyse des Benzinanteils.

Der Benzinanalysator der Firma Grabner Instruments vom Typ IROX 2000 ermöglicht mit Hilfe von Fourier-Tranfomations-Infrarotspektrometrie die einzelnen Stoffgruppen des Vielstoffgemisches zu quantifizieren und daraus die Oktanzahl zu bestimmen. Die Oktanzahl gibt Auskunft über die Klopffestigkeit des Kraftstoffes. Es gibt zwei verschieden Messverfahren mit unterschiedlichen Randbedingungen und daher wird zwischen der Motor-Oktanzahl (MOZ) und der Reasearch-Oktanzahl (ROZ) unterschieden.

Als Vergleich ist in Tabelle 12 die Ottokraft-Spezifikation nach EN 228:2014-10 aufgezeigt und dient als Referenz für die Versuchsprodukte:

Tabelle 12: Ottokraftstoff-Spezifikation nach EN 228

Olefine	Vol%	< 18,0
Aromaten	Vol%	< 35,0
Benzol	Vol%	< 1,0
Ether (mehr als 5 C-Atome)	Vol%	< 15 [E10] < 3,7 [E10]
ROZ (RON)	-	> 95
MOZ (MON)	-	> 85

3.4.6 Feste Fraktion

Zur festen Fraktion gehört der bei der Crackreaktion entstehenden Koks. Um die Koksmenge über eine Verbrennungsrechnung ermitteln zu können, wird der CO-, CO_2- und O_2-Gehalt im Regeneratorabgas gemessen und dokumentiert. Die Messung erfolgt über den in 3.4.4.2 beschrieben Gasanalysator.

3.5 Anlagenbetrieb und Versuchsdurchführung

Im Folgenden wird die Versuchsdurchführung beschrieben. Hierbei sind der stationäre Betrieb der Anlage und die Ähnlichkeit der Versuchsspezifikationen wesentlich. Daher ist es erforderlich, dass bei allen Pflanzenölversuchen die Risertemperatur und die Feedrate annähernd gleich eingestellt werden, da diese wesentliche Auswirkungen auf die Crackprozesse haben. Somit ist die Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse gewährleistet.

Insgesamt beläuft sich die Versuchsdauer auf ca. 10 h pro Messpunkt. Der Zeitaufwand setzt sich aus der Aufwärmphase (3 h), der Anfahrphase (4 h), der Probenahme (2 h) und der Abfahrphase (1 h) zusammen.

Bei der Aufwärmphase wird zunächst die Anlage bei existentem Katalysatorumlauf mit den Heizungselementen auf Solltemperatur erwärmt.

Anschließend wird in der Anfahrphase der Feed mit konstantem Massenstrom in die Anlage eingeleitet. Die Risertemperatur wird mit Hilfe der Fluidisierungseinstellungen und des Kühlersystems eingestellt. Die Risertemperatur kann wesentlich durch die Boden-, Kühler- und Stützfluidisierung beeinflusst werden. Ebenso ist eine Temperaturregelung über die externen Heizelemente möglich. Bei Änderungen der Heizleistung muss berücksichtigt werden, dass sich diese Modifikationen sehr träge auf das Gesamtsystem auswirken. Daher ist ein längerer Zeitraum erforderlich, um einen stationären Betrieb zu erhalten.

Sobald ein stationärer Prozess in Bezug auf Temperatur und Druck in den Anlagenteilsystemen und dem Katalysatorumlauf erreicht ist, kann die Probenahme erfolgen. Diese beinhaltet bei gleicher Versuchsspezifikation möglichst drei Probenahmen. Der Mittelwert aus diesen Proben bildet einen Messpunkt. Zur Probenahme zählen die Reinigung der Probenahmeappartur, die Produktgasabsaugung (15 min), die Umlaufratenmessung und die Produktgasmessung. Zwischen jeder Probenahme ist der stationäre Anlagenbetrieb zu garantieren.

Beim Abfahren wird der mit Koks beladene Katalysator im Regenerator bei 700 °C verbrannt. Der Abbrand wird über die Regeneratorabgasmessung überwacht. Abschließend erfolgt ein Ausheizen des Wirbelschichtsystems und aller Anlageteile, die zur Vorwärmung des Feeds und zur Ableitung des Produktgases dienen. Dadurch werden Feedrückstände und Crackprodukte entfernt und somit eine regulärer Anlagebetrieb bei nachfolgenden Versuchen gewährleistet.

In Tabelle 13 ist eine Übersicht über die Parametereinstellungen bei der Temperaturvariation mit Pflanzenölen aufgelistet. Die exakten Spezifikationen sind in Anhang B zu finden.

Tabelle 13: Übersicht Versuchsspezifikationen Technikumsanlage

Spezifikation		**Rapsöl**	**Palmöl**	**Sojaöl**
mittlere Riser-Temperatur	[°C]	434 - 488	434 - 524	432 - 524
Feedvorwärmung	[°C]	80	80	80
Röhrenofentemperatur	[°C]	360	360	360
Feedeinleittemperatur	[°C]	280 - 300	285 - 300	285 - 300
Regeneratortemperatur	[°C]	615 - 630	630	622 - 630
Freeboardtemperatur	[°C]	605 - 630	600 - 724	600 - 713
Temperatur Produktgas	[°C]	385 - 415	385 - 458	385 - 455
Riser-Fluidisierung	[NL/min]	1,0 - 1,9	0 - 3,1	0 -1,9
Bottom-Fluidisierung	[NL/min]	3,5 - 5	3,5 - 5	4,0 - 5,0
Kühler-Fluidisierung	[NL/min]	7,5 - 9	7,5 - 10	7,6 - 10
Regenerator-Fluidisierung	[NL/min]	27,7 - 37,8	27,8 - 37,8	27,7 - 37,8
Siphon-Fluidisierung	[NL/min]	10,0 - 12,1	6,0 - 10,1	6,0 - 10,0
Umlaufrate	[kg/min]	0,8 - 1,1	0,7 - 1,4	0,71 - 1,4
Katalysatormasse	[kg]	60	60	60

4 Experimentelle Untersuchungen

Beim experimentellen Teil dieser Arbeit wird unter anderem der Lockerungspunkt des eingesetzten Katalysators bestimmt. Weiterhin werden Feedversuche mit unterschiedlichen Pflanzenölen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und die Auswirkung auf das Produktspektrum dokumentiert. Ebenso gehören Untersuchungen zur Langzeitstabilität von Flüssigproben zu dieser Diplomarbeit.

4.1 Lockerungspunktbestimmung

Der Lockerungspunkt ist eine charakteristische Größe für eine Wirbelschicht und ermöglicht eine definierte Fluidisierung. Die Bestimmung erfolgt über die Variation der Regenerator-Fludisierung an der Technikumsanlage im Kaltversuch bei 29 °C. Bei unterschiedlichen Volumenströmen wird der Regeneratordruck p_{reg} (Druckdifferenz zwischen dem Regenerator und der Umgebung) dokumentiert. Aus dem temperaturabhängigen Volumenstrom und der Regeneratorquerschnittsfläche wird die Leerrohrgeschwindigkeit u_{reg} berechnet.

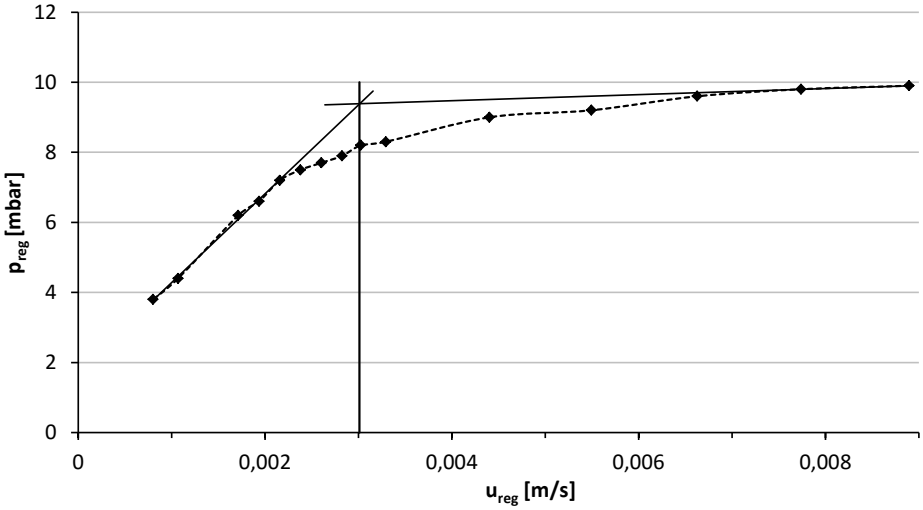


Abbildung 25: Lockerungspunkt DevCat bei 29 °C

In Abbildung 25 ist der lineare Druckanstieg und der anschließend folgende nahezu konstante Druckverlust gut zu erkennen. Mit Hilfe von linearer Approximation kann der Lockerungspunkt im Schnittpunkt der Geraden definiert werden. Somit muss eine Anströmgeschwindigkeit von mindestens 0,0030 m/s eingestellt werden, um eine Wirbelschicht zu erhalten.

4.2 Crackversuche

An der Technikumsanlage werden Versuche mit Raps-, Soja- und Palmöl bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt und die temperaturbedingte Produktzusammensetzung untersucht.

4.2.1 Durchführung

Bei den Versuchen wird eine Riser-Temperatur-Variation zwischen 430 und 530 °C durchgeführt. Die angegebenen Messwerte sind Mittelwerte aus mehreren Probenahmen. Die Messpunkte für Palmöl bei 523 °C und Sojaöl bei 524 °C werden aus (24) übernommen. Die einzelnen Messdaten können in Anhang C eingesehen werden.

4.2.2 Ergebnisse Rapsöl

In Abbildung 26 sind die Anteile der jeweiligen Lumps im Produkt bezogen auf die Feedmasse bei verschiedenen Temperaturen aufgezeigt. Die Konversion nimmt geringfügig bei steigender Temperatur von 74,4 m% auf 75,9 m% zu. Ebenso steigt der Anteil von Leichtsiedern (Benzin, Gas) bei Temperaturerhöhung an. Der Benzinanteil erhöht sich von 30,9 m% auf maximal 38,7 m% und der Gasanteil von 6,2 m% auf 9,1 m%. Dem gegenläufig entwickelt sich die LCO-Ausbeute. Der LCO-Anteil sinkt mit Zunahme der Temperatur von 37,2 m% auf 28,1 m%.

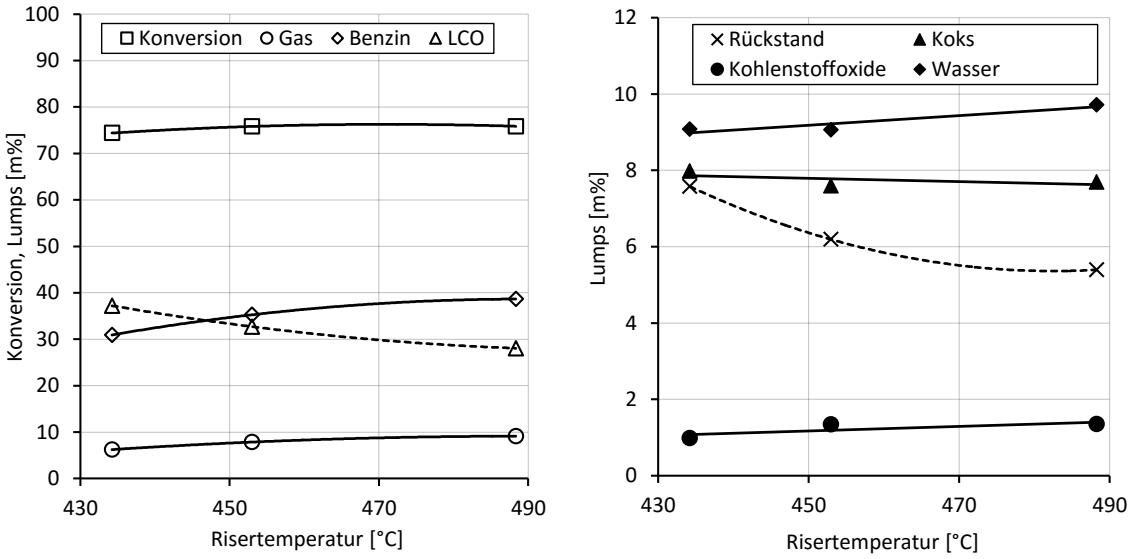


Abbildung 26: Ergebnisse Rapsöl – Konversion, Lumpanteile (feedbezogen)

Der Rückstand beträgt 7,6 m% bei 434 °C und reduziert sich auf 5,4 m% bei 488 °C. Der Koksanteil bleibt im Laufe der Temperaturvariation relativ konstant bei ca. 7,6 m%. Auch der Gehalt der Kohlenstoffoxide und das im Produkt enthaltene Wasser ändern sich nur geringfügig von 1,0 m% (434 °C) auf 1,4 m% (488 °C) bzw. von 9,1 m% auf maximal 9,7 m%.

Die Gas-Lump-Zusammensetzung ist in Abbildung 27 dargestellt. Es wird deutlich, dass Butylene den höchsten Anteil von 39,8 m% bei 388 °C besitzen und der Anteil bei sinkender Temperatur auf minimal 36,9 m% absinkt. Der Anteil an Ethylen und Propylen liegt über die gesamte Temperaturvariation annähernd konstant bei ca. 5 m% bzw. 34 m%. Ebenso verhält sich der Anteil der restlichen Gase (Methan, Ethen, Propan, Isobutan, n-Butan), der sich auf ca. 22 m% beläuft.

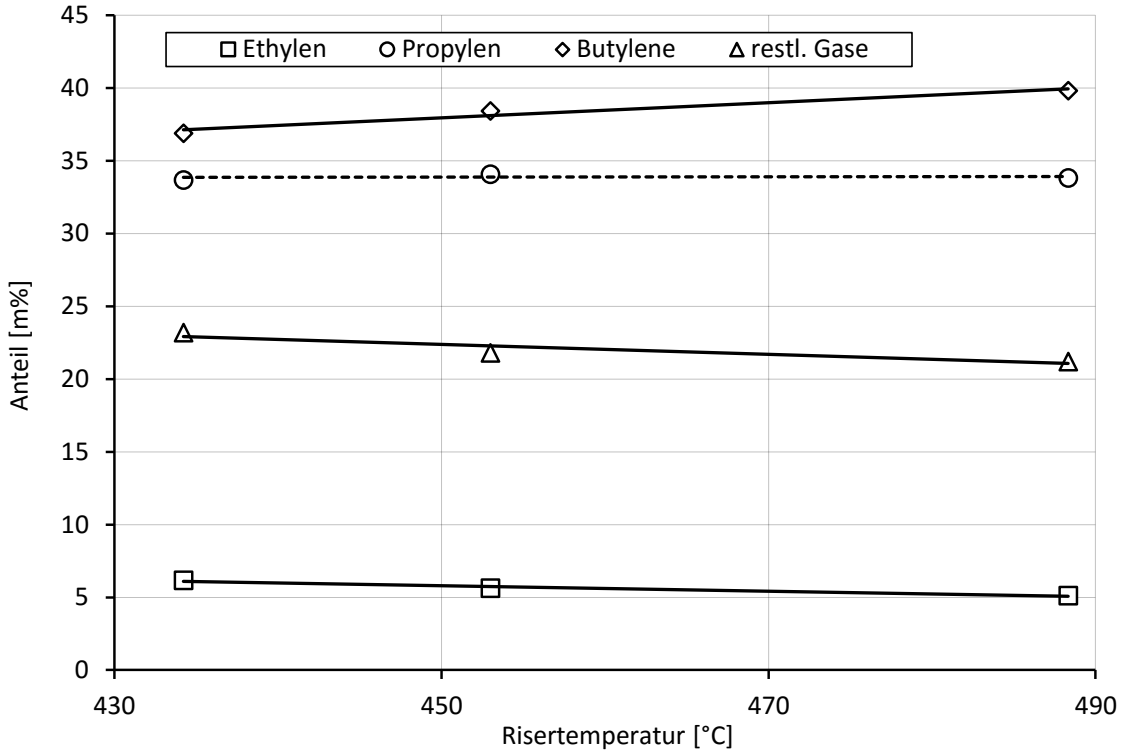


Abbildung 27: Ergebnisse Rapsöl – Gaslump (gasbezogen)

In Abbildung 28 sind die Ergebnisse der Benzinanalyse aufgetragen. Im Benzin sind im Wesentlichen gesättigte Kohlenwasserstoffe (KW) enthalten. Diese nehmen mit steigender Temperatur von 51,8 m% auf minimal 43,7 m% ab. Die Temperaturvariation hat auf die Olefinproduktion kaum eine Auswirkung und beläuft sich über den gesamten Temperaturbereich auf ca. 38 m%. Der Aromatengehalt steigt von 9,9 m% bei 434 °C auf 18,2 m% bei 488 °C.

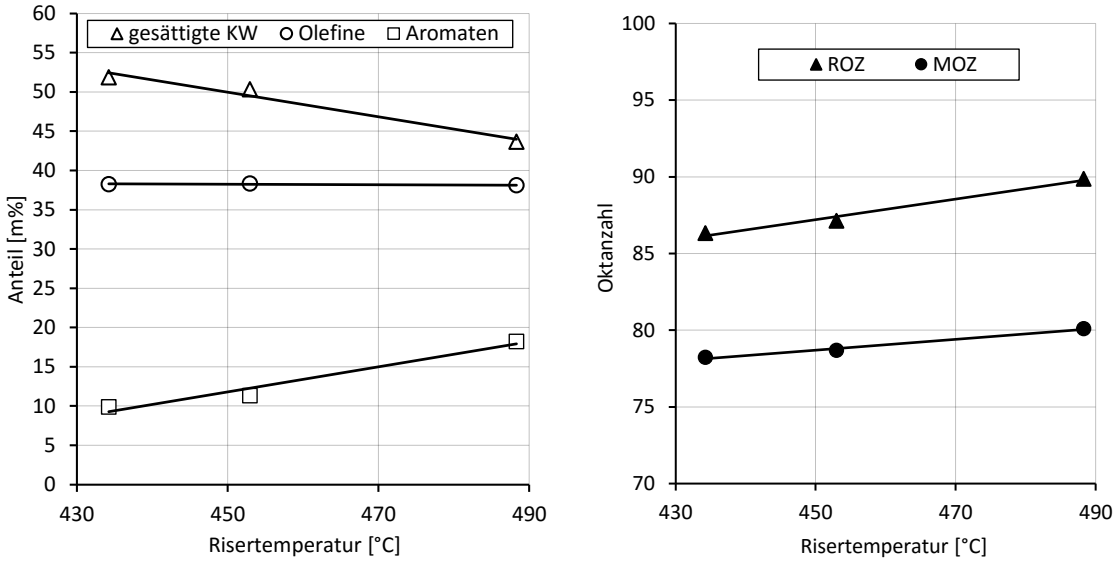


Abbildung 28: Ergebnisse Rapsöl – Benzinlump (benzinbezogen), Oktanzahl

Der mit der Temperatur steigende Aromatengehalt bewirkt eine Erhöhung der Oktanzahl. Hierbei erhöht sich die ROZ von 86,3 m% auf 89,9 m% und die MOZ von 78,2 m% auf 80,1 m%.

4.2.3 Ergebnisse Palmöl

Bei Palmöl nimmt die Konversion mit steigender Temperatur von 69,6 m% auf maximal 79,5 m% zu. Weiterhin ist in Abbildung 29 ersichtlich, dass bei Temperaturanstieg ebenso die Gasproduktion von 4,8 m% auf 14,3 m% und die Benzinproduktion von 26,0 m% auf 45,9 m% ansteigt.

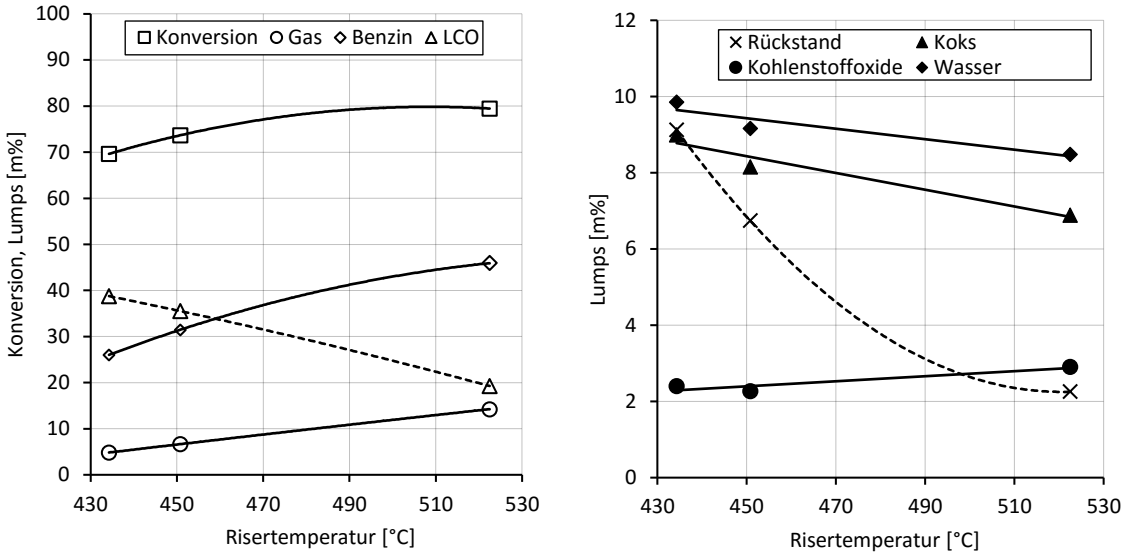


Abbildung 29: Ergebnisse Palmöl – Konversion, Lumpanteile (feedbezogen)

Dem gegenläufig ist die Dieselausbeute, die von 38,8 m% auf 19,3 m% fällt.

Bei 434 °C beträgt der Anteil an Rückstand 9,1 m% und sinkt auf 2,2 m% bei 523 °C ab. Bei gleichem Temperaturverlauf verringern sich der Koksanteil von 9,0 m% auf 6,9 m% und der Wasseranteil von 9,6 m% auf 8,5 m%. Der Kohlenstoffoxidanteil steigt mit Temperaturerhöhung von 2,4 m% auf 2,9 m% nur geringfügig an.

Die Gaslumpzusammensetzung in Abbildung 30 zeigt auf, dass steigende Prozesstemperaturen eine Produktionserhöhung von Butylenen und Propylen zur Folge hat. Dadurch steigen die Anteile von Butylenen von 31,1 m% auf 34,7 m% und von Propylen von 33,8 m% auf 36,6 m% an. Dagegen sinkt der Anteil an restlichen Gasen (Methan, Ethen, Propan, Isobutan, n-Butan) von 27,3 m% auf 22,4 m%. Ebenso nimmt der Ethylenanteil von 7,8 m% auf 6,3 m% ab.

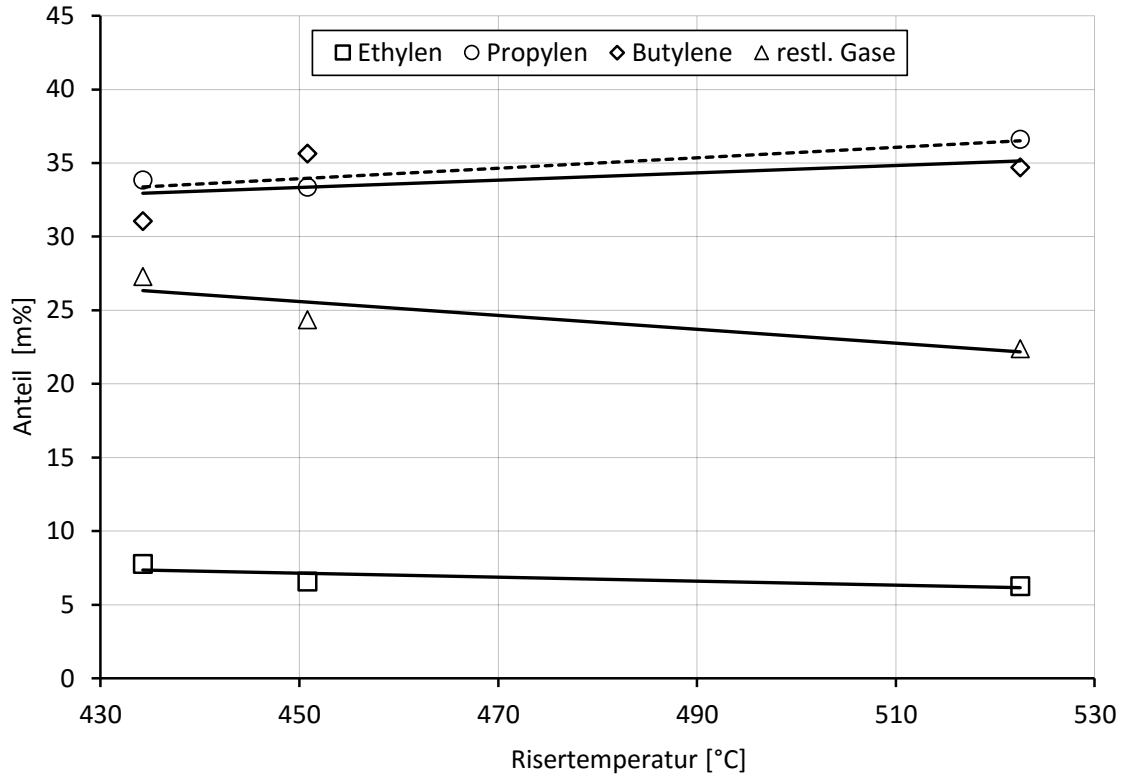


Abbildung 30: Ergebnisse Palmöl – Gaslump (gasbezogen)

In Abbildung 31 wird deutlich, dass sich der Anteil an gesättigten Kohlenwasserstoffen mit Temperaturzunahme von 41,8 m% auf minimal 24,3 m% verringert.

Dagegen steigern sich der Olefingehalt von 49,2 m% auf 55,8 m% und der Aromatengehalt von 9,0 m% auf 19,8 m%.

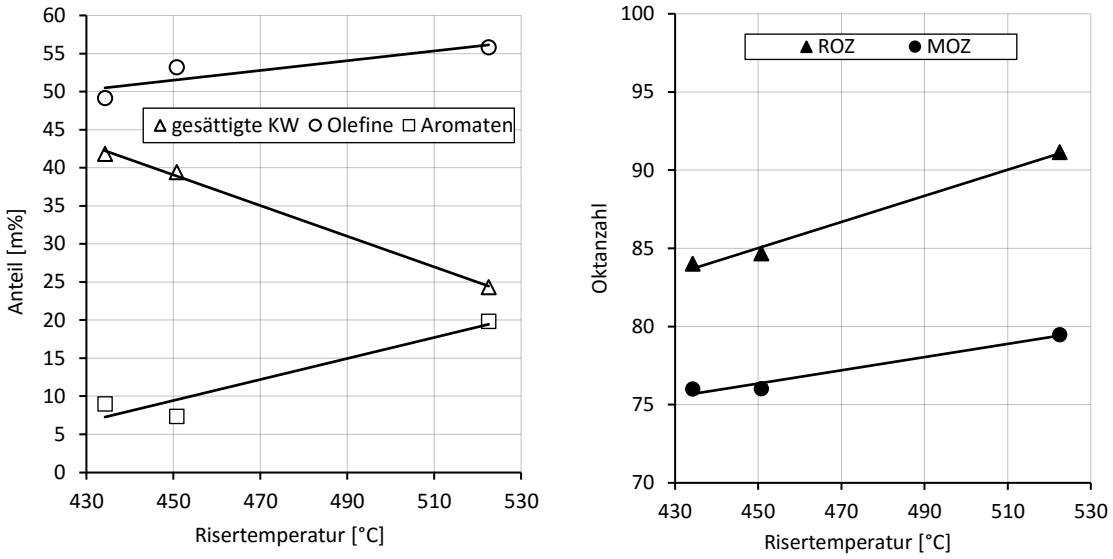


Abbildung 31: Ergebnisse Palmöl – Benzinlump (benzinbezogen), Oktanzahl

Die Erhöhung des Aromatengehaltes führt zu einer Steigerung der ROZ von 84,0 auf 91,2 und der MOZ von 76,0 auf 79,5.

4.2.4 Ergebnisse Sojaöl

Die Konversion in Abbildung 32 steigt mit zunehmender Temperatur von 71,9 m% auf 78,1 m% an. Ebenso erhöhen sich der Gasanteil von 7,4 m% auf 14,3 m% und der Benzinanteil auf 29,6 m% auf 39,5 m%. Entgegengesetzt entwickelt sich der LCO-Anteil von 34,9 m% zu minimal 19,3 m%.

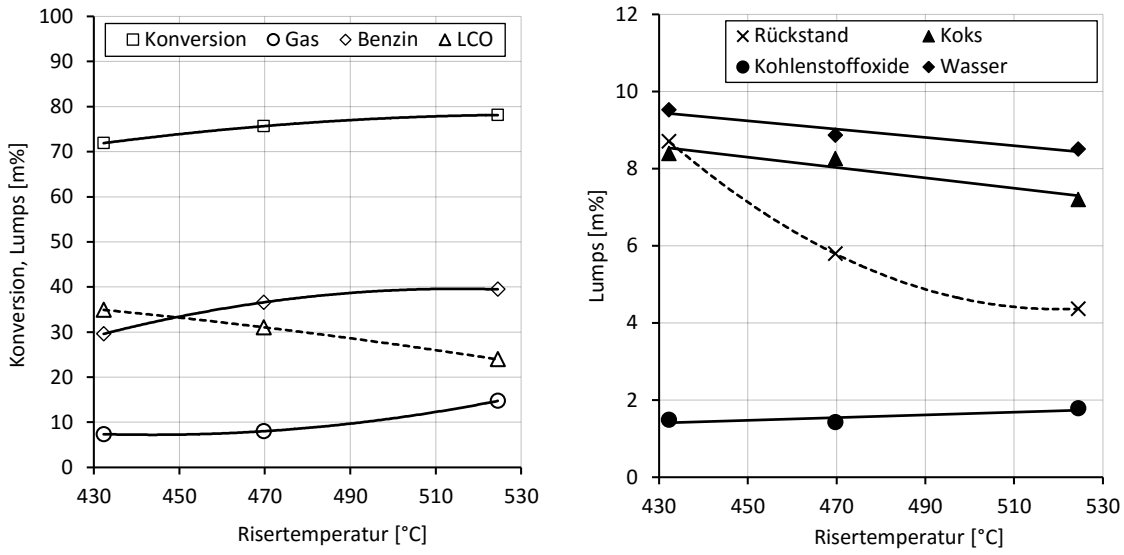


Abbildung 32: Ergebnisse Sojaöl – Konversion, Lumpanteile (feedbezogen)

Bei 432 °C beträgt der Anteil an Rückstand 8,7 m% und sinkt auf 4,4 m% bei 524 °C ab. Bei gleichem Temperaturverlauf verringern sich der Koksanteil von 8,4 m% auf 7,2 m% und der Wasseranteil von 9,5 m% auf 8,5 m%. Der Kohlenstoffoxidanteil vergrößert sich mit Temperaturerhöhung nur von 1,6 m% auf 1,8 m% und kann als konstant angenommen werden.

In Abbildung 33 ist die Gaslumpzusammensetzung dargestellt. Es ist ersichtlich, dass steigende Prozesstemperaturen eine Produktionserhöhung von Butylenen bewirkt. Dadurch steigen die Anteile von Butylenen von 33,4 m% auf 41,8 m%. Dagegen sinkt der Anteil an restlichen Gasen von 25,3 m% auf 23,6 m%. Über die Temperaturvariation bleiben der Ethylenanteil mit ca. 6 m% und der Anteil an restlichen Gasen (Methan, Ethen, Propan, Isobutan, n-Butan) mit ca. 23 m% konstant.

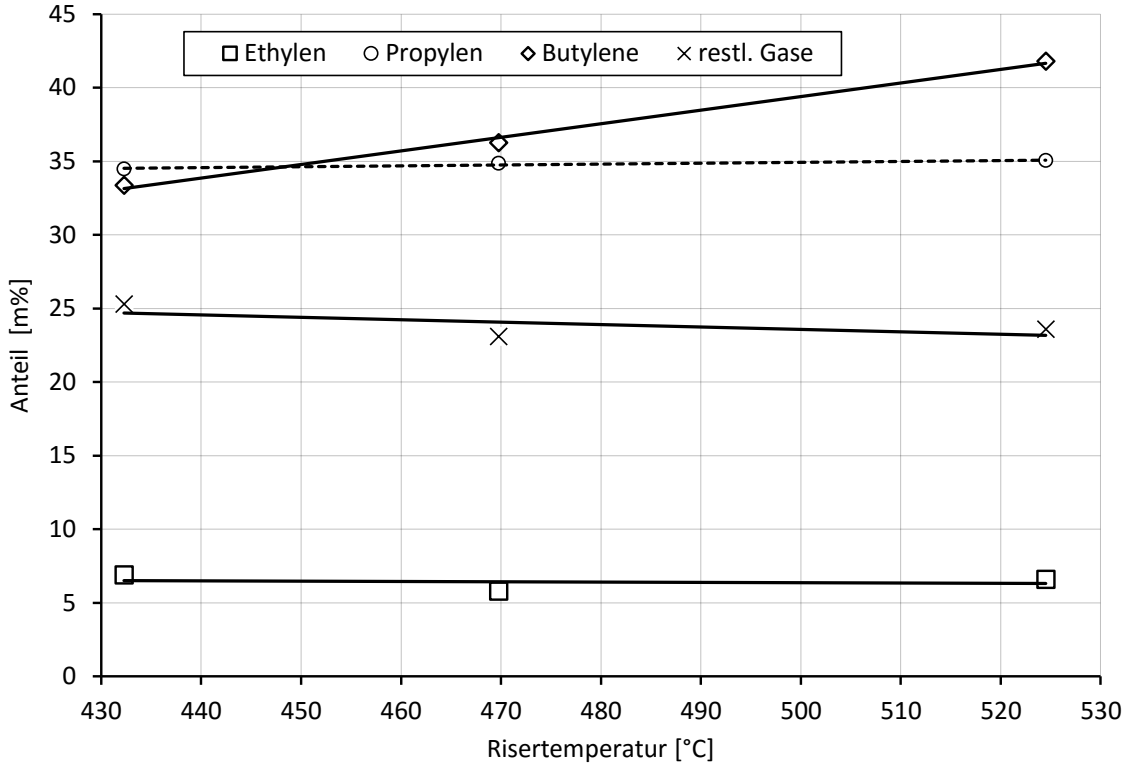


Abbildung 33: Ergebnisse Sojaöl – Gaslump (gasbezogen)

Aus dem Benzinlump in Abbildung 34 ist zu erkennen, dass sich der Anteil an gesättigten Kohlenwasserstoffen mit Temperaturzunahme von 48,8 m% auf minimal 41,2 m% verringert.

Ebenso nimmt der Olefingehalt von 41,8 m% auf 36,9 m% zu. Dagegen erhöht sich der Aromatengehalt von 9,4 m% auf 21,9 m%.

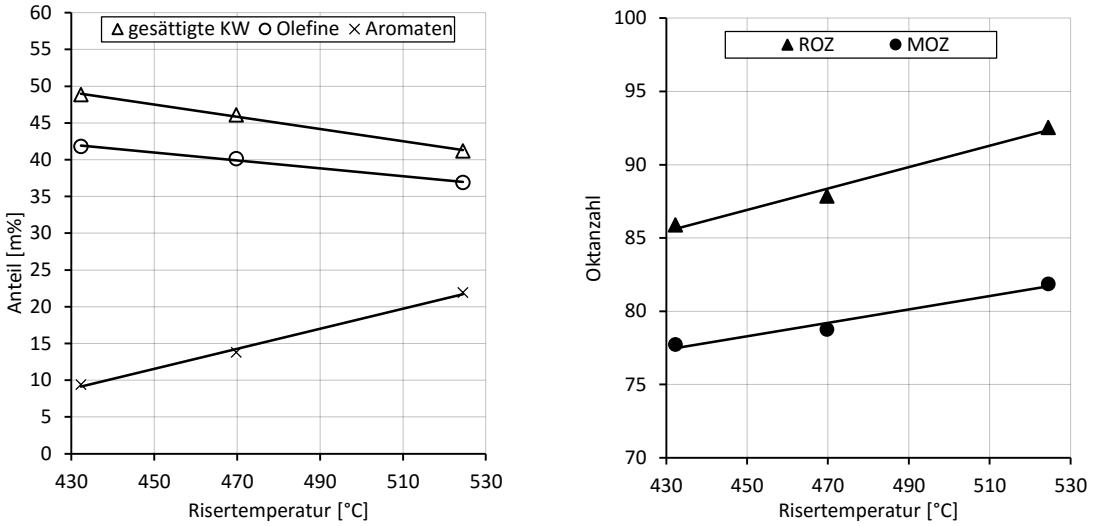


Abbildung 34: Ergebnisse Sojaöl – Benzinlump (benzinbezogen), Oktanzahl

Die Erhöhung des Aromatengehaltes führt zu einer Steigerung der ROZ von 89,9 auf 92,5 und der MOZ von 77,7 auf 81,9.

4.2.5 Vergleich der Ergebnisse (Rapsöl-Palmöl-Sojaöl)

Im Folgenden werden die Messergebnisse der eingesetzten Pflanzenöle miteinander verglichen und die Ergebnisse diskutiert.

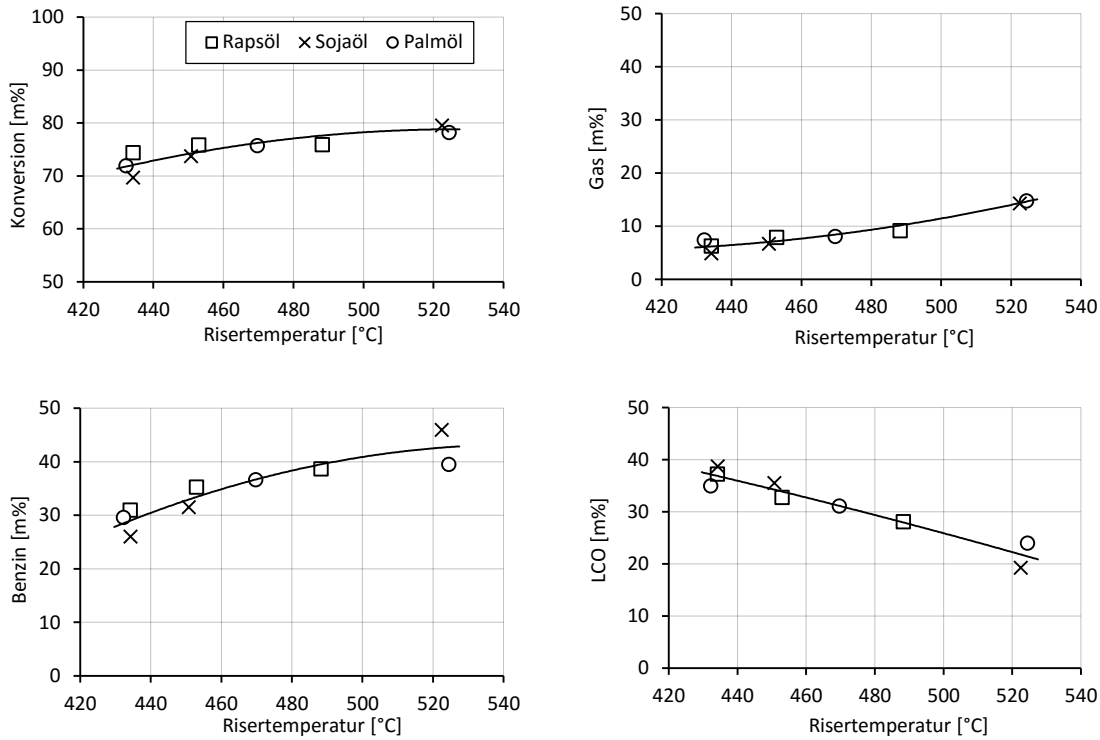


Abbildung 35: Vergleich (Raps-, Palm-, Sojaöl)- Konversion, Gas-, Benzin-, LCO-Lump

Aus Abbildung 35 ist ersichtlich, dass sich die drei Öle in Bezug auf die Konversion, den Gasanteil, Benzinanteil und den LCO-Anteil im betrachtetet Temperaturbereich ähnlich verhalten. Mit steigender Temperatur nimmt die Crackschärfe zu. Dadurch wird die LCO-Produktion verringert und der Benzinanteil sowie der Gasanteil steigen an. Auf Grund dieser Tatsachen ist der Anstieg der Konversion bei Temperaturzunahme zu erklären.

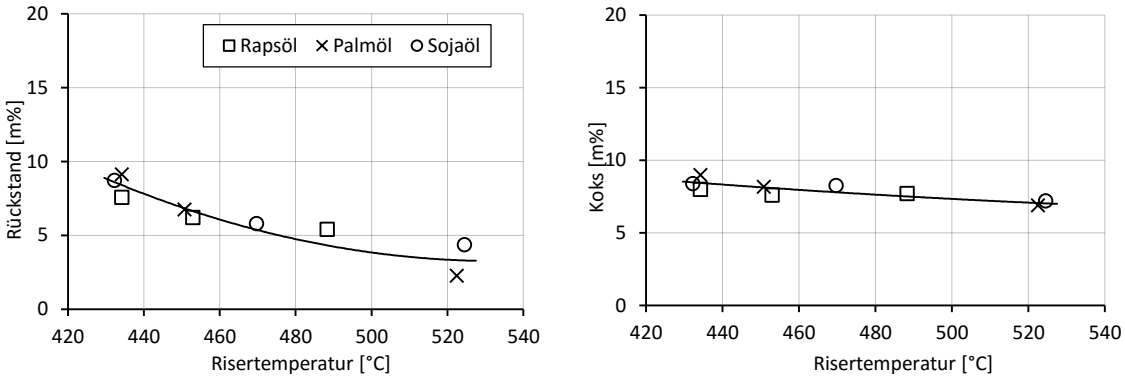


Abbildung 36: Vergleich (Raps-, Palm-, Sojaöl) – Rückstand, Koks

Auch in Abbildung 36 sind die Messergebnisse für Raps-, Palm- und Sojaöl nahezu identisch. Durch das bei Temperaturerhöhung zunehmende Cracken nimmt der Rückstand bei allen drei Ölen ab.

Ebenso verhält sich der Koksanteil. Theoretisch sollte der Koksanteil mit steigender Temperatur zunehmen. Die aufgezeigte Koksabnahme kann nicht fundiert begründet werden und ist eventuell auf anlagenspezifische Ursachen zurückzuführen.

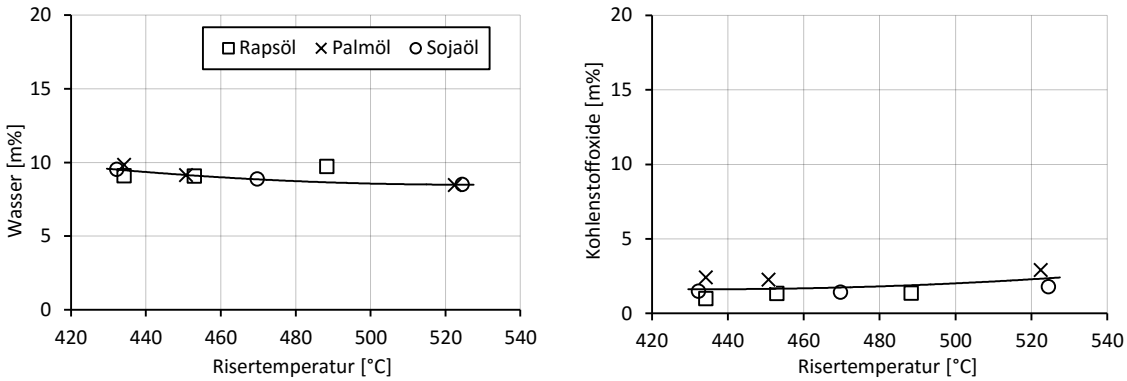


Abbildung 37: Vergleich (Raps-, Palm-, Sojaöl) – Wasser, Kohlenstoffoxide

Der Wasseranteil und der Anteil an Kohlenstoffoxiden bleiben über den ganzen Temperaturbereich annähernd konstant.

Die Etylen- und Propylengehalt des Gaslumps ist, wie in Abbildung 38 aufgezeigt, über den gesamten untersuchten Temperaturbereich konstant. Dagegen nimmt der Butylenanteil um ca. 5 m% bei Temperaturabnahme ab und der Anteil an den restlichen Gasen steigt um ca. 5 m%. Insgesamt sind die Messdaten der drei Pflanzenöle identisch. Positiv zu bewerten ist der hohe Propylenanteil, da Propylen ein gefragter Rohstoff in der Synthesechemie ist.

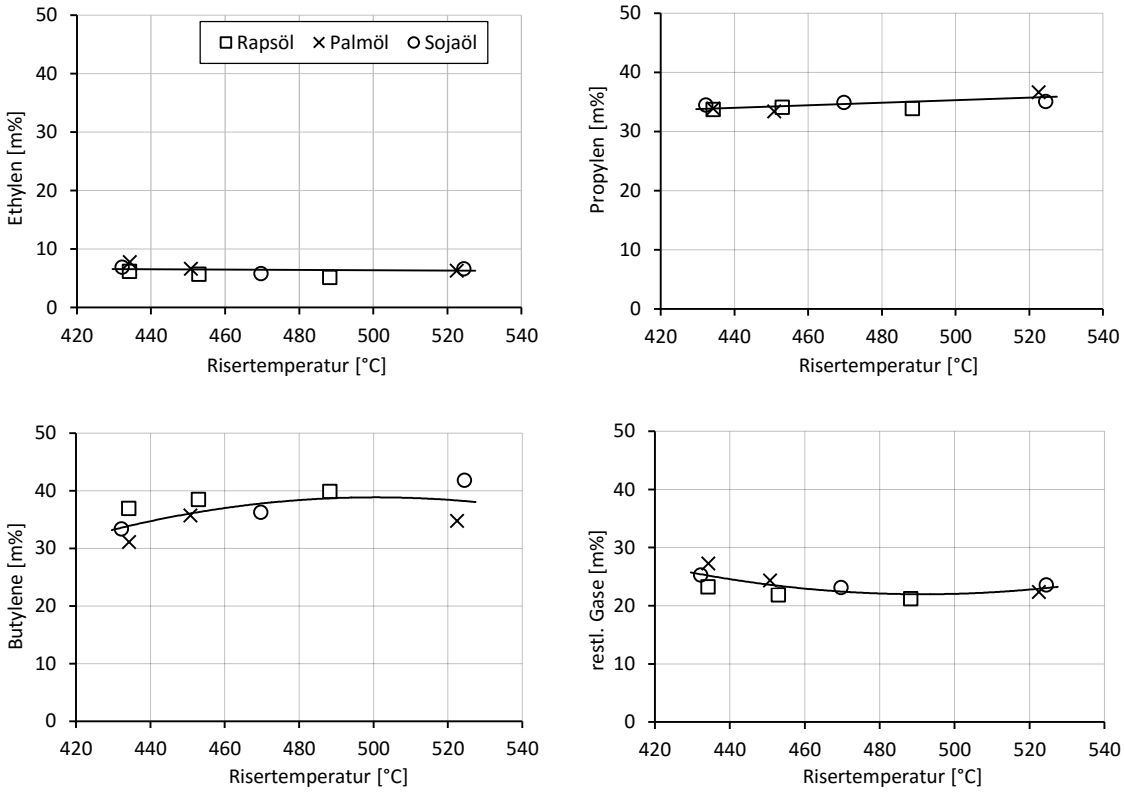


Abbildung 38: Vergleich (Raps-, Palm-, Sojaöl) – Gaslumpzusammensetzung

Der gesättigte Kohlenwasserstoffanteil in Abbildung 39 ist bei Raps- und Sojaöl annähernd gleich und nimmt mit zunehmender Crackschärfe ab. Bei Palmöl ist dieser Anteil um ca. 10 m% geringer.

Der Olefingehalt beläuft sich bei Palmöl zwischen 50 und 55 m% und ist somit ca. 10 m% höher als bei den beiden anderen Ölen. Jedoch ist der Olefinanteil bei Raps- und Sojaöl über den Temperaturbereich relativ konstant. Allgemein betrachtet, wirkt sich der hohe Olefingehalt negativ auf die Lagerstabilität und die Oktanzahl des Benzins aus und mindert daher die Produktqualität.

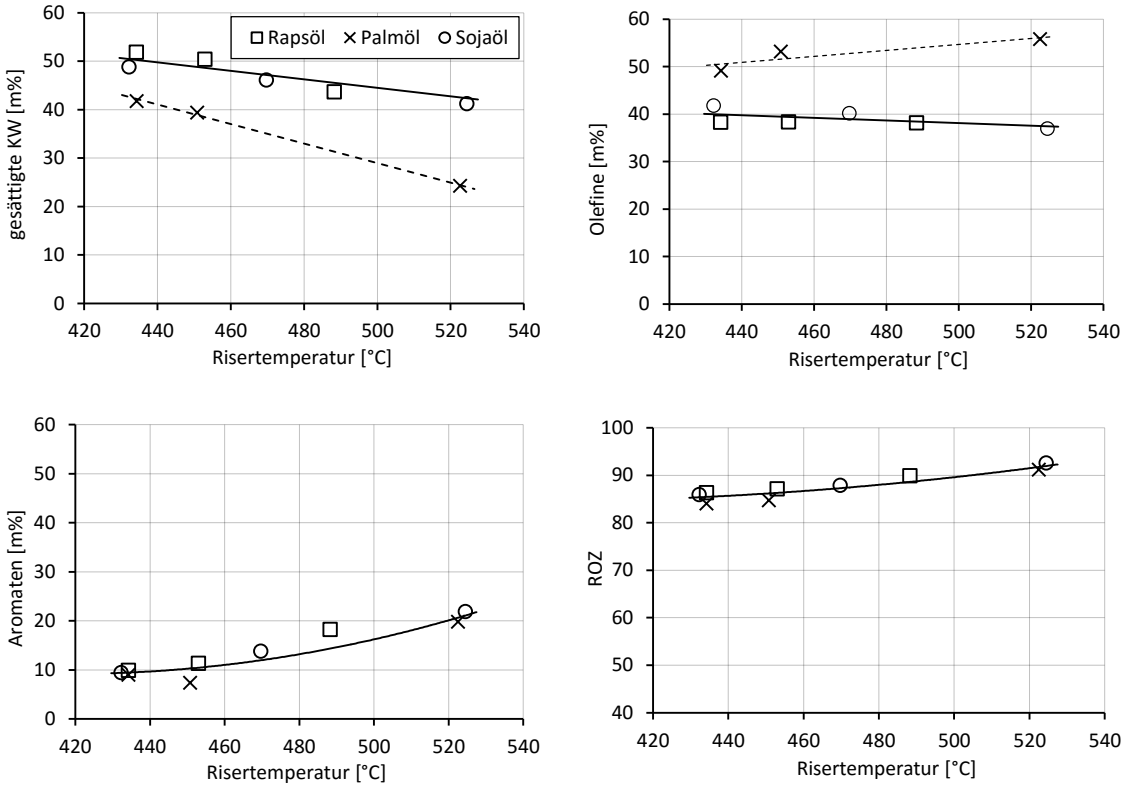


Abbildung 39: Vergleich (Raps-, Palm-, Sojaöl) – Benzinlumpzusammensetzung

Der Aromatengehalt, der mit der Temperatur bei allen drei Ölen identisch ansteigt, hat wesentliche Auswirkungen auf die Oktanzahl und bewirkt ein Anstieg der ROZ. Bei höherer Temperatur können auch mehr Isomerisierungen der Kohlenwasserstoff-Ketten auftreten, was ebenfalls eine höhere Oktanzahl (ROZ) zur Folge hat. Die temperaturbedingte Abnahme der Aromatenbildung hat eine Zunahme des LCO-Anteils zur Folge.

Im Vergleich zum Standardbenzin (ROZ > 95) ist die ROZ bei den Bioölen wesentlich geringer und nimmt bei Temperaturerniedrigung von ca. 92 auf 84 bzw. 86 ab.

4.3 Langzeitverhalten der Flüssigproben

Die Bestimmung des Verlustes von flüchtigen Komponenten in Flüssigproben ist elementar für die Beurteilung der SimDest-Analysen, die nach einem gewissen Zeitraum nach der Probenahme durchgeführt werden. Damit lässt sich die Qualität der Messergebnisse und des Messverfahrens bestimmen. Es ist zu erwarten, dass zunächst die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe aus der Probe entweichen. Aus diesem Grund wird eine Probe mit einem hohem Benzinanteil ausgewählt und kontinuierlich analysiert. Die Probe stammt aus prozessiertem Vakuumgasöl.

Zu diesem Zweck werden zwei Probenreihen parallel über einen Zeitraum von 70 Tagen mittels Wägung bezüglich des Gewichtsverlustes gemessen und über SimDest-Analyse der Benzin- und Dieselgehalt bestimmt.

Die SimDest-Analyse erfolgt wie in 3.4.5.1 beschrieben. Die Wägung wird mit einer Waage der Firma Sartorius vom Typ BP 221S durchgeführt und besitzt folgende Kenndaten:

Tabelle 14: Kenndaten Waage Sartorius BP 221S

Wägebereich	210 g
Ablesbarkeit	0,1 mg
Reproduzierbarkeit (Standardabweichung)	<0,1 mg
Linearitätsabweichung	<0,2 mg

Bei jeder Probenreihe wird eine Probe ungekühlt bei Raumtemperatur und eine andere Probe in einem Kühlschrank bei 2 °C gelagert. Somit gibt es folgende Probenreihen:

- **Probenreihe A** besteht aus fünf Einzelproben (Nettoprobenmasse ca. 6,3 g), die in Bördelflaschen abgefüllt und mit einem Deckel mit Gummiseptum verschlossen werden. Um die Vergleichbarkeit mit der Standard-SimDest-Probe zu gewährleisten, wird das Septum zu Beginn einmal mit einer Spritze eingestochen. Bei dieser Probenreihe wird nur die Gewichtsänderung aller fünf Proben in Summe mittels Wägung ermittelt.
- **Probenreihe B** beinhaltet jeweils eine Bördelflasche (Nettoprobenmasse ca. 1,3 g) mit Gummiseptum. Bei dieser Probe wird gravimetrisch der Gewichtsverlust gemessen und mittels Sim-Dest der Benzin- und Dieselgehalt bestimmt. Bei jeder SimDest-Analyse werden drei Einspritzungen vorgenommen, um statistisch bessere Ergebnisse zu erhalten.

4.3.1 Langzeitverhalten: Gravimetrische Messungen

In Abbildung 40 ist der prozentuale Massenverlust zum Startwert der Probe A und B aufgezeigt. Die gekühlte Probe A entspricht dem zu erwartenden linearen Graphenverlauf. Im Vergleich zur gekühlten, besitzt die ungekühlten Probe A einen wesentlich größeren Massenverlust. Dies bestätigt die Annahme, dass zunächst die leichtflüchtigen Komponenten aus der Probe entweichen, und diesem Effekt eine Kühlung sehr gut entgegen wirkt. Jedoch ist zu beachten, dass es durch Umwelteinflüsse und Einwirkung der Probeflüssigkeit selbst zu Beschädigung des Gummiseptum führen und dies Leckagen hervorrufen kann. Dies ist unbedingt zu vermeiden, da eine Leckage einen sprunghaften Anstieg der Verluste zur Folge hat.

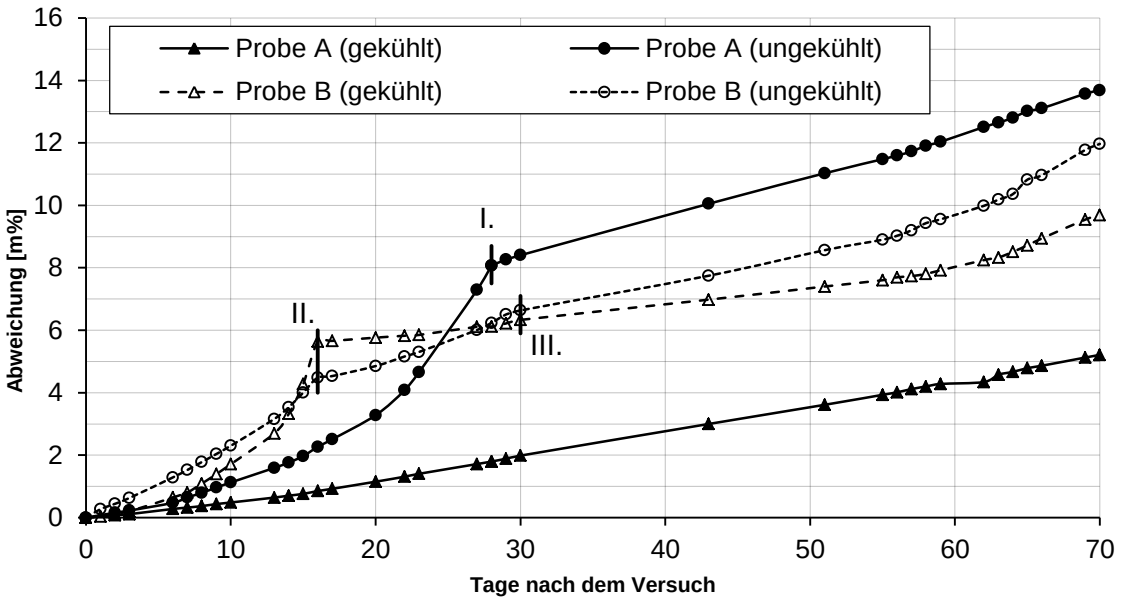


Abbildung 40: Langzeitstudie: Prozentualer Masseverlust Probe A und B

Aus diesem Grund wurde bei I. bei der Probe A (ungekühlt) ein Deckelwechsel vorgenommen. Es ist deutlich die Abflachung der Geraden mit dem neuen Deckel zu erkennen, die auf eine Verbesserung der Dichtwirkung hinweist. Vor dem Deckeltausch ist ein starker Geradenanstieg zu erkennen, der auf einen Beginn der Leckage ab dem 20. Tag nach dem Versuch schließen lässt.

Der Verlauf der gekühlten und ungekühlten Probe B ist während der ersten zehn Tage annähernd gleich der Probe A. Doch dann steigt der Massenverlust der Probe B (gekühlt) fast exponentiell an und übersteigt ab dem 15. Tag sogar die Probe B (ungekühlt). Dieser Anstieg ist wiederum durch eine Leckage des Gummiseptums zu erklären. Wegen der hohen mechanischen Beanspruchung durch das Einstechen der Spritze (3-mal pro SimDest-Analyse) ist die Leckageanfälligkeit des Septum stark erhöht.

In Abbildung 41 ist ein defektes Septum im Vergleich zu einem unbeschädigten aufgeführt. Am 16. Tag nach dem Versuch (vgl. Abbildung 40 bei II.) wurden die Probendeckel bei beiden Proben durch neue ersetzt. Dieser Vorgang wurde bei III. bei beiden Proben wiederholt, um einer weiteren Leckage vorzubeugen. Diese Maßnahmen zeigen im Graphenverlauf deutlich die Wichtigkeit von dichtschließenden Bördelflaschenverschlüssen.

Abbildung 41: Unbeschädigtes (links) und defektes (rechts) Septum

4.3.2 Langzeitverhalten: Chromatografische Messungen

In Abbildung 42 ist der Benzinanteil der gekühlten und ungekühlten Probe B aus der SimDest-Analyse aufgetragen.

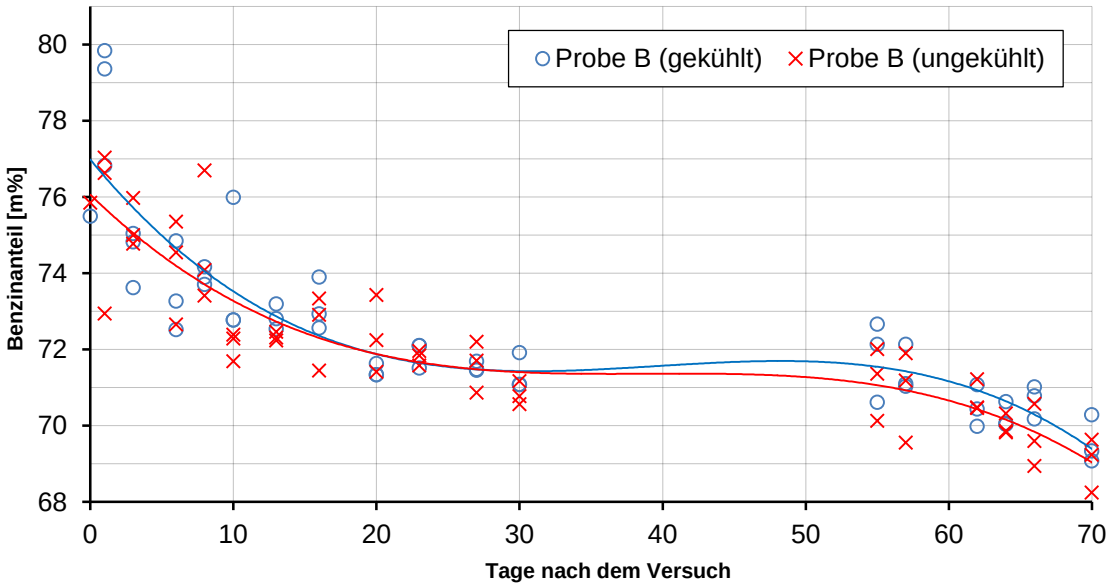


Abbildung 42: Langzeitstudie: SimDest-Analyse Probe B - Benzinanteil

Der Benzinanteil nimmt um ca. 7 m% zum Startwert ab. Das zeigt wiederum, dass überwiegend die leichtflüchtigen Komponenten entweichen. Dadurch ist die starke Abnahme des Benzinanteils zu Beginn und der anschließend flacher Verlauf des Graphen zu erklären. Um die Dichtheit besser zu gewährleisten, wären Rückstellproben mit Verschlüssen ohne Septum geeignet.

Außerdem ist ersichtlich, dass die gravimetrisch ermittelten Massenunterschiede der beiden Proben von der SimDest nicht klar dargestellt werden können. Erst am Ende der Untersuchungen kann tendenziell eine Differenz zwischen der gekühlten und der ungekühlten Probe erkannt werden.

Der LCO-Anteil, wie in Abbildung 43 dargestellt, nimmt um ca. 3 % zu. Dieser Anstieg kann damit begründet werden, dass bei diesem Messverfahren die Ergebnisse aus den Komponentenanteilen bezogen auf die Gesamtmasse der Einspritzung berechnet werden. Auf Grund der Verluste nimmt die Gesamtmasse ab, aber in Wirklichkeit bleibt der Absolutanteil an Schwersiedern konstant.

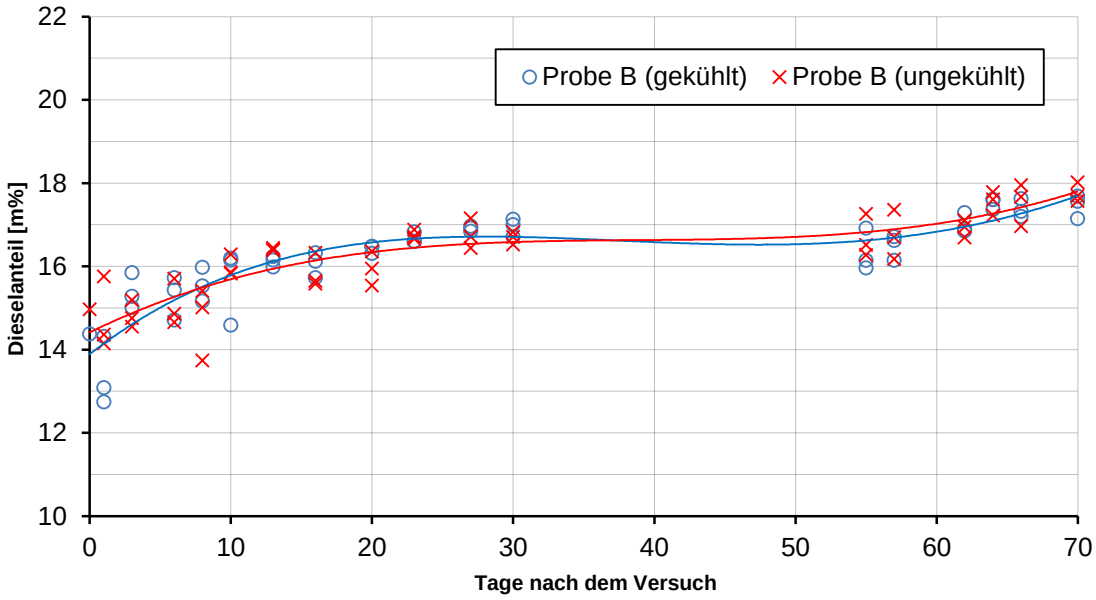


Abbildung 43: Langzeitstudie: SimDest-Analyse Probe B - Dieselanteil

Die hohe Streuung der Messergebnisse wird durch deren Standardabweichung in Abbildung 44 deutlich. Die ersten Messungen weisen eine wesentlich höhere Standardabweichung als spätere Analysen auf.

Weiterhin ist auffällig, dass die Benzinanalyse eine höhere Standardabweichung als die Dieselanteilbestimmung aufweist. Beide Beobachtungen stützen die These, dass zuerst Leichtsieder aus der Probe entweichen. Mit deren Abnahme nimmt die Messgenauigkeit zu.

Die deutliche Streuung der einzelnen Messpunkte ist zum einem auf das Analysegerät selbst und zum anderen auf Fehler bei der händischen Einspritzung zurückzuführen. Auch die Spritze selbst kann auf Grund von Leckagen zur Fehlerquelle werden. Daher ist eine Mehrfacheinspritzung von mindestens drei Proben unerlässlich, um statistisch verwertbare Ergebnisse zu erhalten.

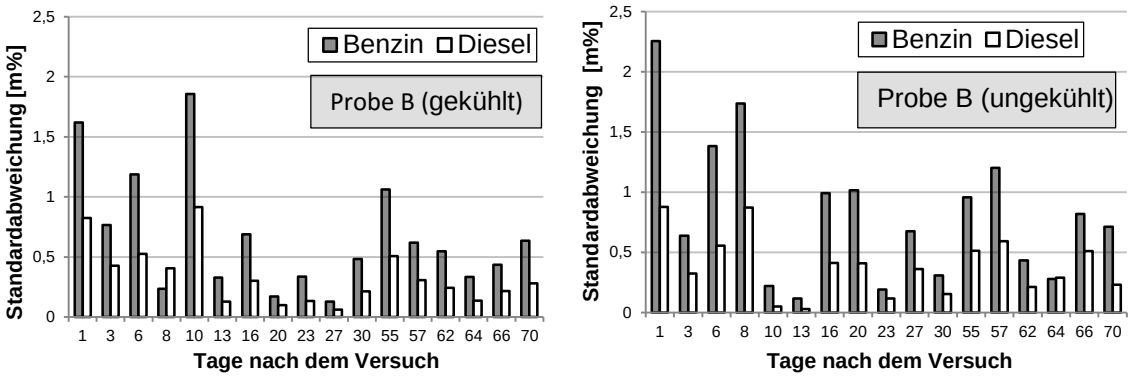


Abbildung 44: Langzeitstudie: SimDest-Analyse Probe B - Standardabweichung

Ab der Probe 62 Tage nach dem Versuch wird die SimDest-Spritze bei jedem Probenwechsel mit Aceton gespült und somit Probenreste aus der Spritze entfernt, die zu Verfälschung der SimDest-Analyse führen können. Diese Maßnahme hat eine Vergleichmäßigung der Messergebnisse und eine wesentliche Reduzierung der Standardabweichung zur Folge.

Eine weitere Möglichkeit, den methodischen Fehler zu reduzieren, wäre eine Automatisierung der Probeneinspritzung. Dies würde die Anzahl der Einspritzungen pro Probe wesentlich erhöhen und auch die Analyse durch programmierbare Einspritzungen zeitlich unabhängig machen.

4.3.3 Langzeitverhalten: Vergleich Gravimetrie und SimDest-Messungen

In Abbildung 45 sind die Abweichung zum Startwert der gravimetrischen Messungen und die Mittelwerte des Benzinanteils aus der SimDest-Analyse gegenübergestellt. Bei den gravimetrischen Messungen wird davon ausgegangen, dass sich die Massenabnahme nur aus dem Verlust der leichtflüchtigen Komponenten zusammensetzt. Außerdem werden mögliche Polymerisationen nicht berücksichtigt.

Vergleicht man die SimDest-Daten mit denen der Gravimetrie, so kann man daraus schlussfolgern, dass der Massenverlust an Leichtsiedern durch eine Wägung detektiert werden kann. Die Messdifferenzen zwischen der gravimetrischen Messung und der SimDest-Analyse können auf methodische Messfehler bei der SimDest-Analyse sowie

systematische Fehler der Messgeräte zurückgeführt werden. Jedoch kann man einen ähnlichen Verlauf und Tendenz des Massenverlustes bzw. des Benzinanteils bei beiden Messungen erkennen. Daher könnte durch eine Wägung direkt nach der Probenahme und eine am Tag der Probenanalyse, der Verlust der Leichtsieder durch eine Ausgleichsrechnung der Massendifferenz kompensiert werden. Jedoch müssten noch weitere Untersuchungen in Bezug auf unterschiedliche Benzinanteile und deren Verflüchtigungsrate getätigt werden, um repräsentative Ausgleichsrechnung zu gewährleisten. Zumindest kann aus den Wägungen eine Aussage über die Qualität des Massenverlustes getroffen werden und somit der Wert der SimDest-Messdaten besser eingeschätzt werden.

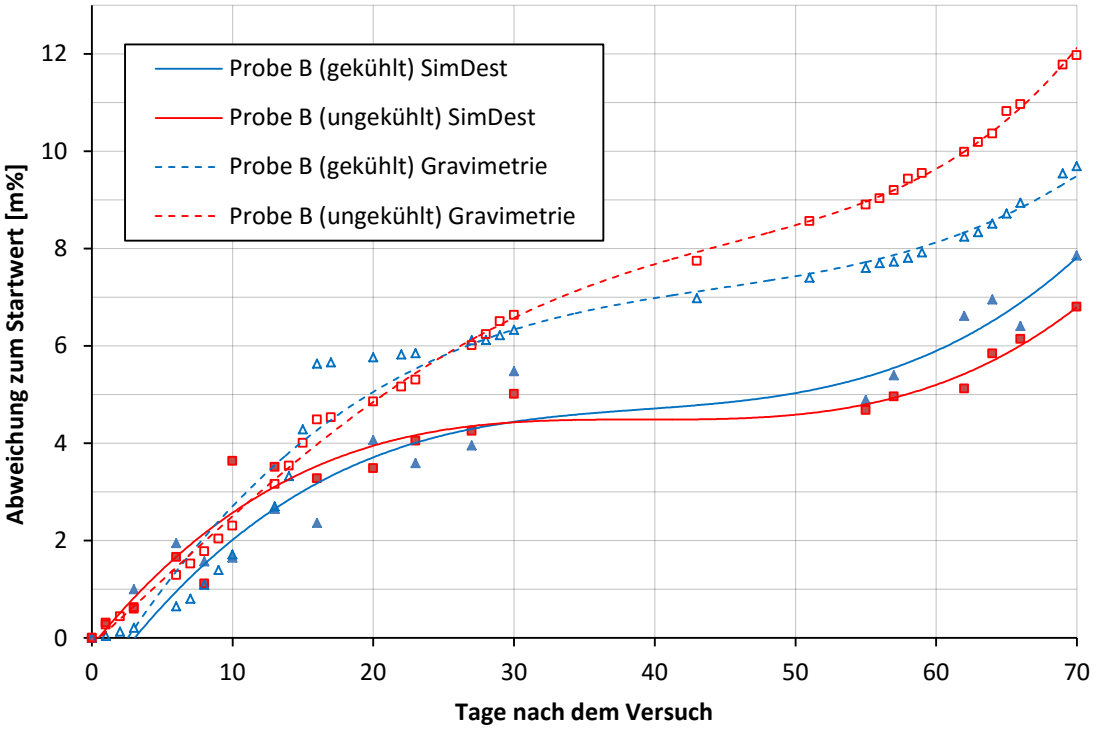


Abbildung 45: Langzeitstudie: Vergleich Gravimetrie und SimDest-Analyse

Für die SimDest-Analyse kann festgehalten werden, dass die Auflösegenauigkeit nicht ausreicht, um die in der gravimetrischen Messung aufgezeigten Unterschiede von ca. 2,5 m% bei der gekühlten und der ungekühlten Probe zu detektieren.

Insgesamt gesehen ist die momentane Lagerung in gekühlter Umgebung (vgl. Probe B (gekühlt) in Abbildung 40) die wirksamste Maßnahme, um einen Masseverlust der leichtflüchtigen Komponenten zu verhindern. Jedoch genügt diese Maßnahme nur für eine Lagerung die geringer als 20 Tage andauert. Nach dieser Zeit übersteigen die Verluste die akzeptable Standartabweichung von ca. 1 m% der SimDest-Analyse und führen dadurch zu Messergebnisverfälschung.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Niedertemperatur-Crackversuche mit Raps-, Palm- und Sojaöl konnten erfolgreich in einer Risertemperaturvariation zwischen 430 °C und 520 °C durchgeführt werden. Die Risertemperatur von 430 °C bildet die untere Grenze, bei der eine stationärer Anlagenbetrieb noch möglich ist. Bei niedrigeren Temperaturen wird der Crackprozess instabil und die Gefahr des Verkokens in der Anlage steigt. Ebenso kann die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse auf Grund der Parameterschwankungen nicht mehr ausreichend gewährleistet werden.

Allgemein kann festgehalten werden, dass sich das Produktspektrum in Bezug auf den Benzin-, LCO- und Gaslump bei den drei prozessierten Pflanzenölen annähernd gleich verhält. Die Zunahme des LCO-Anteils im Produkt bei abnehmender Prozesstemperatur kann bestätigt werden und erreicht ein Maximum von ca. 40 m% bei einer Prozesstemperatur von 430 °C. Die LCO-Zunahmen finden zu Ungunsten der Benzin- und Gasproduktion statt. Auf Grund der geringeren Crackschärfe nimmt der Rückstand mit sinkender Temperatur zu. Ebenfalls hat eine Temperaturreduzierung eine Zunahme des Koksanteils zur Folge. Dieses Verhalten ist gegenläufig zur Annahme, dass der Koksanteil mit steigernder Cracktemperatur ansteigt und kann momentan nicht fundiert erklärt werden. Um diese Fragestellung zu beantworten, wären noch weitere Untersuchungen zur Koksbildung in der Technikumsanlage notwendig.

Die Produktgaszusammensetzung bei Raps-, Palm- und Sojaöl ist nahezu gleich und verläuft über den gewählten Temperaturbereich konstant. Positiv zu bewerten ist der hohe Propylenanteil von ca. 35 m% bezogen auf den Gasanteil.

Bei der Benzinzusammensetzung treten einsatzstoffspezifische Unterschiede auf. Der Anteil von gesättigten Kohlenwasserstoffen ist bei Raps- und Sojaöl annähernd gleich und nimmt mit zunehmender Crackschärfe von ca. 50 m% auf ca. 40 m% ab. Palmöl besitzt bei gleichem Verlauf einen ca. 10 m% geringeren gesättigten Kohlenwasserstoffanteil.

Der Olefingehalt beläuft sich bei Palmöl zwischen 50 und 55 m% und ist somit ca. 10 m% höher als bei den beiden anderen Ölen. Jedoch ist der Olefinanteil bei Raps- und Sojaöl über den Temperaturbereich relativ konstant. Allgemein betrachtet, wirkt sich der allgemein hohe Olefingehalt negativ auf die Lagerstabilität und die Oktanzahl des Benzins aus und mindert daher die Produktqualität.

Der Aromatengehalt, der mit der Temperatur bei allen drei Bioölen annähernd gleich von ca. 8 m% auf 20 m% ansteigt, hat wesentliche Auswirkungen auf die Oktanzahl. Dies bewirkt einen Anstieg der ROZ von ca. 85 auf ca. 92. Im Vergleich zum Standardbenzin (ROZ > 95) ist die ROZ bei den Bioölen vor allem im Niedertempertemperaturbereich wesentlich geringer. Daher wäre z.B. ein Reforming-Verfahren notwendig, um die Oktanzahl zu erhöhen und somit die Qualität des Benzins zu verbessern.

Aus den Untersuchungen bezüglich der Verluste von flüchtigen Komponenten in Flüssigproben ist zu schließen, dass mehrere Faktoren Einfluss auf die Probenqualität und die daraus resultierende Analyse der Siedeschnitte haben. Wesentlich ist die gekühlte Lagerung der Probe, die den Verlust der leichtflüchtigen Komponente reduziert. Eine Lagerung der Proben bei 2 °C ist bis 20 Tage ohne Auswirkung auf das Analyseergebnis möglich. Weiterhin ist auf einen gasdichten Verschluss der Probenflaschen zu achten. Dabei muss vor allem auf Beschädigungen des Gummiseptums durch die GC-Spritze geachtet werden, die zu Leckagen führen kann. Aus diesem Grund sind für Rückstellproben Verschlüsse mit unbeschädigtem Septum oder ohne Septum zu empfehlen.

Mittels Wägung kann der Verlust an flüchtigen Komponenten dokumentiert werden. Eventuell kann durch eine Differenzwägung der Verlust bei der GC-Analyse mittels einer Ausgleichsrechnung kompensiert werden. Hierfür sind aber noch weitere Untersuchungen mit unterschiedlichen Probenzusammensetzungen (Benzin-, LCO-Gehalt) notwendig. Zumindest kann aus den Wägungen eine Aussage über die Qualität des Massenverlustes getroffen werden und somit der Wert der SimDest-Messdaten besser eingeschätzt werden.

Bei der SimDest-Analyse kann festgehalten werden, dass eine nicht unwesentliche Schwankungsbreite von 0,5 bis 2 m% bei den Messungen vorliegt. Eine Erhöhung der Anzahl der Einspritzungen erhöht die Qualität der Messergebnisse wesentlich. Ebenso positiv wirkt sich das Spülen der GC-Spritze mit Aceton bei jedem Probenwechsel aus. Eine weitere Überlegung wäre eine Automatisierung der Probeneinspritzung mittels Autosampler, die zum einen die Anzahl der Einspritzungen erhöht und zum anderen den Fehler bei der händischen Einspritzung reduziert. Ebenso würde durch die automatisierte Programmführung die Messdurchführung von der Anwesenheit eines Mitarbeiters zeitlich entkoppelt werden.

6 Literaturverzeichnis

1. *EUCO 169/14.* Brüssel: 24. Oktober 2014.

2. **Förstner, Ulrich.** *Umweltschutztechnik.* Heidelberg: Springer, 2012.

3. **Bundesministerium für Wirtschaft und Energie.** *Emissionen von Kohlendioxid nach Quellkategorien in Deutschland.* Berlin: 2015.

4. **Kraftfahrbundesamt.** *Jahresbilanz der Neuzulassungen 2008 - 2014.* Flensburg: 2014.

5. **Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle (BAFA).** *Entwicklung der Raffinerieproduktion in Deutschland.* Berlin: 2015.

6. **Böttcher, Jörg; Hampl, Nina.** *Biokraftstoffe und Projekte.* Berlin: Springer, 2014.

7. **Watter, Holger.** *Regenerative Energiesysteme.* Wiesbaden: Springer, 2015.

8. **Bley, Thomas.** *Biotechnologische Energieumwandlung.* Berlin: Springer, 2009.

9. **Wesselak, Viktor.** *Regenerative Energietechnik.* Berlin: Springer, 2013.

10. **Turk, Oliver.** *Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoff.* Wiesbaden: Springer, 2014.

11. **Krist, Sabine.** *Lexikon der planzlichen Fette und Öle.* Heidelberg: Springer, 2013.

12. **Matissek, Reinhard.** *Lebensmittelanalytik.* Berlin: Springer, 2014.

13. **Baerns, Manfred; Gmehling, Jürgen.** *Technische Chemie.* Weinheim: Wiley-VCH, 2013.

14. **Devision, GRACE.** *FCC Technology Workshop.* Worms: 2010.

15. **Luque, Raphael; Campelo, Juan.** *Handbook of biofuels production - Process and Technologies.* Camebridge: Woodhead Publishing Linited, 2011.

16. **Triantafyllidis, Kostas.** *The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio-chemicals.* Amsterdam: Elsevier, 2013.

17. **Hofbauer, Herrmann.** *Wirbelschichttechnik, Vorlesungsskript:* Technische Universität Wien, 2013.

18. **Heyde, Manfred.** *Fluidisieren von Schüttgutern.* Berlin: epubli GmbH, 2011.

19. **Cuenco, M. Alvarez und Anthony, E. J.** *Fluid Bed Technology in Materials Processing.* Glasgow: Springer, 1995.

20. **Reichhold, Alexander.** *Entwicklung von Reaktions/Regenerationssystemen für Adsorptions/Desorptionsprozesse und für katalytisches Cracken [...], Dissertation.* Wien: Technische Universität Wien, 1996.

21. **Bielansky, P.** *Alternative Feedstocks in Fluid Catalytic Cracking, Dissertation.* Wien: Technische Universität Wien, 2012.

22. **Trumpp, Tobias.** *Pyrolyse von Rapsöl in einem intern zirkulierendem Wirbelschichtsystem, Diplomarbeit.* Wien: Technische Universität Wien, 2015.

23. **Swoboda, Matthias.** *Katalytisches Cracken von depolymerisierten Kunstoffabfällen in einer FCC-Anlage, Diplomarbeit.* Wien: Technische Universität Wien, 2011.

24. **Reichhold, Alexander; Fimberger, Josef.** *Forschungsbericht - Weiterentwicklung des FCC-Prozesses zur thermischen Konversion biogener Einsätze.* Wien: Technische Universität Wien, 2015.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: CO_2-Emissionen und deren Verursacher in Deutschland 9
Abbildung 2: Neuzulassungen PKW mit Einteilung nach Kraftstoffart in Deutschland 10
Abbildung 3: Entwicklung der Raffinerieproduktion in Deutschland 11
Abbildung 4: Reaktionsschema Ethanol 12
Abbildung 5: Reaktionsschema Rapsmethylester (RME) (4) 13
Abbildung 6: Weltproduktion und Preis für Raps-, Palm- und Sojaöl 14
Abbildung 7: Raffination von Pflanzenölen (6) 15
Abbildung 8: Beispiel eines Triglycerids (7) 16
Abbildung 9: Produktspektrum bei thermischem und katalytischem Cracken (11) 18
Abbildung 10: Crackprodukte von Pflanzenölen 19
Abbildung 11: Decaboxylierungsreaktionsgleichung 20
Abbildung 12: Decarbonylierung einer Fettsäure (13) 20
Abbildung 13: Crackmechanismus Triglyceride (12) 21
Abbildung 14: Druckverlust Δp in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit U (14) 22
Abbildung 15: Fluidisierungszustände in einer durchströmten Schüttung (16) 27
Abbildung 16: Einteilung von Schüttgütern nach Geldart (16) 28
Abbildung 17: Anlagenschema Technikumsanlage 29
Abbildung 18: Anlagenblockschaltbild mit Stoff- und Energieströmen (19) 30
Abbildung 19: Fettsäurenanteile Soja-, Raps- und Palmöl. 36
Abbildung 20: Größenverteilung (links) und Mikroskopaufnahme (rechts) DevCat (21) 38
Abbildung 21: Regeneratordruckverlust bei der Umlaufratenbestimmung (20) 40
Abbildung 22: Übersicht Produktanalyse 41
Abbildung 23: Probenahmeapparatur 43
Abbildung 24: Beispiel Siedekurve von prozessiertem Sojaöl 46
Abbildung 25: Lockerungspunkt DevCat bei 29 °C 51
Abbildung 26: Ergebnisse Rapsöl – Konversion, Lumpanteile (feedbezogen) 52
Abbildung 27: Ergebnisse Rapsöl – Gaslump (gasbezogen) 53
Abbildung 28: Ergebnisse Rapsöl – Benzinlump (benzinbezogen), Oktanzahl 54
Abbildung 29: Ergebnisse Palmöl – Konversion, Lumpanteile (feedbezogen) 54
Abbildung 30: Ergebnisse Palmöl – Gaslump (gasbezogen) 55
Abbildung 31: Ergebnisse Palmöl – Benzinlump (benzinbezogen), Oktanzahl 56
Abbildung 32: Ergebnisse Sojaöl – Konversion, Lumpanteile (feedbezogen) 56
Abbildung 33: Ergebnisse Sojaöl – Gaslump (gasbezogen) 57
Abbildung 34: Ergebnisse Sojaöl – Benzinlump (benzinbezogen), Oktanzahl 58
Abbildung 35: Vergleich (Raps-, Palm-, Sojaöl)- Konversion, Gas-, Benzin-, LCO-Lump 58
Abbildung 36: Vergleich (Raps-, Palm-, Sojaöl) – Rückstand, Koks 59

Abbildung 37: Vergleich (Raps-, Palm-, Sojaöl) – Wasser, Kohlenstoffoxide 59
Abbildung 38: Vergleich (Raps-, Palm-, Sojaöl) – Gaslumpzusammensetzung 60
Abbildung 39: Vergleich (Raps-, Palm-, Sojaöl) – Benzinlumpzusammensetzung 61
Abbildung 40: Langzeitstudie: Prozentualer Masseverlust Probe A und B 63
Abbildung 41: Unbeschädigtes (links) und defektes (rechts) Septum 64
Abbildung 42: Langzeitstudie: SimDest-Analyse Probe B - Benzinanteil 64
Abbildung 43: Langzeitstudie: SimDest-Analyse Probe B - Dieselanteil 65
Abbildung 44: Langzeitstudie: SimDest-Analyse Probe B - Standardabweichung 66
Abbildung 45: Langzeitstudie: Vergleich Gravimetrie und SimDest-Analyse 67

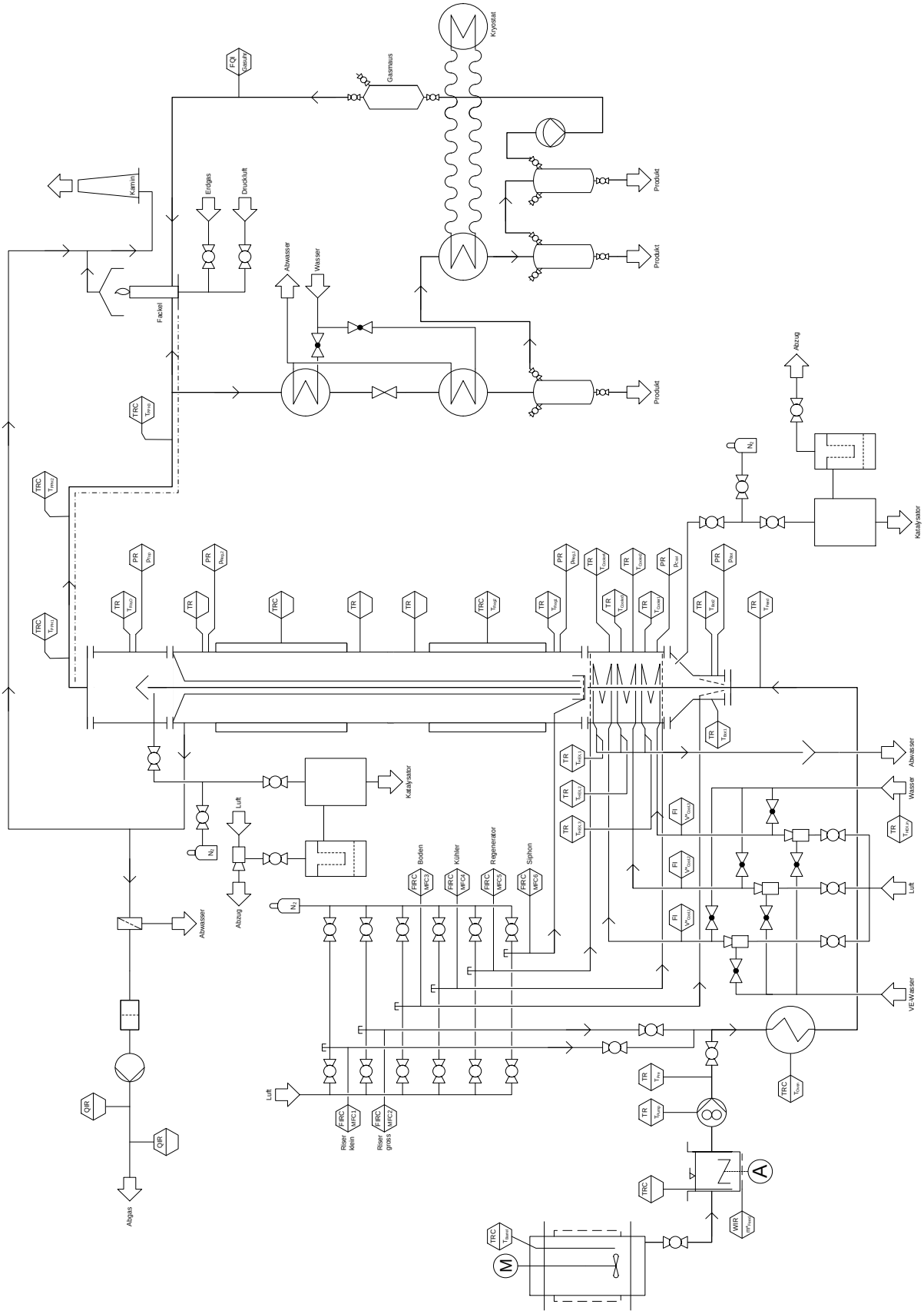
Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften Ethanol-Kraftstoffgemisch E85, Ottokraftstoff EN228 (7) 13
Tabelle 2: Eigenschaften Biodiesel, Diesel EN590 14
Tabelle 3: Fettsäurenamen und deren Konfiguration 16
Tabelle 4: Kenndaten Technikumsanlage 31
Tabelle 5: Fluidisierungszonen der Technikumsanlage 34
Tabelle 6: Eigenschaften Soja-, Raps- und Palmöl 35
Tabelle 7: Fettsäurezusammensetzung von Soja-, Raps-, Palmöl 36
Tabelle 8: Partikeleigenschaften DevCat 37
Tabelle 9: Einteilung des 7-Lump-Modells 42
Tabelle 10: GC-Konfiguration zur Probeanalyse 45
Tabelle 11: SimDest Konfiguration 47
Tabelle 12: Ottokraftstoff-Spezifikation nach EN 228 48
Tabelle 13: Übersicht Versuchsspezifikationen Technikumsanlage 50
Tabelle 14: Kenndaten Waage Sartorius BP 221S 62

Formelzeichen

Formelzeichen	Einheit	Erklärung
A	m^2	Wirbelschichtquerschnittsfläche
Ar	-	Archimedis-Zahl
c_W	-	Widerstandsbeiwert
d_{sv}	m	Partikeldurchmesser (Sauter-Durchmesser)
g	m/s^2	Erdbeschleunigung
H	m	Schütthöhe der Wirbelschicht
m_P	kg	Partikelmasse
O_P	m^2	Oberfläche aller Einzelpartikel
Δp	Pa	Druckdifferenz
Re_L	-	Reynolds-Zahl bezogen auf die Leerrohrgeschwindigkeit
Re_S	-	Reynolds-Zahl bezogen auf die Sinkgeschwindigkeit
U	m/s	Leerrohrgeschwindigkeit
U_L	m/s	Lockerungspunktgeschwindigkeit
$\dot{V}$	m^3/s	Gasvolumenstrom
U_S	m/s	Sinkgeschwindigkeit bzw. Schwebegeschwindigkeit
V_L	m^3	Hohlraumvolumen
V_P	m^3	Volumen aller Einzelpartikel
V_{Sch}	m^3	Schüttvolumen
μ_G	kg/(ms)	dynamische Viskosität des Fluidisierungsgases
ε	-	Porosität des Wirbelbettes
ρ_G	kg/m^3	Dichte des Fluidisierungsgases
ρ_P	kg/m^3	Dichte des Partikels

Anhang A: R+I Fließbild Technikumsanlage



Anhang B: Versuchsspezifikationen Technikumsanlage

			Rapsöl			Palmöl			Sojaöl	
mittlere Riser-Temperatur	[°C]	488	453	434	524	451	434	524	470	432
Feedvorwärmung	[°C]	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Röhrenofentemperatur	[°C]	350	350	350	350	350	350	350	350	350
Feedeinleittemperatur	[°C]	281	313	296	284	287	303	282	286	299
Regeneratortemperatur	[°C]	614	620	629	631	630	630	632	622	630
Freeboardtemperatur	[°C]	629	604	607	724	622	603	713	622	600
Temperatur Produktgas	[°C]	415	388	385	458	401	382	455	409	384
Riser-Fluidisierung	[NL/min]	1	1,5	1,9	0	1	3,1	0	0,5	1,9
Bottom-Fluidisierung	[NL/min]	4	3,5	5	3,5	4	5	4	4	5
Kühler-Fluidisierung	[NL/min]	7	10	7,6	7,5	10	7,6	8	10	7,6
Regenerator-Fluidisierung	[NL/min]	32,7	27,7	37,8	27,8	36,7	37,8	27,7	36,7	37,8
Siphon-Fluidisierung	[NL/min]	10	12	10	6	10	10	6	10	10
Umlaufrate	[kg/min]	1,11	0,87	0,80	1,36	0,69	0,80	1,44	0,93	0,71
Feedrate	[kg/h]	2,42	2,48	2,43	2,45	2,40	2,42	2,46	2,55	2,44
C/O-Verhältnis	[-]	1,16	0,89	0,80	1,39	0,65	0,78	1,44	0,74	0,94
Katalysatormasse	[kg]	60	60	60	60	60	60	60	60	60

Anhang C: Messdaten Crackversuche

		Rapsöl			Palmöl			Sojaöl		
Risertemperatur	[°C]	488	453	434	523	451	434	524	470	432
Lumps (feedbezogen):										
Konversion	[m%]	75,85	75,82	74,38	79,47	73,68	69,63	78,14	75,66	71,89
Benzin	[m%]	38,65	35,26	30,93	45,93	31,48	26,02	39,47	36,60	29,60
LCO	[m%]	28,06	32,71	37,22	19,27	35,53	38,77	23,95	31,06	34,92
Gas	[m%]	9,14	7,85	6,23	14,26	6,67	4,85	14,72	8,01	7,37
Rückstand	[m%]	5,39	6,19	7,57	2,25	6,74	9,12	4,37	5,79	8,70
Koks	[m%]	7,69	7,59	7,98	6,89	8,15	8,99	7,20	8,26	8,39
Wasser	[m%]	9,72	9,06	9,08	8,48	9,16	9,85	8,50	8,86	9,53
Kohlenstoffoxide	[m%]	1,35	1,34	0,98	2,91	2,26	2,40	1,79	1,42	1,48
Gaszusammensetzung (gasbezogen):										
Ethylen	[m%]	5,12	5,65	6,17	6,27	6,60	7,77	6,59	5,78	6,88
Propylen	[m%]	33,83	34,09	33,70	36,62	33,38	33,85	35,05	34,87	34,46
Butylene	[m%]	39,84	38,43	36,92	34,71	35,67	31,07	41,80	36,26	33,37
restl. Gase	[m%]	21,21	21,82	23,21	22,40	24,36	27,31	23,58	23,09	25,29
Benzinzusammensetzung (benzinbezogen):										
ROZ	[-]	89,87	87,13	86,32	91,16	84,68	84,02	92,54	87,87	85,90
MOZ	[-]	80,10	78,68	78,24	79,48	76,03	76,00	81,88	78,77	77,74
gesättigte KW	[m%]	43,67	50,35	51,86	24,34	39,43	41,82	41,20	46,10	48,82
Olefine	[m%]	38,10	38,33	38,26	55,82	53,20	49,18	36,90	40,13	41,78
Aromaten	[m%]	18,23	11,33	9,88	19,84	7,38	9,00	21,90	13,77	9,40

Anhang D: Messdaten Langzeitversuch

Tage nach dem Versuch	Gravimetrie				SimDest-Analyse			
	Probe A		Probe B		Probe B			
	Massenverlust Abweichung [m%]				mittl. Benzinanteil Abweichung [m%]		mittl. Dieselanteil Abweichung [m%]	
	gekühlt	ungekühlt	gekühlt	ungekühlt	gekühlt	ungekühlt	gekühlt	ungekühlt
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1			0,04	0,27	-3,18	0,31	-1,00	-0,21
2	0,08	0,16	0,13	0,44				
3	0,11	0,23	0,20	0,63	1,00	0,60	1,00	-0,13
6	0,28	0,48	0,65	1,29	1,95	1,66	0,91	0,11
7	0,32	0,64	0,81	1,53				
8	0,37	0,80	1,09	1,78	1,57	1,11	1,18	-0,25
9	0,43	0,96	1,39	2,04				
10	0,49	1,13	1,71	2,30	1,65	3,63	1,26	0,90
13	0,64	1,59	2,70	3,16	2,65	3,51	1,74	1,45
14	0,70	1,76	3,32	3,53				
15	0,76	1,97	4,28	4,00				
16	0,85	2,27	5,63	4,48	2,36	3,28	1,68	0,89
17	0,92	2,51	5,66	4,53				
20	1,15	3,28	5,76	4,85	4,06	3,48	2,04	0,98
22	1,31	4,08	5,82	5,16				
23	1,40	4,66	5,85	5,31	3,59	4,05	2,29	1,79
27	1,72	7,29	6,11	6,01	3,95	4,25	2,53	1,80
28	1,80	8,08	6,12	6,24				
29	1,89	8,26	6,22	6,51				
30	1,99	8,40	6,33	6,64	5,48	5,01	2,57	1,72
43	3,00	10,05	6,98	7,75				
51	3,61	11,03	7,40	8,56				
55	3,93	11,48	7,60	8,90	4,89	4,68	1,96	1,72
56	4,01	11,60	7,70	9,03				
57	4,12	11,73	7,73	9,20	5,39	4,96	2,11	1,78
58	4,20	11,91	7,81	9,43				
59	4,28	12,04	7,92	9,55				
62	4,34	12,51	8,25	9,99	6,61	5,12	2,63	1,95
63	4,58	12,65	8,33	10,18				
64	4,67	12,81	8,51	10,36	6,95	5,84	3,15	2,57
65	4,79	13,02	8,72	10,82				
66	4,86	13,11	8,94	10,96	6,41	6,14	3,00	2,56
69	5,13	13,58	9,55	11,78				
70	5,21	13,69	9,69	11,97	7,85	6,80	3,09	2,80