

**TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN**

**VIENNA  
UNIVERSITY OF  
TECHNOLOGY**

Diplomarbeit

**Katalytisches Cracken  
pyrolisierter biogener Einsatzstoffe**

Ausgeführt am

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

unter der Leitung von

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

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

durch

Stefan Marschall

Ferdinandstrasse 2/1/27

1020 Wien

Wien, 29. August 2014

## Kurzfassung

Ziel der Arbeit ist es vorab pyrolysierte Einsatzstoffe die durch Pyrolyse fester Biomasse gewonnen wurden, auf deren Eignung zum katalytischen Cracken zu untersuchen. Hierfür wurde mit einer vollkontinuierlichen FCC-Anlage (Fluid Catalytic Cracking, Katalytisches Cracken im Fließbett) im Technikumsmaßstab am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften an der TU Wien gearbeitet. Es handelt sich hierbei um eine Pilotanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht.

Die angeführte Anlage arbeitete hierbei unter Bedingungen, die in etwa denen der FCC Anlage der Raffinerie Schwechat der OMV gleichen. Es wurden verschiedene Einsatzstoffe auf deren Tauglichkeit zur Produktion von kürzerkettigen Kohlenwasserstoffen untersucht. Die dabei gewonnenen Produkte wurden analysiert und mit denen aus der Industrie (Einsatzstoff Vakuumgasöl, VGO) verglichen.

Die experimentelle Arbeit teilt sich in vier Abschnitte die sich aus Pyrolyseproben der BioCRACK Anlage, der Firma BDI-Bioenergy, sowie den dazugehörigen Verölungsmedien zusammensetzen. Die Proben bestanden aus extern pyrolysierten, biogenen Einsatzstoffen, die in einem Verölungsmedium umgesetzt wurden. Dadurch wurde die feste Biomasse teilweise in einen flüssigen Zustand überführt. Dieser Teilstrom an flüssigen Pyrolyseprodukten wurde dann in der FCC Anlage prozessiert, da diese nur mit flüssigen Einsatzstoffen arbeiten kann.

Dies ist vor allem im Hinblick auf die Herstellung von Treibstoffen, oder anderen petrochemischen Wertstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen wichtig. Diese werden bereits heute zu gewissen Anteilen fossilen Treibstoffen zugemischt, jedoch ist eine direkte Verarbeitung von fester Biomasse in einer FCC-Anlage nicht möglich.

Die Einstellungen der FCC-Anlage wurden durch die gesamte Versuchsreihe konstant gehalten, besonders die Mitteltemperatur des Risers, die bei 550 Grad Celsius lag, war ein Fixpunkt dieser Bedingungen.

Schlussendlich konnte die Prozessierbarkeit eindeutig unter Beweis gestellt werden, da alle Proben zumindest mittelfristig umgesetzt und konstante Konversionsraten um die 70 Prozent erreicht werden konnten.

## Abstract

The main goal of this thesis is to proof the processability of pyrolyzed feedstock, created from solid biomass, in a fluid catalytic cracking (FCC) pilot plant at the Institute of Chemical Engineering of Vienna University of Technology. The FCC pilot plant was constructed as internally circulating bed.

The chosen reaction conditions were similiar to the OMV refinery in Schwechat. Also the catalyst was provided by the OMV. The different kinds of feedstock were examined regarding their applicability in such FCC plants. In these plants long chained molecules are broken down to shorter molecules to get products of higher value. The resulting products were analyzed and compared to the results of standard feedstock vacuum gasoil which is used in today's industries.

The series of experiments is separated to four different sections each with different types of pyrolyzed feedstock and the oil medium in which the pyrolysis took place. These feedstocks were created at the BioCRACK plant operated by BDI bioenergy. The pyrolyzed feedstock was created through pyrolysis of biomass in an oil medium to process the solid biomass into a partial liquid mixture of oil and organic compounds. The liquid part of the pyrolysis was then processed in the FCC pilot plant because the FCC can only process liquid feeds.

This procedure is important to get fuel or other petrochemical compounds out of renewable resources since it is not possible to process solid biomass in a FCC plant. Such fuels, out of renewable resources, are already mixed to fossil fuels to decrease the amount of fossil fuels.

Throughout the whole series the conditions of the pilot plant were kept constant and especially the average temperature of the riser was held at 550 degrees Celsius.

The ability to process such pyrolyzed oils was shown at the end of this thesis because every reviewed sample could be treated in the FCC plant. Also, the results were comparable with ordinary feedstock and the rate of conversion was about throughout the experiments at 70 percent.

## Inhalt

1	Einleitung .....	1
2	Stand der Technik .....	2
2.1	Biomasse .....	3
2.1.1	Aufbau .....	3
2.1.2	Organische Rohstoffe.....	10
2.1.3	Reststoffe.....	16
2.1.4	Wirtschaftliche Auswirkungen.....	19
2.2	Kraftstoffe.....	21
2.2.1	Fossile Kraftstoffe .....	21
2.2.2	Kraftstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen .....	24
2.2.3	Verbrauch von Kraftstoffen.....	33
2.3	Alternative Einsatzmöglichkeiten für Biomasse .....	35
2.3.1	Biogasherstellung.....	35
2.3.2	Bioenergie.....	36
2.4	Cracken.....	38
2.4.1	Thermisches Cracken .....	39
2.4.2	Katalytisches Cracken.....	39
3	FCC Technikumsanlage .....	44
3.1	Beschreibung der Anlage .....	44
3.2	Versuchsdurchführung .....	47
3.2.1	Vorbereiten der Anlage .....	47
3.2.2	Erreichen eines stabilen Betriebspunktes.....	47
3.2.3	Probenahme .....	48
3.2.4	Beendigung des Versuches.....	48
3.3	Analytik .....	48
3.3.1	Gas-GC.....	48
3.3.2	SimDest-GC.....	49
3.4	Abgasmessung .....	50
3.5	Konversionsrate und Produktspektrum.....	50
4	Versuchsergebnisse.....	52
4.1	Vorversuche.....	52
4.1.1	Temperaturverhalten von Lignin.....	52
4.1.2	Lignin in geklärtem Sumpföl .....	56
4.2	Versuchsübersicht.....	59
4.3	Verwendete Einsatzstoffe.....	59
4.3.1	Katalysator .....	59
4.3.2	Versuchsreihen mit unterschiedlichen Einsatzstoffen .....	59
4.4	Erste Versuchsreihe .....	61

4.4.1	Base Case .....	62
4.4.2	BioCRACK Einsatz.....	63
4.5	Zweite Versuchsreihe.....	68
4.6	Dritte Versuchsreihe.....	70
4.7	Vierte Versuchsreihe.....	73
4.8	Schlussfolgerung.....	80
5	Zusammenfassung.....	81
6	Literaturverzeichnis .....	83
6.1	Abbildungsverzeichnis.....	85
6.2	Tabellenverzeichnis.....	85
6.3	Abkürzungsverzeichnis .....	87

## 1 Einleitung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden katalytische Crackversuche an der vollkontinuierlichen FCC-Technikumsanlage der Technischen Universität Wien durchgeführt. Der Projektpartner OMV Aktiengesellschaft (OMV) stellte sowohl den Katalysator als auch den Feed zur Verfügung.

Bei dem zu untersuchenden Einsatzstoffen handelt es sich um ein Teilprodukt der sogenannten BioCRACK-Anlage, welche von der BDI – BioEnergy International AG (BDI), einem Kooperationspartner der OMV, betrieben wird. Dabei wird ein Gemisch aus unhydriertem Vakuumgasöl (VGO) und verschiedenen festen Biomassen mittels einer Flüssigphasenpyrolyse zu einem flüssigen Produkt verarbeitet und anschließend separiert. Ein nicht näher definierter Anteil des Flüssigproduktes dient in diesem Projekt als Einsatzstoff, welcher im Folgenden als BioCRACK-Einsatz oder als BioCRACK-Feed, bezeichnet wird. An diesen Einsätzen wurden jedoch noch keine katalytischen Crackreaktionen vorgenommen.

Bereits in vorangegangenen Arbeiten konnten flüssige Bioöle erfolgreich in einer FCC- Anlage prozessiert werden und zu wertvolleren Produkten wie Benzin oder kurzkettigen Alkenen aufgearbeitet werden. In der BioCRACK Anlage ist es jedoch möglich feste Biomasse teilweise in einen flüssigen Zustand zu überführen und durch diesen Schritt ergibt sich die Möglichkeit der katalytischen Weiterverarbeitung der Biomasse.

In dieser Arbeit wurde der BioCRACK-Einsatz einerseits auf dessen Tauglichkeit als FCC-Einsatzstoff getestet, andererseits das gewonnene Produkt auf dessen Zusammensetzung hin untersucht. Da die Verkokungsneigung des BioCRACK-Einsatzstoffes gänzlich unbekannt war, wurde vor allem auf eine problemlose Prozessierbarkeit der Einsätze in der FCC-Anlage geachtet.

Bevor jedoch die Ergebnisse behandelt werden soll ein Überblick über nachwachsende Rohstoffe und Möglichkeiten zur Erstellung von Biotreibstoffen gegeben werden. Weiters soll auf den Verbrauch von fossilen Rohstoffen eingegangen werden, welche durch die hier untersuchten pyrolysierten Produkte ersetzt werden sollen.

Im Anschluss werden auch andere Möglichkeiten der Verwendung der eingesetzten Biomasse aufgezeigt, sowie die Auswirkungen des Einsatzes von Biomasse im Allgemeinen beleuchtet.

Die im Rahmen der Versuche mittels Gas-Chromatographie durchgeführten Analysen ergaben die Zusammensetzung des gasförmigen Produkts, sowie den Siedeverlauf des flüssigen Produkts (mittels SimDest-GC). Aus den Analysen und den während der Versuche gewonnenen Daten erfolgte eine Bilanzierung des Prozesses und die Berechnung der Konversionsrate, sowie die Bestimmung der Massen der einzelnen Fraktionen (Produktlumps im Allgemeinen beziehungsweise Olefine im Speziellen).

## 2 Stand der Technik

Aus der heutigen Sicht der Dinge sind Erdöl und dessen Produkte nicht mehr aus dem alltäglichen Leben wegzudenken. Seien es petrochemische Erzeugnisse, die Aufrechterhaltung des Individualtransports oder die Energieerzeugung an sich. Die Welt würde heute anders aussehen, wenn man nicht in der Mitte des 19. Jahrhunderts mit der Aufarbeitung von Erdöl begonnen hätte.

Jedoch hat das Erdöl einen Nachteil: nämlich dessen begrenzter Vorrat. Daher versucht man, seit dem Beginn des 21. Jahrhunderts, kontinuierlich den Anteil an biogenen Kraftstoffen, also Kraftstoffen die aus nachwachsenden Rohstoffen erzeugt wurden, zu erhöhen. Hierfür gibt es diverse Möglichkeiten um aus diesen nachwachsenden Rohstoffen, sogenannter Biomasse, Einsatzstoffe zu erhalten welche Erdöl teilweise oder komplett ersetzen könnten.

Weiters ist auch der umweltschützende Aspekt nicht zu vernachlässigen, da es nicht mehr zu einem zusätzlichen Ausstoß von Treibhausgasen aus fossilen Quellen kommt, sondern eine beinahe neutrale Klimabilanz erreicht wird. Daraus folgt eine Reduzierung des CO<sub>2</sub> Anstieges, da die ausgestoßene Menge an CO<sub>2</sub> der von der Biomasse aufgenommenen Menge entspricht und somit der Ausstoß an fossilem CO<sub>2</sub> verringert wird.

Mehr als 30% des Energieverbrauchs in der Europäischen Union entfallen auf den Verkehrssektor, welcher sich jedoch auch kontinuierlich vergrößert. Um hier eine Verringerung des CO<sub>2</sub> Ausstoßes zu erreichen, wurde durch das EU Parlament die Richtlinie zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor (Biokraftstoffrichtlinie; RL 2003/30/EG) erstellt. Ziel dieser Richtlinie ist es Biokraftstoffe und andere erneuerbare Kraftstoffe als Ersatz für Otto- und Dieselmotoren zu fördern. Hierfür soll in Österreich schrittweise der Prozentsatz der verbrauchten Biokraftstoffe erhöht werden.

Die Beimischung in Österreich begann 2005 mit 2,5 Volumenprozent der in Verkehr gebrachten Kraftstoffe, wurde 2007 auf 4,7 Volumenprozent erhöht und im Jahr 2009 wurde die Möglichkeit der Beimischung von Biodiesel auf maximal 7 Volumenprozent festgesetzt. Schlussendlich sollte im Jahr 2010 ein Volumenprozentanteil von 5,75 erreicht werden. Außerdem wurden Steuervorteile für Betriebe eingeführt, die ihre Fahrzeuge mit über 50% Biokraftstoffen betreiben.

Dies führte im Jahr 2012 zu einem Einsatz von 498.761 Tonnen Biodiesel, welcher größtenteils fossilen Kraftstoffen beigemischt wurde. Die eingesetzte Menge übertraf mit 6,77 Volumenprozent deutlich den angestrebten Wert von 5,75%.

Bis ins Jahr 2020 soll der Anteil an erneuerbaren Energien im Verkehrssektor, also Biokraftstoffe oder Strom aus erneuerbaren Quellen, auf 10% in jedem EU- Mitgliedsland anwachsen.

## 2.1 Biomasse

Bei der Bildung von Biomasse wird über den Prozess der Photosynthese von der Sonne eingestrahlte Energie mit Hilfe von Pflanzen und anderen Organismen in organische Materie umgewandelt. Dies beinhaltet sämtliche lebende Phyto- und Zoomassee (Pflanzen und Tiere). Damit umschließt sie sämtliche Stoffe organischer Herkunft und auch die gesamte kohlenstoffhaltige Materie. Biomasse unterteilt sich in Primär- und Sekundärprodukte, zählt jedoch zu den sekundären Energieträgern. Sekundäre Energieträger müssen, anders als die primären Energieträger, erst in einem oder mehreren Schritten umgewandelt werden.

### 2.1.1 Aufbau

Die Entwicklung der Samenpflanze beginnt mit der Keimung des im Samen angelegten Embryos. Die Keimung ist an bestimmte Außenbedingungen, wie Temperatur und Licht (bei Lichtkeimern) oder Dunkelheit (bei Dunkelkeimern), gebunden. Weiters wird von den Samen Wasser aufgenommen.

Die Pflanze besteht aus einem Spross und einem Wurzelsystem. Diese entspringen an verschiedenen Polen des Embryos. Wurzeln wachsen in Richtung der Schwerkraft nach unten, während der Spross dem Licht entgegen, nach oben wächst. Bei mehreren Pflanzenarten können sich sogenannte sekundäre Wurzeln auch an Sprossachsen oder selbst an den Blättern bilden. Diese Eigenschaft ist wichtig für die Bewurzelung von Spross und Blattstecklingen bei der vegetativen Vermehrung von Pflanzen.

Mit der Wurzel ist die Pflanze im Boden verankert. Über sie werden Wasser und Nährstoffe aufgenommen und sie kann Reservestoffe einlagern. Sprossachse und Blätter bilden gemeinsam den Spross. Er bildet in der Regel den oberirdischen Teil der Pflanze. Es können jedoch auch unterirdische Sprosssteile, sogenannte Rhizome, auftreten (zum Beispiel bei Gräsern wie Miscanthus oder Rohrglanzgras). Diese Rhizome dienen als Speicherorgane für Nähr- oder Reservestoffe. Weiterhin sind sie die für die Überwinterung notwendigen Organe, aus deren Knospen sich wiederum neue, oberirdische Sprosse bilden. Weitere unterirdische Sprossorgane sind die Knollen, die sich bei sogenannten Knollenfrüchten (zum Beispiel Kartoffel, Topinambur) ausbilden. Sie dienen ebenfalls der Einlagerung von Reservestoffen, und aus ihren Knospen (sogenannte Augen) können neue, vollständige Pflanzen mit Spross und Wurzelsystem entwickelt werden. Die Sprossachse trägt die Blätter, versorgt sie von der Wurzel her mit Wasser und Mineralien und leitet die in den Blättern gebildeten organischen Substanzen zur Wurzel.

Die Blätter dienen der Absorption des für die Photosynthese notwendigen Sonnenlichts. Die meisten Blattzellen enthalten Chloroplasten. Diese beinhalten die für die Photosynthese notwendigen Enzyme und Farbstoffe, insbesondere Chlorophyll und Carotinoide. In den Blättern erfolgt der Gaswechsel von Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ), Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) und Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ) bei Photosynthese, Atmung und Transpiration. Hierfür sind die Blätter insbesondere an ihrer Unterseite mit Spaltöffnungen (Stomata) ausgestattet.

Das Wachstum der Pflanzen wird durch sogenannte Meristeme ermöglicht, in denen die Zellteilung stattfindet. Meristeme befinden sich im Keimling und dort im apikalen Sprosspol. Die Wurzel enthält Meristeme in ihrer Spitze. In der stärker ausdifferenzierten Pflanze finden sich Meristeme im Vegetationskegel und in anderen Sprosssteilen (zum Beispiel in den Knospen, die Blätter oder Blüten bilden können).

Zur generativen Vermehrung bildet der Spross Blüten, die die männlichen und weiblichen Fortpflanzungsorgane tragen. Die Bildung von Blüten ist wiederum von den Außenfaktoren Licht (vor allem von der Beleuchtungsdauer, beziehungsweise der Tageslänge) und Temperatur abhängig. Hierbei hat jede Pflanze spezifische Ansprüche. Dadurch wird gewährleistet, dass die Blüte immer in der gleichen Jahreszeit stattfindet. Pflanzen, die erst



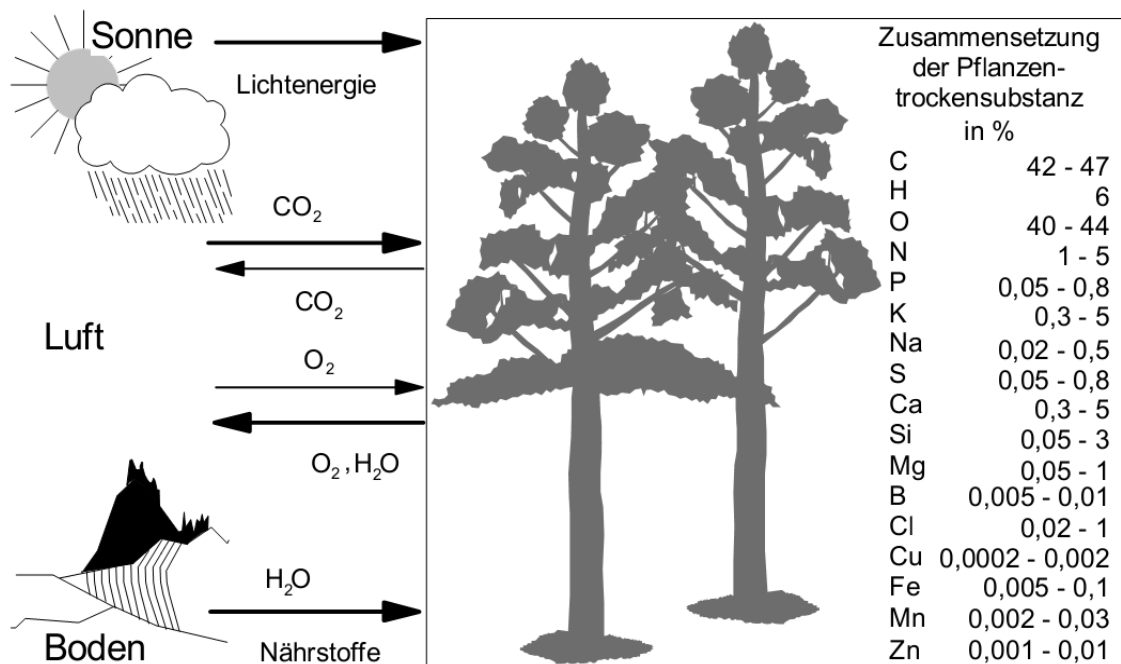
nach Überschreitung einer sogenannten kritischen Tageslänge blühen, werden Langtagpflanzen genannt. Bei Kurztagpflanzen wird der Blühbeginn dagegen erst nach Unterschreitung der kritischen Tageslänge ausgelöst. Viele Pflanzen (zum Beispiel Wintergetreide) benötigen zum Blühen, neben einer bestimmten Tageslänge, zusätzlich eine vorangegangene Kälteeinwirkung (so genannte Vernalisation).

Die Blüten werden anstelle der vegetativen Blattorgane am Spross ausgebildet. Sie können sehr unterschiedliche Formen haben. Zu ihrem Schutz, sowie als Attraktion für bestäubende Insekten, besitzen die meisten Blüten eine farbige Blütenhülle. Im Inneren der Blüte befinden sich die Staubblätter, beziehungsweise der Fruchtknoten, der die Pollen beziehungsweise die Samenanlage tragen. Zur Befruchtung kommt es, wenn der Pollen zu den Narben gelangt. Dafür muss eine Bestäubung stattfinden. Findet die Befruchtung innerhalb einer Pflanze statt, spricht man von Selbstbefruchtung. Muss der Pollen dagegen von einer anderen Pflanze herantransportiert werden, weil die Selbstbefruchtung durch einen bestimmten Mechanismus verhindert wird, handelt es sich um eine Fremdbefruchtung. Dazu muss ein Pollentransport über Wind, Wasser oder Tiere stattfinden. Neben solchen einhäusigen Pflanzenarten, die gleichzeitig männliche und weibliche Blütenteile tragen, gibt es auch zweihäusige Pflanzen, bei denen ein Teil der Pflanzen nur weibliche, ein anderer Teil nur männliche Blütenteile trägt.

Die Befruchtung führt zur Frucht und Samenreife. Der Samen besteht aus dem Endosperm und dem Embryo und wird meist von einer Samenschale umschlossen. Da das Endosperm die Reservestoffe für die Keimung des Embryos beinhaltet, lagert die Pflanze dort während der Samenreife vermehrt Reservestoffe wie Stärke und Proteine ein.

Die Pflanzentrockenmasse besteht zu ca. 40-47% aus den Elementen Kohlenstoff (C) und zu 40-44% Sauerstoff (O), sowie zu etwa 6% aus Wasserstoff (H). Diese werden von der Pflanze gasförmig als Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) oder Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ), als Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) oder auch als Hydrogencarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) aufgenommen.

Weiterhin enthalten Pflanzen verschiedene Elemente, die neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff als Pflanzennährstoffe bezeichnet und die, je nach der benötigten Menge, in Makro- und Mikronährstoffe eingeteilt werden.



**Abbildung 1:** Bildung und mittlere Zusammensetzung der Pflanzensubstanz (Quelle: Hofbauer et al., 2009)

Die wichtigsten Makronährstoffe, von denen Pflanzen bis zu fünf Prozent ihrer Trockensubstanz enthalten können, sind Stickstoff (N), Kalium (K) und Kalzium (Ca).

Daneben zählen auch die Elemente Phosphor (P), Magnesium (Mg) und Schwefel (S) zu den Makronährstoffen. Eisen (Fe) kann sowohl den Makro- als auch den Mikronährstoffen zugeordnet werden.

Zu den Mikronährstoffen, die in einer Konzentration von 0,001 bis 0,03% der Trockensubstanz in der Pflanze enthalten sind, zählen Bor (B), Mangan (Mn), Kupfer (Cu), Zink (Zn) und Molybdän (Mo). Ob Chlor (Cl) mit bis zu 1%, Silizium (Si) mit bis zu 3% und Natrium (Na) mit bis zu 0,5% (jeweils bezogen auf die Trockenmasse) zu den unentbehrlichen Nährstoffen der Pflanzen gehören, ist nach wie vor umstritten.

Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff machen die Hauptbestandteile der Pflanzensubstanz aus. Sie sind in allen organischen Verbindungen enthalten (etwa in den Zuckern, den Fetten und der Stärke, den Eiweißen, im Lignin, der Cellulose, sowie den Pektinen).

Von den Pflanzennährstoffen beeinflusst Stickstoff (N) die Ertrags- und Qualitätsbildung am stärksten. Die Aufnahme aus dem Boden erfolgt in Form von Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) oder Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ). Stickstoff ist ein Baustein organischer Stickstoffverbindungen wie unter anderem Eiweiße, organische Basen, Enzyme, Vitamine, Chlorophyll und Wachstumsstoffe. Er greift wesentlich in den Phytohormonhaushalt ein. Aufgrund der vielfältigen Funktion gilt Stickstoff als Motor des Pflanzenwachstums.

Phosphor (P) wird von den Pflanzen vorwiegend in anorganischer Form als Orthophosphat ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  und  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) aufgenommen. Bei allen Prozessen des Energiehaushaltes nimmt Phosphor eine Schlüsselstellung ein. Auch ist Phosphor ein wichtiges Bauelement der Zellmembran, von Adenosin Triphosphat (ATP), von Nucleotiden und von Coenzymen, sowie der Nukleinsäuren. Er ist weiterhin in Zuckerphosphaten, Phosphatlipiden und Coenzymen enthalten und aktiviert verschiedene organische Verbindungen.

Der Gehalt verschiedener Elemente kann zwischen den Pflanzenarten, aber auch innerhalb einer Art sehr stark schwanken. Auch verschiedene Pflanzenteile unterscheiden sich stark in ihrer Zusammensetzung. Außerdem kommt es zu Veränderungen im Laufe der Vegetationsperiode, beziehungsweise in den verschiedenen Entwicklungsabschnitten der Pflanze. Darüber hinaus wird die Zusammensetzung der Pflanzensubstanz auch von äußeren standörtlich bedingten Faktoren (wie Klima und Boden) oder pflanzenbaulichen Maßnahmen (wie zum Beispiel Düngung) beeinflusst. Davon sind sowohl die Elementarzusammensetzung als auch der Aufbau der Biomasse (das heißt Zucker, Stärke, Öle, Fette, Proteine, Cellulose, Lignin) betroffen.

Einfache Kohlenhydrate entstehen in einem ersten Schritt der Photosynthese aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Sie dienen als Grundbausteine für alle weiteren organischen Stoffwechselprodukte, die in primäre und sekundäre Stoffwechselprodukte eingeteilt werden.

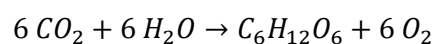
Man unterscheidet bei der Photosynthese drei Schritte:

1. Zuerst wird die elektromagnetische Energie in Form von Licht absorbiert.
2. Darauf folgt eine Umwandlung der elektromagnetischen Energie in chemische Energie durch die Übertragung von Elektronen.
3. Zuletzt wird die chemische Energie zur Synthese energiereicherer organischer Verbindungen verwendet.

Zu den Primärstoffwechselprodukten zählen die Kohlenhydrate (Zucker), die Lipide (Fette) und die Proteine (Eiweiße). Die Sekundärstoffwechselprodukte stellen eine heterogene Stoffgruppe dar.

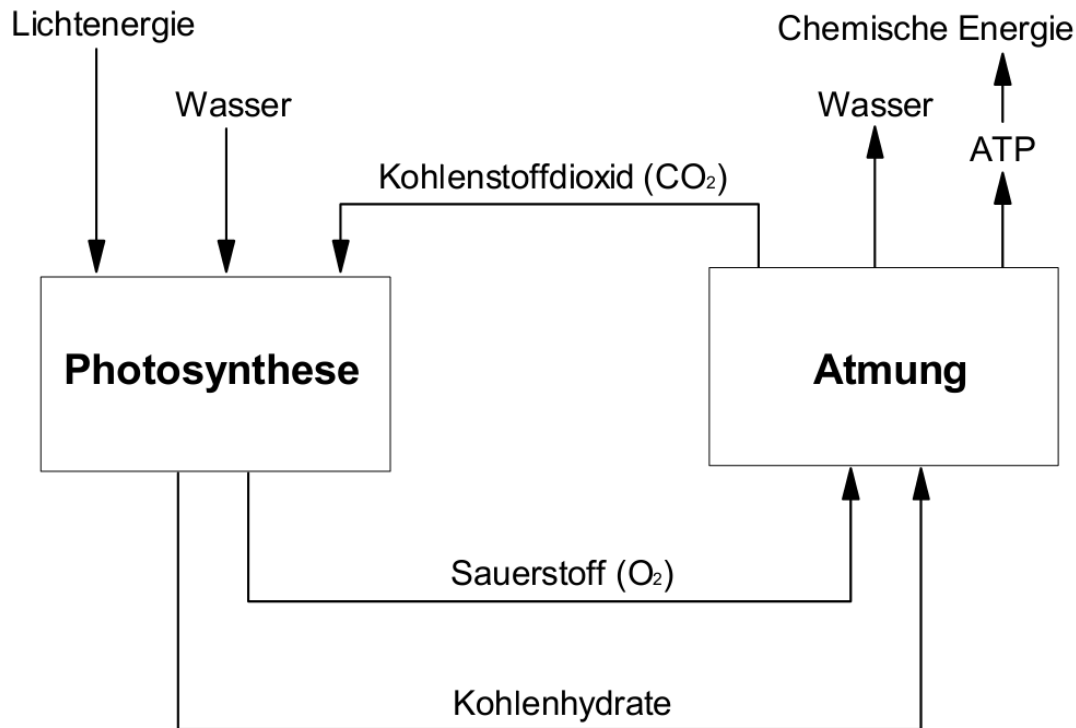
Zu der Vielzahl dieser Sekundärstoffe zählen zum Beispiel Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Sie werden im sogenannten Sekundärstoffwechsel synthetisiert.

Formal lautet die Gleichung der Photosynthese



Kohlendioxid + Wasser + Strahlungsenergie der Sonne ergibt Glucose + Sauerstoff.

Bei der Photosynthese werden mit Lichtenergie Kohlenhydrate aufgebaut, die durch den Prozess der Atmung zur Energiegewinnung wieder abgebaut werden. Dieser Energiegewinn ist Voraussetzung zur Aufrechterhaltung der Stoffwechselvorgänge der Pflanze.



**Abbildung 2:** Aufbau von Photosyntheseprodukten und ihr Abbau durch Atmung (Quelle: Hofbauer et al. 2009)

Kohlenstoffdioxid hat einen geringeren Energiegehalt als organische Moleküle. Diese Energiedifferenz wird von den Pflanzen bei der Atmung genutzt, indem die, in der Photosynthese, entstandenen Kohlenhydrate wieder abgebaut werden.

Erfolgt dieser Abbau vollständig ist Sauerstoff erforderlich, daher wird dieser Vorgang Atmung genannt. Der Prozess der Atmung wird verwendet, um die Lebensfunktionen der Pflanze, in Zeiten mangelnden Lichtes aufrecht, zu erhalten.

Für die Reduktion des Kohlenstoffdioxids verwendet die Pflanze Elektronen oxidierbarer Stoffe. Hierfür zieht die Pflanze Wasser, elementaren, molekularen Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, zweiwertige Eisenionen oder einfache organische Stoffe (etwa Säuren oder Alkohole) über die Wurzeln oder eigene Spaltöffnungen auf. Da diese Stoffe aber einen niedrigen Gehalt an chemischer Energie aufweisen, muss die Pflanze ihren Energiebedarf primär über die Absorption von Licht decken.

Diese einzigartige Fähigkeit der grünen pflanzlichen und einiger bakterieller Zellen, Lichtenergie in chemische Energie umzuwandeln, stellt die Grundlage der Biomassebildung dar, von der der überwiegende Anteil aller Lebewesen direkt oder indirekt abhängig ist.

Der Wirkungsgrad, beziehungsweise der Nutzeffekt, der Photosynthese gibt an, welcher Anteil der absorbierten Strahlungsenergie in Form von chemisch gebundener Energie genutzt wird. Von der auf die Pflanze auftreffenden Strahlung kann nur jene im Wellenlängenbereich von 400 bis 700 nm, dies entspricht ca. 50% der gesamten eingestrahnten Energie, für die Photosynthese verwendet werden. Eine theoretische Berechnung, die den Energiegehalt von Glucose dem Energiegehalt der für die Glucosebildung notwendigen Photonen gegenüberstellt, ergibt einen Nutzeffekt von 33,2%. Unter optimalen Bedingungen und vollem CO<sub>2</sub>-Angebot erreichen isolierte Chloroplasten im

praktischen Versuch einen Wirkungsgrad von ca. 30%. Für die tatsächliche Nettophotosyntheseleistung von Pflanzen ergibt sich jedoch ein deutlich geringerer Wirkungsgrad.

Durch die Bruttophotosynthese beziehungsweise die daraus entstehende Bruttoproduktion, die die gesamte organische Substanz umfasst, die durch die Photosynthese erzeugt wird, könnten demnach maximal bis zu 15% der eingestrahlten Energie chemisch gebunden werden. Durch die Nettophotosynthese, die sich aus der Bruttophotosynthese abzüglich des Substanzverlusts durch die Atmung ergibt, können bis zu 9% der eingestrahlten Energie tatsächlich in chemische Energie umgewandelt werden.

Um Vergleiche verschiedener Pflanzengattungen zu erstellen muss man diese erst kategorisieren. Man unterscheidet daher die sogenannten  $C_4$ -Pflanzen, die  $C_3$ -Pflanzen und die CAM Pflanzen.

Die  $C_4$ -Pflanzen nutzen einen Stoffwechselweg um das aus der Luft aufgenommene Kohlenstoffdioxid für die Photosynthese zuerst räumlich vorzufixieren und erst dann, wie die  $C_3$ -Pflanzen, chemisch umzusetzen. Die Abkürzungen  $C_4$  und  $C_3$  stehen hierbei für die Anzahl an Kohlenstoffatomen die das Fixierungsprodukt aufweist.

Die CAM Pflanzen, CAM steht hier für Crassulacean Acid Metabolis, nutzen einen besonderen Stoffwechsel der die einzelnen Schritte an unterschiedlichen Tageszeiten durchführt, anders als die  $C_3$ - und  $C_4$ -Pflanzen.

Versuche ergaben, dass bezogen auf die Nettoprimärproduktion, landwirtschaftlich genutzte  $C_4$ -Pflanzen den höchsten maximalen Wirkungsgrad von 3% (Mais) bis 6% (Hirse) erreichen können.  $C_3$ -Pflanzen erreichen einen Wirkungsgrad zwischen 1,5% und 2% (zum Beispiel Bohnen) und 2% bis 4% (zum Beispiel Gräser, Getreide, Zuckerrüben). CAM Pflanzen spielen landwirtschaftlich nur eine sehr unbedeutende Rolle und scheinen daher nicht auf.

Im Durchschnitt, über die Vegetationsperiode und bezogen auf den gesamten Pflanzenbestand, erreichen selbst die produktivsten Pflanzengesellschaften (etwa Regenwälder) nur einen Wirkungsgrad von 2%. Die meisten Wälder und Grasgesellschaften liegen nur bei 1%. In weiten Teilen Europas liegt der Wirkungsgrad damit im Mittel bei 0,8% bis 1,2%. (Hofbauer et al. 2009)

#### 2.1.1.1 Cellulose

Cellulose ist der Hauptbestandteil von pflanzlichen Zellwänden und damit die häufigste organische Verbindung, beziehungsweise das häufigste Polysaccharid. Die Moleküle lagern sich zu höheren Strukturen zusammen und bilden dadurch reißfeste Fasern, die häufig statische Funktionen haben und damit den Hauptbestandteil der Zellwände unverholzter Pflanzen ausmachen.

Das Polymer besteht aus dem Monomer Cellobiose, welche wiederum aus zwei Glucosemolekülen besteht. Es ist in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, jedoch durch starke Säuren spaltbar. Der Polymerisationsgrad beziehungsweise die Kettenlänge variiert sehr stark und kann bis zu 14000 betragen.

#### 2.1.1.2 Hemicellulose

Der Begriff der Hemicellulose ist ein Sammelbegriff für eine weitere wichtige Gruppe von Biopolymeren. Diese Polysaccharide sind im Gegensatz zur Cellulose verzweigt und bestehen aus verschiedenen monomeren Einheiten. Die Aufgaben in der Pflanze sind daher

sehr vielfältig und reichen von einer stützenden Wirkung in der Zellmembran bis zur Quell- oder Klebstoffwirkung.

### 2.1.1.3 Lignin

Die Trockenmasse verholzter Pflanzen besteht zu 20-30 Prozent aus Lignin, einer Gruppe aus phenolischen Makromolekülen die sich aus verschiedenen Monomerbausteinen zusammensetzen. Es stellt also keine einheitliche Substanz dar, sondern eine Gruppe von Molekülen, die sich aus verschiedenen Monomeren zusammensetzen und eine amorphe, vernetzte Masse aufbauen. Lignin ist durch die geringe Anzahl an polaren Gruppen hydrophob und daher nicht wasserlöslich. Dadurch ist die Substanz chemisch schwer abzubauen.

Lignin lagert sich in der pflanzlichen Zellwand ein und sorgt damit für eine Verholzung der Pflanze. Nur mit diesem festen Biopolymer können Pflanzen Festigungselemente ausbilden. Dies sorgt für die Stabilität und vor allem die Druckfestigkeit größerer Pflanzenkörper außerhalb des Wassers. Hierbei tritt folgende Rollenverteilung auf: Cellulose baut mit reißfesten, biegsamen Fasern die nötige Zugfestigkeit auf, während Lignin mit dichten und starren Polymeren als Füllmaterial dient. Als Analogie hierzu kann man etwa Materialien wie Stahlbeton betrachten.

Der Aufbau der funktionellen Gruppen unterscheidet sich je nach Holz- und Pflanzenart. Stark variabel sind vor allem die Anteile der Alkohole und deren Verbindungen. Außerdem sind auch die Anteile an Cellulose und Lignin in verschiedenen Holzarten unterschiedlich. Nadelhölzer weisen etwa einen Lignin Anteil von bis zu 32 Prozent auf, Birkenholz jedoch nur bis zu 20 Prozent.

Weiters bietet Lignin Schutz vor dem Eindringen von Wasser in das Zellmaterial und gegen ultraviolettes Licht, dem Eindringen von Schädlingen und mechanische Beschädigungen.

Lignin ist neben der Cellulose und dem Chitin die häufigste organische Verbindung der Erde. Die Gesamtproduktion wird auf etwa 20 Milliarden Tonnen pro Jahr geschätzt. Es ist sehr fest bis spröde und dunkelbraun gefärbt.

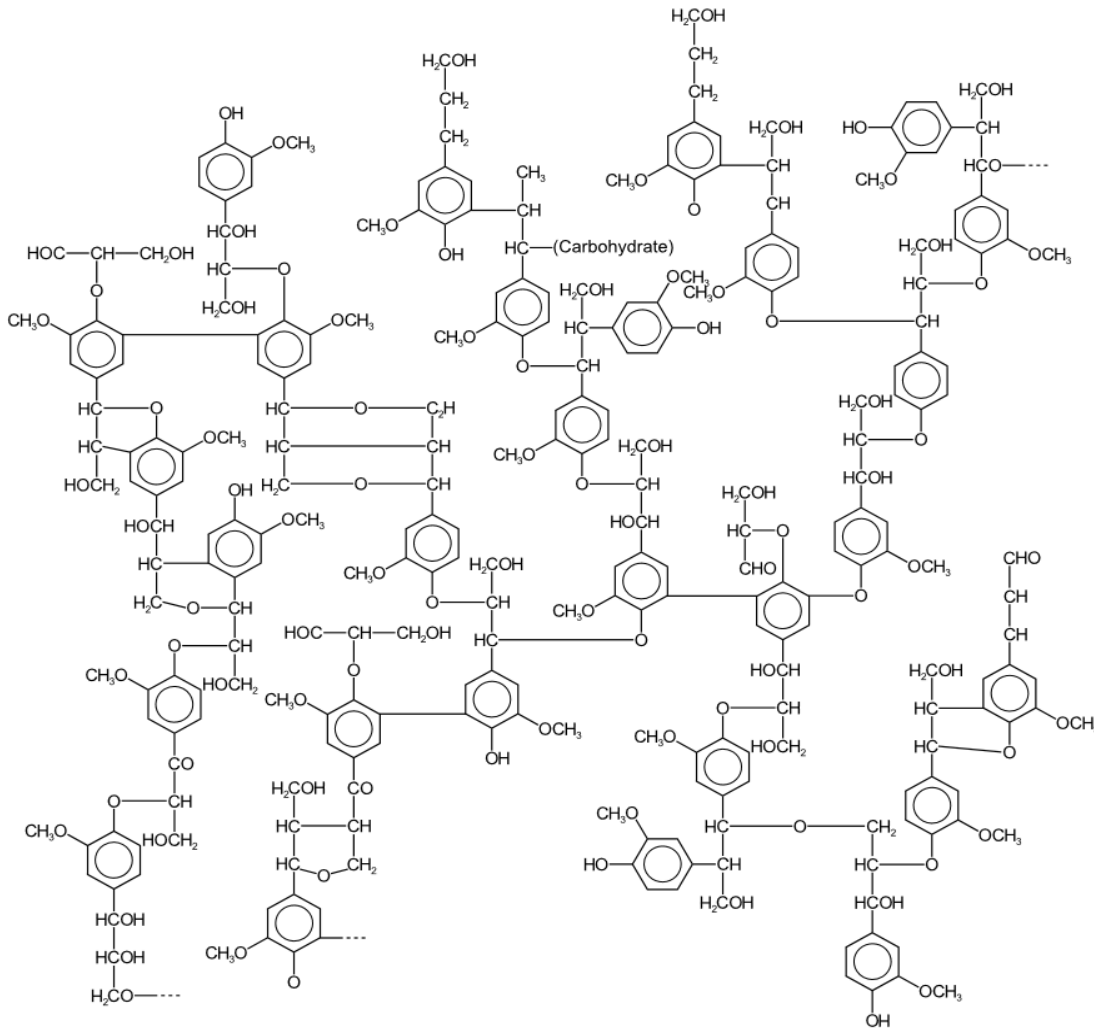


Abbildung 3: Beispiel einer Ligninstruktur (Quelle: Glazer et al. 1995)

### 2.1.2 Organische Rohstoffe

Organische Rohstoffe, oft auch als nachwachsende Rohstoffe (oft abgekürzt als NaWaRo) bezeichnet, sind aus land- und forstwirtschaftlicher Produktion stammende und vom Menschen zielgerichtet für weiterführende Anwendungszwecke, außerhalb des Nahrungs- und Futterbereichs, verwendete Rohstoffe.

Die größte Bedeutung hat heute die Verwendung von Rohstoffen pflanzlicher Herkunft, sowie biogener Abfallprodukte. Diese werden sowohl energetisch als auch stofflich genutzt. Die energetische Nutzung erfolgt in flüssiger Form (Biotreibstoff), in fester Form (Biogener Brennstoff), sowie gasförmig (Biogas). Von stofflicher Nutzung spricht man bei der Herstellung von technischen Ölen, Textilien, Faserstoffen, Kunststoffen, chemischen Grundstoffen und anderen Produkten. Deziert für eine energetische Nutzung angebaute Pflanzen werden als Energiepflanzen bezeichnet, Pflanzen für die stoffliche Nutzung sind Industriepflanzen.

Mit der Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen macht sich der Mensch eine Syntheseverleistung der Natur zu nutzen, nämlich die Umwandlung von Sonnenenergie in energiereiche, organische Verbindungen.

Im Zuge der Rohstoff- und Energiewende sollen nachwachsende Rohstoffe und/oder andere Rohstoffe fossile Energieträger (Erdöl, Erdgas) teilweise ersetzen können. Wegen der

dadurch zunehmenden Flächen- und Nutzungskonkurrenz stehen einzelne Anwendungen in der Diskussion.

In Anlagen wie Biomasseheizkraftwerken oder Biogasanlagen können nachwachsende Rohstoffe zur Stromerzeugung eingesetzt werden. Gegenüber fossilen Rohstoffen haben sie den Vorteil, dass sie sich in überschaubaren Zeiträumen erneuern und nachwachsen.

Historisch betrachtet nutzt der Mensch schon seit Jahrtausenden solche Rohstoffe um seine Bedürfnisse zu befriedigen. Beispiele hierfür sind Brennstoffe, wie Brennholz oder Holzkohle, chemische oder pharmazeutische Ausgangsstoffe, wie etwa Waltran, oder pflanzliche Fasern zur Kleidungsherstellung.

Erst mit dem Beginn der Industrialisierung richtete sich der Fokus auf fossile, und damit endliche, Energieträger wie Kohle oder Erdöl. Die steigenden Preise und der aufkommende Umweltgedanke führen jedoch wieder zu einem Umdenken und damit auf einen Umstieg auf Rohstoffe die natürlich nachwachsen und somit stetig verfügbar sind.

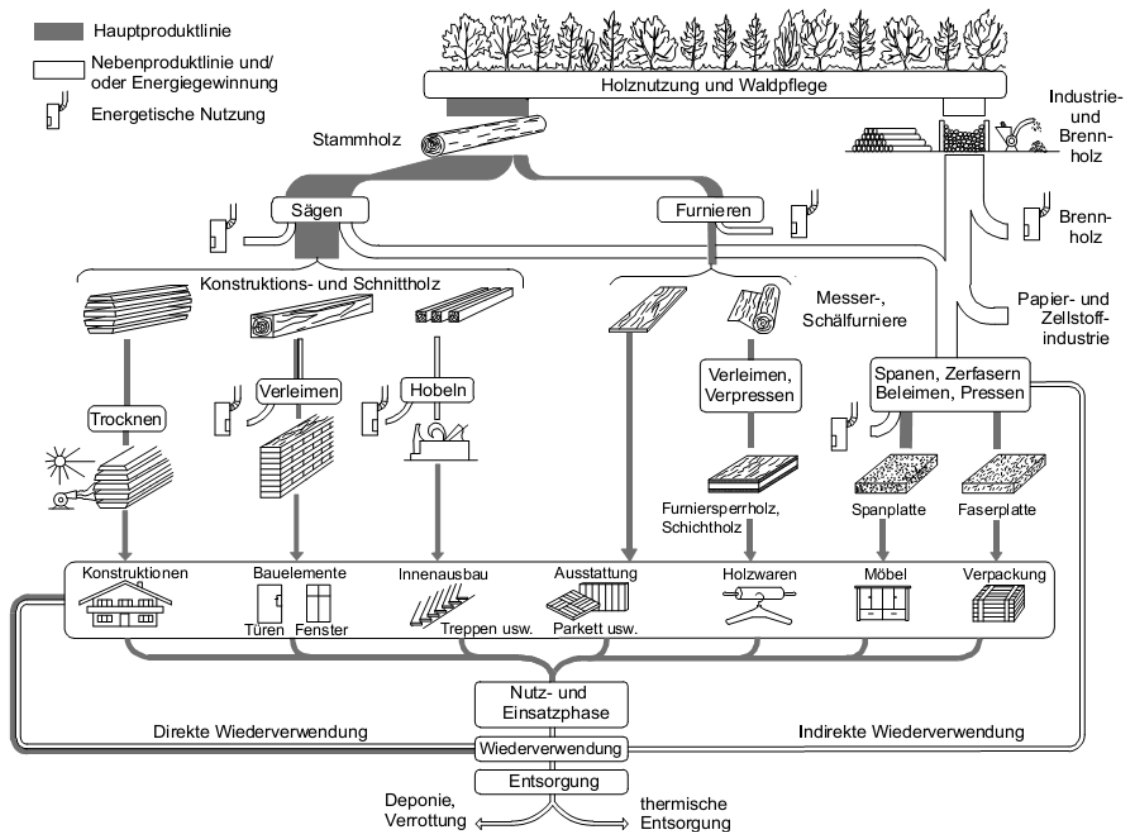
Beim Einsatz nachwachsender Rohstoffe wird oft zwischen der energetischen und der höherwertigen, stofflichen Nutzung unterschieden. Bei der energetischen Nutzung steht häufig der Energiegehalt der verwendeten Biomasse im Vordergrund. Bei der stofflichen Nutzung dagegen sind die chemische Zusammensetzung und andere Eigenschaften für die weitere Verwendung und Verarbeitung von hoher Bedeutung. Bei einer Kaskadennutzung können stoffliche und energetische Nutzung miteinander kombiniert werden, wie bei der Verbrennung von Altholz. Bei vielen stofflichen Nutzungen fallen zudem Abfälle oder Nebenprodukte (Kuppelprodukte), wie Sägemehl, an, die noch energetisch verwertbar sind.

#### 2.1.2.1 Holz

Der wichtigste und am häufigsten genutzte nachwachsende Rohstoff ist Holz. Es fällt in vielen Bereichen der Volkswirtschaft als Produkt an und kann daher oft als Rückstand, Nebenprodukt oder Altstoff verwendet werden. Die häufigsten stofflichen Nutzungen sind Bauhölzer, Holzwerkstoffe, die Zellstoff- und Papierindustrie sowie die Nutzung als Brennstoff.

Holz ist seit der Vorzeit als Rohstoff des Menschen nachweisbar und bis heute auch in Industrieländern einer der wichtigsten und vielseitigsten Rohstoffe. Es ist ein wesentlicher Grundstoff vieler Gebrauchsgegenstände und wichtiges Basismaterial für die Bauwirtschaft. Holz wird sowohl stofflich genutzt, etwa für Bauholz und Möbel, für Holzwerkstoffe und für die Zellstoff- und Papierindustrie, als auch energetisch als Brennstoff. Noch um 1800 wurde etwa 90 Prozent des geernteten Holzes energetisch genutzt. Je nach Hauptnutzungsprozess und Anfallort wird zwischen Durchforstungs- und Waldrestholz, Landschaftspflegeholz, Industrierestholz und Gebraucht- beziehungsweise Altholz unterschieden.





**Abbildung 4:** Materialfluss von Holz durch die Volkswirtschaft (Quelle: Hofbauer et al. 2009)

Das konventionell im Waldbau produzierte Holz kann in Stamm- und Industrieholz eingeteilt werden und muss hierfür spezielle Spezifikationen erfüllen. Eine der gängigsten Bezugsgrößen hierfür ist das Derbholz, welches die gesamte oberirdische Biomasse mit einem Durchmesser von über sieben Zentimetern ist. Darunter fallen Stammholz, Industrieholz und Teile des Schwachholzes. Weitere Anteile, der gesamten Holzmenge, sind der Schlagabraum, das Waldrestholz, Brennholz sowie der Stock.

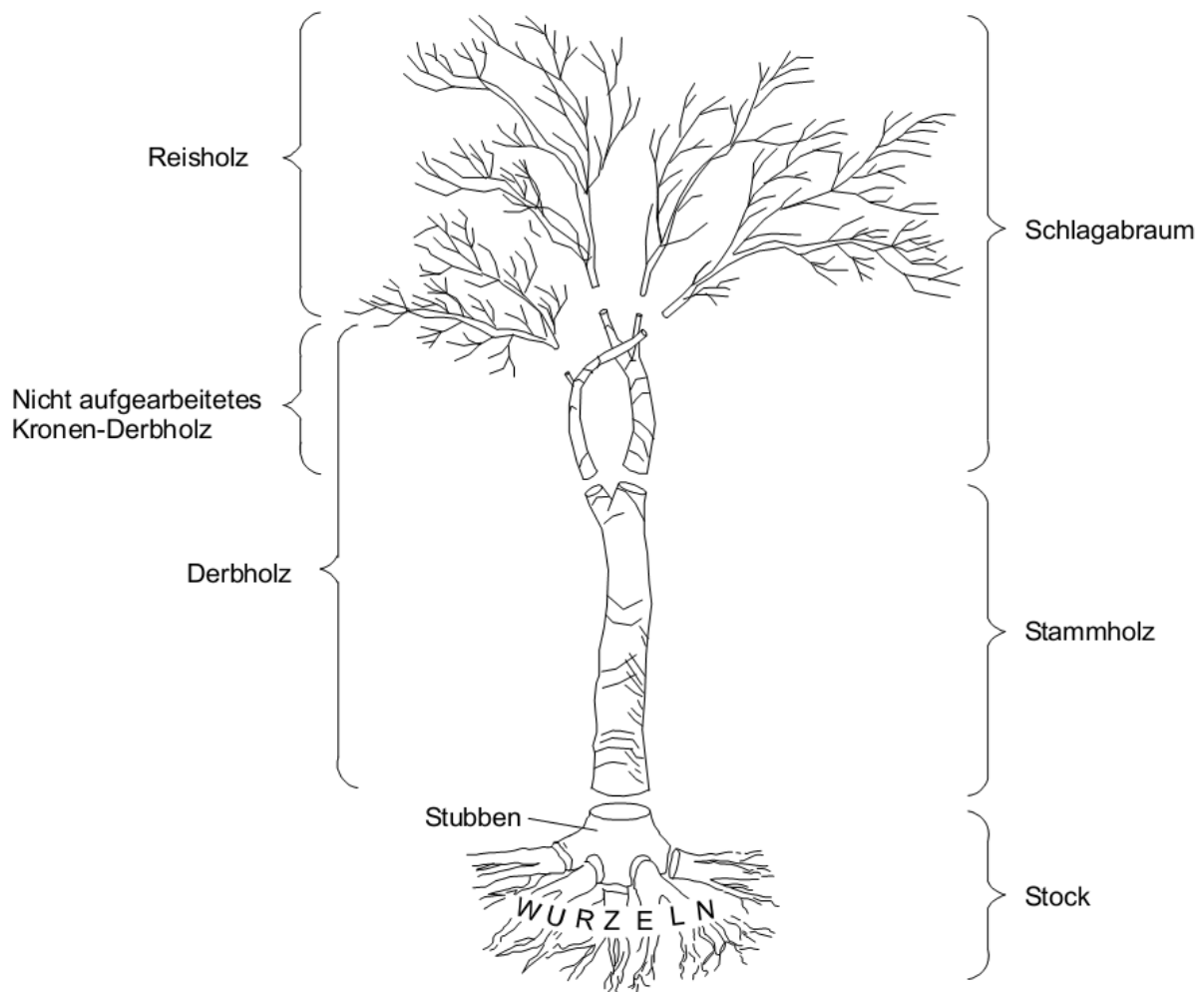
Stammholz ist das Hauptprodukt der Forstwirtschaft und das hochwertigste und teuerste Holzsortiment. Die untere Aufarbeitungsgrenze liegt bei etwa sieben Zentimetern und muss spezielle Handels- und Qualitätsanforderung bezüglich spezifischer Parameter wie dem Mittendurchmesser, Drehwuchs, Artigkeit, Gesundheit und Krümmung erfüllen.

Industrieholz wird meist in der Papier-, Zellstoff-, Holzwolle- oder Span- und Faserplattenindustrie verwendet und fällt als Abfallprodukt der Stammholzproduktion, beziehungsweise nötiger Durchforstungsmaßnahmen, an. Es sind also Hölzer die den Parametern der Stammholzproduktion nicht entsprechen.

Vergleichbar zum Industrieholz gibt es noch die Klassifizierung des Schwachholzes, welches auch bei Durchforstungsmaßnahmen auftritt. Diese Maßnahmen treten etwa alle zehn Jahre wiederkehrend auf um qualitativ minderwertige Bäume zu entfernen und so den Fokus auf hochwertige Bäume zu konzentrieren. Die Erlöse aus dem Verkauf von Schwachholz decken zwar nicht die auftretenden Kosten der Durchforstungsmaßnahmen, sind jedoch zwingend notwendig um kranke oder konkurrierende Bäume zu entfernen und so besseres Stammholz zu erwirtschaften.

Das bei der Durchforstung von Beständen und nach der Endnutzung im Wald zurückbleibende Holz wird als Schlagabraum bezeichnet. Es kann meist nicht industriell genutzt werden und besteht primär aus Kronenderbholz, kurzen Stammabschnitten, Reisholz

und der Rinde des aufgearbeiteten Holzes. Wird bei der Endnutzung eines Waldbestandes kein Brennholz produziert kann man den Schlagabraum auch als Waldrestholz bezeichnen.



**Abbildung 5:** Bezeichnung unterschiedlicher Holzanteile am Beispiel eines Laubbaumes (Quelle: Hofbauer et al. 2009)

Brennholz kann man meist aus dem Schlagabraum oder minderwertigen Industrieböhlern gewinnen. Es wird gescheitert, zu Hackschnitzeln oder zu Kurzholz verarbeitet und dann auf den Markt gebracht.

Der Stock des Baumes verbleibt üblicherweise im Waldboden, da ein großer technischer Aufwand nötig wäre um diesen zu entfernen. Hierzu zählen die unterirdischen Teile des Baumes, also die Wurzeln, sowie das oberirdische Stammstück mit den Wurzelanläufen bis zum Fällschnitt.

Im Jahr 2010 existierten, in Österreich, 173.317 forstwirtschaftliche Betriebe mit einer Fläche von 7.347.535 Hektar.

Die Abschätzung des Ertrags forstwirtschaftlicher Betriebe erweist sich als komplexer, als die der Landwirtschaft. Dies liegt vor allem an der Langfristigkeit und der größeren Bodenerschließung von Bäumen.

Bei Forstbetrieben wird das Nutzungspotenzial im Rahmen der mittelfristigen Planung meist im zehnjährigen Turnus durch die sogenannte Forsteinrichtung eingeschätzt. Dabei wird zum

einen eine Inventur der vorhandenen Holzvorräte durchgeführt und zum anderen die Nutzungsmöglichkeiten in einem sogenannten Hiebsatz zusammengefasst.

Der jährliche Holzzuwachs (das heißt der Bruttozuwachs) stellt die biologische Produktion von Wäldern innerhalb eines Jahres dar. Er setzt sich zusammen aus dem Zuwachs, der sich in Form von Jahresringen an die stehenden Stämme anfügt, und dem Einwuchs. Letzteres bezeichnet Stämme, die aus der Verjüngung neu in den stehenden Holzvorrat hinein gewachsen sind.

**Tabelle 1:** Jährlicher Zuwachs unterschiedlicher Baumarten

	Zuwachs In m <sup>3</sup> /(ha a)	Nutzung <sup>a</sup> In m <sup>3</sup> /(ha a)	Mortalität/ nicht genutzt <sup>a</sup>
Eiche	8,7	3,4	0,6
Buche	12,5	6,7	0,3
andere Laubhölzer (hohe Lebensdauer)	10,4	2,8	0,6
andere Laubhölzer (niedrige Lebensdauer)	7,7	2,7	1,1
Fichte	16,8	12,9	0,5
Tanne	17,0	10,9	0,6
Douglasie	19,7	7,4	0,3
Kiefer	9,3	5,8	0,7
Lärche	12,9	7,4	0,6
Alle Baumarten	12,6	8,0	0,6

<sup>a</sup> ab 10 cm Brusthöhendurchmesser

Weiters existieren noch holzähnliche Werkstoffe wie Bambus, Reet und Stroh welche zur Dachdeckung verwendet werden können und ähnliche Entsorgungsmöglichkeiten aufweisen. (Hofbauer et al. 2009))

### 2.1.2.2 Pflanzen in Kurzumtriebsplantagen

Kurzumtriebsplantagen, oder auch Schnellwuchsplantagen, sind Anpflanzungen schnell wachsender Bäume oder Sträucher, mit dem Ziel innerhalb kurzer Umtriebszeiten Holz als nachwachsenden Rohstoff zu produzieren. Dieser Rohstoff wird dann meist in Feuerungsanlagen oder Holzvergasungsanlagen verwertet, kann jedoch auch als Biomasselieferant genutzt werden, um zu Biokraftstoff aufgearbeitet zu werden.

Typische Vertreter der schnellwachsenden Baumarten sind die Pappel, Akazie und die Weide. Diese werden als Stecklinge gepflanzt und nach etwa zwei bis zehn Jahren geerntet. In der ersten Lebensphase wachsen diese Pflanzen überdurchschnittlich schnell und es wird viel Masse mit geringerer Dichte produziert. Man verwendet Klone, damit sind Stecklinge mit demselben genetischen Material gemeint die durch vegetative Vermehrung, also durch Triebabschnitte des Mutterbaums, generiert werden. Die Pflanzen sind sehr wasserliebend und dadurch vom Niederschlag abhängig, benötigen wenig Dünger und nur geringen Herbizideinsatz. (Bürger, 2010)

Man geht jährlich von einem Zuwachs von sieben bis fünfzehn Tonnen Trockenmasse pro Hektar aus, abhängig von Klima, Bodenbeschaffenheit und Wasserversorgung. Die Biomasse enthält jedoch, unabhängig vom Erntezeitpunkt, etwa 50 Prozent Wasser in der Rohsubstanz, der Aschegehalt schwankt zwischen einem und etwas über zwei Prozent. Vertreter der schnellwachsenden Sträucher sind Miscanthus, auch Chinaschilf genannt, Rutenhirse, Rohrglanzgras und Schilfrohr.

Miscanthus ist eine Gattung von bis zu 20 Arten der Süßgräser, stammt aus dem ostasiatischen Raum und wächst vorwiegend auf feuchten Wiesen und Sümpfen. Es ist ein ausdauerndes C4-Gras und je nach Gattung immergrün oder laubwerfend, büschelig oder rhizombildend. Ab dem dritten Bestandsjahr kann die Kultur eine Höhe von bis zu vier Metern erreichen. Maximale Erträge werden im vierten Jahr erreicht und liegen bei etwa acht bis fünfundzwanzig Tonnen Trockenmasse pro Hektar. Der Wassergehalt hängt stark vom Erntezeitpunkt ab und schwankt zwischen 15 und 45 Prozent. Je nachdem ob eine immergrüne oder laubwerfende Gattung gewählt wurde, hängen Aschegehalt und Mineralstoffgehalt vom Erntezeitpunkt ab und liegen zwischen anderthalb und vier Prozent.

Rutenhirse ist ein mehrjähriges C4-Gras und erreicht eine Wuchshöhe von bis zu zweieinhalb Metern. Sie stammt aus Nordamerika und ist sehr widerstandsfähig gegen Trockenheit und wird oft gegen Bodenerosion eingesetzt, da sie weitreichende Wurzeln bildet. Die Rutenhirse eignet sich besonders gut für die Herstellung von Bioethanol und der Ertrag liegt bei bis zu 14 Tonnen Trockenmasse pro Jahr und Hektar. Bei europäischen Ernteversuchen lag der Wassergehalt im November bei 40 bis 60 Prozent und im Februar beziehungsweise März, bei 17 bis 20 Prozent. Der Aschegehalt schwankt zwischen 1,7 und 4,9 Prozent.

Rohrglanzgras, oder Havelmilitz, ist eine ausdauernde, dem Schilfrohr ähnelnde, Pflanzengattung. Es erreicht eine Wuchshöhe von bis zu zwei Metern, bildet unterirdische, kriechende Ausläufer und liebt feuchte Standorte. Vorkommen sind die gemäßigten Breiten Europas, Asiens und Nordamerikas. Auch hier ist die Wahl des Erntezeitpunkts ausschlaggebend für die Eigenschaften. Der Wassergehalt schwankt zwischen 15 und 65 Prozent, der Aschegehalt kann bis zu zehn Prozent erreichen.

Schilfrohr ist eine Sumpfpflanze, die bis zu vier Meter Höhe erreichen kann. Hauptsächlich tritt es an Uferbereichen stehender oder langsam fließender, seichter Gewässer auf. Die Vermehrung erfolgt durch bis zu 20 Meter lange Ausläufer, sodass weite Schilfbestände aus einer einzigen Pflanze bestehen können. Dies trägt ohne Gegenmaßnahme zu einer Verlandung des Gewässers bei. Schilf wächst in nur sechs Wochen etwa zwei Meter hoch,

falls die Bedingungen geeignet sind und es ähnelt in seiner Zusammensetzung dem Miscanthus, mit etwas höherem Aschegehalt. (Hofbauer et al. 2009))

### 2.1.3 Reststoffe

Rückstände, Nebenprodukte und Abfälle organische Herkunft zeichnen sich durch sinkende Nutzungsattraktivität und steigenden Anforderungen an die Umsetzung durch Technik und Umweltgesetze aus. Derartige Stoffe können grundsätzlich im Verlauf der gesamten Bereitstellungskette, von der Produktion über die Bereitstellung und Nutzung des organischen Materials, bis zu dessen Entsorgung entstehen. In diese Gruppe fallen alle Materialien der landwirtschaftlichen und industriellen Produktion, die nicht als Hauptprodukt angesehen werden können, wie etwa Gülle, Kleie, Stroh, Restholz, Abfälle in der Lebensmittelproduktion und ähnliches. (Hofbauer et al. 2009)

#### 2.1.3.1 Holzartige Biomasse

Holzartige Biomasse fällt in sehr vielen Bereichen der Volkswirtschaft im Verlauf des gesamten "Lebensweges" der stofflichen Nutzung des Werkstoffes Holz als Rückstand, Nebenprodukt oder Abfall an. Je nach Hauptnutzungsprozess und Anfallort wird zwischen Durchforstungs- und Waldrestholz, Landschaftspflegeholz, Industrieholz und Gebrauchtbeziehungweise Altholz unterschieden.

Als Resthölzer bezeichnet man jene Anteile die aus dem Einschlag im Wald, beim Be- und Verarbeiten von Holz und bei der Aufrechterhaltung des Landschaftsbildes anfallen. Davon zu unterscheiden ist das Altholz, oft auch als Gebrauchtholz bezeichnet, welches bereits einem primären Verwendungszweck zugeführt wurde und nun wieder als Abfall anfällt. Es fällt beispielsweise bei Gebäudeabbrüchen, Neubauten oder Renovierungsarbeiten an. Im Allgemeinen ist Altholz jedoch vielfältig mit Fremdstoffen belastet, da es aus verschiedensten Quellen stammt. Auf beide Arten, sowie deren Einteilungen und ihre Vorkommnisse, soll hier kurz eingegangen werden.

Landschaftspflegeholz ist der Überbegriff für Resthölzer, die bei Pflegeaktivitäten, beim Baumschnitt oder in der Land- und Gartenbauwirtschaft anfallen. Straßenbegleittholz ist Holz aus der Straßenrandpflege, welches auf Grüngutsammelplätzen zusammengetragen werden kann. Meist wird es jedoch gleich vor Ort gehäckselt und kompostiert. Es fallen etwa ein bis vier Tonnen Frischmasse pro Kilometer Straße an, je nach Variation der Straße schwankt dieser Wert. Die Zusammensetzung ist meist sehr durchmischt, da verschiedene Baum- und Straucharten an Straßenrändern wachsen, daher ist eine einwandfreie Beschreibung nicht möglich.

Restholz aus der Pflege von Feldern oder Windschutzhecken sind schwer abzuschätzen da es aufgrund verschiedenster Bewuchsdichten, Altersstrukturen und Bodenbedingungen unterschiedliche Wachstüme gibt. Als Richtwert werden etwa fünf Tonnen Frischmasse pro Jahr angenommen.

An öffentlichen Grünanlagen oder Friedhöfen können zwischen 1,8 und 13 Tonnen Frischmasse pro Jahr auftreten, abhängig von der Größe der Anlage. Diese werden jedoch meist direkt wieder kompostiert und danach als Bodenverbesserer genutzt. Hier gilt, ähnlich wie beim Straßenbegleittholz, dass die anfallende Menge an Holz sehr heterogen durchmischt ist und daher eine allgemeine Aussage schwierig ist.

Schwemmh Holz, also Holz das an Auen, Wasserstraßen und Kanälen anfällt, wird meist durch Rechenlagen mechanisch aus den Gewässern entfernt. Das Material kann natürlich oder durch direkten Pflegeschnitt in das Gewässer gelangt sein und hat meist eine vergleichbare Zusammensetzung wie Altholz.

Schwemmhölzer und Resthölzer aus dem Straßenbau und öffentlichen Anlagen sind meist technisch nicht nutzbar, da sie sehr dezentral anfallen und erst mühselig an einen Standort gebracht werden müssen. Durch ihr geringes Auftreten reicht es daher oft nur für die Kompostierung oder die Befeuerung kleinerer Anlagen, jedoch nicht für den großindustriellen Gebrauch.

Industrierestholz, wie Sägespäne oder die Schwarten beim Einschneiden von Rundhölzern fallen jedoch direkt an Fabriken an und können daher leicht gesammelt und weiterverarbeitet werden. Aktuell wird der größte Teil energetisch genutzt, da insbesondere der geringe Wassergehalt das Restholz so attraktiv macht. Eine weitere Möglichkeit diese Art von Holz zu nutzen ist die stoffliche Nutzung als Spanplatten oder ähnliche Verarbeitungen.

Altholz fällt volkswirtschaftlich überall dort an, wo Holz aus dem Nutzungsprozess ausscheidet. Hierbei ist vor allem die Belastung mit Fremdstoffen problematisch. Meist wird daher mit einfachen und kostengünstigen Aufbereitungsverfahren vorgegangen, um diese zu reduzieren. Ein Beispiel hierfür wäre die Windsichtung, welche es ermöglicht belastende Beschichtungsmaterialien von reinem Altholz zu trennen.

Die Menge an Altholz, die pro Person anfällt, hängt sehr stark von den örtlichen Begebenheiten ab. Im Jahr 2008 fielen etwa 22.274 Tonnen Altholz allein in Wien an. (Statistik Austria, 2009)

Altholz wird in vier verschiedene Gruppen eingeteilt, die einen unterschiedlichen Grad der Belastung mit Fremdstoffen aufweisen, wobei die Gruppe Eins naturbelassen ist und sich der Grad der Belastung zur vierten Gruppe steigert, die schon mit Holzschutzmittel, wie Farben oder Lacke, auftritt. (Hofbauer et al. 2009)

### **2.1.3.2 Halmgutartige Biomasse**

Allgemein interessanter ist die halmgutartige Biomasse die in der Landwirtschaft und der Landschaftspflege anfällt. Da bei der landwirtschaftlichen Nutzung von Getreide dessen Stroh anfällt kann dieses gesammelt und industriell weiter verarbeitet werden. Je nach Getreideart kommt es hier zu unterschiedlichen Mengen an anfallendem Stroh, als Mindestmaß kann man von 80 Prozent anfallendem Getreidestroh pro Ertrag Getreide ausgehen. Der Begriff der halmgutartigen Biomasse ist jedoch nicht eindeutig und klar definiert.

In der umgangssprachlichen Bedeutung werden unter Halmgütern sämtliche feste Biomassefraktionen zusammengefasst, die nicht zu den Hölzern zu zählen sind. Andere Definitionen umfassen nur eindeutig halmgutartige Pflanzen oder etwa die Gruppe der "Halmgut und krautartigen Brennstoffe" der europäischen Brennstoffklassifizierung.

Weiters zählt auch Stroh zu den halmgutartigen Biomassen und teilt vor allem in Ölsaatenstroh und Maisstroh auf. Der Begriff Stroh bezeichnet gemeinhin bei der landwirtschaftlichen Produktion von mähdruschtauglichen Körner liefernden Kulturen wie Getreide, Ölsaaten, Körnerleguminosen und Körnermais anfallende Ernterückstände. Grundsätzlich kann das gesamte als Kuppelprodukt anfallende Stroh als Energieträger eingesetzt werden. In der betrieblichen Praxis wird jedoch anfallendes Stroh in der Regel wieder eingearbeitet um den Nährstoffkreislauf zu schließen und den Humusgehalt im Boden zu erhalten. Meist wird nur Getreidestroh teilweise geborgen und industriell genutzt, auch da es einen sehr geringen Wassergehalt von nur 20 Prozent hat und bequem eingelagert werden kann.

Bei den Ölsaaten ist besonders Raps hervorzuheben, da es nach dem Getreide zu den am meisten verbreiteten Kulturen mit Strohanfall gehört. Beim Raps fällt beinahe der dreifache Ertrag an Stroh pro Tonne geernteten Korn an. Dieses besitzt einen sehr hohen

Wassergehalt von bis zu 60 Prozent. Sonnenblumen gehören auch zu den Ölsaaten sind aufgrund des ebenfalls sehr hohen Wassergehalts und der technischen Schwierigkeit der dicken Stängel industriell nicht interessant. Maisstroh fällt in einem sehr geringen Verhältnis, von beinahe eins zu eins, zum Ertrag an. Dieses hat zwar auch einen relativ hohen Wassergehalt, sonst jedoch sehr ähnliche Eigenschaften wie Getreidestroh. (Hofbauer et al. 2009)

### 2.1.3.3 organische Abfälle und Klärschlamm

Vor allem in lebensmittelverarbeitenden, chemischen und pharmazeutischen Industrien fallen verschiedene feste Abfälle organische Herkunft an. Weit geringer ist jedoch der Anteil an organischen Abfällen in Haushalten, die sich meist auf Küchenabfälle beschränken und sehr in der Zusammensetzung schwanken.

Exkremate aus der Nutztierhaltung fallen im Wesentlichen in der Landwirtschaft an. Für dieses organische Material werden auch die Begriffe Wirtschaftsdünger oder Hofdünger verwendet. Die Grundstoffe für diese Biomassefraktion sind Kot, der mehr oder weniger fest anfällt und der flüssig anfallende Harn. Je nach Aufstellungsart der Nutztiere fallen beide Grundstoffe gegebenenfalls zusammen mit dem Einstreumaterial an und man spricht dann von Festmist. Fallen Kot und Harn zusammen, ohne sonstige Zusatzstoffe, an spricht man von Gülle. Als Jauche wird der aus dem Festmist auslaufende Sickersaft verstanden. Die Menge und Zusammensetzung der anfallenden Exkremate schwanken in Abhängigkeit von der Fütterung und anderen Größen erheblich.

Diese Exkremate werden meist in landwirtschaftlichen Betrieben als Wirtschaftsdünger eingesetzt und damit zurück in den Nährstoffkreislauf gebracht. Zu beachten ist hier jedoch die Gefahr der Stickstoff-Auswaschung ins Grundwasser.

Siedlungsabfälle wie Hausmüll, hausmüllähnlicher Gewerbeabfall oder Sperrmüll umfasst einen gewissen Anteil an organischen Abfall. Dieser wird teilweise getrennt erfasst und kann in drei Kategorien unterteilt werden:

- Material das bevorzugt anaerob vergoren werden kann. Hierzu zählen Küchenabfälle, Speisereste, Rasenschnitt und Abfälle von Früchten und Gemüse.
- Material das bevorzugt kompostiert oder verbrannt werden könnte wie etwa Holz, verholzte pflanzliche Abfälle oder Eierschalen
- Verbleibender Restmüll mit Plastik, Glas und Metall

Die getrennte Erfassung von Bioabfällen geschieht meist durch eine eigene Mülltonne, die sogenannte Biotonne. Das Aufkommen an solchen Abfällen lag im Jahr 2005 bei etwa 100 Kilogramm pro Person und teilte sich auf Biotonnen und Gartenabfälle auf. Der Wassergehalt von solchen Abfällen schwankt sehr stark und liegt etwa bei 35-50 Prozent.

Auch in industriellen Großanlagen können bei der Herstellung von Lebensmitteln größere Mengen an biogenen Abfällen anfallen. Exemplarisch sei hier etwa die Bierherstellung, bei der etwa 29 Kilogramm pro Hektoliter Malzrückstand anfällt, erwähnt. Auch die Weinherstellung weist etwa 25 Kilogramm Rückstände aus der Beerenverarbeitung auf. Jedoch werden die meisten dieser Rückstände, aufgrund des hohen Gehalts an Nährstoffen, Nutztieren zugebracht.

Weiter Abfälle, die vor allem in kommunalen Gebieten anfallen, sind deren Abwässer. Besonders hervorzuheben ist hier der Klärschlamm, der durch die Reinigung dieser Abwässer, in Kläranlagen anfällt. Die Abwässer bestehen, vor dem Eintritt in die Kläranlage,

aus einem mineralischen und einem organischen Anteil und werden zuerst mechanisch und dann chemisch getrennt.

Klärschlamm ist ein Gemisch aus Wasser und Feststoffen, welcher durch Sedimentation anfällt. Dieser teilt sich in Primärschlamm, welcher sich aus den festen Inhaltsstoffen zusammensetzt und in der mechanischen Trennung auftritt, und Überschuss- oder Sekundärschlamm, dieser setzt sich aus entstandenen Bakterien zusammen und fällt in der biologischen Stufe an. Weitere auftretende Schlammarten sind der Tertiärschlamm, der in der chemischen Nachfällung auftritt und der Faulschlamm, welcher durch Faulungsprozesse entsteht.

Klärschlamm ist reich an Nährstoffen wie Stickstoff, Phosphor, Schwefel oder Kalk, kann jedoch auch schwer biologisch abbaubare organische Substanzen, etwa Schwermetalle, enthalten.

Der Klärschlamm weist einen hohen Anteil an Wasser auf und muss erst eingedickt und getrocknet werden bevor er weiterverarbeitet werden kann. Zuerst wird über eine mechanische Entwässerung, etwa durch Zentrifugen oder Pressen, ein Teil des Wassers entfernt. Anschließend folgt eine Trocknung mittels thermischer Verfahren wie Scheibentrocknern, Bandrocknern oder auch mittels Solarenergie. (Hofbauer et al. 2009)

Meist wird die trockene Klärschlammmasse dann als Dünger wieder in die Landwirtschaft gebracht, deponiert oder in seltenen Fällen auch thermisch weiterverarbeitet. In der Steiermark wurde beispielsweise in den Jahren 2010 und 2011 ein Biomassewerk errichtet, welches Klärschlamm zuerst in einem Kontaktrockner trocknet und dann in einem Wirbelschichtreaktor verwertet. Hierbei werden jährlich 30.000 Tonnen Klärschlamm und 3.750 Tonnen deponierbarer Reststoff verwertet. Hervorzuheben ist vor allem die dezentrale, umweltschonende und gesicherte Verwertung und die Nutzung der freiwerdenden Energie als thermische Energie im angrenzenden Beton-Fertigteilewerk, sowie die hohe Wirtschaftlichkeit im Vergleich zu anderen Verfahren (Kalogoje Gruppe, 2011)

In Österreich fielen 2007 insgesamt 436.000 Tonnen Klärschlamm an. (Oliva et al. 2009)

#### 2.1.4 Wirtschaftliche Auswirkungen

Durch den Einsatz von Biomasse als Grundbaustein zur Kraftstoffproduktion greift man in ein komplexes wirtschaftliches System ein. Reststoffe können problemlos verwertet werden, da sie in den meisten Fällen nur deponiert oder verstromt werden. Größere Probleme können jedoch durch den Anbau von speziellen Pflanzen entstehen, deren einziger Zweck die Treibstoffgewinnung ist, da diese Lebensmittelpflanzen Anbaufläche wegnehmen. Zwar besitzen Treibstoffe aus biologischen Bausteinen eine bessere Klimabilanz als fossile Energieträger, der gezielte Anbau von bestimmten Pflanzen, beispielsweise des Rapses zur Herstellung von Biodiesel, schadet jedoch der Biodiversität. Darunter wird die pflanzliche und biologische Vielfalt verstanden, die sehr schnell verloren gehen kann, wenn großflächig nur einzelne Pflanzenarten angebaut werden.

Europaweit soll die erneuerbare Energie bis 2020 20 Prozent der Gesamtenergie ausmachen. Derzeit liegt der Anteil bei knapp sieben Prozent, zwei Drittel hiervon stammen aus Biomasse. Diese Nachfrage, vor allem nach Biokraftstoffen, treibt die Lebensmittelpreise in die Höhe, da solche Pflanzen Konkurrenten für Nahrungs- und Futterpflanzen sind. Schätzungen der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD) gehen davon aus, dass Fördermaßnahmen für Biokraftstoffe in Europa und den Vereinigten Staaten mittelfristig zu einem Anstieg der Weizenpreise um 8%, der Maispreise um 10% und der Pflanzenölpreise um bis zu 33% führen werden.



Damit greift die Herstellung von Biokraftstoffen in den Grundnahrungspreis ein und beeinflusst diesen negativ. Es wurde zwar damit begonnen Raps in sogenannten Stilllegungs- oder Non-Food Flächen anzubauen, trotzdem ist der Anteil von angebautem Raps auf herkömmlichen Flächen beinahe genauso groß.

Auch die Tier- und Pflanzenwelt sowie Wassermenge und -qualität wären massiv betroffen wenn natürliche Lebensräume oder traditionell bewirtschaftete Flächen in großem Maßstab umgewandelt und für die Bioenergieerzeugung intensiv genutzt werden würden.

Nach den Schätzungen einer EUA-Studie aus dem Jahr 2006 könnten 15% des voraussichtlichen Energiebedarfs in Europa im Jahr 2030 durch Bioenergie aus Agrar-, Forst- und Abfallprodukten, mit ausschließlich europäischen Ressourcen, gedeckt werden. Diese Schätzung wird als „Biomassepotenzial“ Europas bezeichnet. In der Studie wurden verschiedene Bedingungen für den Schutz der biologischen Vielfalt und zur Abfallminimierung definiert, um sicherzustellen, dass das „Biomassepotenzial“ keine Umweltschäden verursacht.

Im Jahr 2008 analysierte die EUA anhand des (ursprünglich zur Untersuchung der Strommärkte für erneuerbare Energien entwickelten) Modells „Green-X“, wie dieses umweltverträgliche „Biomassepotenzial“ aus Umweltsicht am wirtschaftlichsten genutzt werden kann.

Das Ergebnis der Studie deutet darauf hin, dass die wirtschaftlichste Methode zur Nutzung des modellierten Biomassepotenzials darin bestünde, 18% der Wärme, 12,5% der Elektrizität und 5,4% der Kraftstoffe für Verkehrszwecke bis 2030 aus Biomasse zu erzeugen.

Durch den reduzierten Einsatz fossiler Energieträger, in allen drei Bereichen, könnte der Kohlendioxidausstoß bis 2020 europaweit um 394 Mio. Tonnen verringert werden. Noch höher würden die Emissionseinsparungen ausfallen, wenn der Gesetzgeber Technologien zur Kraft-Wärme-Kopplung bei der Strom- und Wärmeerzeugung Vorrang einräumen würde. Bei diesen Technologien wird die als Nebenprodukt der Stromerzeugung entstehende Wärme verwertet.

Natürlich ist all dies mit Kosten verbunden. Die verstärkte Nutzung von Bioenergie wird gegenüber einem vergleichbaren Modell, mit herkömmlicher Energie, bis 2030 um rund 20% höhere Kosten verursachen. Letzten Endes werden die Verbraucher diese Kosten tragen müssen.

Die Entwicklungen seit Beginn dieser Arbeiten, insbesondere die weltweit gestiegenen Lebensmittelpreise, deuten darauf hin, dass die Schätzungen des „Biomassepotenzials“ zu hoch angesetzt sind. Für den Anbau von Bioenergiepflanzen in Europa wird vermutlich weniger Land zur Verfügung stehen. Auch die hohen Ölpreise könnten die Bilanz beeinflussen.

Eines zeichnet sich jedoch klar ab: Aus Kostensicht und zur Eindämmung des Klimawandels, wäre es besser, auf Bioenergie für die Strom- und Wärmeerzeugung in kombinierten Kraft- und Heizwerken zu setzen, statt sich vornehmlich auf Kraftstoffe für den Verkehr zu konzentrieren. (Europäische Umweltagentur, 2014)

## 2.2 Kraftstoffe

Als Kraftstoff wird ein Brennstoff, dessen chemische Energie durch Verbrennung in Verbrennungskraftmaschinen und Raketentriebwerken, in Antriebskraft umgewandelt wird, bezeichnet. Diese Treibstoffe stellen derzeit die dominierende Quelle chemischer Energie dar und sie werden überwiegend zum Antrieb von Fortbewegungsmitteln verwendet.

Da sie jeweils mittransportiert werden müssen, werden häufig Stoffe mit einer hohen Energiedichte eingesetzt. Es können jedoch auch stationäre Verbrennungsmotoren damit betrieben werden.

Bei der Verbrennung wird als Oxidator meist der Luft-Sauerstoff verwendet.

### 2.2.1 Fossile Kraftstoffe

#### 2.2.1.1 Flüssige Kraftstoffe

Fossile Kraftstoffe werden hauptsächlich aus der fraktionierten Destillation von Erdöl gewonnen. Dadurch ergibt sich folgendes Schema zur Einteilung:

- bis 20 °C Propan/Butan
- 20-70 °C Leichtbenzin
- 70-175 °C Schwerbenzin
- 175-225 °C Kerosin
- 225-350 °C atmosphärisches Gasöl

(Pass, 1981)

Aus den Ausgangsstoffen wird dann durch den Zusatz von bestimmten Additiven, die etwa die Korrosion verhindern sollen, das Zerstäuben im Motorraum verbessern oder etwa Vereisung verhindern, der handelsübliche Kraftstoff. Außerdem werden noch unerwünschte Stoffe, etwa Schwefel, entfernt.

Die am Häufigsten eingesetzten Treibstoffe sind Benzin, Dieselmotorkraftstoffe und Kerosin.

Unter Benzin, umgangssprachlich auch als Ottokraftstoff bezeichnet, versteht man alle Kraftstoffe für Ottomotoren. Diese benötigen eine Fremdzündung und bestehen hauptsächlich aus einem Kohlenwasserstoffgemisch, welches bei der Vergasung mit Luft, ein zündfähiges Gemisch bildet.

Als wichtigstes Merkmal von Benzin dient die Oktanzahl, welche die Klopfestigkeit des Kraftstoffes definiert. Als Referenz dient hierfür Isooktan, welches eine Oktanzahl von 100 aufweist. Es existieren zwar weitere Stoffe die eine höhere Oktanzahl aufweisen, diese sind jedoch messtechnisch schwerer zu erfassen, da durch die Begrenzung von Isooktan eine Extrapolation für höhere Werte nötig ist. Vorteilhafte Verbindungen für hohe Oktanzahlen sind Aromaten und i-Paraffine. Die kontinuierliche Erhöhung der Oktanzahl während der letzten 50 Jahre sorgte für einen besseren Wirkungsgrad der Motoren und somit auch für bessere Leistungen.

Zur Erhöhung der Oktanzahl werden besonders hochoktanige Benzine wie Reformate, Crackbenzin aus der katalytischen Spaltung, Isomerisierbenzin, Pyrolysebenzin und Hydrocrackbenzin zugesetzt.

Heutzutage sind vor allem Normalbenzine mit 91 Oktan und Superbenzine mit bis zu 95 Oktan gängig und an den meisten Tankstellen zu erwerben. Im europäischen Raum wurde das niedrigoktanige Normalbenzin größtenteils durch Superbenzin ersetzt.

Als Dieseldieselkraftstoff wird der Kraftstoff bezeichnet der speziell für Dieselmotoren geeignet ist und keine Fremdzündung benötigt, da er bei hoher Verdichtung von allein zündet.

Als Maß für die Zündwilligkeit des Treibstoffes wird die Cetanzahl angegeben. Je höher diese ist desto leichter entzündet sich der Treibstoff. Hierbei sind geradkettige Alkane günstig und aromatische Kohlenwasserstoffe ungünstig für die Höhe des Wertes. Als Vergleichsstoff dient Hexadecan, von dem sich auch der Name der Cetanzahl ableitet und welches eine Cetanzahl von 100 in seiner Reinform besitzt.

Dieseldieselkraftstoffe bestehen aus einem Gemisch aus Kerosin und verschiedenen Mitteldestillatfraktionen und wird daher als Blend bezeichnet. Der Zusatz von Additiven kann die Zündwilligkeit weiter anheben und so nachteilige Mischungen ausgleichen.

Als Kerosin bezeichnet man vor allem in der Luftfahrt eingesetzte Treibstoffe, die zum Antrieb von Gasturbinen- und Düsen- und Turbopropellertriebwerken, sowie Hubschraubern verwendet werden. Kerosin ist ein sehr enger Fraktionsschnitt aus leichten Mitteldestillaten, denen ein spezielles Additivpaket zur Erreichung der angeforderten Spezifikationen zugefügt wurde. Dazu zählen beispielsweise spezielles Kälteverhalten, ein geringer Schwefelgehalt und ein spezifischer Aromatengehalt

Eine weitere Möglichkeit flüssige Kraftstoffe zu erzeugen ist die Kohleverflüssigung (auch Kohlehydrierung oder Coal-to-liquid Verfahren). Hierbei wird durch direkte Hydrierung, also der Addition von Wasserstoff, die Herstellung von Otto- oder Dieseldieselkraftstoffe ermöglicht. Bei indirekten Verfahren, wie etwa der Fischer-Tropsch-Synthese, nutzt man Produkte der Kohlevergasung für die Gewinnung von Kohlewasserstoffen. Ein daran angelehntes Verfahren wird in Folge noch bei den Biomass-to-liquid (also der Biomasseverflüssigung) Kraftstoffen erwähnt.

Kohleverflüssigungsverfahren haben jedoch heutzutage keine wirtschaftliche Bedeutung mehr.

### **2.2.1.2 Gasförmige Kraftstoffe**

Gasförmige Kraftstoffe sind Substanzen die unter Normalbedingungen gasförmig sind und die, wie andere Kraftstoffe, eine hohe Energiedichte aufweisen. Mit dieser hohen Energiedichte ist es möglich sie wirtschaftlich in Fortbewegungsmitteln mitzuführen, um dort die chemische Energie in Bewegungsenergie umzuwandeln. Es ist jedoch auch möglich stationäre Gasmotoren damit zu betreiben. Hervorzuheben ist hier vor allem Erdgas, welches bereits seit vielen Jahrzehnten als Energieträger eingesetzt wird.

Bei Erdgas handelt es sich um ein Gasgemisch, welches je nach Lagerstätte in der Zusammensetzung schwankt. Hauptbestandteil ist hierbei Methan, weitere Bestandteile sind Ethan, Propan, Butan und Ethen. In nur geringem Maß vorkommende Bestandteile wie Schwefelwasserstoffe, Stickstoffe und Kohlenstoffdioxid werden durch die Aufbereitung des Erdgases entfernt. Vor der Einleitung in das bestehende Erdgasnetz, aus denen dann das Erdgas für Fahrzeuge entnommen werden kann, wird das Erdgas noch speziell konditioniert um einen konstanten Betrieb beim Endverbraucher zu ermöglichen. Hierfür muss vor allem ein reines und von den Bestandteilen stabiles Erdgas erzeugt werden.

Da Erdgas in seinem gasförmigen Zustand jedoch eine sehr geringe Energiedichte besitzt, wird es zur Lagerung auf etwa 200 bar verdichtet und flüssig gespeichert und erst wieder im Motorraum expandiert. Dort wird es dann mit Luft vermischt und die Zündung wird initiiert.

Der Vorteil von Erdgas liegt in der, gegenüber Benzin oder Diesel, saubereren Verbrennung und der deshalb gewährten Steuervergünstigungen. Dadurch ist es billiger als vergleichbare Kraftstoffe. Weiters entspricht ein Kilogramm des Gases zwischen 1,3 bis 1,5 Litern Benzin beziehungsweise 1,1 bis 1,3 Liter Diesel, je nach Art des Gases.

Erdgasfahrzeuge werden zwar regelmäßig als Serie produziert und es besteht die Möglichkeit jedes Fahrzeug zu einem Erdgasfahrzeug umzurüsten, jedoch ist die Verbreitung von Erdgastankstellen eher gering. So existieren Anfang 2014 nur 175 öffentliche Tankstellen in Österreich, sowie einige kleinere private und Erdgastankstellen.

## 2.2.2 Kraftstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen

Im folgenden Kapitel sollen mehr Möglichkeiten aufgezeigt werden um aus nachwachsenden Rohstoffen, über chemische Prozesse, handelsübliche Kraftstoffe zu produzieren.

### 2.2.2.1 Pyrolyse

Als Pyrolyse bezeichnet man die thermochemische Spaltung organische Verbindungen bei hohen Temperaturen und ohne zugeführten Sauerstoff. Sie erzeugt aus kohlestoffreichen Verbindungen feste, flüssige und gasförmige Bestandteile. Die festen Bestandteile werden bestehen aus Kohlenstoff und werden als Holz- oder Aktivkohle verwendet, die flüssigen Bestandteile bezeichnet man als Pyrolyseöl und die nicht kondensierbaren Anteile bestehen aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, -dioxid und Methan.

Pyrolyseöl besteht aus einer Vielzahl an Carbonsäuren, Phenolen, Aldehyden und Ketonen und es lassen sich mehrere hundert verschiedene, sauerstoffhaltige Verbindungen darin nachweisen. Der Wassergehalt liegt bei bis zu 38%, da sowohl in den Ausgangsstoffen der Biomasse Wasser enthalten ist, als auch bei der Reaktion Wasser entsteht. Pyrolyseöle sind nicht mit Kohlenwasserstoffen mischbar, lassen sich jedoch unbegrenzt mit niedrigen Alkoholen mischen. Sind die Verfahrensparameter so gewählt, dass die flüssige Produktgruppe zähflüssig ist, wird sie als Teer bezeichnet.

Als weitere flüssige Phase fällt Wasser an. Der Wassergehalt spielt eine Rolle für den Heizwert, da ein zu großer Wassergehalt zu einer Minderung des Heizwertes führt. Reguliert werden kann dieser vor allem durch Kontrolle der Biomasse, meist liegt der Wassergehalt in dieser unter zehn Prozent.

Möglichkeiten zur Pyrolyse sind die Flash-Pyrolyse und die Druckverflüssigung.

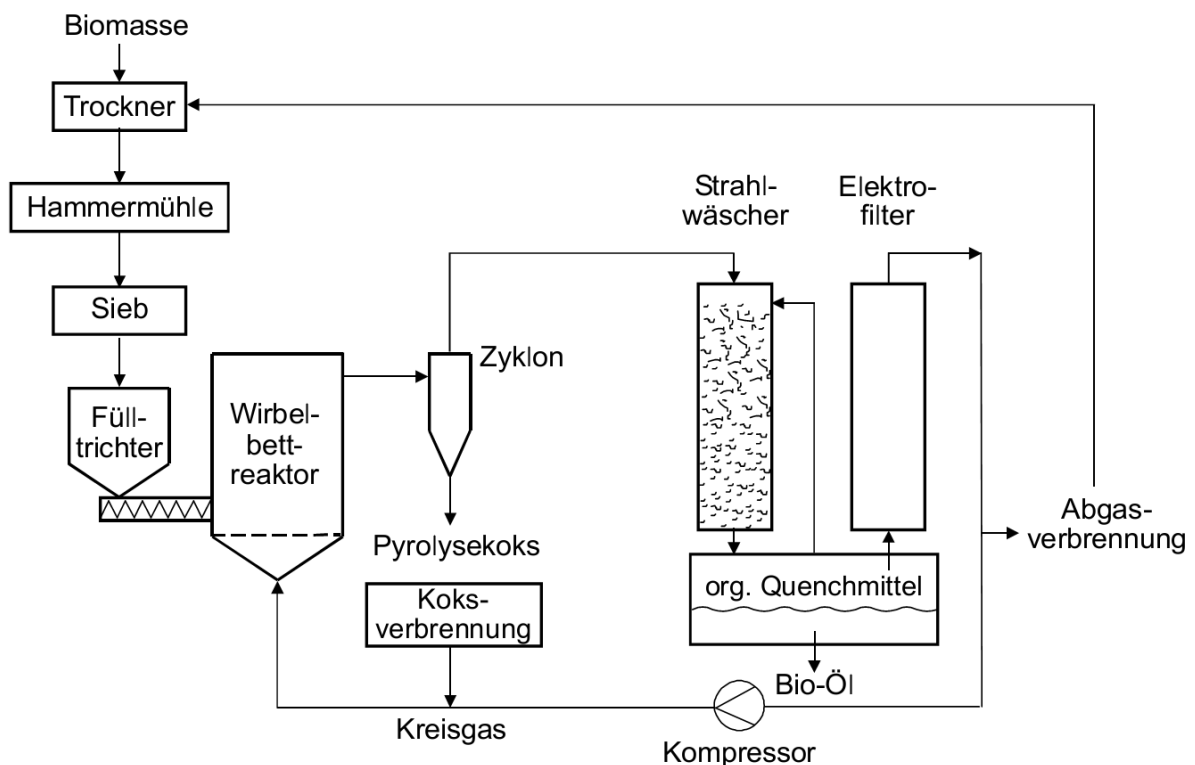


Abbildung 6: Verfahrenstechnisches Schema einer Flash-Pyrolyse Anlage (Quelle: Hofbauer, 1993)

Die Flash Pyrolyse ist ein modernes Verfahren und stellt eine Sonderform der konventionellen, langsamen Pyrolyse dar. Als Basis dieser Anlage wird meist eine Wirbelschichtanlage verwendet, an die eine mechanische Vorbereitung vorgeschaltet wird. Das Ziel der Flash- Pyrolyse ist die Maximierung an flüssigen Pyrolyseprodukten, hierbei sind die folgenden Anlageneinstellungen ausschlaggebend:

- Die Biomassepartikel müssen schnell aufgeheizt werden. Hierfür wird eine Aufheizrate von über 1000°C pro Sekunde angewandt. Der Pyrolysebereich sollte eine Temperatur von 450 bis 500°C aufweisen.
- Die Aufenthaltsdauer der Pyrolyseprodukte muss möglichst gering sein
- Die flüssigen Produkte müssen schnell und wirksam abgeschieden werden

Der verwendete Reaktor muss eine schnelle und gute Wärmeübertragung, sowie einen effektiven Stofftransport ermöglichen. Daher werden meist Wirbelschichtanlagen eingesetzt, die stationär oder zirkulierend ausgeführt sein können. Als Wärmeträger wird häufig Sand verwendet. Die getrocknete und zerkleinerte Biomasse wird seitlich in die heiße Sandwirbelschicht eingebracht und dort thermisch zersetzt. Die flüchtigen Bestandteile werden mit dem Wirbelgas am Kopf des Reaktors abgeführt, von mitgerissenen festen Bestandteilen getrennt und gequenchet. Unter optimalen Bedingungen können, hier am Beispiel von Fichtenholz mit 12% Restfeuchte und bei 500°C Reaktionstemperatur, 67% Pyrolyseöl und 8% Gas produziert werden.

In den größten Pyrolyseanlagen weltweit werden bis zu 200 Tonnen pro Tag umgesetzt. Die hierbei gewonnenen Bioöle werden teilweise in einer Gasturbine verstromt oder in einen Heizölersatz umgewandelt.

Eine andere Möglichkeit der Pyrolyse ist die Druckverflüssigung, bei der die Biomasse unter hohem Wasserstoffdruck und der Gegenwart von Katalysatoren verflüssigt wird. Diese Technologie ist an die Kohleverflüssigung angelehnt und spaltet die organischen Verbindungen thermisch auf, jedoch sind die Aufheizraten im Vergleich zur Flash-Pyrolyse erheblich niedriger.

Die bei der pyrolytischen Spaltung der langkettigen, organischen Moleküle der Biomasse entstehenden Radikale werden durch katalytisch aktivierten Wasserstoff abgesättigt. Dies verhindert die Ausbeute vermindernde sekundäre Rekombinations- und Kondensationsreaktionen und fördert Deoxygenierungsreaktionen, die einerseits die Öle unpolarer und sauerstoffärmer machen, aber andererseits zur Bildung von Wasser und damit zu einem erhöhten Verbrauch von Wasserstoff führen.

Primär wird hierfür der PERC (Pittsburgh Energy Research Center)- Prozess und das LBL (Lawrence Berkeley Laboratory)- Verfahren eingesetzt. Beide Verfahren verzichten auf die Nutzung reinen Wasserstoffes, sondern verwenden ein Gasgemisch aus Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff, das durch die Vergasung des eingesetzten Rohstoffes erzeugt wird.

Beide Verfahren wurden jedoch aus ökonomischen Gründen aufgegeben, da durch den hohen Sauerstoffanteil der Biomasse relativ viel Reaktionswasser gebildet wird und sich die Flash- Pyrolyse als technisch simplerer Verfahren durchgesetzt hat.

Das entstandene Pyrolyseöl kann thermisch, energetisch und chemisch genutzt werden.

Die thermische Nutzung findet etwa in Heizkesseln statt, da die Eigenschaften des Öls denen von schwerem Heizöl entfernt ähneln. Einzig der spätere Zündzeitpunkt, hervorgerufen durch den höheren Wassergehalt und der unterschiedlichen Viskosität, kann

problematisch sein. Darauf wird mit speziellen Zerstäuber- und Verbrennungsparametern, beziehungsweise einer Vorheizung, reagiert.

Energetische Verwendung findet Pyrolyseöl in Dieselmotoren, Gasturbinen und Vergasungsanlagen, auch hier sind die ähnlichen Eigenschaften zu Heizöl hervorzuheben. Ein konventioneller Dieselmotor kann etwa, wenn er mit fossilem Diesel vorgeheizt wurde, problemlos mit rohem Pyrolyseöl betrieben werden. In Gasturbinen kann ähnlich vorgegangen werden, jedoch erweist sich der Feinkohle- und Ascheanteil als problematisch. Daher sollten alle Partikel unter 40 µm liegen um die Lebensdauer der Turbine nicht zu verringern. In Vergasungsanlagen wird oft eine Mischung aus Pyrolyseöl und Pyrolysekoks eingesetzt, da dieser eine zehnmal höhere Energiedichte als feste Biomasse besitzt und somit die Transportvolumina geringer ausfallen.

Zur Herstellung von diversen Chemikalien kann Pyrolyseöl als Ausgangsmaterial eingesetzt werden. Durch eine Vermischung des rohen Pyrolyseöls mit Wasser kann etwa aus der wasserlöslichen Phase Flüssigrauch gewonnen werden, der in der Lebensmittelindustrie eine große Rolle spielt. Aus unverändertem Pyrolyseöl kann man Phenol und Formaldehyd gewinnen, welches in der Spanplattenherstellung eingesetzt wird. Außerdem kann mit der Vermischung von Ammoniak oder Harnstoff ein polymerer Feststoff erzeugt werden, der im Boden langsam zu Nitrat mineralisiert werden kann und in der Düngemittelindustrie eine Rolle spielt. (Hofbauer et al. 2009)

#### 2.2.2.2 Vergasung

Zur Herstellung von sekundären Energieträgern kann auch die Vergasung benutzt werden. Dieser Prozess stellt, wie die pyrolytische Zersetzung, einen Zwischenschritt zur vollständigen Zersetzung von Feststoffen dar. Hierbei laufen grundsätzlich die gleichen Umwandlungsprozesse wie bei der Verbrennung von fester Biomasse ab, jedoch sind die einzelnen Schritte örtlich und zeitlich voneinander getrennt realisiert. Bei der Vergasung entsteht vor allem ein gasförmiger Energieträger, der dann diverse Umwandlungsmöglichkeiten in End- und Nutzenergie besitzt. Wesentlich hierbei ist, dass die gasförmigen, flüssigen und festen Produkte durch Wärmeeinwirkung, in Gegenwart von einem Vergasungsmittel, zur Reaktion gebracht werden. Die Luftüberschusszahl, also das Verhältnis von tatsächlich zugeführter Luft und der theoretisch benötigten Luft bei einer Verbrennung, ist hierbei größer als Null und kleiner als Eins und die Temperaturen sind merklich höher als bei der pyrolytischen Zersetzung. Wesentlich bei der Vergasung ist insbesondere die möglichst vollständige Umwandlung des bei der pyrolytischen Zersetzung zurückbleibenden Restkohlenstoffes (das heißt des Pyrolysekokes) in brennbare Gase. Dazu wird ein sauerstoffhaltiges Vergasungsmittel (zum Beispiel Luft, Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid) benötigt, damit der feste Kohlenstoff unter anderem zu Kohlenstoffmonoxid umgewandelt werden kann.

Die Vergasung von Biomasse setzt im Anschluss an die pyrolytische Zersetzung an. Dabei werden die Produkte aus der pyrolytischen Zersetzung weiteren Reaktionen ausgesetzt, das heißt, es finden einerseits Sekundärreaktionen der Gase und Dämpfe aus der pyrolytischen Zersetzung statt und andererseits erfolgt eine Vergasung des Pyrolysekokes mittels eines zugeführten Vergasungsmittels.

Verbreitete Bezeichnungen für das Produktgas sind Schwachgas und LCV (Low Calorific Value). Weniger übliche Bezeichnungen wie Holz- oder Generatorgas kommen vor allem in älteren Literaturen vor. Wird wasserstoff- und kohlenstoffmonoxidreiches Gas erzeugt, wird dieses als Synthesegas bezeichnet, dies ist jedoch nur korrekt wenn das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoffmonoxid an die jeweilige Synthese angepasst wurde.

Üblicherweise wird das entstandene Gas über Kraft-Wärme-Kopplungsprozesse mit hohem Wirkungsgrad verstromt. Es gibt jedoch auch Möglichkeiten gasförmige und flüssige

Biokraftstoffe herzustellen, um der merklich steigenden Nachfrage und den aufkommenden Klimaschutzaspekten nachzukommen. Als Erdgasersatz kommen etwa SNG (Synthetic Natural Gas), Dimethylether oder Wasserstoff in Frage, als Biokraftstoff vor allem Fischer-Tropsch-Diesel und Methanol.

Die bei der Vergasung ablaufenden Reaktionen sind im Regelfall wärmeinduziert, temperatur- und druckabhängig. Da Sauerstoff bereits im Brennstoff enthalten ist und damit auch bei der pyrolytischen Zersetzung sauerstoffhaltiger Verbindungen entstehen kann, können Vergasungsreaktionen auch bei der pyrolytischen Zersetzung als Sekundärreaktionen bei Temperaturen von über 600 Grad Celsius ablaufen.

Dabei sind, je nach den jeweils im Reaktor vorliegenden Temperatur- und Druckbedingungen, beziehungsweise dem Angebot an einem bestimmten Vergasungsmittel, die vollständige, beziehungsweise partielle, Kohlenstoffoxidation, die heterogene Wassergas-Reaktion, die Boudouard Reaktion und die hydrierende Vergasung von Relevanz. Diese sehen, in gleicher Reihenfolge wie bereits genannt, folgendermaßen aus:



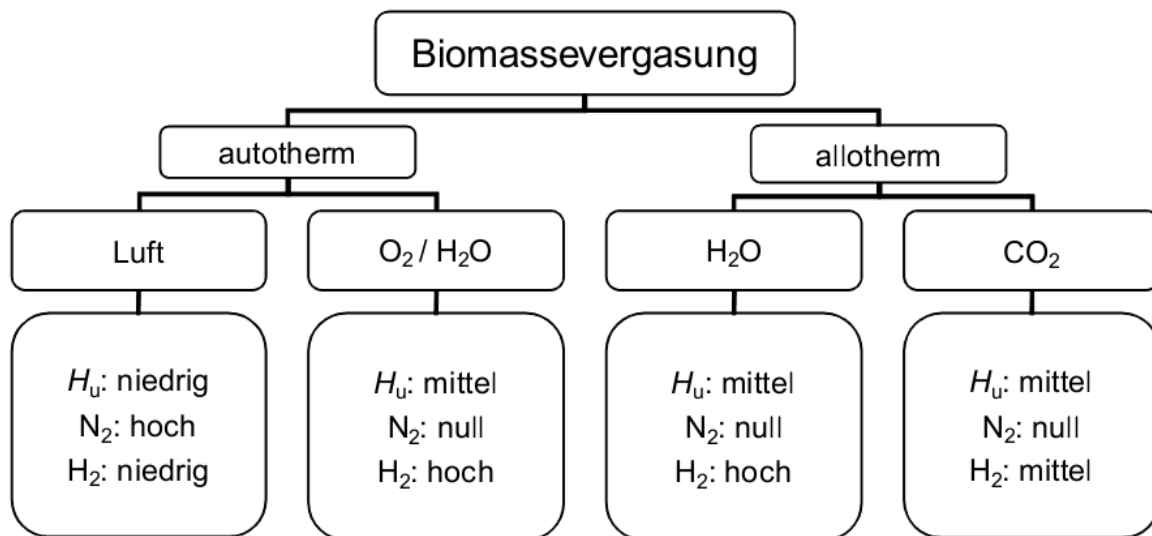
Daraus ergeben sich auch die gängigen Vergasungsmittel zur thermischen Umwandlung des Pyrolysekokes in brennbare Gase: Sauerstoff (Luft), Wasser(dampf), Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff. Bei den Vergasungstechniken konzentriert man sich vor allem auf spezielle Parameter des gewünschten Produktgases, da jeder Vergasertyp spezielle Vor- und Nachteile mit sich bringt. Im Wesentlichen dient das Vergasungsmittel dazu, den Kohlenstoff in der Biomasse, beziehungsweise in der Biomassekohle, in ein Gas überzuführen.

**Tabelle 2** : Möglichkeiten zur Produktgas Beeinflussung (Quelle: (Hofbauer et al. 1993))

Ausgangsmaterial	Vergasungsmittel	Produktgas
Kohlenstoff (C)	Sauerstoff ( $\frac{1}{2} O_2$ )	CO
Kohlenstoff (C)	Wasserdampf ( $H_2O$ )	CO+ $H_2$
Kohlenstoff (C)	Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ )	2 CO
Kohlenstoff (C)	Wasserstoff ( $2 H_2$ )	$CH_4$
Kohlenstoff (C)	Luft (21% $O_2$ , 79% $N_2$ )	CO+ $N_2$



Aus den verschiedenen Möglichkeiten der Vergasung und der Vergasungsmitteln ergeben sich folgende Konzepte:



**Abbildung 7:** Verschiedene Konzepte der Biomassevergasung (Quelle Hofbauer et al. 2009)

Man unterscheidet Vergaser aufgrund von folgenden Eigenschaften: dem Reaktortyp, der Art der Wärmebereitstellung, des eingesetzten Vergasungsmittels und dem herrschenden Druckverhältnis. Großindustriell werden daher meist Festbettvergaser, Wirbelschichtvergaser und Flugstromvergaser genutzt.

Das entstehende Produktgas besteht im Wesentlichen aus brennbaren Gasen wie Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Methan und kurzkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen, nicht brennbaren Inertgasen wie Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff, die einen unerwünschten Verdünnungseffekt bewirken, sowie Verunreinigungen wie Partikel, Alkalien, langkettige Kohlenwasserstoffverbindungen, Schwefelverbindungen und Halogenverbindungen.

Die Aufteilung der einzelnen Komponenten ergibt sich, wie oben bereits erwähnt, aus einer Vielzahl an Faktoren und hängt vor allem von der Reaktionsgeschwindigkeit und den Reaktionsgleichgewichten ab.

Die Verwendung der brennbaren Gase kommt vor allem bei der Wärmebereitstellung und dem Betrieb von Motoren und Turbinen zum Gebrauch. Hierbei müssen nur wenige Anforderungen, wie etwa möglichst wenig kondensierbare Teerverbindungen, eingehalten werden, da die meisten Brenner und Motoren mit dem Produktgas problemlos arbeiten können. Beim Einsatz in Turbinen sind die Anforderungen jedoch höher, da sich unter anderem vorhandene Partikel und Alkaliverbindungen schädlich auf die Lebensdauer auswirken.

Eine weitere technische Anwendung ist der Einsatz in Brennstoffzellen, bei dem reformiertes und konvertiertes Produktgas eingesetzt wird. Hier werden jedoch sehr hohe Reinheitsanforderungen an das Gas gestellt um eine Reaktionshemmung in der Brennstoffzelle zu verhindern.

Bei Nutzung als Synthesegas für flüssige oder gasförmige Kraftstoffe muss vor allem ein geringer Stickstoffanteil eingehalten werden, da sonst die notwendigen Kompressorleistungen zu hoch werden würden. Dies erreicht man meist indem die Sauerstoffquelle nicht mehr Luft, sondern ein Sauerstoff-Dampf Gemisch ist, damit erreicht

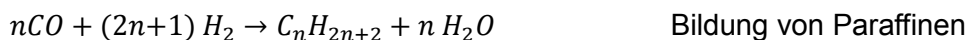
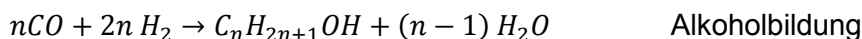
man außerdem ein besseres Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoffmonoxid. (Hofbauer et al. 2009)

### 2.2.2.3 Synthese

Die Synthese von Biokraftstoffen kann mit dem Fischer-Tropsch-Verfahren oder dem Methanol-to-Gasoline Verfahren durchgeführt werden. Beide Verfahren benötigen jedoch zwingend eine vorangegangene Vergasung der Biomasse.

Das Fischer-Tropsch Verfahren ist ein, von Franz Fischer und Hans Tropsch entwickeltes großtechnisches Verfahren, welches seit 1925 zur Kohleverflüssigung genutzt wird. Die historische Synthese liefert bei Temperaturen von 400°C und einem Druck von etwa 100 bar, unter der Verwendung von Eisenspänen und Kaliumcarbonat als Katalysator, ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen und Sauerstoffverbindungen. Entwässert und destilliert man dieses Gemisch, erhält man Motorenkraftstoff. Im Laufe der Jahre wurden bessere Katalysatoren auf Eisen-, Kobalt- und Nickel-Basis entwickelt, welche die vorangegangenen Katalysatoren verdrängt haben. Als Einsatzstoff dient Synthesegas, welches etwa bei der Vergasung gewonnen werden kann, also ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid. Die dabei entstehenden Kohlenwasserstoffverbindungen besitzen eine Kettenlänge von einem, bis zu über 20 Kohlenstoffen und sind in erster Linie geradkettig.

Der ablaufende Reaktionsmechanismus ist hierbei nicht vollständig geklärt, sicher jedoch ist das die Gesamtreaktion aus einer Reihe gleichzeitig und nacheinander ablaufenden Einzelreaktionen besteht. Diese laufen mit verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten ab und werden durch Katalysator, Temperatur und Druck beeinflusst.



Heutzutage wird Fischer-Tropsch-Kraftstoff aus vergaster Kohle, in einem Druckreaktor, bei etwa 30 bar, und 250°C erzeugt. Als Reaktoren dienen etwa Rohrbündelreaktoren, zirkulierende Wirbelschichten oder Slurry Reaktoren.

Man unterscheidet im Betrieb zwei unterschiedliche Arten der Synthese:

Im "Full-conversion"- Betrieb wird nicht umgesetztes Synthesegas wieder in den Prozess zurückgeführt und damit wird die Ausbeute an Kraftstoff erhöht.

Anders dazu ist der "Once-through"- Betrieb, bei dem auf die technisch aufwändige Rückführung und Reformierung verzichtet wird. Das nicht umgesetzte Synthesegas wird dann zur Wärme oder Stromgewinnung genutzt.

Eine weitere Synthesemöglichkeit ist die sogenannte Methanolsynthese aus der dann die Methanol-to-Gasoline-Synthese folgen kann. Methanol kann hierfür aus vergaster Biomasse hergestellt werden, muss jedoch vorher aufwändig aufbereitet werden.

Die entsprechenden Reaktionen sehen wie folgt aus:



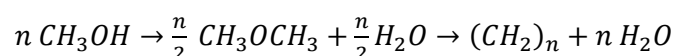
Demnach leitet sich der benötigte Anteil an Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid aus dem Verhältnis der Beiden ab. Die Synthese läuft bei hohen Drücken (über 50 bar) unter Anwesenheit eines Katalysators (etwa Zink oder Chrom) ab. Die optimale Temperatur liegt bei 350 bis 400°C. Diese Temperaturen können etwas abgesenkt werden wenn Kohlenstoffdioxid als Kohlenstoffquelle verwendet wird.

Der aus dem Synthesereaktor austretende Produktstrom ist, im Allgemeinen, aufgrund der Temperatur- und Druckbedingungen gasförmig. Dieses Produktgemisch, welches auch Bestandteile nicht umgesetzten Synthesegases enthält, wird zunächst über einen Ölabscheider geführt. In diesem Abscheider werden höhere Kohlenwasserstoffe abgetrennt die innerhalb des Syntheseprozesses entstanden sind. Das Produkt, Rohmethanol, wird anschließend durch Abkühlung in die Flüssigphase überführt und zwischengespeichert. Zur Erhöhung der Reinheit (< 2 Vol% H<sub>2</sub>O) wird das Rohmethanol dann in einer Destillationskolonne aufgearbeitet. Das dabei verbleibende Restgas wird in zwei Ströme getrennt. Ein Strom wird dem Synthesekreislauf erneut zugeführt. Der zweite Restgasstrom (CH<sub>4</sub> reiches Abgas) kann als Energieträger (etwa in einer Gasturbine) genutzt werden.

Methanol kann als Reinkraftstoff, zum Beispiel in Brennstoffzellen oder als Zumischkomponente eingesetzt werden. Nachteilig dabei sind jedoch die korrosiven Eigenschaften des Kraftstoffs Methanol, durch die in der bestehenden Verteilungsinfrastruktur (das heißt in Kraftstoffspeicherungen, Pipelines und Tankstellen) Anpassungsmaßnahmen notwendig werden. Alternativ dazu kann Methanol auch zu konventionellen Ottokraftstoffen beigemischt werden. Derzeit ist eine Zumischrate von drei Volumenprozent, laut der Europäischen Norm für Ottokraftstoffe, zulässig. Zusätzlich ist ein Einsatz zur Biodieselproduktion sowie zur DME- (Dimethylether) und MTBE-(Methyl-tert-butylether) Herstellung möglich.

Außerdem wurden Versuchsreihen mit höheren Zumischungen an Methanol durchgeführt. Getestet wurden hierbei M15 und M85 Benzintreibstoffe, M20 Diesel- Treibstoffe und reine Methanoltreibstoffe. Hierbei steht die Zahl nach dem M für den Anteil an Methanol in Volumenprozent. Der restliche Anteil wurde mit konventionellem Benzin oder Diesel vervollständigt. Für diese Testreihen wurden eigens angepasste Fahrzeuge verwendet. Man fand bei diesen Versuchen, um bis zu zehn Prozent höhere Motorleistungen und einen um etwa 15% höheren thermischen Wirkungsgrad, sowie eine bessere Handhabung im Vergleich zu gasförmigen Kraftstoffen und teilweise Vorteile bei den Emissionen. Nachteilig sind jedoch die Emission von Formaldehyden, die jedoch sehr gering ausfallen, und die Giftigkeit von Methanol. (Geitmann, 2005)

Die Synthese von Methanol zu einem hochoktanigen Kraftstoff läuft an einem Zeolith-Katalysator ab und bildet als Zwischenprodukt Dimethylether.



Das Kohlenwasserstoffgemisch kann hierbei bis zu zehn Kohlenstoffe erreichen (Tetramethylbenzol).

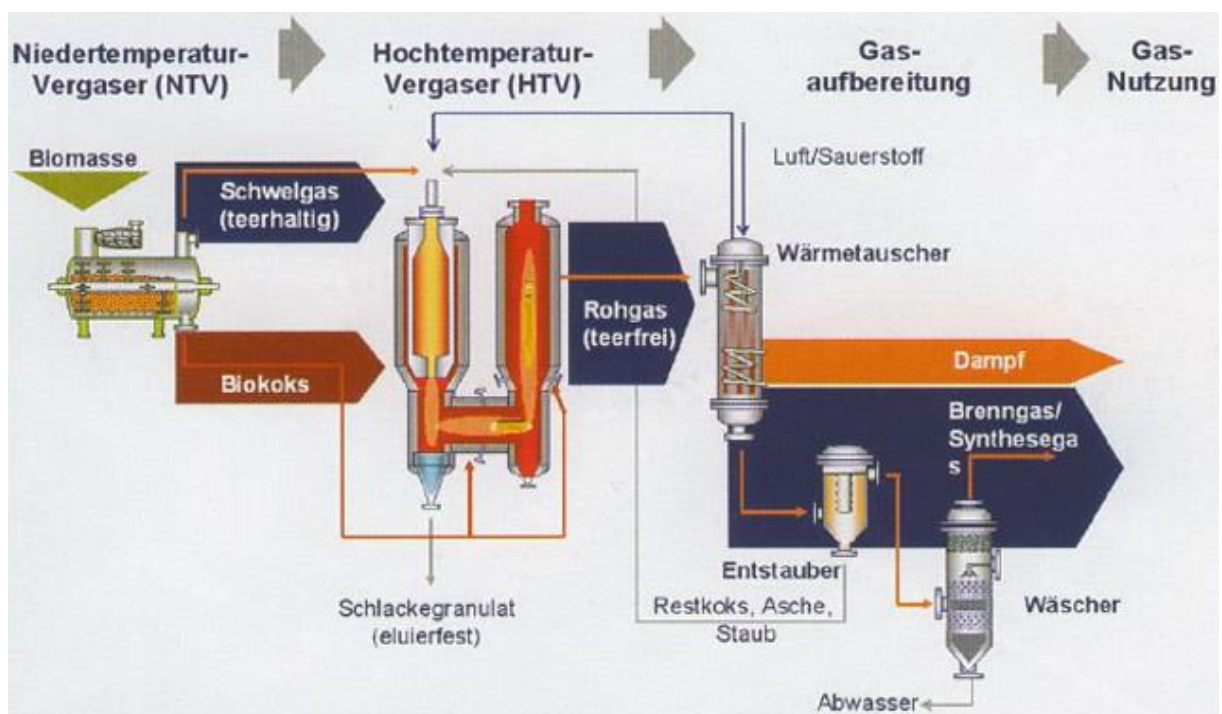
Der Prozess kann im Festbett- oder Fluidbettverfahren durchgeführt werden. Das Festbettverfahren wird in zwei Stufen durchgeführt: Im ersten Schritt erfolgt eine Dehydratisierung des Methanols zum Dimethylether. Dieser Schritt wird katalytisch, bei Drücken zwischen 14 und 24 bar und Temperaturen um 400°C, durchgeführt. Im zweiten Schritt wird der Dimethylether, an einem Katalysator, im selben Temperatur- und Druckbereich, zu einem Vergaserkraftstoff umgesetzt. Der Katalysator verkocht im Laufe des Prozesses und muss durch Abbrennen vom Koks befreit werden.

Beim Wirbelschichtverfahren findet die Dehydratisierung des Methanols im selben Schritt wie die Umsetzung des Dimethylethers statt. Der Katalysator wird kontinuierlich ausgeschleust und regeneriert. (Hofbauer et al. 2009)

Ehemals kommerzielle Anlagen wurden in Deutschland (1982-1989) und Neuseeland (1985-1995) betrieben.

#### 2.2.2.4 Carbo-V-Verfahren

Das Carbo-V-Verfahren liefert hochreines, teerfreies Gas welches in einem Gasmotor verstromt werden kann oder als Synthesegas verwendbar ist. Hierbei können organische Stoffe jeglicher Art vergast werden und das entstehende Synthesegas kann dann mittels Fischer-Tropsch-Synthese in einen Ottokraftstoff umgewandelt werden. (Bilas & Kiener, 2009)



**Abbildung 8:** Schema einer Carbo-V- Anlage (Quelle: Bilas, I., & Kiener, C. 2009)

In der ersten Prozessstufe wird die Biomasse im Niedertemperaturvergaser, durch Teilverbrennung mit einem Vergasungsmittel bei Temperaturen zwischen 400°C und 500°C, in Biokoks und Schwelgas umgesetzt.

Das Schwelgas wird anschließend in der Brennkammer des Hochtemperaturvergasers, mit reinem Sauerstoff, partiell oxidiert. Die durch die Oxidation frei werdende Wärme erhitzt das Schwelgas auf Temperaturen oberhalb 1400°C. Bei diesen Bedingungen werden im Schwelgas enthaltene Aromaten, Teere und Oxoverbindungen vollständig zersetzt. Es bildet

sich ein Gas, welches im Wesentlichen nur aus Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf besteht.

Im dritten Prozessschritt wird der vermahlene Biokoks in den Heißgasstrom, aus der Brennkammer, eingeblasen. Durch die endotherme Reaktion zwischen dem Biokoks und dem Brennkammergas sinkt die Gastemperatur in Sekundenbruchteilen auf etwa 900°C ab. Dieses „chemische Quenchen“ ermöglicht einen hohen Wirkungsgrad bei der Herstellung eines teerfreien Rohgases.

Das Rohgas wird weiter gekühlt, entstaubt und in einer Gaswäsche von Chloriden, salzartigen Bestandteilen und anderen wasserlöslichen Begleitstoffen befreit. Der Staub aus dem Filter, wird in die Brennkammer zurückgeführt und bei den sehr hohen Temperaturen zu flüssiger Schlacke aufgeschmolzen. Die an der kühleren Wand des Vergasers erstarrte Schlacke bildet einen glasartigen Überzug, der die Ausmauerung des Hochtemperaturvergasers vor den hohen Temperaturen der Brennkammer schützt.

An der Grenzschicht zum Gasraum fließt flüssige Schlacke ab und wird durch Abschrecken in einem Wasserbad zu einem eluierfesten Granulat umgewandelt. Nach der Gaswäsche enthält das Synthesegas, bis auf kleine Spuren, nur noch Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Kohlendioxid.

Durch katalytische Wassergas-Shift-Reaktion wird das Verhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenmonoxid, für die Anforderungen der Fischer-Tropsch-Reaktion eingestellt. Nach weiteren Reinigungsschritten (zum Beispiel der Auswaschung von CO<sub>2</sub> und von Schwefelverbindungen) werden aus dem reinen Synthesegas am Fischer-Tropsch-Katalysator aliphatische Kohlenwasserstoffe aufgebaut.

Gasförmige Nebenprodukte und Restgase aus der Synthese dienen im Kraftwerk zur Dampf- und Stromerzeugung. Weitere Nebenanlagen sind die Sauerstoffbereitstellung und die Abwasserbehandlung.

Der entstandene Kraftstoff kann problemlos, in jedem Mischungsverhältnis, normalen Ottokraftstoffen beigemischt werden und es ist keine Anpassung der vorhandenen Motoren notwendig. Als Maß für den CO<sub>2</sub> Ausstoß wird ein um bis zu 90% reduzierter Wert, im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen, angegeben. Dieser Wert begründet sich damit, dass kein neues CO<sub>2</sub> in die Atmosphäre abgegeben wird, sondern nur durch die Biomasse aufgenommenes wieder freigesetzt wird. Der Kraftstoff ist aromaten- und schwefelfrei, dies wirkt sich wieder vorteilhaft auf eine vollständige Verbrennung und einen geringeren Emissionswert aus.

Bei bestehenden Forschungsanlagen wird besonders darauf geachtet Biomasse einzusetzen, die nicht als Nahrungsmittel verwendet werden könnte. Der Fokus liegt hierbei vor allem auf Altholz und Waldrestholz, sowie agrarische Nebenprodukte wie Stroh oder Energiehölzer. (Althapp, 2003)

#### **2.2.2.5 Bioethanol**

Ethanol ist eine vielfältig einsetzbare chemische Verbindung deren Einsatz vom Trinkalkohol, über chemische und pharmazeutische Anwendungen bis zum Einsatz als Kraftstoff reicht.

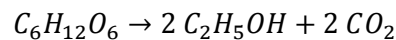
Ethanol kann direkt aus Biomasse oder abbaubaren Anteilen von Abfällen hergestellt werden. Hierfür werden zucker- oder stärkehaltige Feldfrüchte oder cellulosereiche Reststoffe wie Stroh und Holzreste verwendet. Je nach Einsatzstoff weichen die Aufarbeitungsmethoden, zu Stärke oder Zucker, voneinander ab.

Bei der Verarbeitung von cellulosehaltiger Biomasse wird zuerst eine thermische und eine chemische Vorbehandlung eingesetzt und danach die Verzuckerung mit speziellen Enzymen (Cellulasen oder Cylanasen) durchgeführt. Weitere Enzyme wandeln Stärke, die sonst nicht von der Hefe genutzt werden können, in Glucose um.

Liegt dann eine glucosehaltige Lösung vor wird, unabhängig von dem Einsatzstoff, mit der Fermentierung begonnen. Diese Schritte sind bei zuckerhaltigen Rohstoffen nicht vonnöten, sie können direkt eingesetzt werden.

Danach wird durch Hefe die alkoholische Gärung eingeleitet, bei der Glucose in Ethanol umgewandelt wird. Hierbei entstehen maximal 15% Ethanol, da dann die Bakterien und Hefezellen absterben.

Die alkoholische Gärung ist die Grundlage jeder Alkoholgewinnung und bezeichnet die biochemische Spaltung von Kohlehydraten, die durch das Zusammenwirken von mikrobiellen Enzymen ausgelöst wird und unter Ausschluss von Sauerstoff stattfindet. Im technischen Bereich wird meist *Saccharomyces cerevisiae* eingesetzt, da es sich um eine sehr robuste und leicht zu kultivierende Hefeart handelt. Die alkoholische Gärung sieht dabei folgendermaßen aus:



Um die Ethanolkonzentration zu erhöhen wird dieses Gemisch destilliert, damit bis auf eine Konzentration von 94,6% gebracht und als Rohalkohol bezeichnet. Eine weitere Entwässerung des Rohalkohols ist technisch aufwändig, da es sich um ein Azeotrop handelt. Es muss also ein Adsorptionsprozess mittels Molekularsiebs durchgeführt werden. Schlussendlich besitzt das Endprodukt einen Reinheitsgrad von 99,95%. Dieser abschließende Schritt ist jedoch zwingend erforderlich um eine Benzinbeimischung zu ermöglichen, da sich sonst Wasser absetzen könnte.

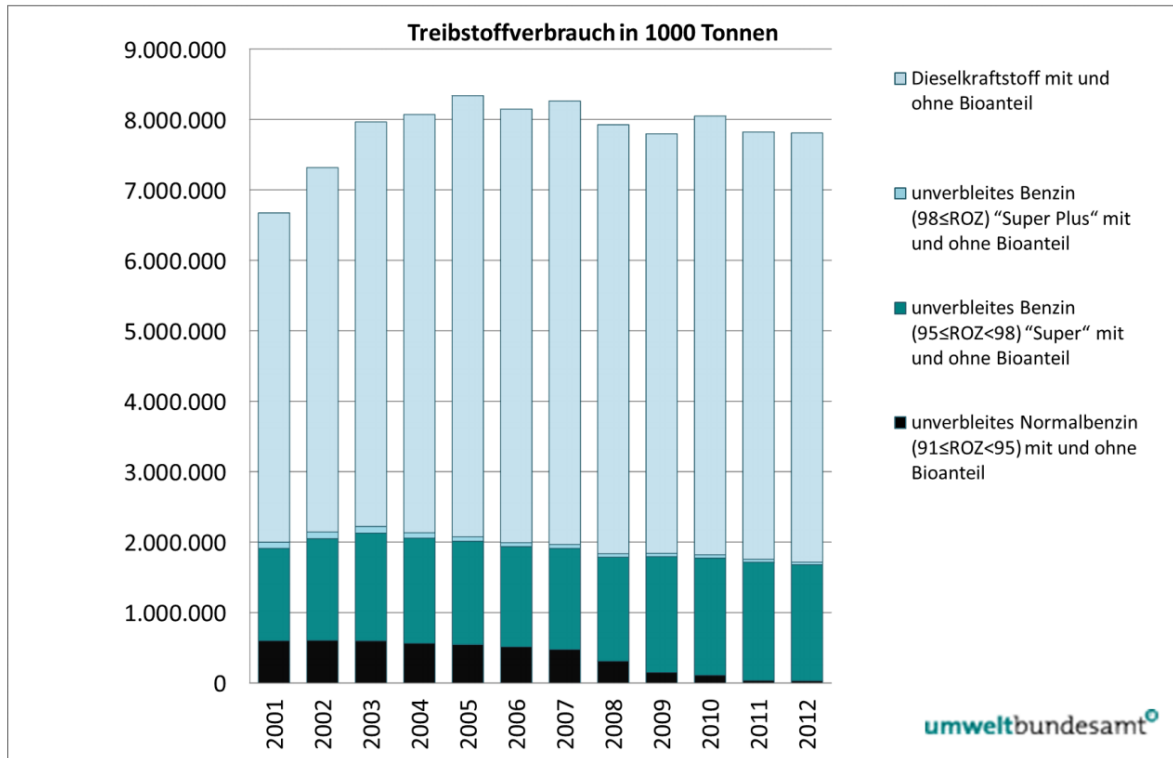
Reststoffe die nicht zur Ethanolgärung beitragen werden meist der Landwirtschaft zurückgeführt oder thermisch verwertet um Energie zu gewinnen. (Hofbauer et al. 2009)

### 2.2.3 Verbrauch von Kraftstoffen

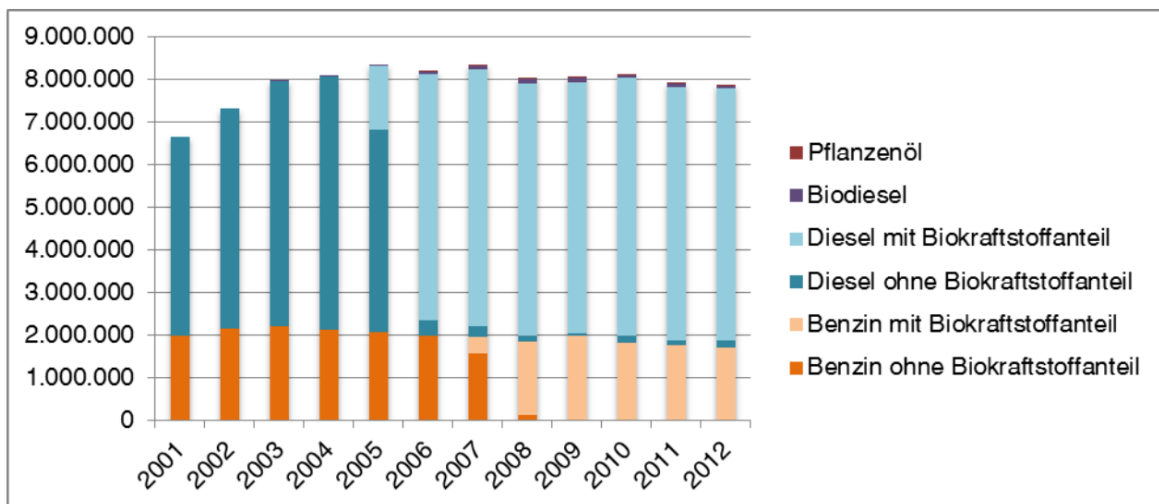
Im Jahr 2012 betrug der Verbrauch an Benzin und Diesel knapp 7,7 Millionen Tonnen, umgerechnet etwa 2,2 Milliarden Liter Benzin und etwa 7,1 Milliarden Liter Diesel. Diese Zahlen sind erfreulich, da sie im Vergleich zum Vorjahr, niedriger sind und damit zeigen, dass moderne Techniken im Nahverkehr Vorteile für den Verbrauch von Treibstoffen und damit auch für die Umwelt bringen.

Wie bereits erwähnt wird, seit dem Jahr 2009, in Österreich, flächendeckend 4,7% Biodiesel und Bioethanol beigemischt. Dies führte 2012 zu einer Beimischung von insgesamt 498.761 Tonnen Biodiesel.

440.938 Tonnen wurden davon fossilen Kraftstoffen beigemischt, 57.823 Tonnen wurden direkt als Biokraftstoff, beziehungsweise als Dieselkraftstoff mit einer höheren Beimischung als sieben Prozent, verwertet. Insgesamt wurden 265.445 Tonnen Biodiesel, 171.000 Tonnen Bioethanol und 632 Tonnen reines Pflanzenöl, als Treibstoffersatz, hergestellt. 72.557 Tonnen Biodiesel wurden ins Ausland exportiert.



**Abbildung 9:** Entwicklung der nationalen Treibstoffverkäufe von 2001 bis 2010 (Quelle: DI Thaler & Dr Bach, 2013)



**Abbildung 10:** Entwicklung fossiler Treibstoffverkäufe nach Sorten mit und ohne Bionanteil, sowie purem Biokraftstoffabsatz (Quelle: DI Thaler & Dr Bach, 2013)

## 2.3 Alternative Einsatzmöglichkeiten für Biomasse

Biomasse kann jedoch nicht nur in Biokraftstoffe umgewandelt werden. Großindustriell wird aktuell der größte Teil, an örtlich anfallender Biomasse, zu Strom und thermischer Energie umgewandelt. Damit wird, direkt am Anfallort der Biomasse, eine Möglichkeit geschaffen diese energetisch zu verwerten ohne dabei einen logistischen Aufwand, in Form der Auslieferung an Drittverarbeiter, zu erschaffen.

Eine weitere Möglichkeit speicherbare, alternative Energiequellen zu erschließen ist die Biogasherstellung. Diese spezialisiert sich auf gasförmige Energieträger.

### 2.3.1 Biogasherstellung

Biogas ist ein brennbares Gas, welches durch die Vergärung von Biomasse jeglicher Art entsteht. Die Vergärung der Biomasse findet in eigens entworfenen Biogasanlagen statt und kann dann zur Erzeugung von elektrischer Energie, zum Betrieb von Fahrzeugen oder zur Einspeisung in ein Gasversorgungsnetz eingesetzt werden.

Als Einsatzstoffe eignen sich Abwasser, organische Nebenprodukte, organische Rückstände, organischer Abfall und nachwachsende Rohstoffe. Die eingesetzten Ausgangsmaterialien bestimmen dann den Methangehalt, welcher den wichtigsten Wert für die Verwertung von Biogas darstellt.

Man unterscheidet daher Klärgas, Faulgas und Deponiegas. Als Klärgas bezeichnet man Gas das bei der Reinigung von Abwässern entsteht. Faulgas fällt bei der Klärschlammfäulung an und Deponiegas tritt aus Mülldeponien aus.

Vergärungsanlagen arbeiten bei 38 oder 57°C, wobei ein höheres Temperaturniveau vorteilhafter für die Weiterverarbeitung ist. Das Biogas entsteht durch den mikrobiellen Abbau organischer Stoffe unter Sauerstoffausschluss. Grundlegend hierfür ist ein ausreichendes Nährstoffangebot, vor allem Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor sind hier ausschlaggebend. Der anaerobe Abbau wird durch verschiedene Bakteriengruppen realisiert, welche in Serie und in Symbiose einzelne Teilschritte des Abbaus vollziehen und aufeinander angewiesen sind. Diese Bakteriengruppen haben teilweise unterschiedliche Wachstumsgeschwindigkeiten. Dadurch wird die langsamste Bakterienkultur zum bestimmenden Organismus.

Im ersten Schritt, der Hydrolyse, wandeln hydrolytische und fermentative Bakterien die polymeren organischen Verbindungen der Biomasse in niedermolekulare Verbindungen um. Im zweiten Schritt, der sogenannte Essigsäurebildung, werden die zuvor entstandenen Produkte in Essigsäure, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff umgewandelt. Im finalen Schritt entsteht durch die eigentlichen Methanbakterien das Biogas. 70 Prozent des Gases werden dabei durch die Spaltung von Essigsäure in Kohlenstoffdioxid und Methan gebildet und die verbleibenden 30 Prozent entstehen durch die Verbindung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid.

Sämtliche Prozesse laufen in einer Biogasanlage gleichzeitig, mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, ab.

Methan ist als Treibhausgas sehr problematisch wenn es in die Umwelt gelangt. Daher ist besonders darauf zu achten, dass Biogasanlagen und deren zugehörigen Komponenten ausreichend abgedichtet sind und das Produktgas nicht unkontrolliert entweicht.

Biogas erreicht seinen maximalen Wirkungs- und Versorgungsgrad wenn es zur gleichzeitigen Strom- und Wärmeerzeugung genutzt wird, der sogenannten Kraft-Wärme-Kopplung. Weiters ist es, wie andere aus Biomasse hergestellten Energieträger, beinahe



CO<sub>2</sub> neutral, da jegliches entstehende Kohlenstoffdioxid zuvor von den Pflanzen aufgenommen wurde.

Für eine Einspeisung ins Erdgasnetz muss Biogas erst umfassend aufbereitet und konditioniert werden. Wichtig hierfür sind die vollständige Entfernung von Wasser, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid, sowie eine Anpassung an den Heizwert des Erdgases im jeweiligen Gasnetz. Diese umfassenden technischen Notwendigkeiten lohnen sich jedoch nur bei sehr großen Biogasanlagen, da die einzelnen Schritte weitere Kosten verursachen.

Im Jahr 2012 befanden sich 368 betriebsbereite Biogasanlagen in Österreich. Das dort erzeugte Biogas wird beinahe vollständig zur Strom- und Wärmeerzeugung verwendet und belief sich auf 585 GWh elektrischer Energie. Die hierfür eingesetzte Menge ist schwer einzuschätzen, beläuft sich jedoch auf etwa 402 bis 631 Millionen Kubikmeter Gas. Weitere zwölf Anlagen speisen Biogas direkt ins Erdgasnetz ein und drei Anlagen geben Biogas als Kraftstoff für Fahrzeuge ab. Insgesamt wurden 2012 540 Tonnen Biomethan vertankt. (Hofbauer et al., 2009)

### 2.3.2 Bioenergie

Als Bioenergie bezeichnet man Energie, die aus Biomasse gewonnen wird. Dabei unterscheidet man verschiedene Energieformen wie Wärme, elektrische Energie oder auch Kraftstoff für Verbrennungsmotoren, auf die jedoch schon in vorigen Kapiteln eingegangen wurde. Für biogene Festbrennstoffe hat die direkte Verbrennung bis heute die weitaus größte Bedeutung unter den Energiewandlungsprozessen und -verfahren.

Diese Anlagen werden zur Produktion von Wärme eingesetzt. Diese kann dann als Sekundärenergie, etwa durch Dampf der in elektrische Energie umgewandelt wird, eingesetzt werden. Sie kann auch als Endenergie, der sogenannten Fernwärme, oder als Nutzenergie, etwa der Strahlungswärme eines Kachelofens, verwendet werden. Jedoch ist mittels Kraft-Wärme-Kopplung, also der kombinierten Gewinnung von mechanischer Energie die in elektrischen Strom umgewandelt wird und nutzbarer Wärme, ein höherer Wirkungsgrad erreichbar.

Bei der Verbrennung von Biomasse laufen verschiedene Teilschritte physikalischer und chemischer Natur ab. Folgende Teilschritte treten dabei auf: Erwärmung des Brennstoffes, Trocknung des Brennstoffes, pyrolytische Zersetzung der Biomasse, Vergasung des festen Kohlenstoffes, Oxidation der brennbaren Gase und Wärmeabgabe der Flamme an die Umgebung. Für die vollständige Oxidation ist daher eine räumliche Trennung der pyrolytischen Zersetzung und der Vergasung des Kokes erforderlich.

Hierfür unterscheidet man unterschiedliche, voneinander getrennte Luftströme, die Primärluft zur Feststoffumsetzung und die Sekundärluft zum Gasausbrand in der Nachbrennkammer. Als wichtigste Regel für den kontrollierten Betrieb einer Feuerungsanlage hat sich die "3-T-Regel" erwiesen, die sich auf Time-, Temperature-, und Turbulence, also der Verweilzeit, der Verbrennungstemperatur und der Durchmischungsintensität, bezieht. Weiters zu beachten ist der Luftüberschuss. Ein zu geringer Luftüberschuss ergibt zwar hohe Verbrennungstemperaturen, eine zu hohe Luftmenge dagegen eine Abkühlung. Ist jedoch nicht ausreichend Luft vorhanden, läuft die Verbrennung nicht vollständig ab. Außerdem ist eine vollständige Isolierung des Feuerraums vorteilhaft, da dadurch die Verbrennungstemperatur hoch gehalten wird.

Unterschiedliche Feuerungen können handbetrieben oder automatisch beschickt werden und existieren in diversen Ausführungen und Abbrandarten, die jede für sich Vor- und Nachteile hat. Handbeschickte Feuerungen treten vor allem im häuslichen Bereich auf und besitzen, aufgrund der diskontinuierlichen Brennchargen, keinen konstanten Abbrand sondern

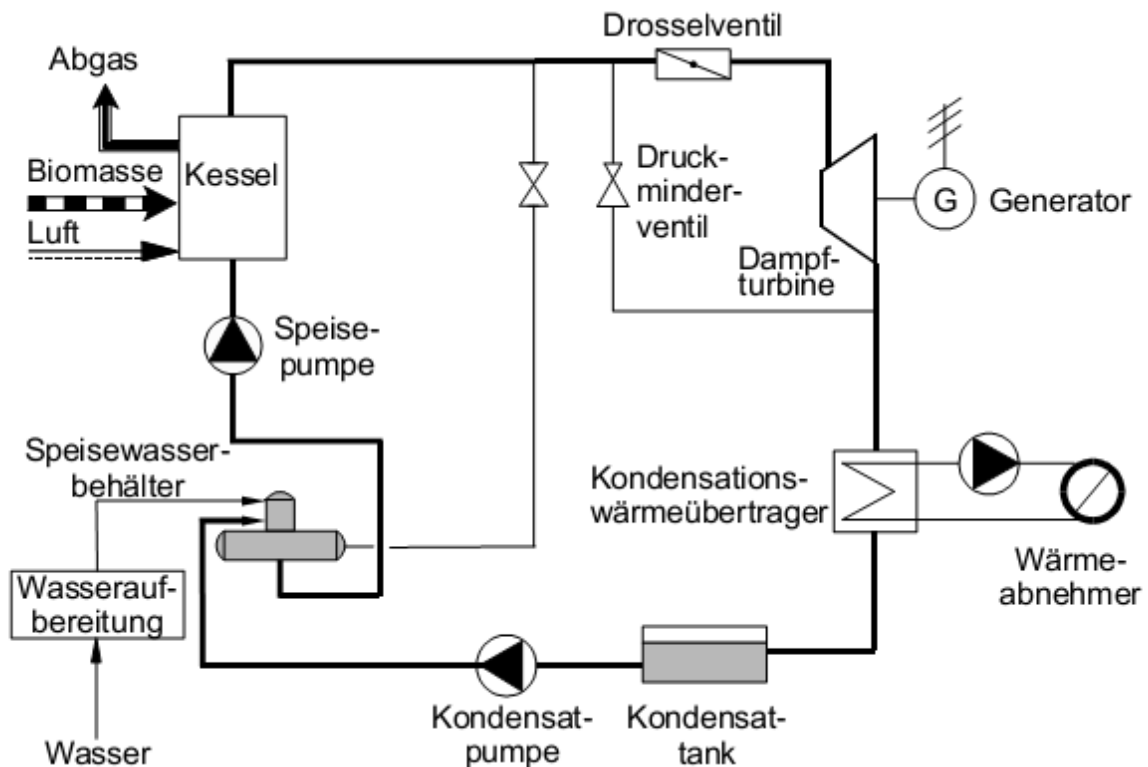
unterschiedliche Abbrandphasen. Trotzdem müssen sie korrekt betrieben werden, um einen emissionsarmen Betrieb zu ermöglichen. Automatisch beschickte Feuerungen ermöglichen jedoch einen kontinuierlichen Betrieb und somit eine Aufrechterhaltung der einzelnen Brennphasen. Sie sind jedoch um ein vielfaches größer und aufwändiger als häusliche Feuerungen und benötigen nachgeschaltete Abgasreiniger wie etwa einen Staubabscheider, Stickstoffoxidminderer, Salzsäureabscheider und Abgaskondensatoren.

Zur Erzeugung von elektrischer Energie wird eine thermochemische Umwandlung durchgeführt die als Nebenprodukt immer Wärme abgibt, daher wird dieses Verfahren auch als Kraft-Wärme-Kopplung bezeichnet. Durch die Koppelung erhöht sich die Brennstoffausnutzung im Vergleich zu den einzelnen Prozessen der Strombeziehungsweise der Wärmeerzeugung, da die bei der Stromerzeugung anfallende Wärme nicht als Verlust in die Umgebung abgegeben wird, sondern direkt genutzt wird. Als Folge davon kann man eine insgesamt ökonomischere und ökologischere Bilanz vorweisen. Dies ist jedoch nur möglich falls die entstehende Wärme auch abgenommen werden kann.

Bei fester Biomasse ist jedoch der Wirkungsgrad geringer, da im Gegensatz zur Verbrennung von flüssigen oder gasförmigen Brennstoffen, die Temperatur geringer ist und dadurch die Wirksamkeit der Feuerung sinkt. Ein weiterer Grund für einen geringeren Wirkungsgrad ist die oftmals geringe Größe der Anlage und die daraus resultierenden kleinen elektrischen Leistungen. Bei den meisten, bisher realisierten, Konzepten zur Kraft-Wärme-Kopplung stehen der erzeugte Strom und die bereitgestellte Wärme in einem festen Verhältnis zueinander. Anlagen, in denen solche Konzepte umgesetzt sind, werden meist wärmegeführt betrieben, das heißt die Anlage wird auf die Deckung der jeweils gegebenen Wärmenachfrage ausgelegt und der bereitgestellte Strom stellt ein wertvolles Nebenprodukt dar. Bei einer Veränderung der Wärmenachfrage verändert sich damit auch die entsprechende Stromerzeugung.

Der am weitesten verbreitete Prozess der Kraft-Wärme-Kopplung ist ein Dampfkraftprozess der sich eines Clausius-Rankine-Kreisprozesses bedient. Bei diesem Prozess wird aus einem flüssigen Arbeitsmedium Dampf erzeugt, der in einer Arbeitsmaschine, also einer Dampfturbine oder einem Dampfmotor, zur Stromerzeugung entspannt, anschließend kondensiert und zum Wärmeerzeuger rückgeführt wird.

Als Arbeitsmedium dient meist gereinigtes Wasser, welches unter hohem Druck isobar erwärmt, verdampft und überhitzt wird. Der Dampf wird danach beispielsweise in eine Dampfturbine transportiert, in der er möglichst adiabat entspannt wird. Anschließend wird der sogenannte Abdampf in einem Kondensator niedergeschlagen, also unter Wärmeabgabe verflüssigt. Die hierbei entstandene Wärme kann in ein Fern-, Nah- oder Prozesswärmenetz eingespeist werden und somit nutzbar gemacht werden.



**Abbildung 11:** Verfahrenstechnisches Schema einer Kraft-Wärme-Kopplung (Quelle: Hofbauer, Hartmann et al. 2009)

Weitere Möglichkeiten zur Kraft-Wärme-Kopplung sind beispielsweise der Organic-Rankine-Cycle, ein Stirlingmotor, direkt gefeuerte Gasmotoren und direkt oder indirekt gefeuerte Gasturbinenprozesse, auf die hier jedoch nicht eingegangen wird.

## 2.4 Cracken

Als Cracken (englisch für spalten) wird die Umwandlung höhersiedender Fraktionen oder Rückstände, in leichter flüchtige Reaktionsprodukte, durch Anwendung hoher Temperaturen ohne oder mit Verwendung von Katalysatoren, verstanden. Im Einsatzprodukt wird ein Aufspalten von Bindungen, unter Bildung anderer Moleküle erreicht, wobei intermolekulare Disproportionierung des Wasserstoffgehaltes eintritt. Leichter siedende Fraktionen haben einen höheren Wasserstoffgehalt als das Einsatzprodukt. Höhermolekulare Reaktionsprodukte, die in Sekundärreaktionen des Spaltablaufes gebildet werden, sind wasserstoffärmer und reichen bis zu koksähnlichen Feststoffen.

Das Aufbrechen der Bindungen wird bestimmt durch die thermodynamischen Bedingungen des Verfahrensablaufes, nämlich die relativen Bindungsenergien der spaltbaren Bindungen und die freien Bildungsenthalpien für das Entstehen der Reaktionsprodukte und auch durch kinetische Bedingungen, insbesondere die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der beteiligten Teilreaktionen bei der Reaktionstemperatur. (Winnacker & Küchler, 1981)

Kurzkettige Kohlenwasserstoffe sind vor allem aus wirtschaftlicher Sicht günstig, da diese als Benzin, Diesel und leichtes Heizöl besser vermarktet werden können als langkettige Produkte, wie schweres Heizöl. Weiters sind Alkene wie Ethen, Propylen und Buten in der Kunststoffproduktion sehr gefragt.

### 2.4.1 Thermisches Cracken

Thermisches Cracken findet bei hohen Temperaturen (etwa 400-800°C) statt. Der Vorgang folgt grundsätzlich einem radikalischen Mechanismus und ist anschaulich dadurch zu erklären, dass die Moleküle in starke Schwingungen versetzt werden. Dies führt dazu, dass einzelne Bindungen aufbrechen und kleinere Fragmente erhalten werden.

Der Primärschritt der thermischen Crackreaktionen ist die Dissoziation einer C-C-Bindung unter Bildung freier Radikale. Die Folgeschritte sind verschieden: Es besteht die Möglichkeit der Reaktion mit einem Kohlenwasserstoff-Molekül unter Bildung eines neuen Radikals, der Zerfall in ein Radikal und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff oder die Reaktion zweier Radikale.

Im letzten Fall können die Radikale rekombinieren oder disproportionieren zu je einem Molekül mit gesättigter und ungesättigter Endgruppe. Bevorzugt tritt die Radikalbildung und Kettenspaltung an aliphatischen Seitenketten eines Aromatenrings auf, da dort die Bindungsfestigkeit am geringsten ist. Die entstehenden aromatischen Radikale sind relativ stabil und reagieren bevorzugt durch Rekombination. Crackrückstände sind nicht weiter spaltbar, auch eine Rückführung erhöht den Anteil an Spaltprodukten nicht. Das Endergebnis des thermischen Crackens ist eine Produktpalette, die von Gasen über Benzine und Mitteldestillate, bis zum schweren Rückstand reicht.

Aufgrund etlicher Vorteile, die katalytisches Cracken bietet, ist das thermische Cracken nur noch für einige Spezialanwendungen interessant. Dazu zählt einerseits das Visbreaking (ca. 460°C), das dazu eingesetzt wird, um die Viskosität des Einsatzstoffes (etwa atmosphärischer Rückstand oder Heizöl schwer) zu erniedrigen. Andererseits existiert Coking (ca. 500°C), das deutlich schärfer spaltet, wobei viel des namensgebenden Kokes anfällt. Außerdem existiert noch das Retoring bei Ölsanden und Ölschiefer. Ein weiteres wirtschaftlich relevantes Verfahren ist die Dampfpyrolyse, die in der petrochemischen Grundstoff Erzeugung eine Rolle spielt und im weiteren Sinn zum thermischen Cracken gezählt werden kann. (Winnacker & Küchler, 1981)

### 2.4.2 Katalytisches Cracken

Katalytisches Cracken findet in der Regel bei niedrigeren Temperaturen statt, da der eingesetzte Katalysator einen ionischen Spaltmechanismus ermöglicht. Dieser Reaktionsweg benötigt weniger Aktivierungsenergie, daher sind Crackreaktionen bereits ab 400°C möglich.

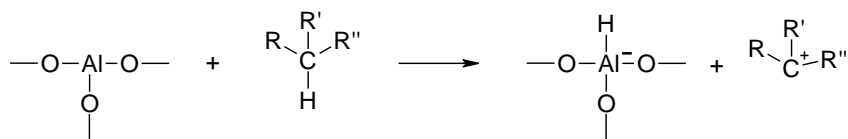
Das katalytische Cracken besitzt eine Menge an Vorteilen und hat sich daher auch in der Großindustrie durchgesetzt. Einer dieser Vorteile ist die höhere Reaktionsgeschwindigkeit an der Katalysatoroberfläche, die für gleiche Einsatzmengen kleinere Abmessungen der Anlagen ermöglichen. Weiters enthält das Crackgas höhere Anteile an C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> Kohlenwasserstoffen, die in hochoktanige Isoparaffine umwandelbar sind. Außerdem führt der durch die Katalyse geänderte Reaktionsverlauf zu verbesserten Eigenschaften der entsprechenden flüssigen Crackprodukte. Die Isomerisierung führt zu höherem Verzweigungsgrad der Komponenten und dadurch zu höheren Oktanzahlen. Bei niedrigeren Cracktemperaturen entstehen weniger Diolefine, so dass das Crackbenzin eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit aufweist. Andererseits wird ein größerer Anteil Propylen gebildet, das aus Crackgasen in hoher Reinheit abtrennbar ist und für den Einsatz in der Industrie, etwa der Kunststoffherzeugung, zur Verfügung steht,

Auch das katalytische Cracken teilt sich in mehrere unterschiedliche Verfahren auf. Hierbei ist etwa das Hydrocracken zu nennen, bei dem man durch die Wahl der Reaktionsbedingungen sehr selektiv die erhaltenen Produkte bestimmen kann. Jedoch benötigt das Verfahren reinen Wasserstoff und dies führt zu erheblichen Mehrkosten. Das

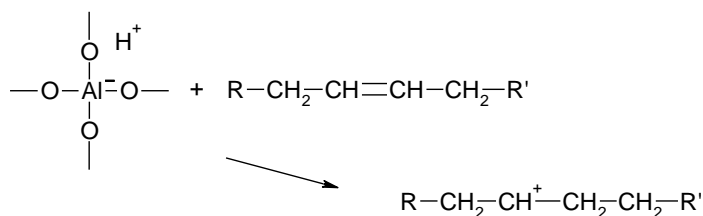
industriell attraktivste Verfahren ist jedoch das FCC-Verfahren. Dies ist heute das wichtigste Verfahren zum Cracken von langen Kohlenwasserstoffketten. Ohne das so erzeugte Benzin wäre es nicht möglich, die weltweit hohe Nachfrage an qualitativ hochwertigem Otto-Kraftstoff zu stillen. (Winnacker & Küchler, 1981) und (Weinert, 2009)

Bei katalytischen Konversionsprozessen laufen eine Vielzahl von Reaktionen gleichzeitig und nebeneinander ab. Grundlage aller katalytischen Spalt- und Umwandlungsreaktionen ist die Chemie des Carbenium-Ions. Die sich aus dem Gemisch der Einsatzkohlenstoffe bildenden Carbenium-Ionen, sind die Träger der ablaufenden Reaktionsfolge. Danach verlaufen katalytische Prozesse der Erdölverarbeitung nach einem ionischen Mechanismus. Hierbei sind vor allem die richtigen Reaktionsbedingungen Ausschlag gebend, da diese die Endprodukte beeinflussen.

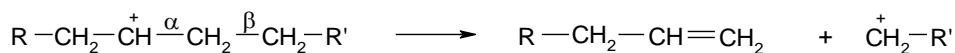
Der ionische Reaktionsmechanismus wird sowohl von der Katalysator- Oberfläche, als auch vom Inneren des Katalysators initiiert (Primärschritt). An der Katalysator- Oberfläche kommt es durch den Säureangriff (Lewis- Säurezentren) des Katalysators an den Alkanen zur Bildung *tertiärer Carbeniumionen*.



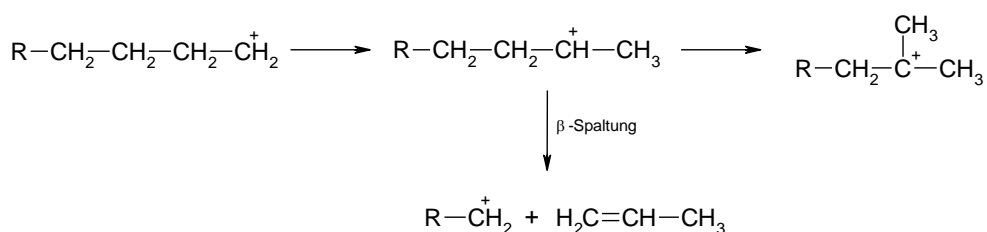
Im Inneren des Katalysators erfolgt hingegen eine Protonierung der Doppelbindung des Olefins, wobei *sekundäre Carbeniumionen* entstehen. Die Anlagerung wird dadurch ermöglicht, dass ein Kohlenwasserstoffmolekül thermisch dissoziiert ist.



Im 2. Schritt erfolgt die  $\beta$ - Spaltung der Carbeniumionen als eigentliche Crackreaktion, wobei ein  $\alpha$ - Olefin und ein primäres Carbeniumion (instabil) gebildet werden.

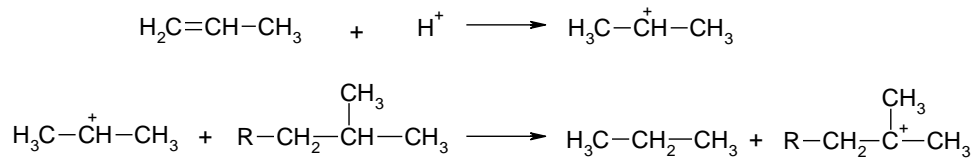


Durch die Isomerisierung vom primären zum sekundären Carbeniumion kommt es anschließend einerseits zur Bildung stabiler tertiärer Carbeniumionen und andererseits zur  $\beta$ -Spaltung, wobei Propylen und ein weiteres primäres Carbeniumion gebildet werden. Die relative Stabilität der Carbeniumionen kann daher wie folgt gereiht werden: tertiär > sekundär > primär

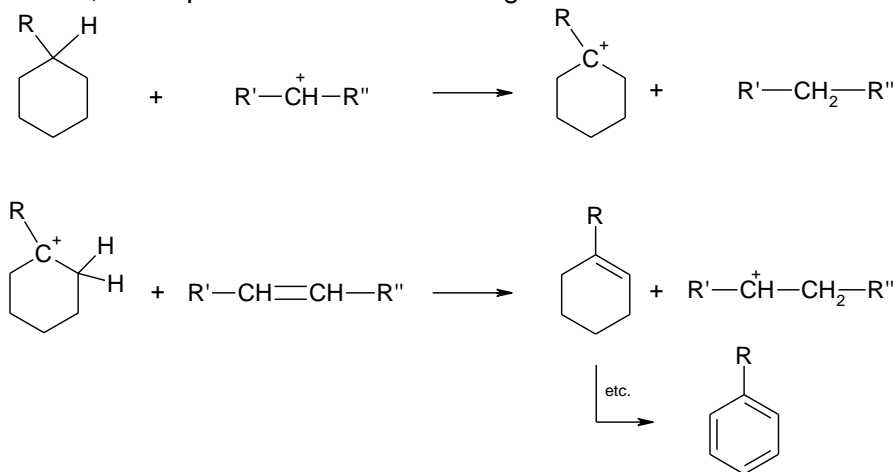


Im 3. Schritt werden die kleineren Moleküle durch Wasserstoff- Abstraktion längerkettiger Moleküle stabilisiert.

a) Kürzerkettige Alkene (z.B. Propylen) werden durch Protonierung zu sekundären Carbeniumionen, die infolge von Wasserstoff- Abstraktion von längerkettigen verzweigten Kohlenwasserstoffen weiter zu einem neutralen Molekül (Propan) reagieren. Das deprotonierte längerkettige verzweigte Molekül wird zum tertiären Carbeniumion.

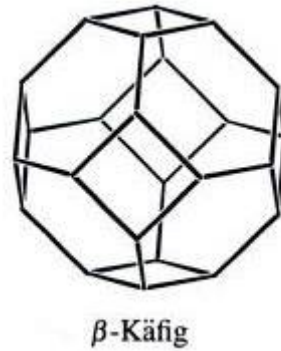


b) Cycloaliphaten (Naphthene) sind aufgrund ihrer stabilen Reaktionsprodukte gut geeignet Hydride abzugeben. Das so entstandene tertiäre Carbeniumion ist in der Lage durch Protonierung eines nukleophilen Zentrums (etwa eine Doppelbindung) selbst eine Doppelbindung auszubilden. Wiederholt sich dieser Vorgang wird aus dem Napthen ein Aromat, man spricht von Aromatisierung



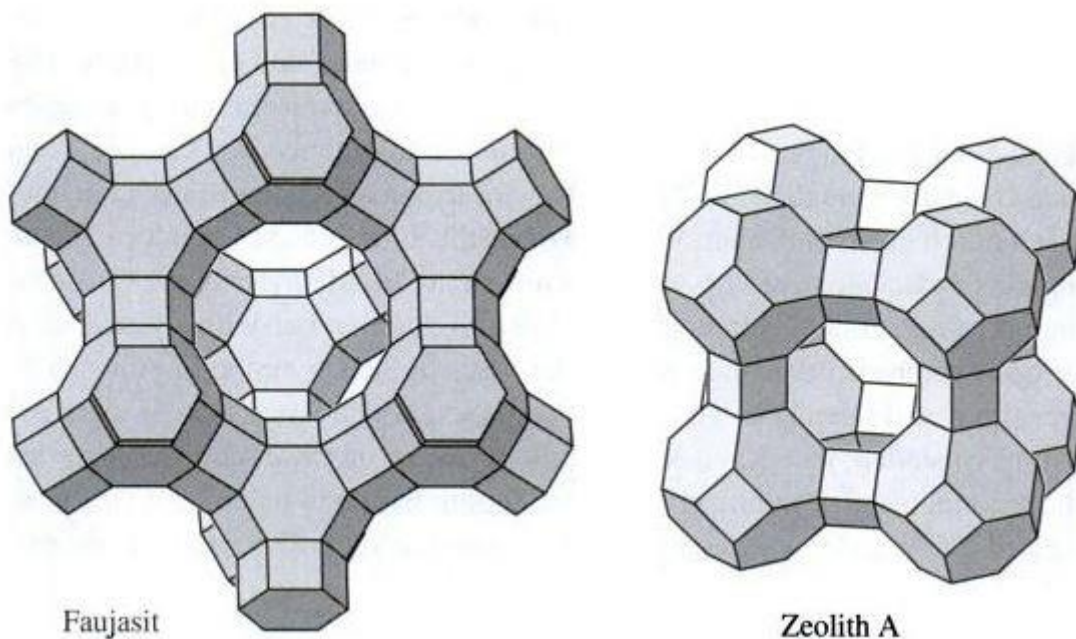
Durch das katalytische Cracken können keine Aromaten gespalten werden. Weiters kommt es zur Bildung von polykondensierten Aromaten (Koks), die sich am Katalysator schichtweise anlagern und ihn damit deaktivieren. (Schablitzky, 2008) und (Weinert, 2009)

Eine der wichtigsten Komponenten im katalytischen Crackprozess ist der Katalysator selbst. Fast immer ist dies ein Matrix-Zeolith-Katalysator.



**Abbildung 12:** Die Grundeinheit von Zeolith: der Sodalithkäfig (Quelle: Müller, 2008)

Seine Grundeinheit ist ein Sodalithkäfig (Abbildung 12), der aus  $\text{SiO}_4^{4-}$  und  $\text{AlO}_4^{4-}$ -Tetraedern besteht, die ihrerseits wieder über Sauerstoff-Brücken miteinander verbunden sind. Eine wichtige Kenngröße für den Katalysator ist das Modul, also das Verhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ein hohes Modul ( $\text{SiO}_2$  überwiegt) resultiert in einer höheren Temperaturstabilität des Katalysators und einer höheren Stabilität gegenüber Mineralsäuren (wobei die Empfindlichkeit gegenüber Laugen steigt), gleichzeitig erhöht sich die Hydrophobizität der inneren Oberfläche. (Knaus, 2005)



**Abbildung 13:** Die Kristallstruktur der beiden wichtigsten Zeolithtypen Y und A. (Quelle: Müller, 2008)

Die Sodalithkäfige sind untereinander über ihre Seitenflächen (im Fall des Y-Typs: die hexagonalen, beim A-Typ: die quadratischen) verknüpft (Abbildung 13) und bilden so die eigentlichen Zeolith, die allgemein auch als Faujasit bezeichnet werden. Diese sind daher folgerichtig Polyanionen, die korrespondierenden Kationen sitzen in der Mitte des so gebildeten Käfigs. Häufig sind die Gegenionen etwa Natrium oder Calcium. Für einen Einsatz als Katalysator ist es jedoch zweckmäßig, wenn das Kation gegen Protonen oder Metalle aus der Gruppe der seltenen Erden (oft Lanthan oder Cer) ausgetauscht wird. Der Grund dafür ist, dass die aktiven, also katalytisch wirksamen, Stellen am Zeolith die (Lewis)-

sauren Zentren sind. Diese können jedoch während der Herstellung des Zeoliths von einem Natrium-Ion (oder Calcium-Ion) besetzt werden.

Wie bereits zuvor erwähnt, wird im Crackprozess selbst ein Matrix-Zeolith-Katalysator verwendet. Dies war jedoch nicht immer der Fall. In den Anfängen wurde der reine Zeolith eingesetzt, was jedoch (auch in Verbindung mit den damals noch sehr hohen Verweilzeiten im Reaktor) zu starkem Übercracken führte. Dies resultierte in der Bildung von sehr viel Koks und gasförmigen Produkten, zu Lasten der gewünschten flüssigen Fraktion.

Die weitere Entwicklung führte dann dazu, dass der reine Zeolith in eine Bindermatrix eingebettet wurde. Dazu verwendete man Kieselgel und/oder amorphes Alumosilicat. Diese Kombination sorgt für eine erheblich verringerte Dichte der aktiven Zentren und daraus ergibt sich eine erhöhte Ausbeute der flüssigen Produkte. Modernen Crack-Katalysatoren wird darüber hinaus eine Reihe an Additiven zugesetzt, um einige Eigenschaften zu verbessern. Darunter fallen etwa Zusätze zur Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> im Regenerator und solche zum Abfangen von Schwermetallen im Einsatz. Häufige Katalysatorgifte sind Nickel, Eisen und Vanadium (ca. 2000 bis 10.000 ppm im eingesetzten Rückstand, abhängig von der Rohölsorte). Nickel lagert sich hauptsächlich an der Oberfläche des Katalysators an, wo es die Dehydrogenierung begünstigt (bemerkbar an der erhöhten Entstehung von Wasserstoff und Koks und der verringerten Ausbeute an Benzenen und Olefinen). Eisen und Vanadium stören ebenfalls durch die genannte Reaktion, jedoch in einem geringeren Ausmaß als Nickel.

Vanadium ist darüber hinaus noch in der Lage, die Struktur des Zeolithen zu zerstören. Dies führt zu einer raschen Inaktivierung des Katalysators. Der Mechanismus dieser Zerstörung basiert darauf, dass die Vanadiumverbindungen im Feed unter Regeneratorbedingungen zu V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> umgewandelt werden und dann in Gegenwart von Dampf weiter zu Vanadinsäure (H<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>) reagieren. Vanadinsäure bildet mit Zeolithen und Alkalimetallen vor allem die Verbindungen Na<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Na<sub>2</sub>OV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 5V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Diese besitzen einen niedrigen Schmelzpunkt und können damit unter Regeneratorbedingungen die Zeolithstruktur zerstören. (Jeon, Park, & Woo, 2006) und (Weinert, 2009)



### 3 FCC Technikumsanlage

#### 3.1 Beschreibung der Anlage

Die für diese Arbeit verwendete Anlage im Techniksmaßstab wurde in seiner ursprünglichen Form von (Hofbauer, 1993) und (Reichhold, 1996) entwickelt.

Anders als in großindustriellen Prozessen, ist die hier verwendete Bauweise die einer intern zirkulierenden Wirbelschicht (siehe Abbildung 14).

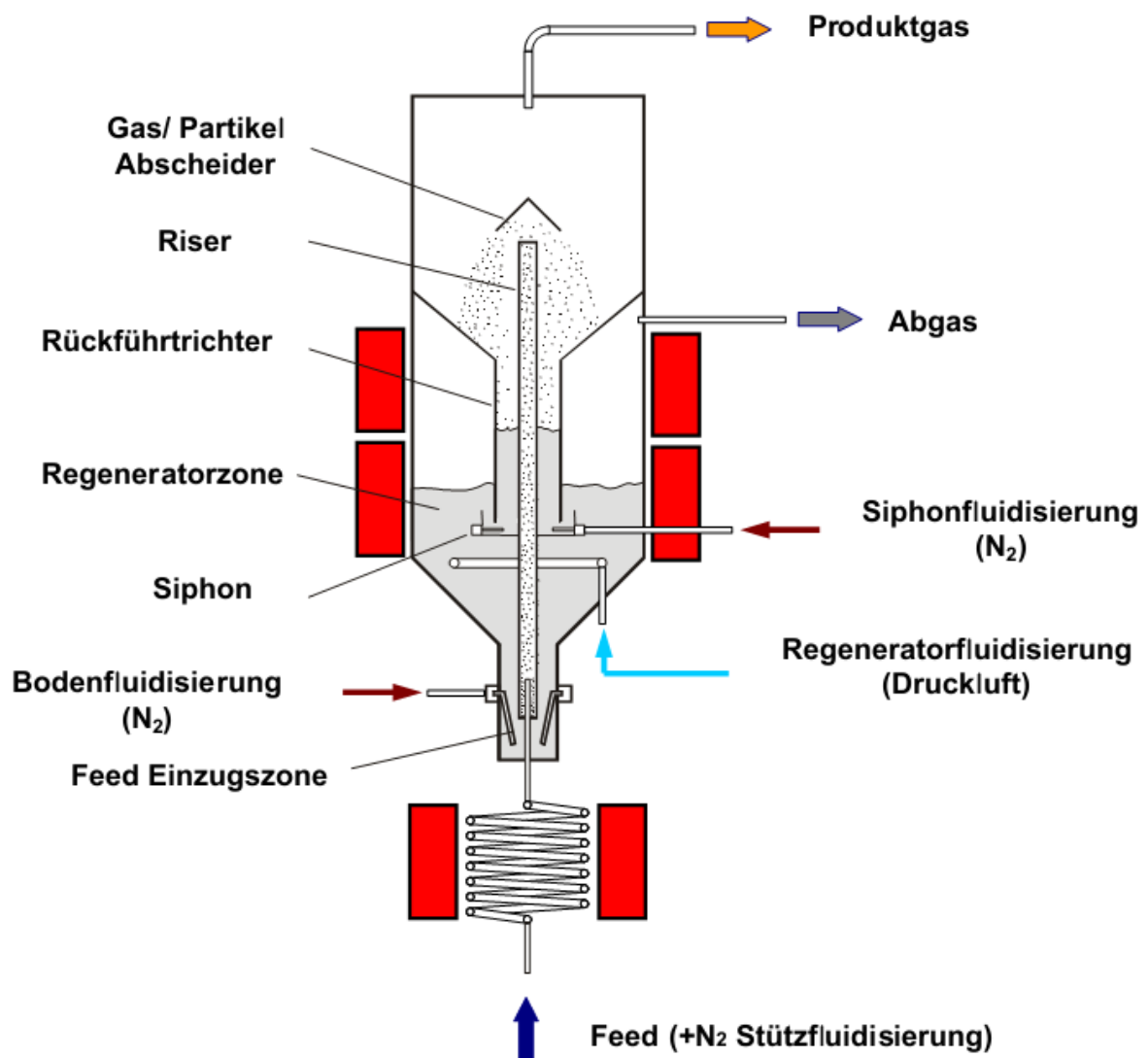


Abbildung 14: Schematische Darstellung der verwendeten FCC-Pilotanlage

**Tabelle 3:** Daten der Versuchsanlage

Daten der Versuchsanlage		
Höhe	2,5	[m]
Länge Riser	2,022	[m]
Durchmesser Riser	0,0205	[m]
Durchmesser Regenerator	0,18	[m]
Katalysator	Formstabiler Zeolith	
Masse Katalysator	9-11	[kg]
Risertemperatur	500-850	°C
Regeneratortemperatur	≈650	°C
Feedrate	≈3	[kg·h <sup>-1</sup> ]
Katalysator-zu-Öl-Verhältnis	15-50	
Verweilzeit im Riser	0,7-1,4	[s]
Druck	atmosphärisch	

Der Einsatz, im Weiteren oft als Feed bezeichnet, wird zuerst in einem Vorwärmgefäß auf eine Temperatur von etwa 80°C gebracht. Dies dient dazu, dass die daran anschließende Pumpe die, bei Raumtemperatur häufig sehr viskosen Öle oder gar festen Fette, besser fördern kann. Der Einsatz wird zusammen mit einer N<sub>2</sub>-Stützfluidisierung in einen Röhrenofen gepumpt, wo er auf etwa 250°C vorgewärmt wird. Die Stützfluidisierung wird jedoch nur bei geringen Feedraten, also besonders beim An- und Abfahren benötigt.

Das Öl wird mit dem Katalysator in Kontakt gebracht und in einem Vorwärmofen erhitzt, von dem aus es in den Reaktor gelangt. Bedingt durch die Temperaturzunahme verdampft das Öl und erhöht dadurch sehr stark sein Volumen. Durch diese Volumenzunahme, beim Verdampfen und anschließend beim Cracken, erfolgt ein sehr rascher Transport durch den Riser. Die Volumensänderung tritt durch den Wechsel der Aggregatzustände und dem Aufspalten großer Moleküle in eine Vielzahl kleinerer auf. Eine genaue Berechnung ist sehr aufwendig, jedoch kann man von einer Verweilzeit von weniger als 2 Sekunden ausgehen.

Der Riser arbeitet im Bereich des pneumatischen Transportes. Dabei übersteigt die Strömungsgeschwindigkeit die Austragsgeschwindigkeit um ein vielfaches. Es kommt zum Austrag des Bettmaterials. Dies ist in diesem Fall erwünscht, da der verbrauchte Katalysator regeneriert werden muss. Die Trennung des Gases von den Katalysatorpartikeln erfolgt durch die Querschnittszunahme nach dem Riser. Weiters sorgt ein Prallkegel für eine Impulsumkehr der Katalysatorpartikeln. Während das Bettmaterial beim Stoß gegen die Wände des Abscheiders nicht weiter nach oben steigen kann und dadurch nach unten in den Rückführtrichter fällt, kann das gespaltene Produktgas den Prallabscheider umströmen.

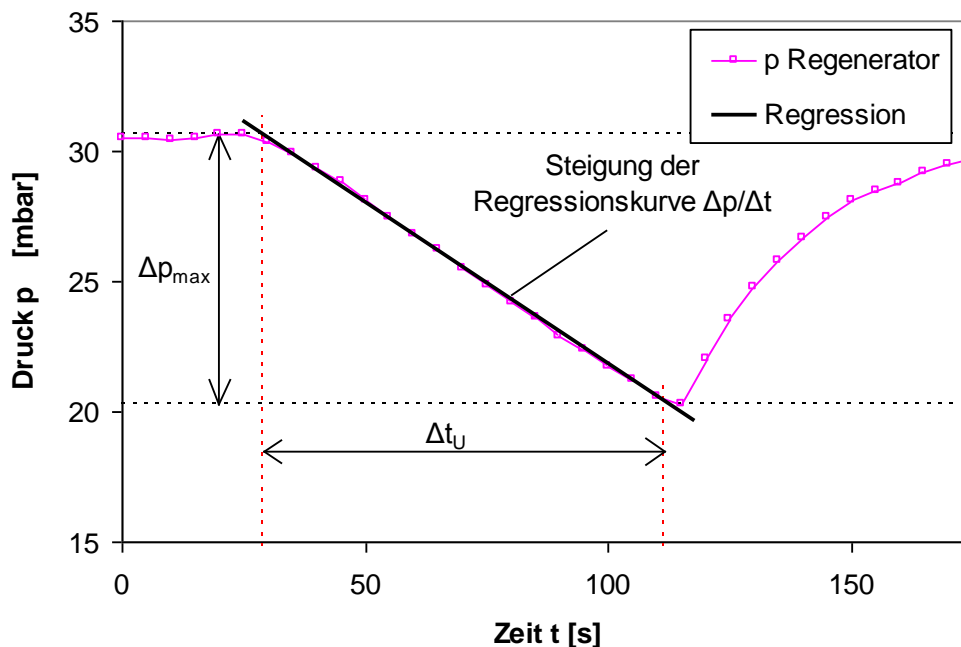
Das Produktgas gelangt dann durch die Produktgasleitung zu einer Fackel wo es aus Sicherheitsgründen verbrannt wird. Während eines Versuches erfolgt die Entnahme des gebildeten Produktes durch Absaugen eines Teilgasstromes aus der Produktgasleitung. Dieser Produktgasstrom wird gekühlt und somit teilweise wieder in den flüssigen Aggregatzustand zurückgeführt.

Im Rückführteil sammelt sich der Katalysator, bevor er durch einen Siphon in den Regeneratorteil fließt. Der Siphon ist ein sehr wichtiger Bestandteil dieser Konstruktion. Da für den Abbrand des Kokes im Regenerator (Luft-) Sauerstoff benötigt wird, die heißen Kohlenwasserstoffe im Riser jedoch bei Anwesenheit von Sauerstoff sofort verbrennen würden, muss eine Trennung zwischen beiden Bereichen erfolgen. Das geschieht durch den Siphon. Dies ist keine perfekte Trennung, jedoch konnte in früheren Arbeiten (Schönberger, 2007) gezeigt werden, dass die Leckage vom Riser in den Regenerator praktisch nicht existent ist. In der anderen Richtung kommt es jedoch zu einem geringen Gasaustausch. Dies ist bei der Auswertung zu beachten, da ein Teil des im Produktgasstrom detektierten CO<sub>2</sub> dieser Leckage zuzuschreiben ist.

Der Siphon hat darüber hinaus einen weiteren Nutzen. Reichhold (Reichhold, 1996) hat ein Verfahren entwickelt, das eine Umlaufratenmessung ermöglicht. Dieser sehr wichtige Parameter ist normalerweise nur sehr schwer und mit hohem Aufwand zugänglich. Aus der Umlaufrate kann das C/O-Verhältnis berechnet werden, also das Verhältnis von Katalysator zu zugeführtem Öl-Feed. Das hier verwendete Verfahren der Umlaufratenmessung beruht darauf, dass die Siphonfluidisierung abgestellt wird. Dies führt dazu, dass der Katalysator im Rückführteil aufgestaut wird und entsprechend im Regenerator die Betthöhe sinkt. Die Betthöhe ist dem Druckverlust direkt proportional, man kann also aus der Abnahme des Regeneratordrucks die Umlaufrate bestimmen (siehe auch (Schönberger, 2007)).

$$U = \frac{\frac{\Delta p_{max}}{\Delta t_U} * A_{Reg}}{g} \quad (1)$$

Den Zusammenhang zwischen Umlaufrate,  $U$ , und Abnahme des Regeneratordruckverlustes kann man obenstehender Gleichung (1) entnehmen.



**Abbildung 15:** Bestimmung der Umlaufratenmessung.

In Abbildung 15 ist das annähernd lineare Absinken des Regeneratordrucks während der Abschaltphase der Siphonfluidisierung erkennbar. Der reale Verlauf des Regeneratordruckabfalls wird durch eine Regressionsgerade angenähert, dessen negative Steigung  $\left(\frac{\Delta p}{\Delta t}\right)$  proportional zur Katalysator-Umlaufrate  $\dot{m}_{Katalysator}$  ist.

Aus der maximalen Druckdifferenz des Regeneratordruckes, vor und nach der Siphonabschaltung, während der Zeitdauer  $\Delta t_U$ , lässt sich darüber hinaus die Abnahme der Katalysator-Schütthöhe  $H$  ermitteln.

Der Übergang vom Festbett zur Wirbelschicht erfolgt unter der Bedingung, dass die Widerstandskraft der Gasströmung auf das Schüttgut gleich dem Gewicht der Summe der Einzelpartikel ist. Aus diesem Kräftegleichgewicht ergibt sich durch Umformen schließlich Gleichung (2).

$$\Delta p * A = (\rho_p - \rho_g) * (1 - \varepsilon) * H * A * g \quad (2)$$

Für die stationäre Wirbelschicht gilt weiters, dass der Druckverlust  $\Delta p$  über der Schüttung konstant ist. Durch die Division von Gleichung (2) mit der Querschnittsfläche  $A$  erhält man die Gleichung (3).

$$\Delta p = (\rho_p - \rho_g) * (1 - \varepsilon) * \frac{V_{ges}}{A} * g \quad (3)$$

Wobei für  $V_{ges}$  gilt  $V_{ges} = \frac{m_p}{(1-\varepsilon)*\rho_p}$  (4)

Betrachtet man nun die zeitliche Änderung des Druckabfalls, die Abnahme des hydrostatischen Druckes während einer Zeitdauer  $\Delta t$ , so folgt Gleichung (5) und daraus erhält man durch Umformen Gleichung (6)

$$\Delta p = \frac{(\rho_p - \rho_g)}{\rho_p} * \frac{m_p}{A} * g \Big| : \Delta t \quad (5)$$

$$\dot{m}_p = \frac{\Delta m_p}{\Delta t} = \frac{A}{g} * \frac{\rho_p}{(\rho_p - \rho_g)} * \left( \frac{\Delta p}{\Delta t} \right) \quad (6)$$

Setzt man in die Gleichung (6) die Regeneratorgrößen ein und berücksichtigt, dass die Dichte der Partikel wesentlich größer als die Dichte des Fluidisierungsgases (Luft, Rauchgas) ist ( $\rho_p \gg \rho_g$ ), so erhält man schließlich die vereinfachte Gleichung (7)

$$\dot{m}_{Katalysator} \approx \frac{A_{Regenerator}}{g} * \left( \frac{\Delta p}{\Delta t} \right) \quad (7)$$

Schließlich errechnet sich das Katalysator/Öl- Verhältnis aus der Gleichung (8)

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

## 3.2 Versuchsdurchführung

An dieser Stelle soll der allgemeine Ablauf eines Versuches genauer beschrieben werden.

### 3.2.1 Vorbereiten der Anlage

Die Schritte zum Vorbereiten und Anfahren der Anlage umfassen in erster Linie das Einschalten der Fluidisierungen und der Heizschalen. Das System wird zu diesem Zeitpunkt aus Kostengründen mit Pressluft, anstelle von Stickstoff, betrieben.

Ein wichtiger Schritt zur Qualitätssicherung ist die Kalibrierung der Abgasmessgeräte. Diese dienen dazu, die Gase CO, CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> im Regeneratorabgas zu detektieren. Bei der Auswertung wird aus der Gesamtkohlenstoffmenge auf die Koks menge rückgerechnet.

### 3.2.2 Erreichen eines stabilen Betriebspunktes

Sobald die Anlage eine konstante Temperatur erreicht hat kann mit dem Zuführen des Feeds begonnen werden.

Dazu ist es wichtig, zuvor die Fluidisierungen (Boden, Riser und Siphon) von Luft auf Stickstoff umzuschalten. Darüber hinaus muss aus Sicherheitsgründen darauf geachtet werden, dass die Stützflamme am Ende der Produktgasleitung brennt.

Wenn der gesamte Produktbereich mit Stickstoff gespült ist, kann Feed zugeführt werden. Dazu ist es notwendig, dass gegengleich mit der Steigerung der Pumpleistung die Riserfluidisierung zurückgenommen wird.

Sobald die Temperaturen (Riser und Regenerator) stabil sind, sollten die Abgaswerte gleichfalls zur Ruhe kommen. Wenn die Werte über einen längeren Zeitraum stabil sind, kann mit einer Absaugung (Probenahme) begonnen werden.

### 3.2.3 Probenahme

Vor der Probenahme ist es wichtig, dass alle notwendigen Daten aufgezeichnet wurden, vor allem das Leergewicht der Probeflasche und der Stand der Gasuhr sind hierbei essentiell. Ist dies der Fall, wird die Membranpumpe aktiviert und Produktgas aus der Produktgasleitung wird über einen Intensivkühler geleitet. Dort kondensiert ein Großteil aller flüssigen Produkte aus. Die nicht kondensierbaren Anteile werden durch eine Gasmaus geleitet, von dort dann wieder zurück in die Fackel.

Am Ende der Probenahme, wird die exakte Dauer der Probenahme zu Bilanzierung auch notiert, werden die kondensierten Anteile in einer Probeflasche gesammelt und die Gasmaus wird so schnell wie möglich zur Analyse zum Gas-GC gebracht.

### 3.2.4 Beendigung des Versuches

Am Ende des Versuches wird ein Feedstop durchgeführt. Dazu wird die Feedpumpe abgeschaltet und wenig später die Riserfluidisierung langsam eingeschalten. Dieser Schritt sollte langsam erfolgen, da es sonst zu einer punktuellen Überlastung des Kamins kommen kann.

Nun kann die Anlage ausgeheizt werden. Dazu wird die Temperatur im Regenerator auf 700°C erhöht. Sobald die Abgaswerte im Regenerator anzeigen, dass praktisch sämtlicher Koks verbrannt ist (CO<sub>2</sub> Wert sinkt hierbei auf null Prozent ab), kann mit den Nachbereitungen begonnen werden.

Die Heizschalen können nun abgeschaltet werden, die Fluidisierung muss jedoch weiter laufen, solange das System noch deutliche Restwärme aufweist. (Weinert, 2009)

## 3.3 Analytik

### 3.3.1 Gas-GC

Die Analyse der gasförmigen Produkte erfolgt in einem GC der Firma Shimadzu mit der Typenbezeichnung LC 17A.

Dazu wird ein genau bekanntes Gasvolumen (100 µL) mittels einer gasdichten Hamiltonspritze aus der Gasmaus entnommen und in den Injektor des Gaschromatographen eingespritzt. Im Gaschromatographen selbst wird der Gasstrom in zwei Teilströme aufgespaltet, wobei ein Teilstrom zum Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) gelangt und der andere zum Flammenionisationsdetektor (FID). Das verwendete Trägergas ist Helium.

Die Detektion der Kohlenwasserstoffe erfolgt am Flammenionisationsdetektor, die restlichen Gase (CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>) werden am Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen.

Die Bestimmung erfolgt hier durch eine Kalibrierung mit einem externen Standard. Dabei sind die Retentionszeiten den einzelnen Substanzen zugeordnet und die Peakflächen entsprechen den Konzentrationen. Daher ist es von großer Wichtigkeit, dass die Probe immer im exakt selben Volumen wie der Standard aufgegeben wird.

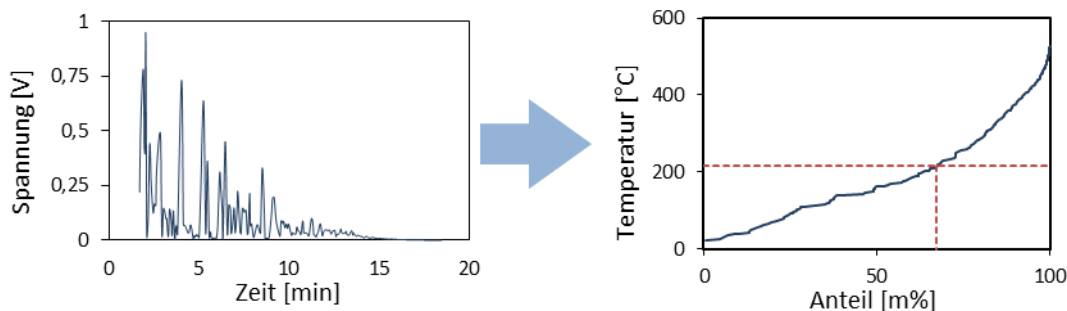
Die gasförmige Probe enthält auch einen gewissen Anteil an nicht kondensierten höheren Kohlenwasserstoffen ( $C_5$  und  $C_6$  hauptsächlich), die später bei der Auswertung der flüssigen (Benzin) Fraktion zugeschlagen werden.

**Tabelle 4:** Daten der Gas-GC

Gas-GC	
<b>Säule</b>	I: Varian CP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> II: CP CarboPLOT P7
<b>Phase</b>	I: 100% Polydimethylsiloxan II: Carbon Porous Layer
<b>Dimensionen</b>	I: 50 m x 0,25 mm ID 4 µm df II: 27,5 m x 0,53 mm ID x 25 µm df
<b>Ofenprogramm</b>	50°C auf 200°C; Analysenzeit 30 min
<b>Trägergas</b>	Helium 1,46 mL/min constant flow
<b>Injektor</b>	Splitless 100µL @ 200°C
<b>Detektor</b>	I: Flammenionisationsdetektor (FID) bei 200°C II: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) bei 105°C

### 3.3.2 SimDest-GC

Für die Analyse der flüssigen Produkte muss die Probe zuerst filtriert werden, da etwaig mitgerissene Katalysatorpartikel zuvor entfernt werden müssen. Erst wenn die flüssigen Proben derart aufbereitet sind, können sie im GC auf ihre Siedekurve hin untersucht werden. Der SimDest-GC ist – wie auch der Gas-GC – ein LC 17A der Fa. Shimadzu.



**Abbildung 16:** Auswertung des SimDest-Chromatogramms

**Tabelle 5:** Daten zur SimDest-GC

<b>SimDest-GC</b>	
<b>Säule</b>	Zebtron ZB-1
<b>Phase</b>	100%Polydimethylsiloxan
<b>Dimensionen</b>	30 m x 0,32 mm ID x 0,25 µm df
<b>Ofenprogramm</b>	35°C auf 350°C; Analysenzeit: 22 Minuten
<b>Trägergas</b>	Wasserstoff 1,68 ml pro Minute, constant flow
<b>Injektor</b>	Split 30:1 1 µl bei 350°C
<b>Detektor</b>	Flammenionisationsdetektor (FID) bei 350°C

### 3.4 Abgasmessung

Der Abgasstrom, der durch die Verbrennung des Koks im Regenerator entsteht, wird kontinuierlich analysiert und in Echtzeit dargestellt. Aus diesen Werten kann dann fortlaufend der Koksanteil bestimmt werden.

Ein Gasanalysator der Firma Rosemount bestimmt dazu laufend die Konzentration an CO, CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>. Die beiden Ersteren werden dabei mittels nichtdispersiver Infrarotspektroskopie (NDIR) detektiert. Der Sauerstoff, der keine Infrarot aktive Schwingung aufweist, wird paramagnetisch detektiert.

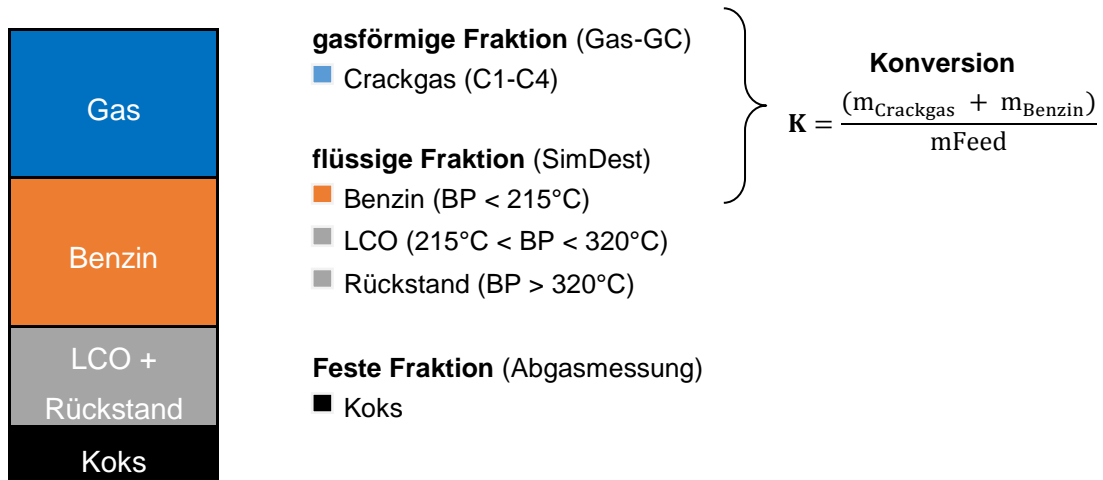
Dem Analysator vorgeschaltet sind sowohl ein Filter, um ausgetragene Katalysatorpartikel zurückzuhalten, wie auch ein Kühlkoffer, der dazu dient, das im Abgas vorhandene Wasser, das die empfindlichen Messgeräte stören würde, zu kondensieren und so aus dem Gasstrom zu entfernen.

### 3.5 Konversionsrate und Produktspektrum

Neben Benzin stellt das Crackgas das zweite, und eigentliche Haupt-, Wertprodukt des katalytischen Crackens dar. Insbesondere die darin enthaltenen Gase Ethylen und Propylen sind in der Kunststoffindustrie wichtige Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Polymeren.

Eine entscheidende Kenngröße für die Beurteilung des Crackprozesses ist die sogenannte Konversionsrate. Diese berechnet sich als Summe der Massen von Crackgas und Benzin bezogen auf die Masse des Einsatzstoffes. Die Konversion ist somit ein vergleichbares Maß für den Anteil an erwünschten Produkten aus dem Crackprozess.

Abbildung 17 gibt einen Überblick über die, in der FCC erzeugten, Produkte und Produktgruppen sowie deren einzelnen Fraktionen.



**Abbildung 17:** Produktspektrum der FCC Anlage



## 4 Versuchsergebnisse

### 4.1 Vorversuche

Im Vorfeld zu den Versuchen dieser Diplomarbeit wurden bereits zwei Versuche mit Lignineinsatzstoffen durchgeführt.

Die erste Versuchsreihe beschäftigte sich mit dem Temperaturverhalten von Lignin in Reinform und aufgelöst in VGO. Diese Versuche sollten klären ob sich feste Ligninproben aufschmelzen lassen oder ob diese bei erhöhten Temperaturen in Vakuumgasöl löslich sind. Dies ist vor allem deshalb von Belang, da das feste Lignin nicht in die FCC-Anlage eingeleitet werden kann.

Die zweite Versuchsreihe beschäftigte sich mit in geklärtem Sumpföl (GSO) gelöstem Lignin. Hierbei wurde von der BDI bereits der Versuch unternommen, Lignin in geklärtem Sumpföl zu lösen. Diese Proben wurden dann an der FCC Versuchsanlage untersucht.

#### 4.1.1 Temperaturverhalten von Lignin

Im ersten Teil der Versuchsreihe wurden Ligninproben in Keramiktiegel in eingewogen und bei unterschiedlichen Temperaturen in Reinform betrachtet. Anschließend wurde eine weitere Versuchsreihe mit 20 Massenprozent Lignin in Vakuumgasöl betrachtet und bei den gleichen Temperaturen wie zuvor untersucht. Hiermit sollte vor allem die Löslichkeit und die Temperaturstabilität von Lignin eruiert werden. Die eingewogenen Tiegel wurden hierbei unter stabilen Temperaturen bis zur Gewichtskonstanz behandelt, ausgekühlt und erneut ausgewogen.

Die folgenden Tabellen zeigen die Ergebnisse dieser Versuchsreihen:

##### 4.1.1.1 Ligninversuche mit reinem Lignin

**Tabelle 6:** reiner Ligninversuch bei 110°C

Reines Lignin		110°C		
Probe	Tiegelgewicht leer	Tiegelgewicht mit Probe vor dem Versuch	Tiegelgewicht mit Probe nach dem Versuch	Verlust
1	19,10	22,33	22,19	4,27%
2	19,19	23,42	23,27	3,54%
3	19,46	23,53	23,39	3,49%
			<b>Gemittelter Verlust:</b>	<b>3,77%</b>

**Tabelle 7:** reiner Ligninversuch bei 150°C

Reines Lignin		150°C		
Probe	Tiegelgewicht leer	Tiegelgewicht mit Probe vor dem Versuch	Tiegelgewicht mit Probe nach dem Versuch	Verlust
1	19,80	23,10	22,94	5,00%
2	19,28	23,71	23,50	4,88%
3	19,92	23,22	23,05	4,97%
			<b>Gemittelter Verlust:</b>	<b>4,95%</b>

**Tabelle 8:** reiner Ligninversuch bei 250°C

Reines Lignin		250°C		
Probe	Tiegelgewicht leer	Tiegelgewicht mit Probe vor dem Versuch	Tiegelgewicht mit Probe nach dem Versuch	Verlust
1	19,32	22,63	21,30	40,36%
2	19,86	22,93	21,71	39,64%
3	20,16	22,96	21,89	38,27%
			<b>Gemittelter Verlust:</b>	<b>39,42%</b>

**Tabelle 9:** reiner Ligninversuch bei 300°C

Reines Lignin		300°C		
Probe	Tiegelgewicht leer	Tiegelgewicht mit Probe vor dem Versuch	Tiegelgewicht mit Probe nach dem Versuch	Verlust
1	19,38	23,01	20,36	73,12%
2	20,02	23,14	20,89	72,06%
3	20,05	23,36	21,08	68,94%
			<b>Gemittelter Verlust:</b>	<b>71,37%</b>

**Tabelle 10:** reier Ligninversuch bei 350°C

Reines Lignin		350°C		
Probe	Tiegelgewicht leer	Tiegelgewicht mit Probe vor dem Versuch	Tiegelgewicht mit Probe nach dem Versuch	Verlust
1	19,12	22,81	19,23	97,04%
2	19,51	22,95	19,62	97,04%
3	19,50	23,01	19,61	96,99%
			<b>Gemittelter Verlust:</b>	<b>97,02%</b>

#### 4.1.1.2 Ligninversuche mit 20% Lignin in Vakuumgasöl

**Tabelle 11:** 20 m% Lignin bei 110°C

20 m% Lignin in VGO		110°C		
Probe	Tiegelgewicht leer	Tiegelgewicht mit Probe vor dem Versuch	Tiegelgewicht mit Probe nach dem Versuch	Verlust
1	19,94	28,58	28,54	0,49%
2	19,16	29,07	29,03	0,39%
3	19,70	32,24	32,20	0,34%
			<b>Gemittelter Verlust:</b>	<b>0,40%</b>

Tabelle 12: 20 m% Lignin bei 150°C

20 m% Lignin in VGO		150°C		
Probe	Tiegelgewicht leer	Tiegelgewicht mit Probe vor dem Versuch	Tiegelgewicht mit Probe nach dem Versuch	Verlust
1	19,83	31,00	30,66	3,05%
2	19,85	32,57	32,26	2,47%
3	19,43	34,38	34,07	2,09%
<b>Gemittelter Verlust:</b>				<b>2,54%</b>

Tabelle 13: 20 m% Lignin bei 250°C

20 m% Lignin in VGO		250°C		
Probe	Tiegelgewicht leer	Tiegelgewicht mit Probe vor dem Versuch	Tiegelgewicht mit Probe nach dem Versuch	Verlust
1	19,86	34,50	27,86	45,36%
2	19,70	37,14	29,84	41,82%
3*	19,34	31,86	26,83	40,22%
<b>Gemittelter Verlust:</b>				<b>43,59%</b>
<i>*Aufgrund starker Abweichung wurde die dritte Probe als Ausreißer gestrichen</i>				

Tabelle 14: 20 m% Lignin bei 300°C

20 m% Lignin in VGO		300°C		
Probe	Tiegelgewicht leer	Tiegelgewicht mit Probe vor dem Versuch	Tiegelgewicht mit Probe nach dem Versuch	Verlust
1	19,41	33,51	25,63	55,84%
2	19,89	36,10	26,99	56,21%
3	20,05	33,31	25,48	59,02%
<b>Gemittelter Verlust:</b>				<b>57,03%</b>

Tabelle 15: 20 m% Lignin bei 350°C

20 m% Lignin in VGO		350°C		
Probe	Tiegelgewicht leer	Tiegelgewicht mit Probe vor dem Versuch	Tiegelgewicht mit Probe nach dem Versuch	Verlust
1	19,16	31,78	20,64	88,22%
2	20,11	33,79	22,68	81,27%
3	19,40	34,10	23,65	71,12%
<b>Gemittelter Verlust:</b>				<b>80,20%</b>

#### 4.1.1.3 Schlussfolgerung

Durch diese Versuche wird klar aufgezeigt, dass Lignin sich bereits bei einer Temperatur von 300°C zu siebzig Prozent zersetzt. Hierbei treten vor allem die volatilen, also die flüchtigen organischen, Anteile aus der Ligninstruktur aus.

Bei Temperaturen von 350°C beträgt der Verlust bereits 97% und es bleiben nur etwa drei Prozent des Einsatzstoffes zurück die sich als nichtflüchtig erwiesen.

Die Temperaturversuche von Lignin in Vakuumgasöl zeigen, dass die durchschnittliche Verlustleistung gesenkt werden konnte. Bei dem Versuch mit 300°C fiel der Verlust um 14,34% und bei dem Versuch von 350°C um 16,82% geringer aus.

Dies ist vor allem dem hohen Siedepunkt des Vakuumgasöls zuzuschreiben. Inwieweit die flüchtigen Verbindungen des Lignins dennoch austreten konnte nicht analytisch festgestellt werden. Jedoch sind auch durch die lange Versuchsdauer, verursacht durch das Trocknen bis zur Gewichtskonstanz, Anteile des Vakuumgasöls, durch deren Dampfdruck, verloren gegangen.

Außerdem wurde versucht die FCC-Technikumsanlage mit in VGO gelöstem Lignin zu betreiben. Hierfür wurde der Einsatzstoff (20 Massenprozent Lignin gelöst in Vakuumgasöl) für drei Stunden bei 200°C vorgewärmt und in die Anlage geleitet. Es konnte jedoch kein stationärer Betrieb erreicht werden da dieser Einsatz zu sehr zum Verkoken neigte. Durch dieses stark instationäre Verhalten war eine analytische Auswertung nicht möglich.

Diese Versuchsreihe zeigt die Schwierigkeiten mit der Handhabung von reinem Lignin. Als Feststoff besteht keine Möglichkeit es kontinuierlich in die FCC-Anlage einzuleiten und die Versuche es in Vakuumgasöl zu lösen scheiterten ebenfalls.

#### 4.1.2 Lignin in geklärtem Sumpföl

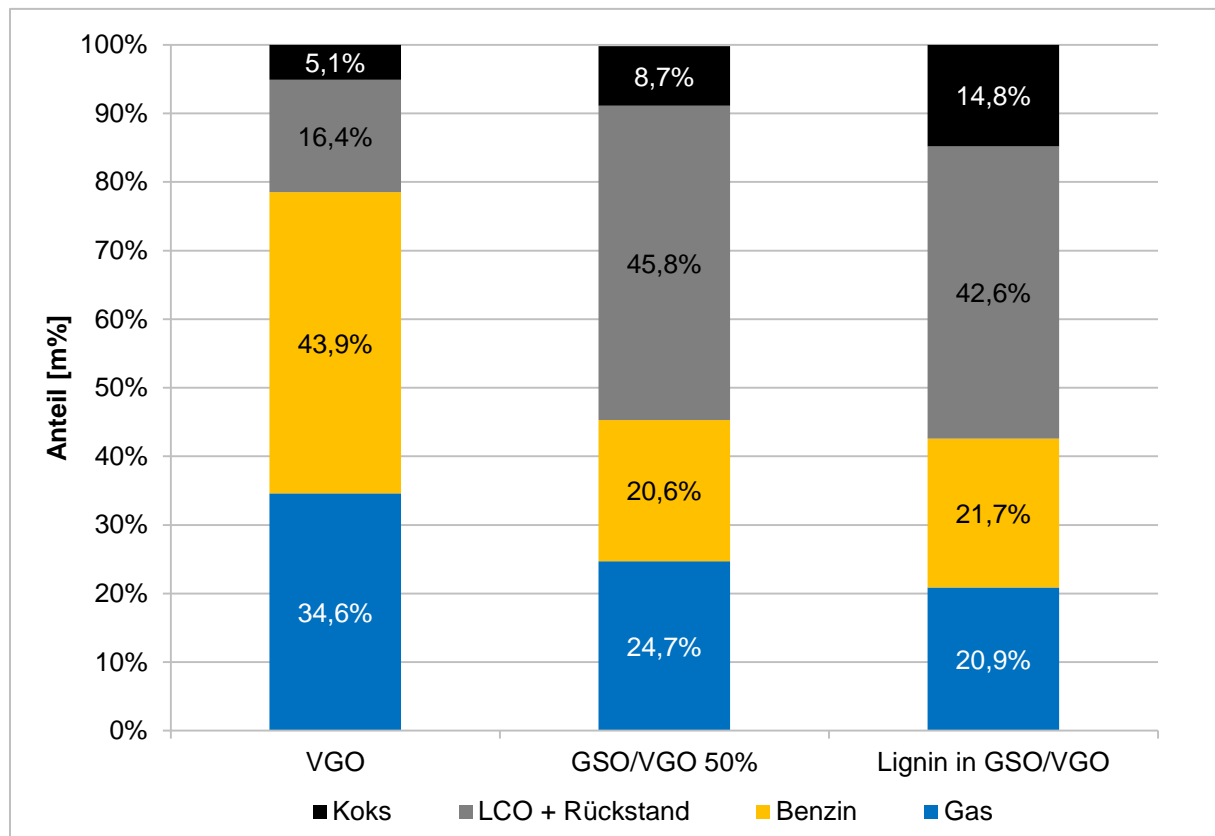
Für diesen Versuch wurde ein Base-Case aus hydriertem Vakuumgasöl, eine Mischung aus geklärtem Sumpföl (GSO) und Vakuumgasöl, sowie Lignin in geklärtem Sumpföl und Vakuumgasöl verglichen. Die Mischung aus Vakuumgasöl und geklärtem Sumpföl wurde im Verhältnis 1:1 erstellt.

Sowohl das Vakuumgasöl, als auch das geklärte Sumpföl wurden von der OMV zur Verfügung gestellt. Die Mischung von VGO und GSO mit Lignin wurde von der Firma BDI BioCRACK durchgeführt und wurde bereits einsatzbereit angeliefert.

Die angelieferte Probe war bei Raumtemperatur beinahe fest und wurde erst durch leichte Erwärmung, bei etwa 30°C, flüssig.

Die Versuche wurden jedoch, anders als in den darauffolgenden BioCRACK Versuchen, mit einem E-Space Katalysator der Firma Grace Davison durchgeführt.

Die folgende Abbildung zeigt die drei unterschiedlichen Messungen bezogen auf die Produktlumps:



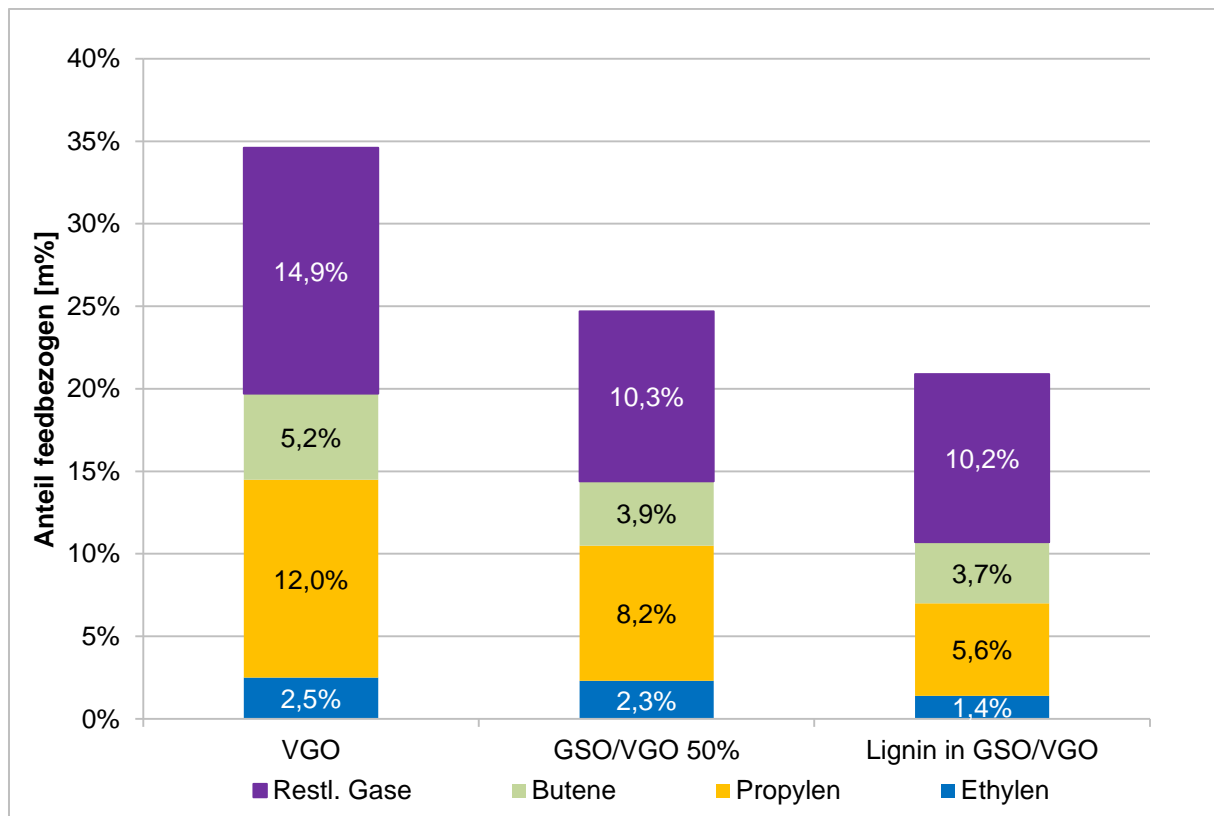
**Abbildung 18:** Zusammenfassung Gesamtkonversion Lignin in GSO und VGO

Die Lignin GSO/VGO Probe die, bei der letzten Versuchsreihe in die Anlage geführt wurde, zeigte sehr starke Verkokungsneigungen auf und es konnte daher keine wirklich stabile Anlageneinstellung gefunden werden um die Probe zu untersuchen. Aus einer der mehr oder weniger stationären Versuche konnte eine Analyse erstellt werden, die in der Abbildung 18 dargestellt wird.

Hierbei sind die starke Neigung zur Koksbildung und die Verschiebung zu höhersiedenden Flüssigfraktionen sichtbar. Der Kokswert verdreifacht sich beinahe von 5,1% im reinen VGO,

auf 14,8% in der Ligninlösung, während sich die höhersiedenden Fraktionen um 26,4% steigern. Diese Tendenzen sind auch schon beim Referenzbasecase ersichtlich, hier steigt der Koksanteil um 3,6% an und der Anteil an höhersiedenden Fraktionen verdreifacht sich beinahe von 16,4 auf 45,8%. Dies führt natürlich zu einer Senkung der Benzin und der Gasfraktion, vor allem die Benzinfraktion schrumpft von 43,9% auf 20,6% (Differenz von 23,3%) und die Gasfraktion verkleinert sich von 34,6 auf 24,7% um insgesamt 9,9%.

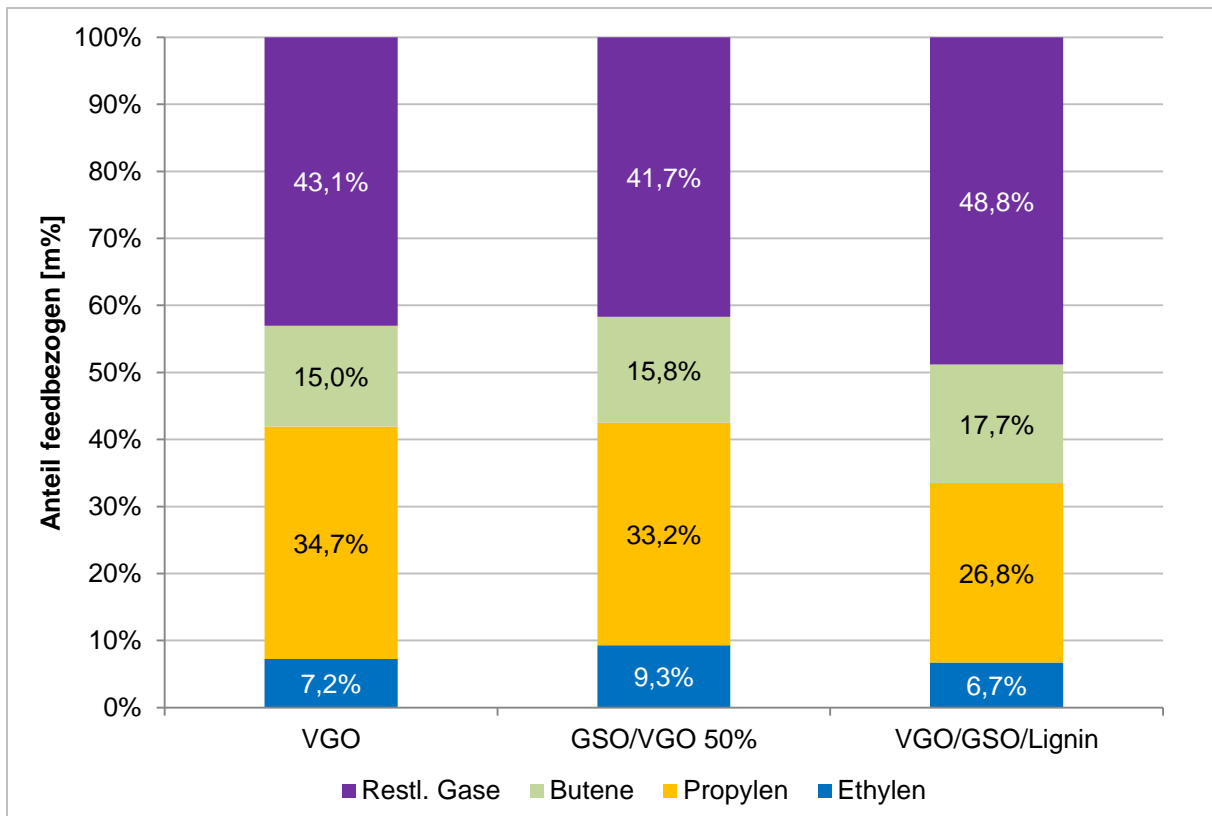
Dies entspricht einer extremen Wertminderung der eingesetzten Stoffe, da der Benzinanteil um 22,2% (von 43,95 auf 21,7%) sinkt und der Gasanteil sich um 13,7% vermindert (von 34,6 auf 20,9%). Durch die geringe Ausbeute an wertvollen Produkten ist dieser Prozess daher eher ungünstig und auch die Prozessierbarkeit selbst stellt sich als problematisch dar.



**Abbildung 19:** Olefine und restl. Gase im Vorversuch Lignin in GSO und VGO (feedbezogen)

Auch die Betrachtung der Gaslumps zeigt eine geringere Ausbeute der wertvollen Produkte Buten und Propylen. Die Butene sinken von 5,2% auf 3,7% ab und Propylen sinkt von 12,0% auf 5,6%. Dies entspricht einer Differenz von 1,5% und 6,4%. Auch die restlichen Gase (von 14,9 auf 10,2%) und Ethylen (von 2,5% auf 1,4%) nehmen ab, da die gesamte Gasfraktion kleiner als im Base-Case Versuch ist.

Insgesamt sind die starke Neigung zur Koksbildung und die stark verminderte Konversion in diesem Versuch hervorzuheben. Die erhöhte Koksbildung kann vor allem durch das geklärte Sumpföl und das Lignin erklärt werden. Dadurch neigt die FCC Anlage zu einem stark instationären Verhalten. Versuche die Anlage mit unterschiedlichen Stützfluidisierungen zu stabilisieren scheiterten jedoch.



**Abbildung 20:** Olefine und restl. Gase im Vorversuch Lignin in GSO und VGO (gasbezogen)

Die gasbezogenen Werte wirken zwar ein wenig stabiler und haben teilweise sogar leichte Steigerungen zu verzeichnen, sind jedoch nur noch schwer miteinander zu vergleichen da der Gesamtanteil der Gasfraktion in den einzelnen Versuchen so unterschiedlich zueinander ist.

#### 4.1.2.1 Schlussfolgerung

Diese Versuchsreihe zeigt erneut die Schwierigkeiten der Prozessierbarkeit von Lignin in einem Lösungsmittel. Die FCC Anlage erwies sich wieder als zu instationär und der eingesetzte Feed neigt stark zur Verkokung. Dadurch war es nicht möglich die Anlage längere Zeit in einem stabilen Zustand zu halten. Weiters sorgte die starke Verkokungsneigung für eine Reduktion der geforderten Rohstoffe auf Kosten der nicht verwertbaren Reststoffe, dies ist gut erkennbar am Absinken des Gasanteils um 13,16% und des Benzinanteils um 22,2%. Weiters verdreifachte sich der Koksanteil beinahe auf 14,8% und auch der hochsiedende Flüssiganteil stieg um 26,2%.

## 4.2 Versuchsübersicht

Insgesamt teilt sich die experimentelle Arbeit in vier Teile auf. Die Versuchsreihen umfassen sowohl einen Base Case als auch einen BioCRACK Feed, beide Einsätze wurden in der FCC- Anlage prozessiert.

Die als Base Case bezeichneten Proben sind die Verölungsmedien in denen die Biomasse, in der BDI BioCRACK Anlage, pyrolysiert wird. Die als BioCRACK Feed bezeichneten Einsatzstoffe sind die von der BDI angelieferten flüssigen Produkte, aus der Pyrolyse fester Biomasse in einem Verölungsmedium, die dann in der FCC Anlage katalytisch aufgespalten werden.

Die erste Versuchsreihe beinhaltet einen hydrierten und unhydrierten Base Case sowie einen unhydrierten BioCRACK Feed. Sowohl der Base Case wie auch der BioCRACK Einsatz der Versuchsreihen Zwei und Vier sind unhydriert. Der Base Case und der BioCRACK Feed der dritten Versuchsreihe wurden hydriert angeliefert. Die Hydrierung dieser Einsatzstoffe erfolgte vor der Pyrolyse.

**Tabelle 16:** Versuchsübersicht

	Base Case	Hydrierung	BioCRACK Feed für die FCC	Hydrierung
<b>Erste Versuchsreihe</b>	Base Case 1 Base Case 1	hydriert unhydriert	Nicht spezifizierter BioCRACK Feed	unhydriert
<b>Zweite Versuchsreihe</b>	Base Case 2	unhydriert	BioCRACK Feed aus Fichtenholz	unhydriert
<b>Dritte Versuchsreihe</b>	Base Case 3	hydriert	BioCRACK Feed aus Weizenstroh	hydriert
<b>Vierte Versuchsreihe</b>	Base Case 4	unhydriert	Nicht spezifizierter BioCRACK Feed	unhydriert

## 4.3 Verwendete Einsatzstoffe

### 4.3.1 Katalysator

Der in dem Projekt verwendete Katalysator wurde von der OMV bereitgestellt. Es handelt sich um einen sogenannten Gleichgewichtskatalysator (E-Kat), der aus der Großanlage in Schwechat abgezogen wurde. Der verwendete Katalysator trägt den Handelsnamen „Protagon“ der Firma Grace Davison. Die mittlere Korngröße beträgt 75 µm.

### 4.3.2 Versuchsreihen mit unterschiedlichen Einsatzstoffen

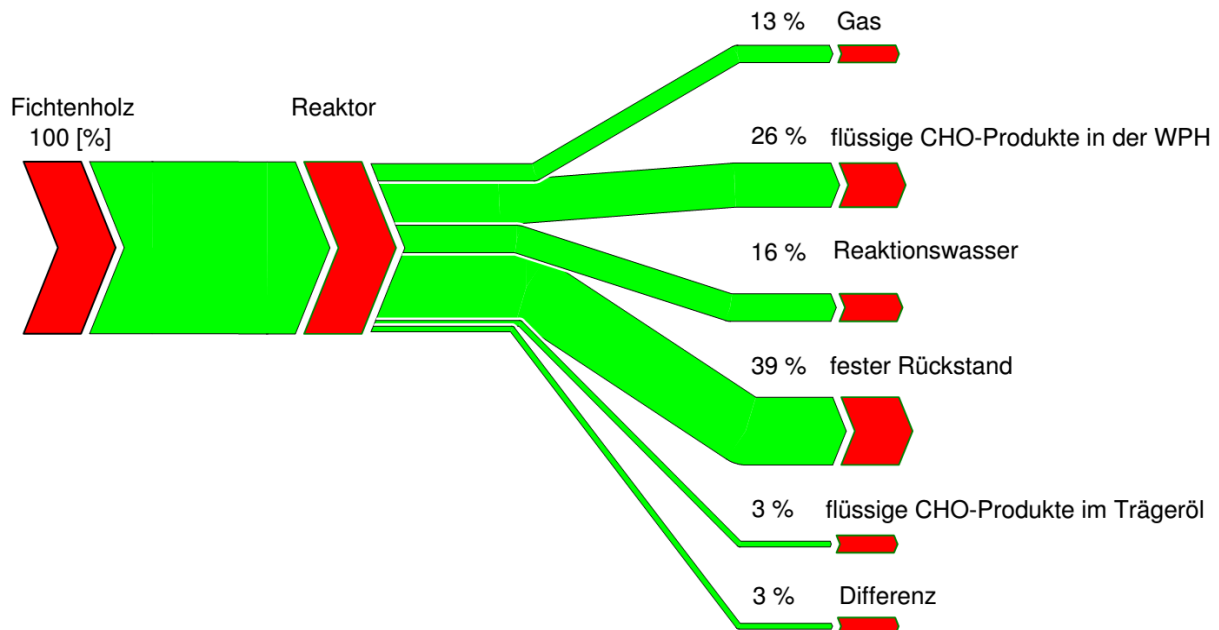
Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden Referenzversuche mit hydriertem und unhydriertem Vakuumgasöl (VGO) durchgeführt. Beide Vakuumgasöle stammen aus der Raffinerie Schwechat und wurden vom Auftraggeber zur Verfügung gestellt. Weiters wurden diverse Einsatzstoffe, im Weiteren als BioCRACK Feed bezeichnet, auf deren Prozessierbarkeit in einer FCC Anlage getestet.

Diese zu untersuchenden Einsatzstoffe wurden vom Kooperationspartner der OMV, der Firma BDI, hergestellt. Dieser Feed ist ein Teilstrom des Flüssigproduktes der durch die BDI betriebenen BioCRACK- Anlage. In dieser Anlage wird feste Biomasse in einem



Verölungsmedium pyrolysiert. Hierfür wurde in einem Reaktor in inerter Atmosphäre eine Flüssigphasenpyrolyse durchgeführt. Die Temperatur wurde dabei bei etwa 350°C gehalten.

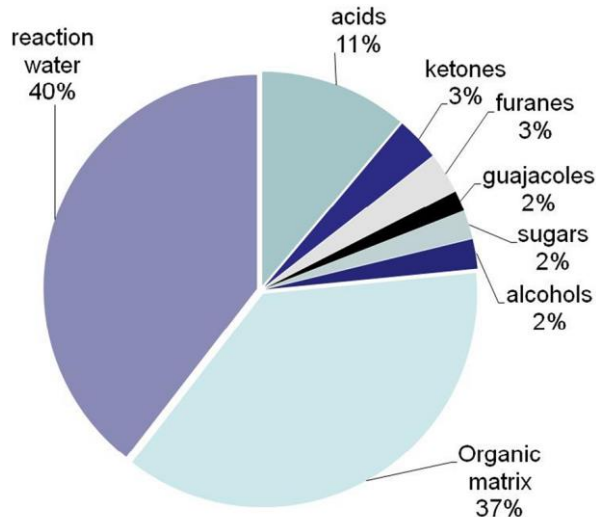
2012 wurde dieser Prozess an der TU Graz nachgestellt und analytisch ausgewertet. Daraus ergab sich die Massenbilanz der Pyrolyse folgendermaßen: Die in den Prozess eingebrachte Biomasse (Fichtenholz) teilt sich also in 13% gasförmige Stoffe, 26% flüssiger Kohlenwasserstoffverbindungen, 16% Wasser, 39% Pflanzenkohle (Biochar), 3% lösen sich im Wärmeübertragungsmedium und 3% gehen durch Ungenauigkeiten in der Massenbilanz verloren. Dies ist in Abbildung 21 graphisch aufgearbeitet.



**Abbildung 21:** Massenbilanz der Biomasse bei 350°C (Quelle: Schwaiger et. al. 2012)

Der Hauptbestandteil an flüssigen Produkten sind Wasser und flüssige Kohlenwasserstoffverbindungen. 20% dieser Kohlenwasserstoffe besitzen ein geringes Molekulargewicht zwischen 30 g/mol und 200 g/mol.

Die als organische Matrix bezeichneten Kohlenwasserstoffe sind nicht in der Gaschromatographie detektierbar und besitzen ein Molekulargewicht zwischen 400 und 1200 g/mol. Weitere Bestandteile, die gaschromatographisch ausgewertet wurden, sind: organische Säuren, Ketone, Furane, Guajacol, Zucker und Alkohole. Dies ist in Abbildung 22 graphisch aufgearbeitet.



**Abbildung 22:** Flüssige Produkte der Flüssigphasenpyrolyse  
(Quelle: Schwaiger et. al. 2012)

Die flüssigen Kohlenwasserstoffe sind jedoch noch mit Natrium-, Kalium- und Kalziumsalzen beladen und müssen daher über Separationsschritte aufgearbeitet werden.

Der gasförmige Anteil teilt sich in eine Mischung aus 33% Kohlenmonoxid, 51% Kohlendioxid und 16% volatilen organischen Anteilen auf. Die festen Bestandteile aus der Pyrolyse bezeichnet man als Biochar. Dieser hat einen Kohlenstoffgehalt von 75%. (Schwaiger et. al. 2012)

Bei der Biomasse die in der zweiten Versuchsreihe pyrolysiert wurde, handelte es sich um Fichtenholz, während in der dritten Versuchsreihe Weizenstroh pyrolysiert wurde. Über die weiteren BioCRACK Einsatzstoffe sind keine genauen Daten bekannt.

Im Rahmen des Versuchsprogrammes an der FCC- Technikumsanlage der TU Wien wurde ein umfangreiches Testprogramm durchgeführt. Die Risertemperatur wurde bei sämtlichen Versuchen auf 550°C geregelt. Bei jedem Versuch wurden drei Probenahmen angestrebt, dies konnte jedoch nicht bei allen Versuchsreihen realisiert werden, da die Anlage nicht mehr stationär betrieben werden konnte und daraus zu große Unregelmäßigkeiten resultierten.

#### 4.4 Erste Versuchsreihe

Im ersten Teil der ersten Versuchsreihe wurden Base Case Versuche sowohl mit hydriertem, als auch mit unhydriertem VGO durchgeführt.

Im zweiten Teil der ersten Versuchsreihe wurde der BioCRACK-Feed für den FCC-Prozess getestet. Da über die Prozessierbarkeit dieses Einsatzstoffes keinerlei Erfahrungen vorhanden waren und ähnliche Einsatzstoffe früherer Projekte zu größeren Problemen (Verkokungsneigung im Feedeintrittsbereich) geführt haben, wurde das Versuchsprogramm auf eine möglichst schonende und rasche Betriebsweise der Anlage hin optimiert. Es wurde deshalb BioCRACK-Einsatzstoff zu unhydriertem Feed zugemischt und nach erfolgreicher Absolvierung des Versuches die Beimischung schrittweise erhöht. Hierfür wurden Mischungen von 20 und 50 m% BioCRACK Einsatz mit unhydriertem VGO hergestellt. Zuletzt wurde dann der reine BioCRACK Einsatz untersucht.

#### 4.4.1 Base Case

Beide Versuchsserien des Basisversuches konnten erfolgreich absolviert werden. Die uneingeschränkte Prozessierbarkeit des unhydrierten VGOs stellte ein wesentliches Ergebnis dar, da dieses zum einen als Edukt in der BDI BioCRACK-Anlage eingesetzt wird und daher in gewisser Weise im zu untersuchenden Einsatzstoff vorhanden ist, und dieses andererseits auch als Einsatzstoff zur Herstellung der Mischungen im zweiten Versuchsteil verwendet wurde. Die erhaltenen Ergebnisse stellen daher die Ausgangsbasis für den Vergleich mit den Ergebnissen der Versuche mit BioCRACK-Einsatz dar.

Die Anlage wurde beim Einsatz von hydriertem VGO mit einer Feedrate von 2,3kg/h und bei Einsatz von unhydriertem VGO mit 1,9 kg/h betrieben. Diese Änderung wurde notwendig, um die Anlage bei gleichem Restsauerstoffgehalt im Regenerator zu betreiben.

In Abbildung 23 sind die Produktlumps der einzelnen Versuche eingetragen. Das beim hydrierten VGO ermittelte Produktspektrum ist für den verwendeten Katalysator und die eingestellten Prozessparameter typisch. Der Gas- und Benzinanteil ergeben zusammen eine Konversion von 80,0%. Die Versuche mit unhydriertem VGO ergeben einen deutlich geringeren Konversionsgrad von 74,4%. Es ist ein deutlicher Anstieg des Koksanteils auf 7,2% und der hochsiedenden Flüssigfraktion (Light Cycle Oil (LCO) + Rückstand) auf 18,4% erkennbar.

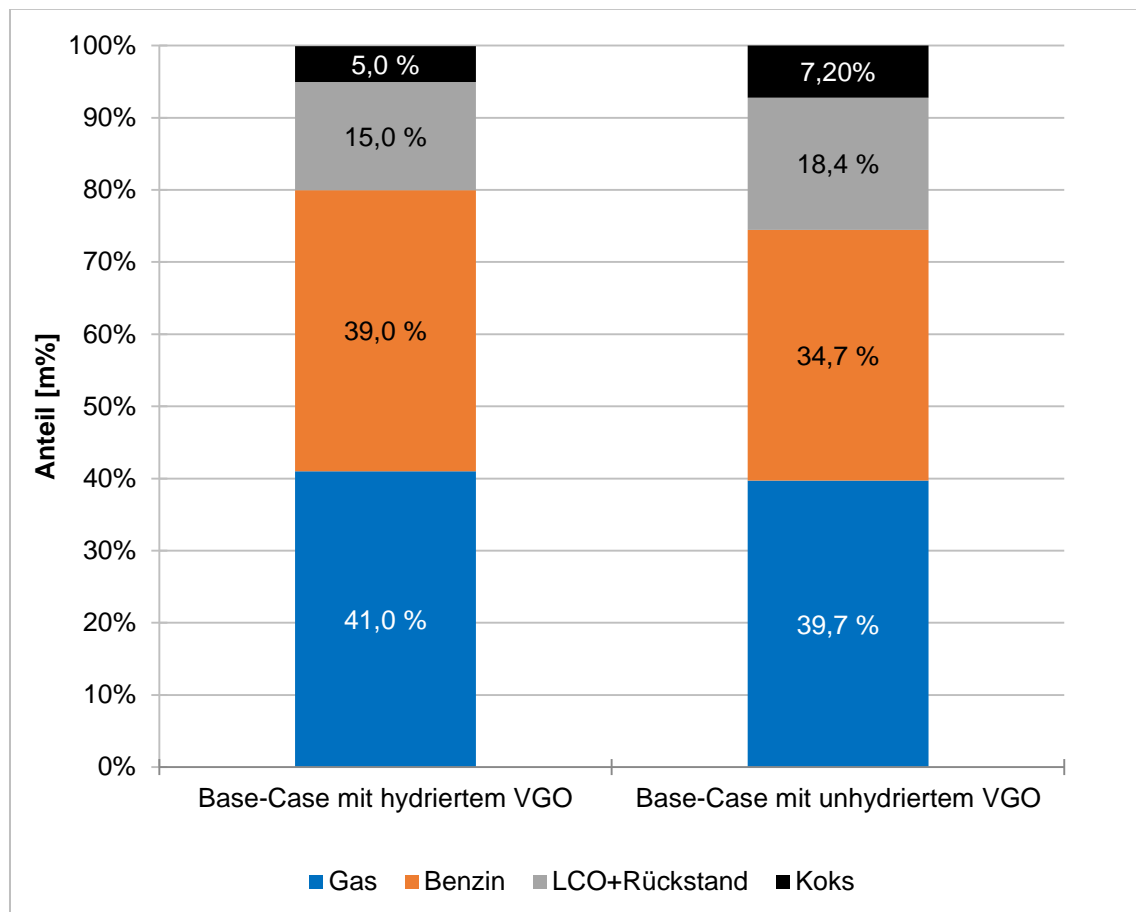


Abbildung 23: Produktlumps bei Base Case Versuch der ersten Versuchsreihe,  $T_{Riser} = 550^{\circ}\text{C}$

In Abbildung 24 sind die Gaslumps hinsichtlich der vorhandenen Olefine und der restlichen Gase, in denen die paraffinischen Anteile zusammengefasst sind, dargestellt. In der Rubrik „restliche Gase“ sind signifikante Unterschiede zwischen den beiden Versuchsserien feststellbar. Der Anteil an paraffinischen Gasen nimmt dabei um 1,4% ab. Bei den Olefinen ist kein wesentlicher Unterschied erkennbar. Typisch für den FCC-Prozess ist die sehr hohe Ausbeute an Propylen (14,2% beim hydrierten VGO). Ein wesentlicher Anteil ist weiters den Butenen zuzuschreiben (12,9% beim hydrierten VGO), in denen 1-Buten, Isobuten, trans-2-

Buten und cis-2-Buten zusammengefasst sind. Ethylen entsteht ebenfalls, allerdings in geringerem Ausmaß (2,8% bei hydriertem VGO).

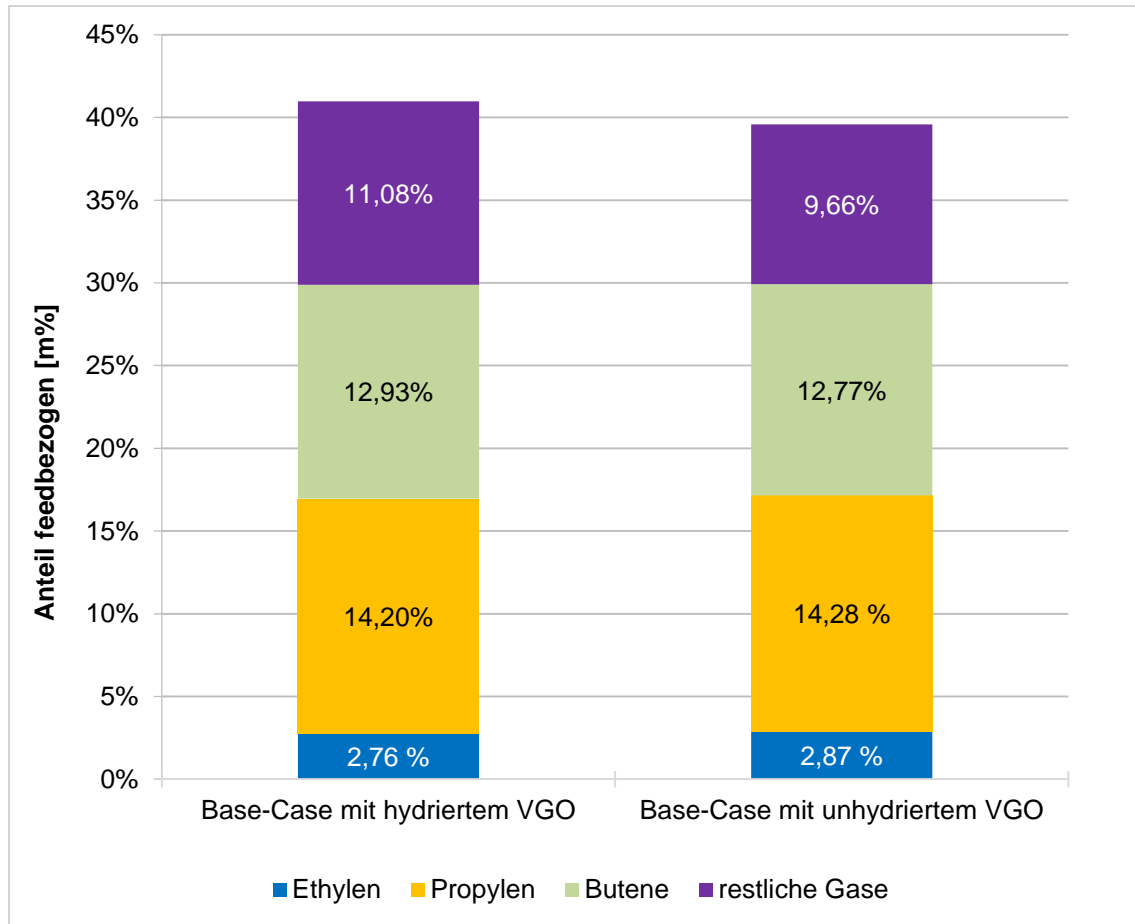


Abbildung 24: Olefine und restliche Gase der Base- Case Versuche der ersten Versuchreihe

#### 4.4.2 BioCRACK Einsatz

Die Anlage wurde mit hydriertem VGO hochgefahren und in einen stationären Betriebszustand gebracht. Nach Ablauf einer längeren stationären Phase wurde der Feed auf den zu untersuchenden Einsatz gewechselt und nach kurzer Zeit mit den Produktgasabsaugungen begonnen. Die Feedrate beträgt bei diesen Versuchen ca. 1,9kg/h.

Eine Mischung von 20m% BioCRACK-Feed mit 80m% unhydr. VGO konnte ohne Probleme prozessiert werden, woraufhin ein Einsatz mit Mischungsverhältnis 50:50 verarbeitet wurde. Auch in diesem Fall konnte die Anlage für die benötigte Betriebszeit stabil betrieben werden. Abschließend wurde deshalb ein Versuch mit purem BioCRACK-Einsatz durchgeführt. Hierbei wurde von Beginn an ein instabileres Verhalten der Anlage (größere Schwankungsbreite gewisser Betriebsparameter) als bei den vorherigen Versuchen beobachtet. In diesem Versuch konnten aufgrund der akuten Verkokungsgefahr nur zwei Absaugungen verwirklicht werden.

In Abbildung 25 sind die Produktlumps und der Konversionsgrad bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen dargestellt. Die Änderung der Produktlumps in Folge der Zumischung von BioCRACK-Feed ist nahezu linear. Die Konversion sinkt von 74,5% bei unhydriertem VGO auf 69,0% bei reinem BioCRACK Einsatz. Dabei ist festzustellen, dass sowohl der Gaslump als auch die Benzinfraktion abnehmen. Im Gegensatz dazu steigt der

LCO und Rückstands-Lump von 18,4% auf 24,1% an. Der Koksanteil bleibt auf einem nahezu konstant hohen Niveau von etwa 7%.

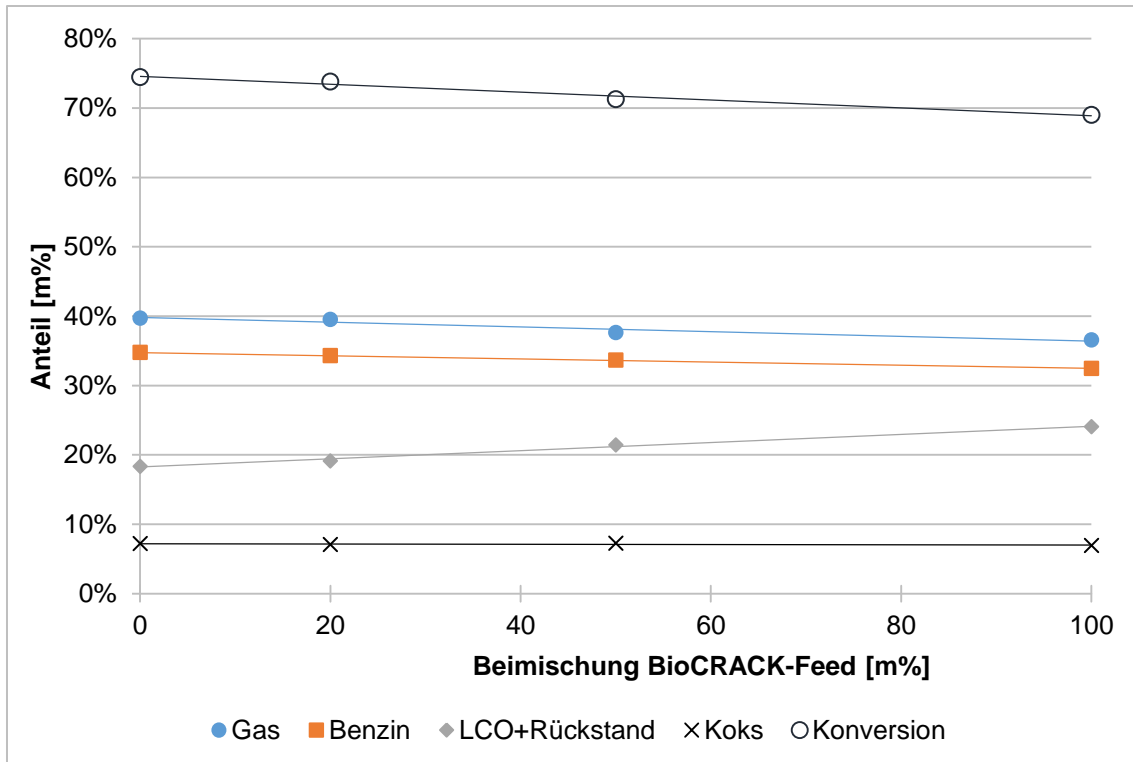


Abbildung 25: Produktlumps und Konversionsgrad bei unterschiedlichen Mischungen,  $T_{Riser} = 550^{\circ}C$

Tabelle 17 listet die Katalysator/Ölverhältnisse der gesamten ersten Versuchsreihe auf.

Tabelle 17: Katalysator/ Ölverhältnis

	gemittelt C/O -Verhältnis
Base Case hydriertes VGO	21,5
Base Case unhydriertes VGO	20,2
Mischung 20m% BioCRACK-Feed	19,5
Mischung 50m% BioCRACK-Feed	21,4
BioCRACK-Feed	5,64

Das geringe C/O-Verhältnis im letzten Versuch lässt sich durch das bereits beginnende instationäre Verhalten der Anlage erklären, da der reine BioCRACK Feed sehr stark zur Verkokung neigte und somit die Anlagenparameter stark beeinflusste. Außerdem kann das niedrige C/O Verhältnis für die höheren Werte an höhersiedenden Komponenten verantwortlich sein, da diese dann nicht mehr ausreichend mit Katalysator in Kontakt gebracht werden.

In Abbildung 26 sind die gebildeten Olefine und die restlichen Gase dargestellt. Der gesamte Gasanteil vermindert sich vom unhydrierten VGO zum reinen BioCRACK um 3,1%. Dabei sinkt vor allem der Propylen- (-1,3%) und der Butenanteil (-1,8%) im Gas ab. Die Ausbeuten an paraffinischen Anteilen und an Ethylen sind nahezu unverändert.

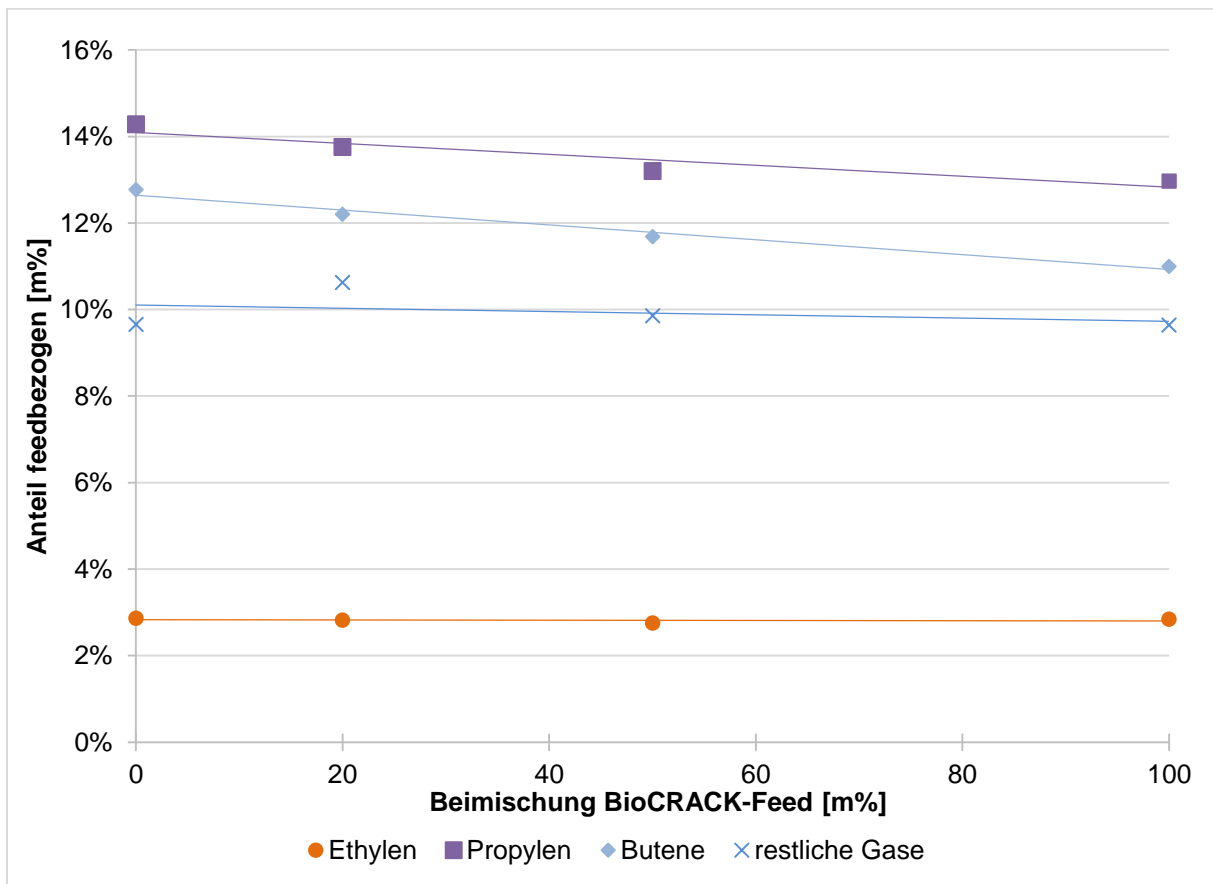
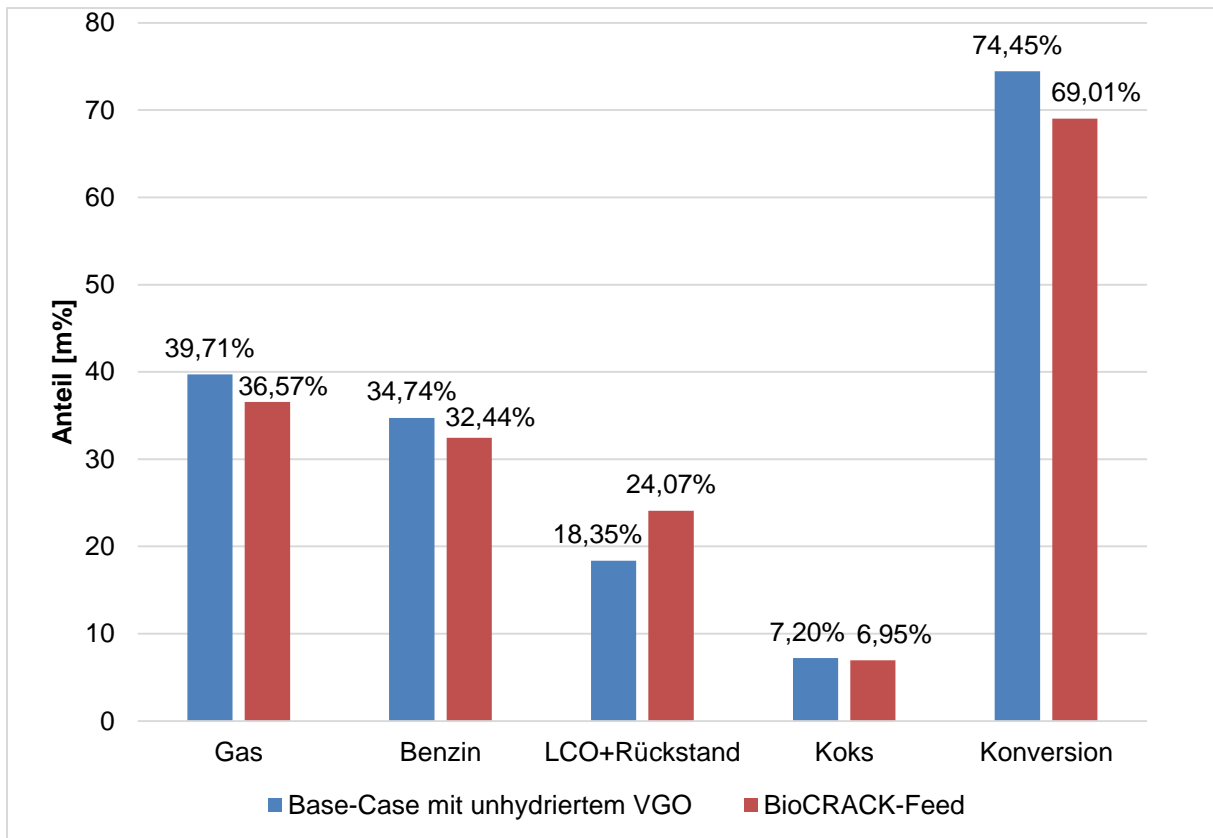


Abbildung 26: Olefine und restliche Gase bei unterschiedlichen Mischungen

In Abbildung 27 sind die Produktlumps und die Konversionsrate der ersten Versuchsreihe ersichtlich. Allgemein ist die Verschiebung von wertvollen Produkten zur hochsiedenden flüssigen Fraktionen bemerkbar. Der Gasanteil sinkt um 3,14% von 39,71% auf 36,57%. Der Benzinanteil verringert sich von 34,74% auf 32,44% und die hochsiedende Fraktion erhöht sich um 5,72%, von 18,35% im Base Case auf 24,07% im BioCRACK Feed. Dadurch sinkt auch die Konversionsrate von 74,45% auf 69,01%. Der Koksanteil sinkt von 7,2% auf 6,95%.



**Abbildung 27:** Produktlumps der ersten Versuchsreihe

Abbildung 28 zeigt die Werte der Gaslumps bezogen auf die Gasmenge. Hierbei wird die stetige Zunahme von Methan und Ethan sichtbar.

Der Methanwert im unhydrierten VGO bei 3,89%. Die Zunahme bei der ersten Mischung ist noch sehr gering (0,13%) auf 4,2%. Bei der ersten Mischung liegt der Wert jedoch schon bei 4,42% und kommt dann bei 5,20%, beim letzten Versuch, zum Erliegen. Ethan beginnt hierbei bei 1,85% im hydrierten VGO und 2,60 % im unhydrierten VGO. Dieser Wert steigert sich in den nächsten Versuchen von 2,80% und 3,29%, auf bis zu 4,05% bei dem reinen BioCRACK Versuch.

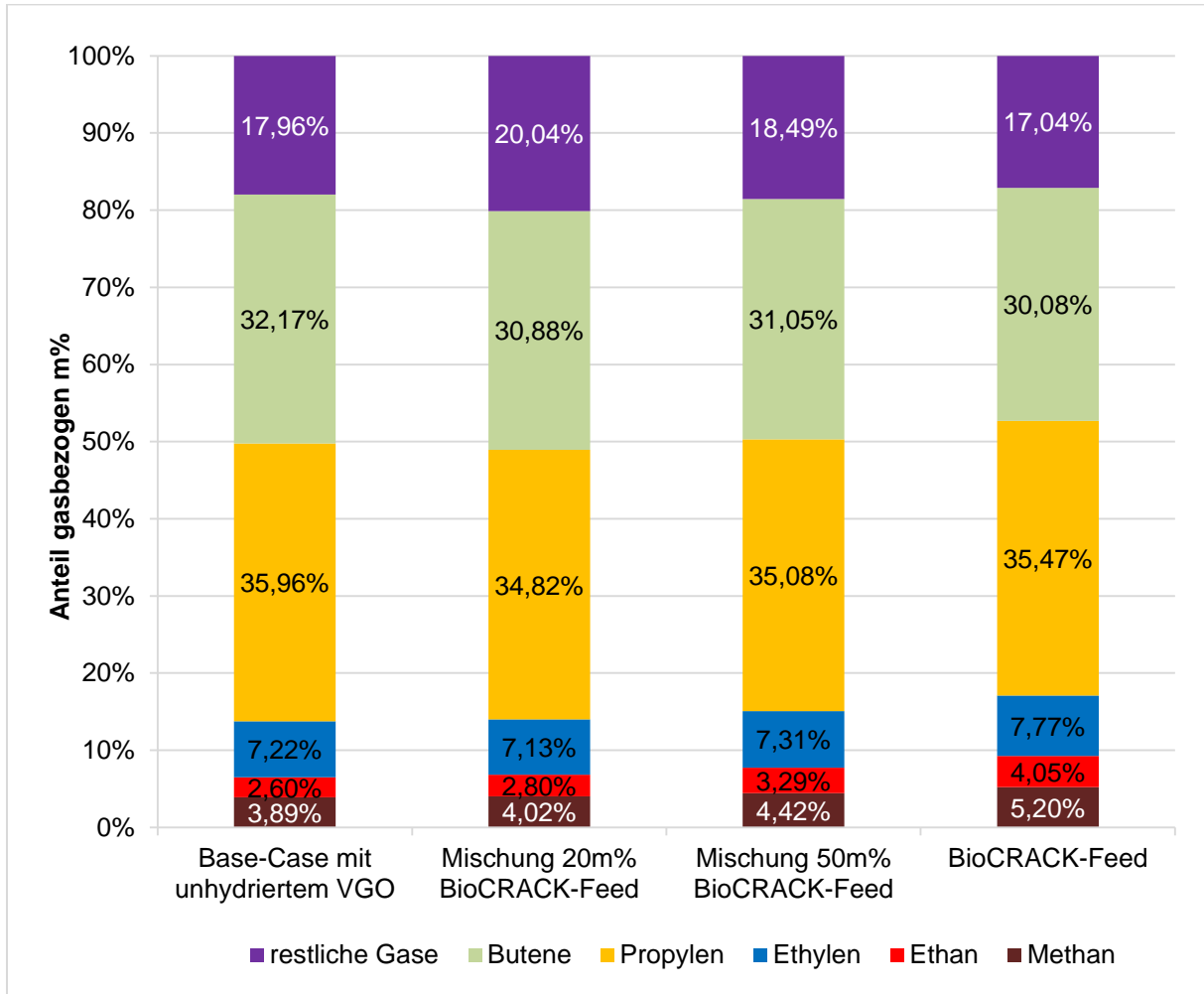


Abbildung 28: Olefine und restl. Gase bei unterschiedlichen Mischungen (Gasbezogen)



## 4.5 Zweite Versuchsreihe

Bei dieser Versuchsreihe handelte es sich bei dem BioCRACK Feed um pyrolysiertes Fichtenholz. Während der Versuche mit dem BioCRACK Feed konnten, aufgrund von stärker werdenden Unregelmäßigkeiten, nur zwei Produktabsaugungen realisiert werden. Die Feedrate während des Versuchs betrug etwa 2 kg/h.

In Abbildung 29 werden die Produktlumps und die Konversionsraten des Base Case Versuches der zweiten Versuchsreihe und des BioCRACK Versuches aufgeführt. Hierbei ist die Verschiebung zu einem höheren Gasanteil im BioCRACK Versuch ersichtlich. Der Zuwachs beträgt 3,8%. Weiters ist ein niedrigerer Benzinanteil (Absenkung um 4,15%), im Vergleich zum Base Case, ersichtlich. Der Anteil an Koks ändert sich nur geringfügig von 5,08 auf 5,64%, dies entspricht einer Differenz von 0,56%. Die hochsiedende Flüssigfraktion weist, wie die Koksfraktion, nur eine sehr geringe Änderung auf. Sie senkt sich von 21,18 auf 20,83% ab, was einem Verlust von 1,15% entspricht.

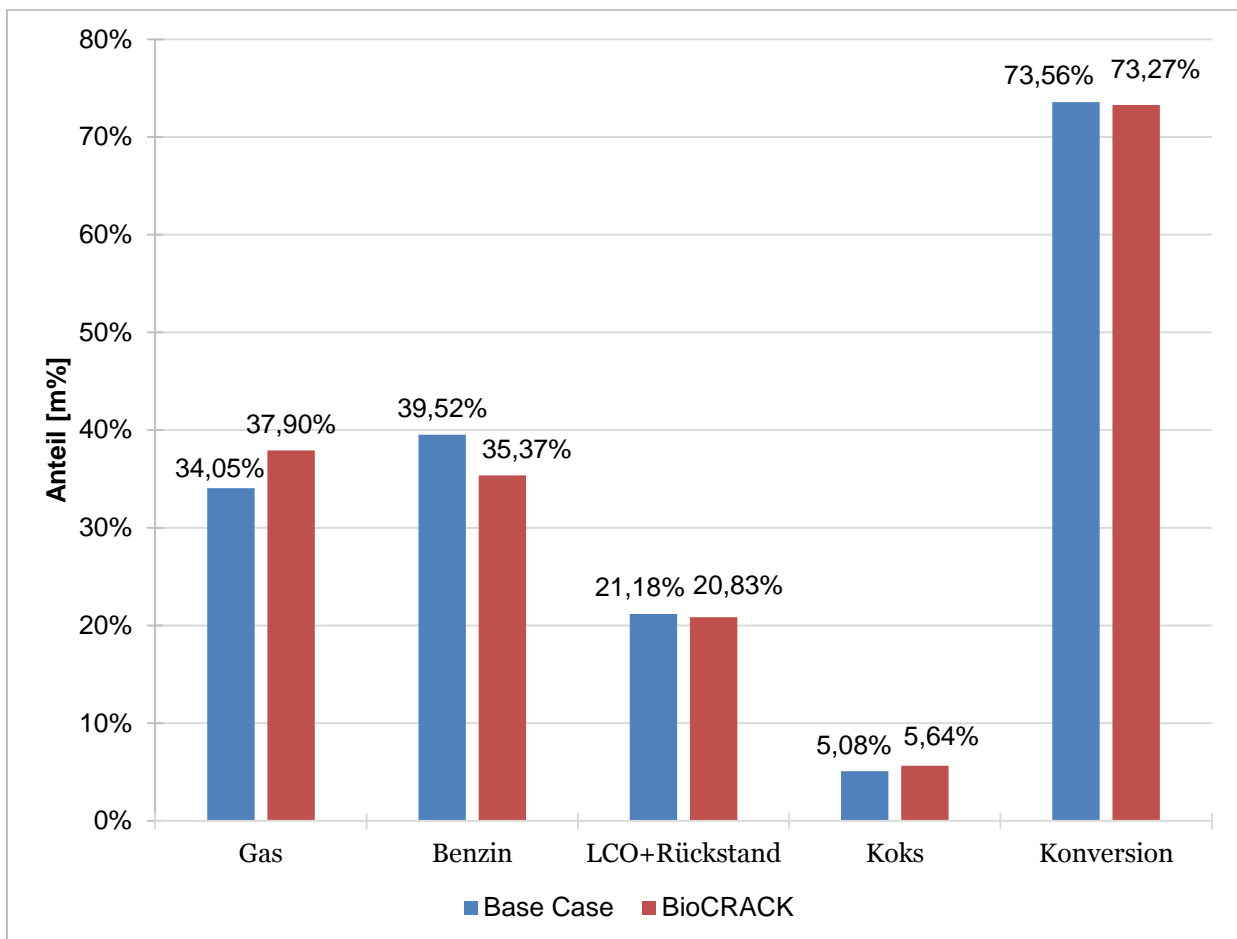


Abbildung 29: Produktlumps der zweiten Versuchsreihe

Das C/O Verhältnis lag während des Base-Base Versuches bei 10,23 und beim BioCRACK Versuch bei 9,75. Beide Werte wurden über alle Versuche gemittelt

In Abbildung 30 sind die Gaslumps des Base Case Versuches des BioCRACK Versuches aufgeführt. Es konnten jedoch noch zwei Absaugen durchgeführt werden, da einige der Betriebsparameter wieder instabil wurden.

Hierbei ist ersichtlich, dass der Anteil der einzelnen Gase des BioCRACK Feeds in allen Bereichen höher ist, als der des Base Cases. Der höchste Zuwachs ist hierbei bei Propylen

um 1,25%, der niedrigste bei Ethylen mit nur 0,65%. Die paraffinischen Gase nehmen um 1,19% zu und auch die Butene, in denen wieder Isobuten, trans-2-Buten und cis-2-Buten zusammengefasst sind, erhöhen sich um 0,75%.

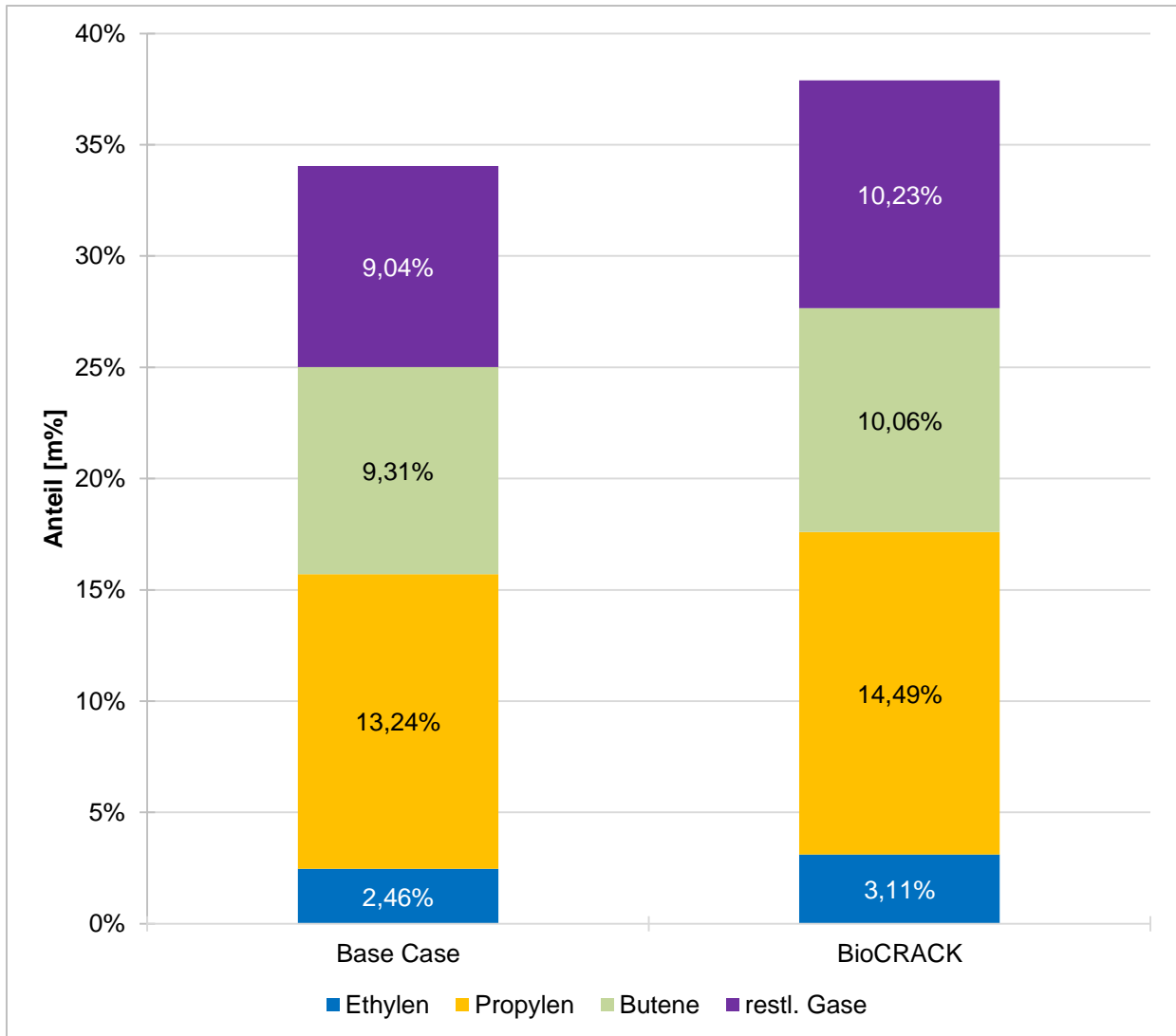


Abbildung 30: Olefine und restl. Gase der zweiten Versuchsreihe (feedbezogen)

Abbildung 31 beschreibt die Gaslumps auf den Gasanteil bezogen und gibt die Zunahme von Ethan von 3,21% auf 3,60% wieder. Weiters erhöht sich der Methanwert von 6,08% auf 6,88. Diese beiden Zunahmen entsprechen 0,39% beziehungsweise 0,8% und fallen eher gering aus.

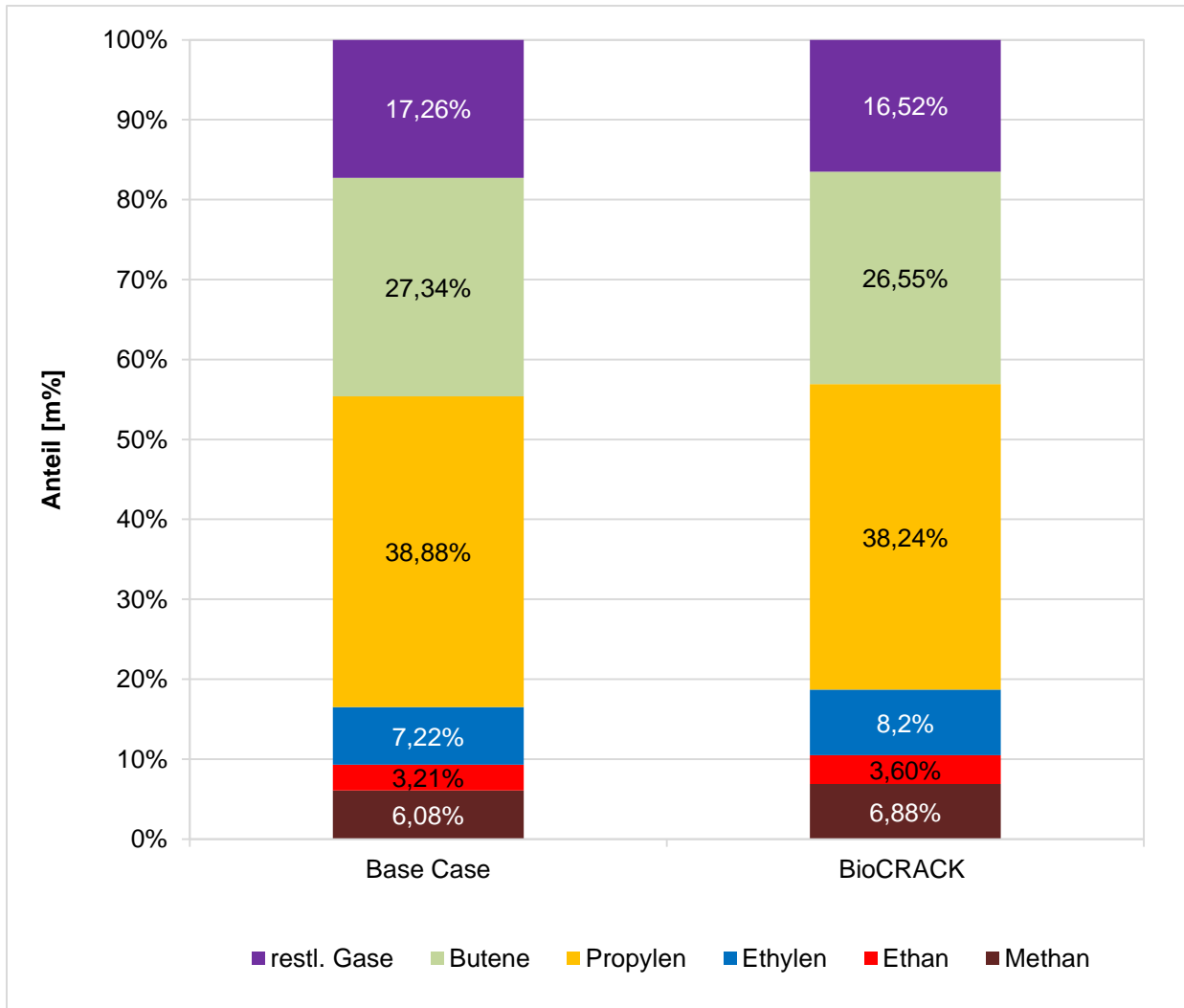
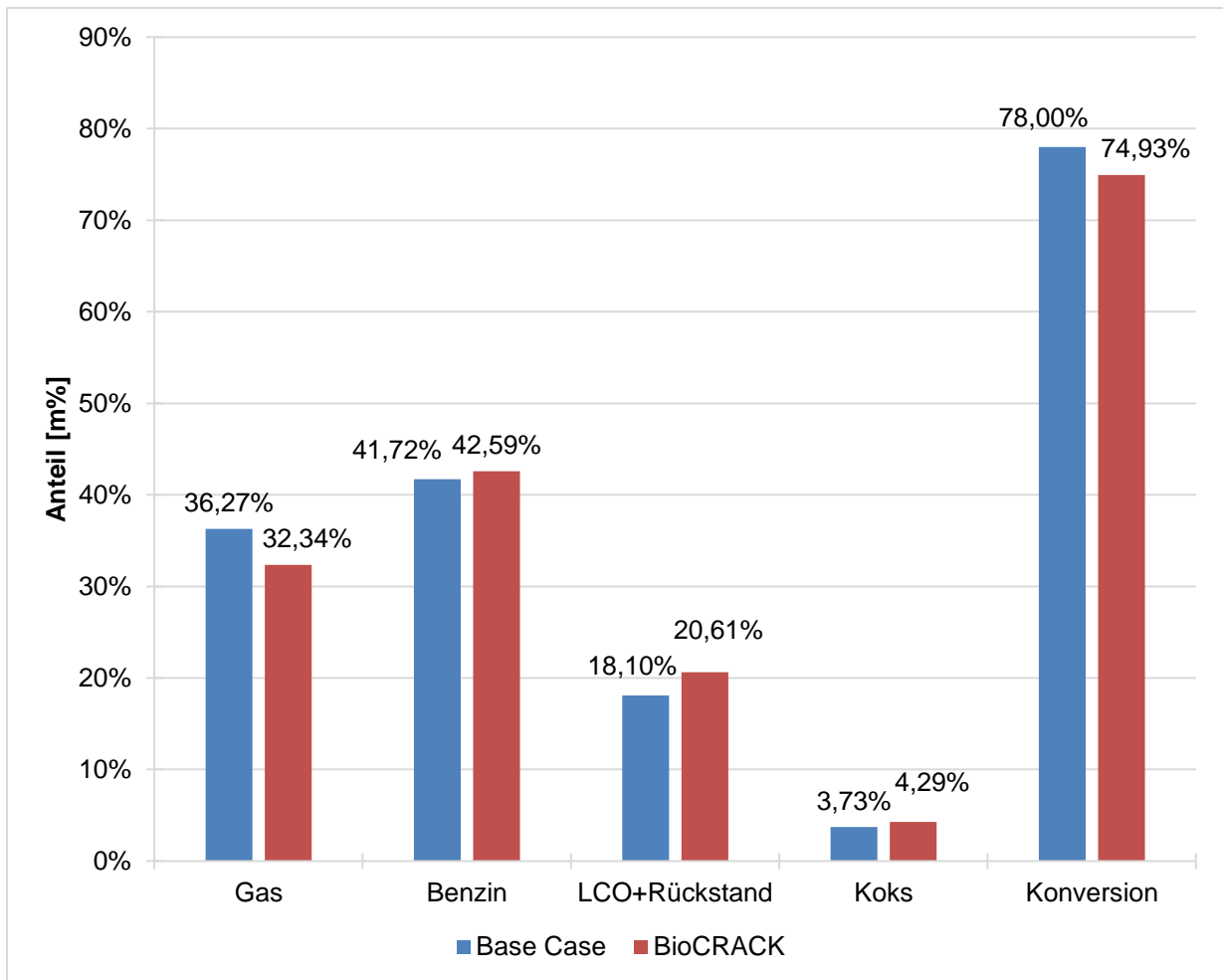


Abbildung 31: Olefine und restl. Gase der zweiten Versuchsreihe (gasbezogen)

#### 4.6 Dritte Versuchsreihe

Von dieser Versuchsreihe ist bekannt, dass beide Einstzstoffe eine vorgeschaltene Hydrierung durchlaufen sind. Die Feedrate beider Versuche betrug etwa 2,1 kg/h.

In Abbildung 32 sind die Produktlumps des Base Case Versuches und des BioCRACK Einsatzstoffes zusammengefasst. Auffällig hierbei ist der Abfall der Gasausbeute um beinahe 4% (von 36,27% auf 32,34% dies entspricht einer Differenz von 3,93%), der auch für eine geringere Konversion sorgt. Der Wert für die Konversionsrate senkt sich von 78% auf 74,93% ab, dies entspricht einer Verringerung um 3,07%. Weiters erhöht sich der Anteil an entstandenem Koks geringfügig um 0,56% von 3,73% auf 4,29%. Der Anteil der hochsiedenden Flüssigfraktion steigt jedoch um 2,51% von 18,10% auf 20,61%. Einzig der Benzinanteil weist recht konstante Werte auf. Er erhöht sich nur geringfügig von 41,72 % auf 42,59%, also eine Zunahme von 0,87%. Vergleicht man beide Versuche, findet also eine eindeutige Verschiebung weg von der gasförmigen Fraktion, in höhersiedende Bereiche statt.



**Abbildung 32:** Produktlumps bei Base Case und BioCRACK der dritten Versuchsreihe

Das C/O Verhältnis lag während des Base-Base Versuches bei 10,9 und beim BioCRACK Versuch bei 9,2. Beide Werte wurden über alle Versuche gemittelt

In Abbildung 33 sind die Gaslumps des Base Case Versuches und des BioCRACK Einsatzstoffes der dritten Versuchsreihe zusammengefasst.

Hierbei ist die Absenkung der Gasanteile ersichtlich, die paraffinischen Gase nehmen um 1,37% und die Butene um 0,96% ab. Weiters verringert sich der Propylenanteil um 1,03%, während der Anteil an Ethylen nur geringfügig um 0,28% absinkt.

Die darauffolgende Abbildung 34 zeigt noch einmal die Gaslumps der Versuche, diesmal auf die Gasausbeute bezogen. Weiters wird der geringfügige Anstieg von Ethan von 2,03% auf 2,30% (Differenz von 0,27%) ersichtlich. Außerdem steigt auch der Methanwert von 4,14% auf 4,44%. Dies entspricht einer Differenz von 0,3%.

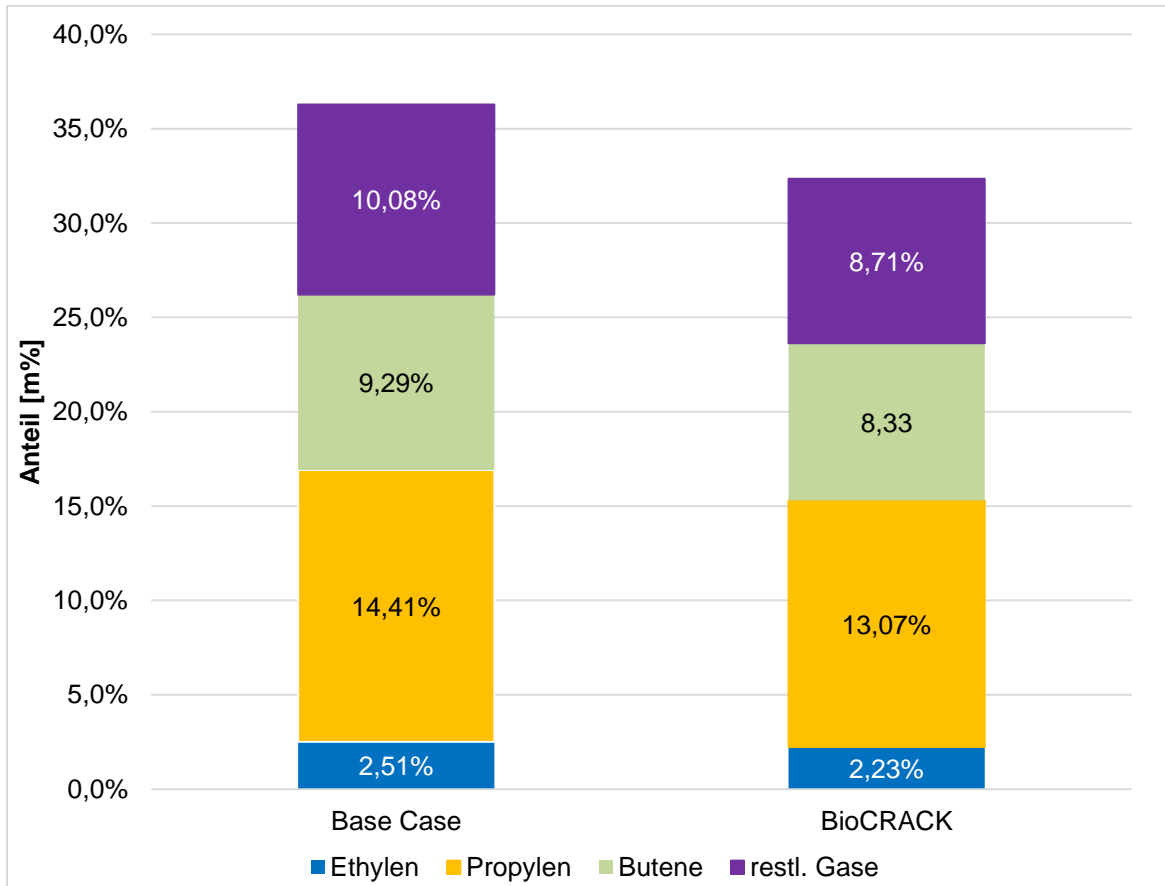


Abbildung 33: Olefine und restliche Gase der dritten Versuchsreihe (feedbezogen)

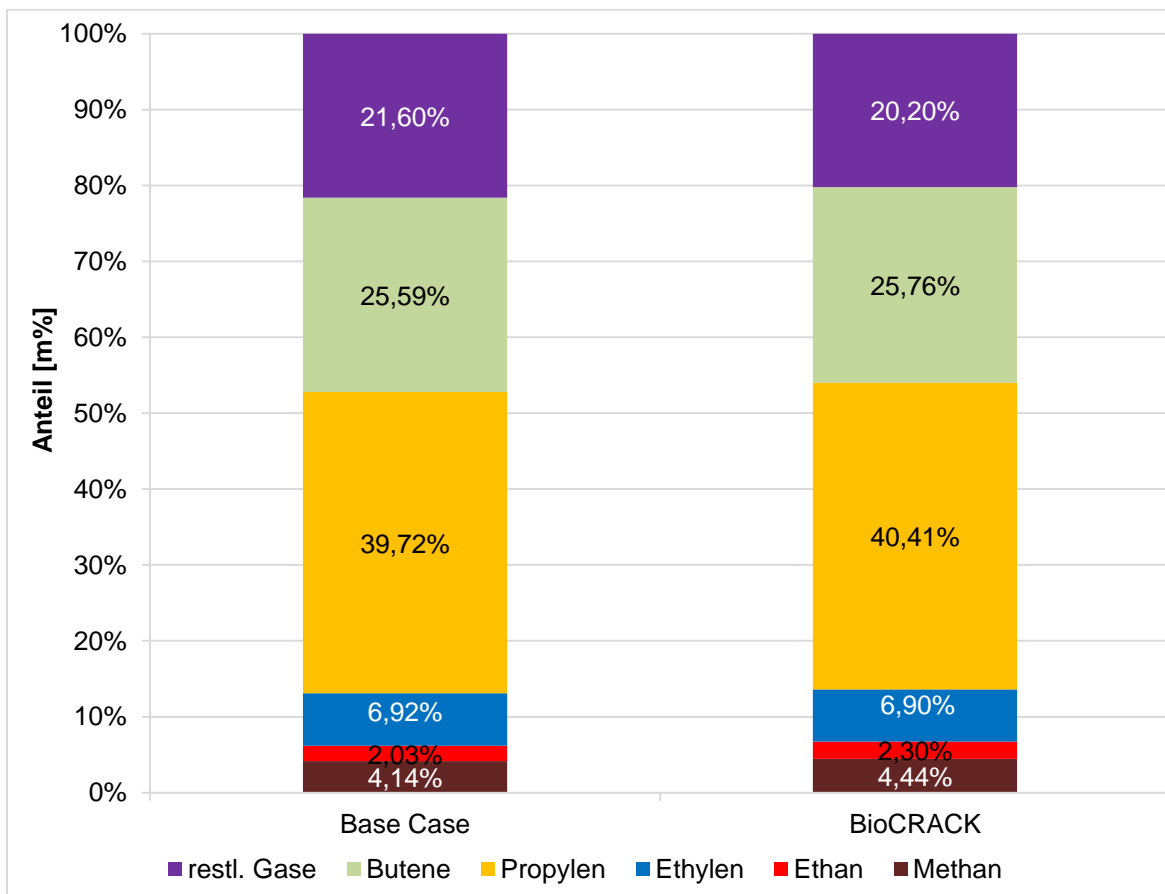


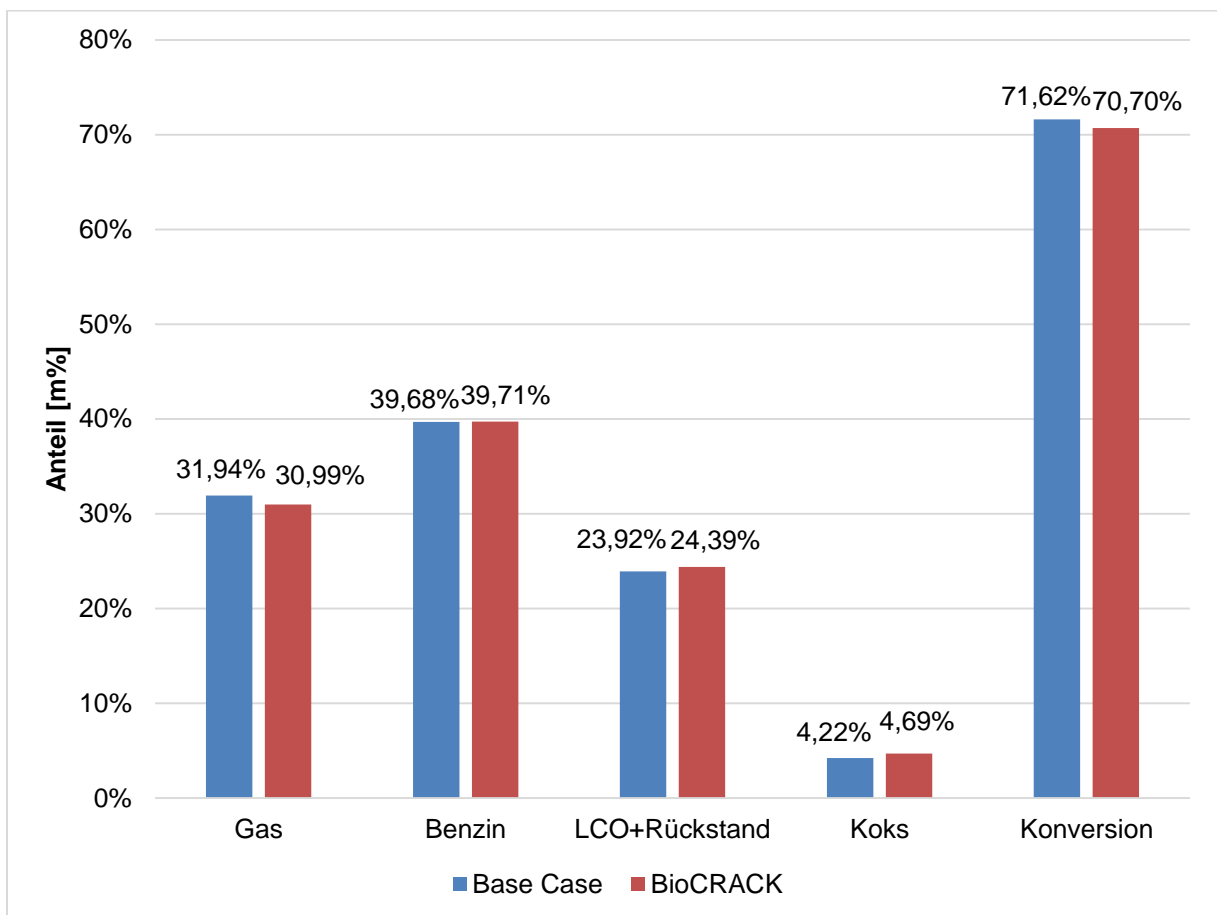
Abbildung 34: Olefine und restliche Gase der dritten Versuchsreihe (gasbezogen)

## 4.7 Vierte Versuchsreihe

Bei dieser Versuchsreihe konnten wieder nur zwei Absaugungen des BioCRACK Feeds durchgeführt werden, da stärkere Unregelmäßigkeiten und eine Neigung zum Verkoksen einen längeren, stabilen Betrieb der Anlage verhinderten. Die Feedrate des Base Case Versuches betrug etwa 2,2 kg/h, die des BioCRACK Versuches 2,1 kg/h.

Die Abbildung 35 bildet den Base Case und den BioCRACK Versuch der vierten Versuchsreihe ab.

Beide Versuche ähneln sich recht stark. Die Gasfraktion senkt sich nur geringfügig von 31,94% auf 30,99%, was einer Differenz von 0,96% entspricht. Die Benzinfraktion steigt beinahe unmerklich von 39,68% auf 39,71%. Auch die höhersiedende Fraktion ändert sich nur geringfügig von 23,92% auf 24,39%. Der Koksanteil steigt von 4,22% auf 4,69%. Die geringfügigen Änderungen wirken sich auch auf die Konversionsrate aus, die von 71,62% auf 70,70% sinkt (Differenz von 0,92%), der Grund dafür ist die sinkende Gasfraktion und die steigende Koksfraktion im BioCRACK Versuch.



**Abbildung 35:** Produktlumps bei Base Case und BioCRACK der vierten Versuchsreihe

Das C/O Verhältnis lag während des Base-Case Versuches bei 8,08 und beim BioCRACK Versuch bei 5,75. Beide Werte wurden über alle Versuche gemittelt. Das geringere C/O Verhältnis im BioCRACK Versuch könnte ein Indiz für den höheren Anteil an höhersiedender Fraktion sein.

Abbildung 36 zeigt die Gasfraktionen der beiden Versuche der vierten Versuchsreihe. Beide Versuche sind, wie bereits in der vorangegangenen Abbildung ersichtlich, recht ähnlich. Einzig eine leichte Verschiebung zu Ethylen (Zunahme um 0,42%) und eine geringfügige Abnahme

der Propylen- und Butenfraktion um 0,64% und 0,95% sind erkennbar. Auch die paraffinischen Gase sind annähernd konstant und weisen nur eine Zunahme von 0,22% auf.

Abbildung 37 stellt die gesamte gasbezogene Gasfraktion dar. Hierbei wird die Zunahme von Ethan von 1,04% auf 1,51% (Differenz von 0,47%) und die Methan 1,96% auf 2,50% (Differenz von 0,54%) ersichtlich.

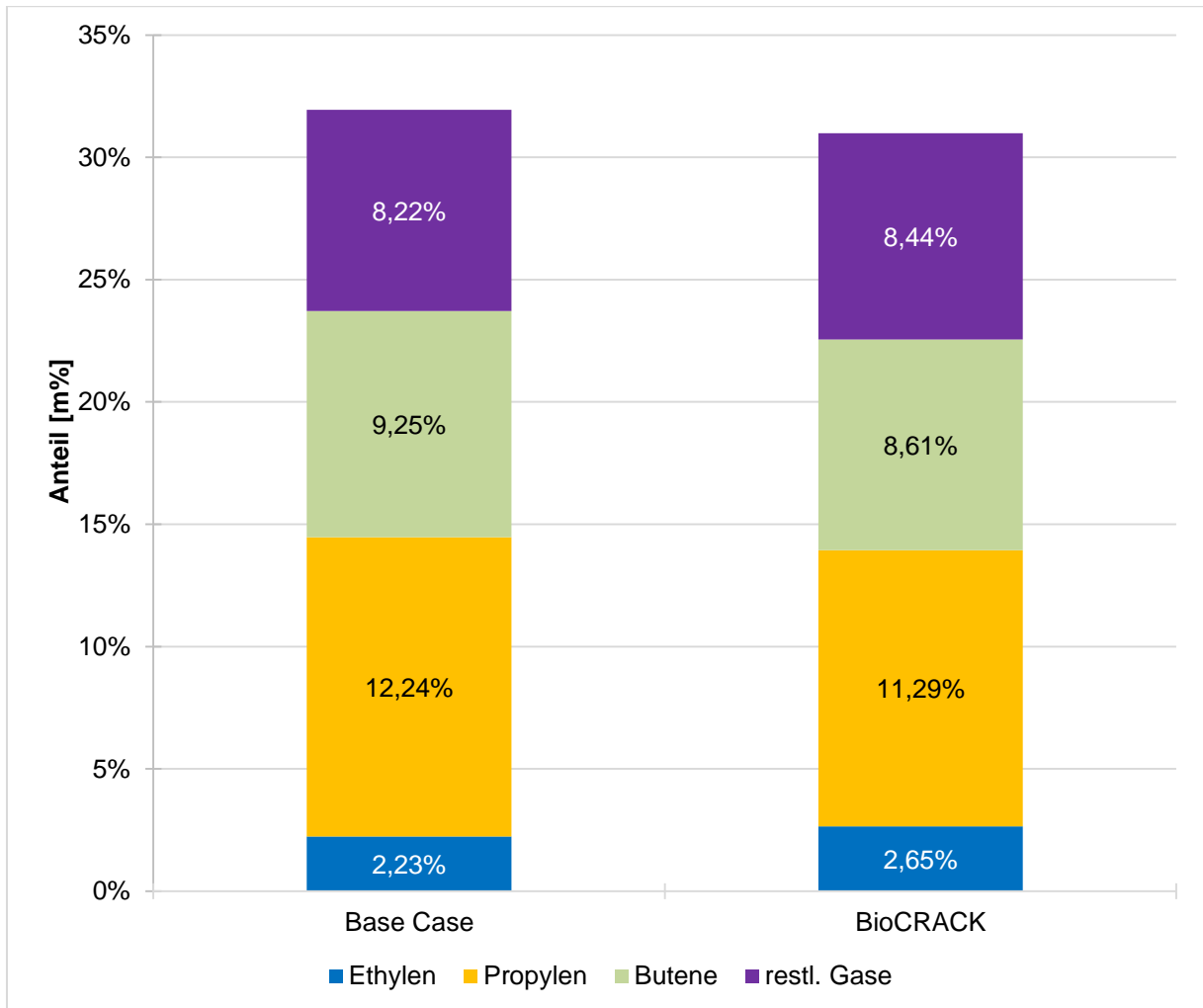


Abbildung 36: Olefine restliche Gase der vierten Versuchsreihe (feedbezogen)

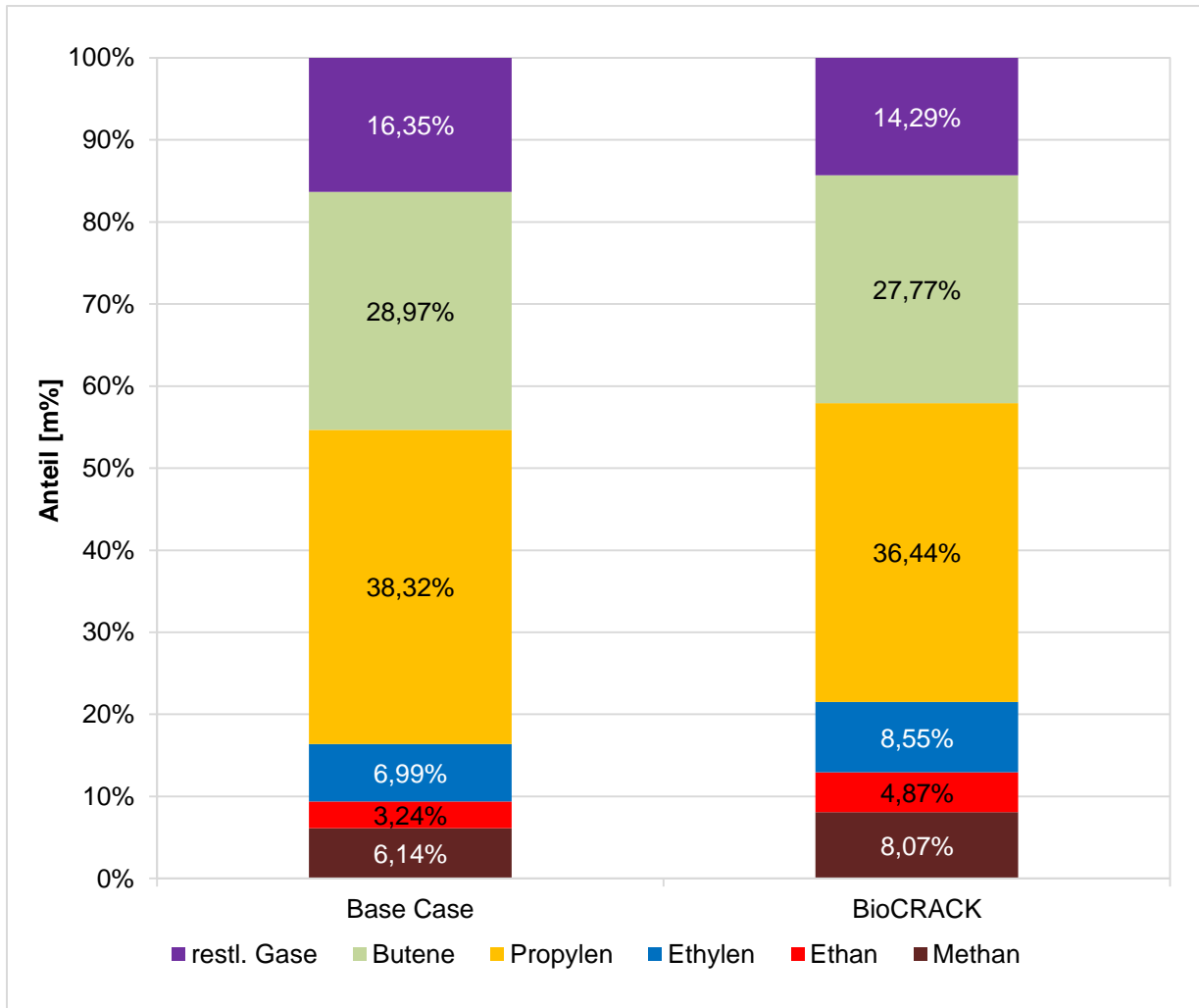


Abbildung 37: Olefine und restliche Gase der vierten Versuchsreihe (gasbezogen)

Die, auf der folgenden Seite aufgeführte, Tabelle 18 fasst noch einmal alle Werte, der Versuchsreihen, übersichtlich zusammen. In den darauffolgenden Abbildungen auf den Seiten ist die Tabelle 18 noch einmal graphisch aufgearbeitet und gibt damit einen Überblick über sämtliche Werte und erleichtert es, diese zu vergleichen.



**Tabelle 18:** Überblick gesamte Versuchsreihe

	1. Versuchsreihe					2. Versuchsreihe		3. Versuchsreihe		4. Versuchsreihe	
	Base-Case mit hydriertem VGO	Base-Case mit unhydriertem VGO	Mischung 20m% BioCRACK-Feed	Mischung 50m% BioCRACK-Feed	BioCRACK-Feed	Base-Case	BioCRACK - Feed	Base-Case	BioCRACK - Feed	Base-Case	BioCRACK - Feed
Gas	41,00 %	39,71 %	39,51 %	37,63 %	36,57 %	34,05 %	37,90 %	36,27 %	32,34 %	30,99 %	30,99 %
Benzin	38,96 %	34,74 %	34,30 %	33,64 %	32,44 %	39,52 %	35,37 %	41,72 %	42,59 %	39,71 %	39,71 %
LCO+Rückstand	14,98 %	18,35 %	19,14 %	21,45 %	24,07 %	21,18 %	20,83 %	18,10 %	20,61 %	23,92 %	24,39 %
Koks	4,97 %	7,20 %	7,06 %	7,28 %	6,95 %	5,08 %	5,64 %	3,73 %	4,29 %	4,22 %	4,69 %
Konversion	79,96 %	74,45 %	73,82 %	71,27 %	69,01 %	73,56 %	73,27 %	78,00 %	74,93 %	71,62 %	70,70 %
Methan	1,22 %	1,55 %	1,59 %	1,66 %	1,90 %	2,07 %	2,61 %	1,50 %	1,435 %	1,96 %	2,50 %
Ethan	0,76 %	1,03 %	1,11 %	1,24 %	1,48 %	1,09 %	1,37 %	0,74 %	0,74 %	1,04 %	1,51 %
Ethylen	2,76 %	2,87 %	2,82 %	2,75 %	2,84 %	2,46 %	3,11 %	2,51 %	2,23 %	2,23 %	2,65 %
Propylen	14,20 %	14,28 %	13,76 %	13,20 %	12,97 %	13,24 %	14,49 %	14,41 %	13,07 %	12,24 %	11,29 %
Butene	12,93 %	12,77 %	12,20 %	11,68 %	11,00 %	9,31 %	10,06 %	9,29 %	8,33 %	9,25 %	8,61 %
restliche Gase	9,10 %	7,08 %	7,93 %	6,95 %	6,26 %	5,88 %	6,26 %	6,53 %	6,53 %	5,22 %	4,43 %

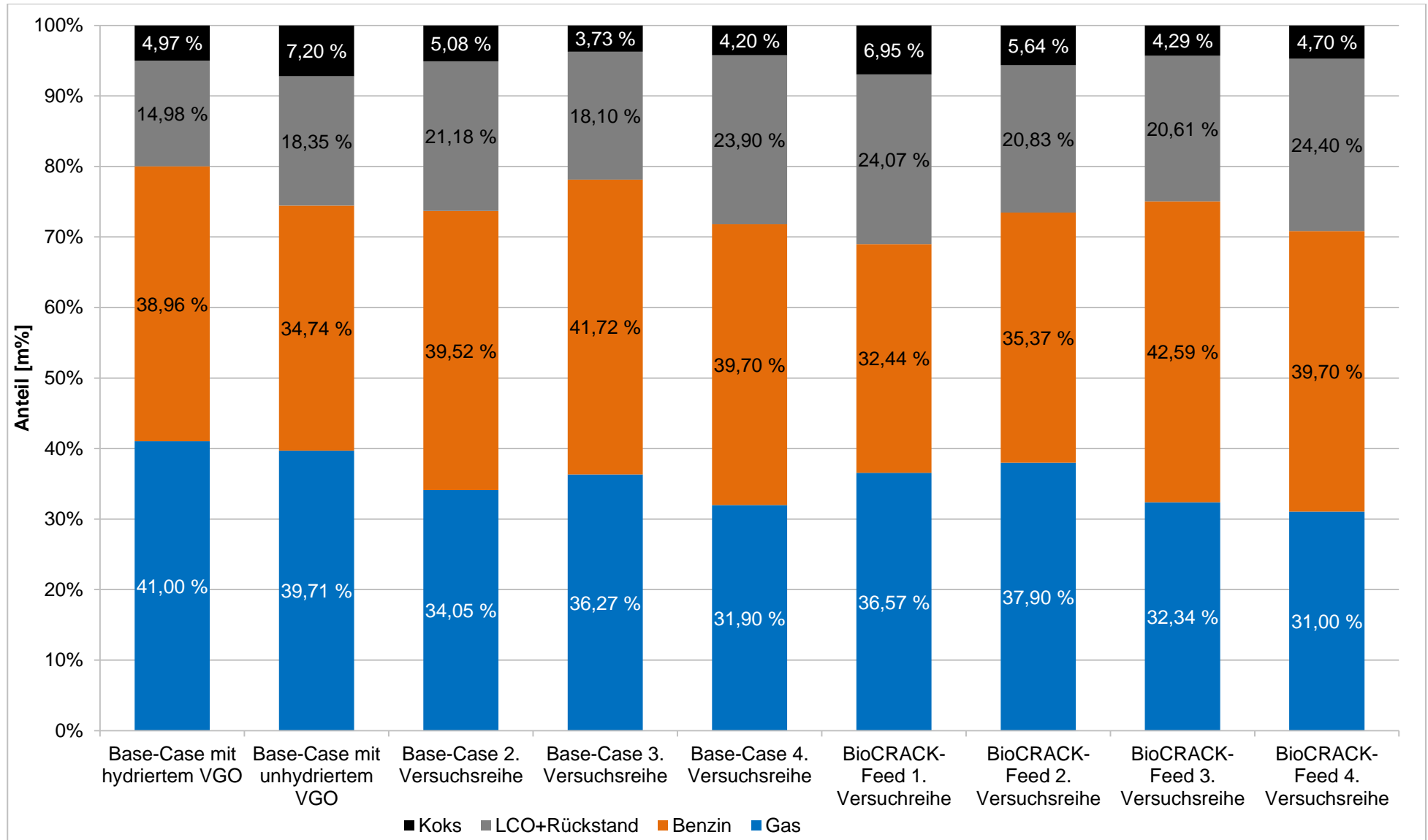


Abbildung 38: Vergleich Produktlumps gesamte Versuchsreihe, Säulendiagramm

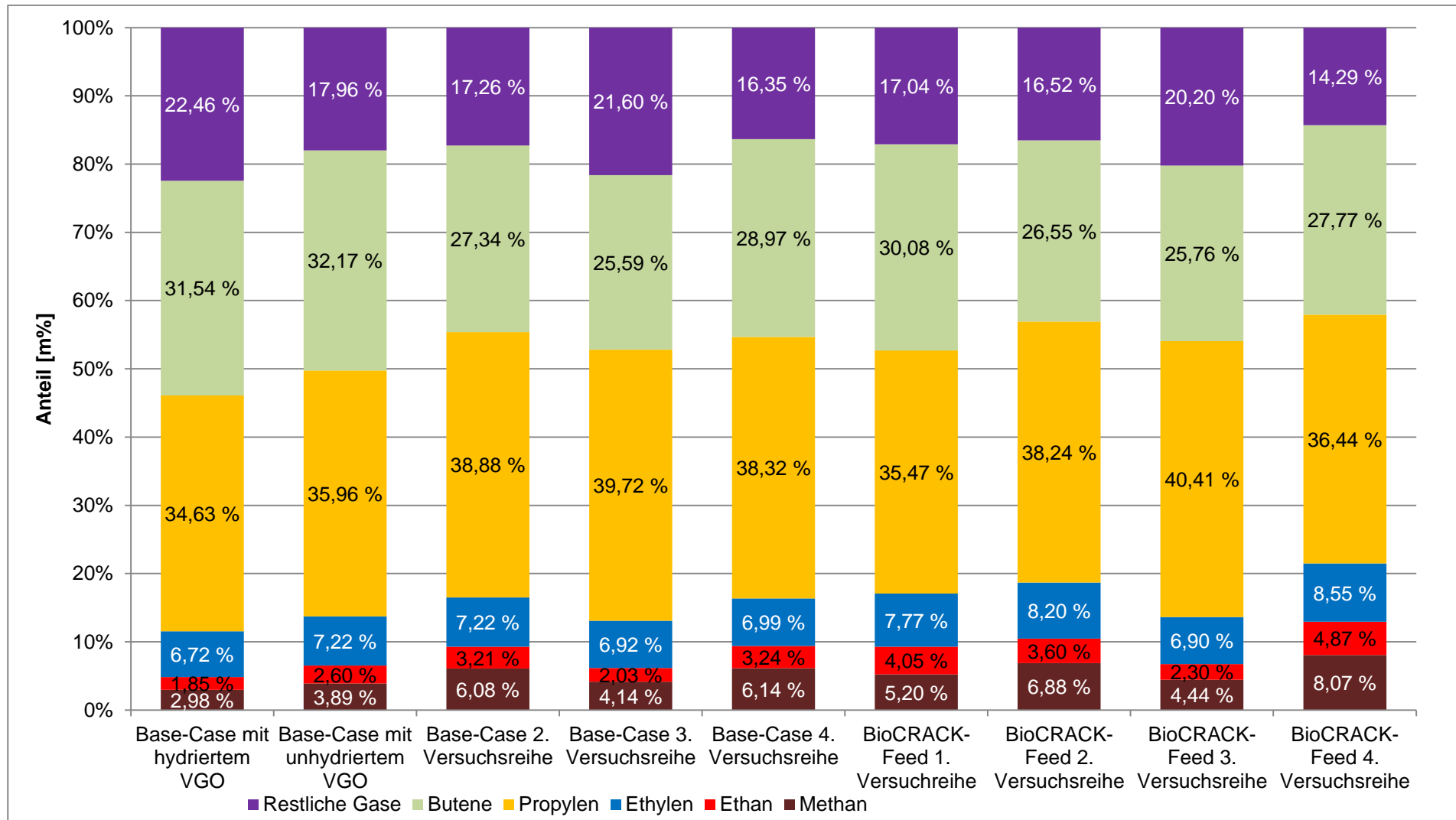


Abbildung 39: Vergleich Olefine und restliche Gase gesamte Versuchsreihe, Gasbezogen

Zuletzt vergleicht Abbildung 40 die Konversionsraten aller Versuchsreihen. Hierbei ist gut ersichtlich, dass die Konversion in den Base Case Versuchen die höchste ist und die Konversionen der BioCRACK Versuche um bis zu Zehn Prozent zurückliegen.

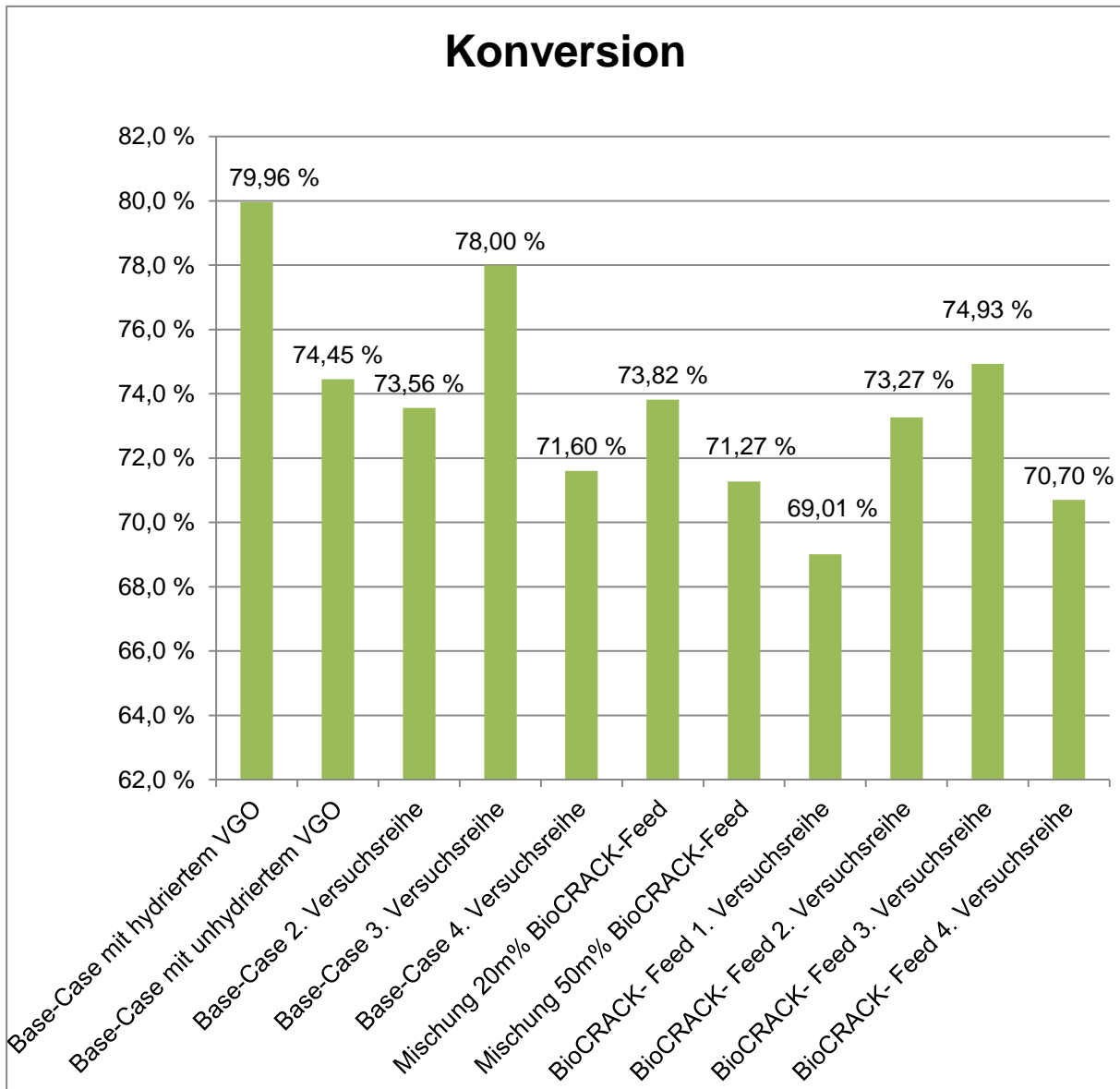


Abbildung 40: Vergleich der Konversionen

## 4.8 Schlussfolgerung

Durch diese vier Versuchsreihen konnte eindeutig die Prozessierbarkeit pyrolisierter Öle aus festen, biogenen Einsatzstoffen unter Beweis gestellt werden. Allgemein ersichtlich ist jedoch aus den Ergebnissen, dass die Anteile an höhersiedenden Fraktionen sich erhöhen und die BioCRACK Einsätze eine stärkere Neigung zur Koksbildung aufweisen.

Dies führt zu Einbußen der wertvollen Endprodukte Benzin und Gas. Jedoch sind die Werte der Benzin- und Gasfraktion noch hoch genug, um eine ähnliche Wirtschaftlichkeit wie gängige Vakuumgasöle zu erreichen.

Hervorzuheben ist hier vor allem die dritte Versuchsreihe die, durch eine vorgeschaltete Hydrierung, die höchste Konversion, von 75%, und damit auch die beste Ausbeute an Wertstoffen erreicht hat.

Die BioCRACK Einsätze der ersten und vierten Versuchsreihe waren zwar grundsätzlich prozessierbar, führten jedoch recht bald zu einem instationären Verhalten der Anlage. Dies spiegelt sich auch in den niedrigen Konversionsraten von 69 in der ersten Versuchsreihe und 71% in der vierten Versuchsreihe wieder.

Da jedoch keine ausführlichen analytischen Ergebnisse über die in dem pyrolisierten Öl aufgenommene Biomasse existieren, ist es schwer zu beurteilen wie stark diese überhaupt am Prozess teilnimmt oder ob diese hauptsächlich verkockt.

## 5 Zusammenfassung

Vorrangiges Ziel dieser Diplomarbeit war es die Prozessierbarkeit pyrolysiertes Öle zu begutachten und zusammenzufassen. Dieses Ziel wurde vollständig erfüllt, sämtliche Einsätze konnten uneingeschränkt prozessiert werden und stellten nur in bestimmten Fällen ein Problem dar, etwa wenn starke Neigung zur Koksbildung zu einem instationären Anlagenverhalten führt. Diese Verkokungsneigung stellt jedoch eine gewisse Reduktion der Endprodukte dar und muss daher als negative Auswirkung festgehalten werden. Da der Zweck des Einsatzes der pyrolysierten Öle jedoch ein Schritt in Richtung geringerer fossiler Treibhausgasemissionen ist, kann dies auch eine vertretbare Gewinneinbuße sein.

Weiters konnte erstmals die Prozessierbarkeit von Ligninausgangsprodukten an dieser Pilotanlage realisiert werden, da vorangegangene Vorversuche bisher scheiterten. Dies lag vor allem an der hohen Neigung zur Koksbildung und dem daraus resultierenden instationären Verhalten der Technikumsanlage, sowie den Schwierigkeiten die das Prozessieren von reinem Lignin, im festen Aggregatzustand, mit sich brachte. Durch den Einsatz von pyrolysierten Produkten konnte dieses Problem in den Griff bekommen werden und es wurde somit möglich erstmals stationäre Versuche durchzuführen.

Im Mittel wiesen die Base-Case Versuche eine Konversion von 76% auf. Die BioCRACK Versuche weisen hingegen eine durchschnittliche Konversion von 72% auf (die Mischungsversuche sind hier nicht einbezogen). Der geringe Unterschied von nur 3,5% macht es deutlich, dass die Hersteller der Einsatzstoffe den richtigen Weg bei der Erstellung eingegangen sind und damit prozessierbare und nachhaltige Einsatzstoffe hergestellt haben, die annähernd gleiche Konversionen wie vergleichbare Vakuumgasöle besitzen.

Über die einzelnen Proben ist jedenfalls zu sagen, dass diese durchaus akzeptable Konversionen aufweisen und auch die Werte für wertvolle Endprodukte, also in der gasförmigen Fraktion vor allem Propylen, Ethylen und die Butene und in der flüssigen Fraktion vor allem die Benzinfraktion, sind annehmbar und durchaus mit den Werten aus Crackversuchen mit Vakuumgasöl zu vergleichen.

Hervorzuheben ist hier vor allem die dritte Versuchsreihe. Da hier mit einer vorgeschalteten Hydrierung gearbeitet wurde, waren die Erwartungen sehr hoch. Im Base Case konnte bereits eine hohe Konversion von 80% erreicht werden. Diese Erwartung ließ sich auf den zugehörigen BioCRACK Feed Versuch erweitern, dessen Konversion bei 75% lag. Dies ist der höchste Wert in der Versuchsreihe der BioCRACK Einsatzstoffe. Weiters weist dieser Einsatzstoff auch den höchsten Benzinanteil, mit 42,6% auf und liegt damit durchschnittlich 6,9 Prozentpunkte höher, als die vergleichbaren BioCRACK Einsätze. Der hohe Benzinanteil geht jedoch auf Kosten der Gasfraktion die mit 32% die zweitniedrigste ist. Jedoch ist es fraglich ob der weitere Prozessschritt der Hydrierung ausreichend Gewinn bringt um wirtschaftlich zu sein, oder ob es sinnvoller ist diesen Schritt nicht durchzuführen um dadurch Kosten zu sparen.

Der erhöhte Anteil an hochsiedenden Flüssigfraktionen ist jedoch auch bei fast allen anderen BioCRACK Einsatzstoffen aufzufinden und bewegt sich im Bereich zwischen 20 und 25 %. Weiters ist auch ein abfallender Anteil der Gasfraktion in der gesamten Versuchsreihe der BioCRACK- Feeds erkennbar. Diese ist beinahe bei allen Versuchen um 5% kleiner als die des ersten Base Case Versuches. Die Benzinfraktion hingegen schwankt zwar leicht, bleibt dabei jedoch bei akzeptablen Werten zwischen 32 und 40%, die sich durchaus mit den Base Case Fraktionen vergleichen lassen.

Die sehr hohen Koksanteile des unhydrierten Base-Case Versuches in der ersten Versuchsreihe und des dazugehörigen BioCRACK Versuches von 7,2% beziehungsweise

6,9% zeigen sehr deutlich, dass eine vorgeschaltene Hydrierung bessere Endergebnisse bringt. Durch den hohen Anteil an Koks werden wertsteigernde Produkte verdrängt und dadurch wird der gesamte Prozess ein wenig unwirtschaftlicher. Die anderen BioCRACK Einsätze zeigen diese Tendenz zu einem hohen Koksanteil nicht mehr, daher sollte das Hauptaugenmerk auf deren Herstellungsprozess gelegt werden.

In der Gasfraktion ist vor allem der Wert von Ethylen sehr konstant und bewegt sich in der gesamten Versuchsreihe nur zwischen 2,2 und 2,8%. Der Anteil an Propylen bewegt sich, typisch für die katalytische Spaltung, bei recht hohen Werten und schwankt nur schwach um die 13%. Die Butene, also 1-Buten, Isobuten, trans-2-Buten und cis-2-Buten, bewegen sich etwas stärker zwischen 8 und 11%. Der Anteil an paraffinischen Gasen liegt zwischen 8 und 10%.

Hier ist besonders der BioCRACK Einsatz der zweiten Versuchsreihe hervorzuheben, der mit 15% Propylen und 10% Butenen sehr hohe Werte im Bereich der wertsteigernden Gasprodukte besitzt. Damit weist dieser Einsatzstoff den höchsten Propylenwert überhaupt auf und besitzt auch einen annehmbaren Wert an Butenen. In Kombination gibt dies eine sehr hohe Ausbeute an Gasen die in der Kunststoffindustrie eine große Rolle spielen.

Allgemein zeigt die Möglichkeit der Prozessierbarkeit solcher Öle einen weiteren Weg auf konventionelle, fossile Rohstoffe durch nachwachsende Rohstoffe zu ersetzen oder zumindest biogene Reststoffe die bereits im Alltag anfallen zu sinnvollen Neuprodukten umzuwandeln und sie somit wieder dem Industriekreislauf zuzuführen. Durch diesen Prozessschritt könnte es möglich werden die Wertschöpfung aus diesen biogenen Reststoffen zu erhöhen, da diese momentan meist nur lokal verstromt oder in thermische Energie umgewandelt werden.

Jedoch sind die wirtschaftlichen Auswirkungen des Einsatzes von bestimmten Rohstoffen nicht abschätzbar. Fichtenholz wird etwa großindustriell in der Spanplattenindustrie eingesetzt und ein umfassender Einsatz solcher Stoffe in der Pyrolyse könnte sich negativ auf die Forstwirtschaft und deren zugehörige weiterverarbeitende Industrie auswirken.

Fraglich ist jedoch in welcher Form die Biomasse in den Verölungsmedien vorliegt, da durchaus die Möglichkeit besteht das zwar die komplexen Ligninverbindungen aufgespalten werden jedoch die Reststrukturen hauptsächlich zur Koksbildung neigen und nicht zu wertvollen Endprodukten aufgespalten werden können. Um dies besser beurteilen zu können wäre eine umfassende analytische Analyse der Biomasse und der Verölungsmedien vor und nach der Pyrolyse notwendig.

## 6 Literaturverzeichnis

- Althapp, A. (2003). *Kraftstoffe aus Biomasse mit dem Carbo-V-Vergasungsverfahren*
- Bilas, I., & Kiener, C. (2009) *Die Herstellung von synthetischem Biokraftstoff unter Einsatz des Carbo-V®-Verfahrens*
- Bürger, F. (2010) *Bewirtschaftung und Ökobilanzierung von Kurzumtriebsplantage*, Dissertation
- Europäische Umweltagentur. (2009). *EUA Signale 2009 die wichtigsten Umweltthemen für Europa*. Kopenhagen: Schultz Grafisk
- Glazer, A. W., and Nikaido, H. (1995). *Microbial Biotechnology: fundamentals of applied microbiology*. San Francisco: W. H. Freeman
- Geitmann S. (2005) Erneuerbare Energien und Alternative Kraftstoffe. Mit neuer Energie in die Zukunft. Oberkrämer: Hydrogeit
- Hofbauer, H. (1993). *Intern zirkulierende Wirbelschichten- Grundlagen und Anwendungen*. Wien: TU Wien Habilitationsschrift.
- Hofbauer, H., Hartmann, H., & Kaltschmitt, M. (2009). *Energie aus Biomasse*. Berlin, Heidelberg: Springer.
- Jeon, H. J., Park, S. K., & Woo, S. I. (2006). *Evaluation of vanadium traps occluded in resid fluidized catalytic cracking (RFCC) catalyst for high gasoline yield*. Elsevier.
- Kalogo Group. (2011). *Biomasseverwertung Großwilfersdorf*
- Knaus, S. (2005). *Chemische Technologie organischer Stoffe*. Wien: TU Wien.
- Pass, F. (1981). *Verarbeitung von Erdöl/Raffinerietechnik*. München: Carl Hanser 4. Auflage.
- Reichhold, A. (1996). *Entwicklung von Reaktions/Regenerationssystemen für Adsorptions/Desorptionsprozesse und für katalytisches Cracken auf der Basis von intern zirkulierenden Wirbelschichten*. Wien: TU Wien, Dissertation.
- Müller, U. (2008) *Anorganische Strukturchemie*, Springer Verlag
- Oliva, J. (2009), Bernhardt A., Reisinger H., Domenig M., Krammer H. *Klärschlamm, Materialien zur Abfallwirtschaft*. Klagenfurt, Umweltbundesamt
- Schablitzky, H. (2008). *Katalytische Konversion pflanzlicher Öle in Kohlenwasserstoffe mit vollkontinuierlicher FCC-Pilotanlage*. Wien: TU Wien, Dissertation.
- Schönberger, C. (2007). *Katalytisches Cracken von Bioölen in einer FCC- Pilotanlage mit zirkulierender Wirbelschicht*. Wien: TU Wien, Diplomarbeit.
- Statistik Austria. (2009). *Österreichs Städte in Zahlen*. Wien: Statistik Austria Bundesanstalt Statistik Österreich.



- Schwaiger, N. Zahel, K. Pieber, A. Feiner, R. Pucher, H. Witek, V. Pucher, P. Ahn, E. Wilhelm, P. Schröttner, H. Siebenhofer M. (2012) *Formation of Liquid and Solid Products of Liquid Phase Pyrolysis*.
- Thaler, R., & Bach, H. (2013). *Daten zu Biokraftstoffen in Österreich für das Berichtsjahr 2012*. Wien: Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft.
- Weinert, A. (2009). *Katalytisches Cracken Alternativer Einsatzstoffe aus Erneuerbaren Ressourcen*. Wien: TU Wien, Diplomarbeit.
- Winnacker, K., & Küchler, L. (1981). *ÖMV Sonderdruck- Verarbeitung von Erdöl/Raffinerietechnik. aus Chemische Technologie Bd. 5. Organische Technologie I*. München, Wien: Hanser Verlag.

## 6.1 Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b> Bildung und mittlere Zusammensetzung der Pflanzensubstanz (Quelle: Hofbauer et al., 2009)	5
<b>Abbildung 2:</b> Aufbau von Photosyntheseprodukten und ihr Abbau durch Atmung (Quelle: Hofbauer et al. 2009)	7
<b>Abbildung 3:</b> Beispiel einer Ligninstruktur (Quelle: Glazer et al. 1995)	10
<b>Abbildung 4:</b> Materialfluss von Holz durch die Volkswirtschaft (Quelle: Hofbauer et al. 2009)	12
<b>Abbildung 5:</b> Bezeichnung unterschiedlicher Holzanteile am Beispiel eines Laubbaumes (Quelle: Hofbauer et al. 2009)	13
<b>Abbildung 6:</b> Verfahrenstechnisches Schema einer Flash-Pyrolyse Anlage (Quelle: Hofbauer, 1993)	24
<b>Abbildung 7:</b> Verschiedene Konzepte der Biomassevergasung (Quelle Hofbauer et al. 2009)	28
<b>Abbildung 8:</b> Schema einer Carbo-V- Anlage (Quelle: Bilas, I., & Kiener, C. 2009)	31
<b>Abbildung 9:</b> Entwicklung der nationalen Treibstoffverkäufe von 2001 bis 2010 (Quelle: DI Thaler & Dr Bach, 2013)	34
<b>Abbildung 10:</b> Entwicklung fossiler Treibstoffverkäufe nach Sorten mit und ohne Bionanteil, sowie purem Biokraftstoffabsatz (Quelle: DI Thaler & Dr Bach, 2013)	34
<b>Abbildung 11:</b> Verfahrenstechnisches Schema einer Kraft-Wärme-Kopplung (Quelle: Hofbauer, Hartmann et al. 2009)	38
<b>Abbildung 12:</b> Die Grundeinheit von Zeolith: der Sodalithkäfig (Quelle: Müller, 2008)	42
<b>Abbildung 13:</b> Die Kristallstruktur der beiden wichtigsten Zeolithtypen Y und A. (Quelle: Müller, 2008)	42
<b>Abbildung 14:</b> Schematische Darstellung der verwendeten FCC-Pilotanlage	44
<b>Abbildung 15:</b> Bestimmung der Umlaufzeitenmessung.	46
<b>Abbildung 16:</b> Auswertung des SimDest-Chromatogramms	49
<b>Abbildung 17:</b> Produktspektrum der FCC Anlage	51
<b>Abbildung 18:</b> Zusammenfassung Gesamtkonversion Lignin in GSO und VGO	56
<b>Abbildung 19:</b> Olefine und restl. Gase im Vorversuch Lignin in GSO und VGO (feedbezogen)	57
<b>Abbildung 20:</b> Olefine und restl. Gase im Vorversuch Lignin in GSO und VGO (gasbezogen)	58
<b>Abbildung 21:</b> Massenbilanz der Biomasse bei 350°C (Quelle: Schwaiger et. al. 2012)	60
<b>Abbildung 22:</b> Flüssige Produkte der Flüssigphasenpyrolyse (Quelle: Schwaiger et. al. 2012)	61
<b>Abbildung 23:</b> Produktlumps bei Base Case Versuch der ersten Versuchsreihe, $T_{Riser}= 550^{\circ}C$	62
<b>Abbildung 24:</b> Olefine und restliche Gase der Base- Case Versuche der ersten Versuchsreihe	63
<b>Abbildung 25:</b> Produktlumps und Konversionsgrad bei unterschiedlichen Mischungen, $T_{Riser}= 550^{\circ}C$	64
<b>Abbildung 26:</b> Olefine und restliche Gase bei unterschiedlichen Mischungen	65
<b>Abbildung 27:</b> Produktlumps der ersten Versuchsreihe	66
<b>Abbildung 28:</b> Olefine und restl. Gase bei unterschiedlichen Mischungen (Gasbezogen)	67
<b>Abbildung 29:</b> Produktlumps der zweiten Versuchsreihe	68
<b>Abbildung 30:</b> Olefine und restl. Gase der zweiten Versuchsreihe (feedbezogen)	69
<b>Abbildung 31:</b> Olefine und restl. Gase der zweiten Versuchsreihe (gasbezogen)	70
<b>Abbildung 32:</b> Produktlumps bei Base Case und BioCRACK der dritten Versuchsreihe	71
<b>Abbildung 33:</b> Olefine und restliche Gase der dritten Versuchsreihe (feedbezogen)	72
<b>Abbildung 34:</b> Olefine und restliche Gase der dritten Versuchsreihe (gasbezogen)	72
<b>Abbildung 35:</b> Produktlumps bei Base Case und BioCRACK der vierten Versuchsreihe	73
<b>Abbildung 36:</b> Olefine restliche Gase der vierten Versuchsreihe (feedbezogen)	74
<b>Abbildung 37:</b> Olefine und restliche Gase der vierten Versuchsreihe (gasbezogen)	75
<b>Abbildung 38:</b> Vergleich Produktlumps gesamte Versuchsreihe, Säulendiagramm	77
<b>Abbildung 39:</b> Vergleich Olefine und restliche Gase gesamte Versuchsreihe, Gasbezogen	78
<b>Abbildung 40:</b> Vergleich der Konversionen	79

## 6.2 Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b> Jährlicher Zuwachs unterschiedlicher Baumarten	14
<b>Tabelle 2 :</b> Möglichkeiten zur Produktgas Beeinflussung (Quelle: (Hofbauer et al. 1993))	27
<b>Tabelle 3:</b> Daten der Versuchsanlage	45
<b>Tabelle 4:</b> Daten der Gas-GC	49
<b>Tabelle 5:</b> Daten zur SimDest-GC	50
<b>Tabelle 6:</b> reiner Ligninversuch bei 110°C	52
<b>Tabelle 7:</b> reiner Ligninversuch bei 150°C	52

<b>Tabelle 8:</b> reiner Ligninversuch bei 250°C.....	53
<b>Tabelle 9:</b> reiner Ligninversuch bei 300°C.....	53
<b>Tabelle 10:</b> reier Ligninversuch bei 350°C.....	53
<b>Tabelle 11:</b> 20 m% Lignin bei 110°C.....	53
<b>Tabelle 12:</b> 20 m% Lignin bei 150°C.....	54
<b>Tabelle 13:</b> 20 m% Lignin bei 250°C.....	54
<b>Tabelle 14:</b> 20 m% Lignin bei 300°C.....	54
<b>Tabelle 15:</b> 20 m% Lignin bei 350°C.....	54
<b>Tabelle 16:</b> Versuchsübersicht .....	59
<b>Tabelle 17:</b> Katalysator/ Ölverhältnis.....	64
<b>Tabelle 18:</b> Überblick gesamte Versuchsreihe .....	76

### 6.3 Abkürzungsverzeichnis

<i>ATP</i>	Adenosintriphosphat
$\rho$	Dichte
<i>p</i>	Druckverlust
<i>g</i>	Erdanziehungskraft
<i>A</i>	Fläche
GSO	Geklärtes Sumpföl
<i>K</i>	Konversionsrate
LCO	Light Cycle Oil
<i>m%</i>	Massenprozent
$\dot{m}$	Massenstrom
OMV	OMV Aktiengesellschaft
$\varepsilon$	Porosität
Reg	Regenerator
<i>H</i>	Schütthöhe
<i>U</i>	Umlaufrate
VGO	Vakuumgasöl
<i>V</i>	Volumen
<i>t</i>	Zeit