



**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN**

Diplomarbeit

Analyse von Kraftstoffen aus thermisch und katalytisch gecrackten Pflanzenölen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs

unter der Leitung von

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

(E166 Institut für Verfahrenstechnik)

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Aleksandar Paunovic

Matr.Nr. (0920773)

Kleßheimerstraße 4

5071 Wals-Siezenheim

Wien, im Februar 2016

Aleksandar Paunovic



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre weiters Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch Ausland (einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Wien, am Dezember 2015

Aleksandar Paunovic

Danksagung

Die Studienzeit neigt sich langsam dem Ende zu. Die hier veröffentlichte Diplomarbeit unterstreicht und vervollständigt einen wichtigen Lebensabschnitt, welcher ohne meine geliebten und geschätzten Eltern, Stanisa und Ljilja Paunovic, nur unter schwersten Bedingungen möglich wäre.

Ich möchte mich bei dieser Gelegenheit herzlichst bei meinen Betreuer Ass. Prof. Dipl. Ing. Dr. techn. Alexander Reichhold für die Möglichkeit der Ausübung und Unterstützung bei der Diplomarbeit bedanken. In diesem Zeitraum habe ich durch das interessante und anspruchsvolle Thema, welches ein kleiner jedoch wichtiger Prozessabschnitt in der Raffinerieindustrie ist, viele Einzelheiten sowohl theoretischer als auch praktischer Natur kennengelernt und in weiterer Folge angewandt.

Einen weiteren besonderen Dank möchte ich an die Dissertanten Dipl.-Ing. Josef Fimberger und Dipl.-Ing. Matthias Swoboda ausrichten. Ohne die Unterstützung beider Dissertanten wäre ein erfolgreiches und äußerst angenehmes Arbeiten nicht möglich. Durch die täglichen wissenschaftlichen Gespräche und Diskussionen wurden stetig positive Erfahrungen gesammelt.

Schlussendlich möchte ich meinem Kommilitonen und Freund Michael Hartmann Danken für das Teilen einer besonders schönen und wichtigen Zeit meines Lebens. Durch die sechs monatige Diplomarbeit sind unzählige Momente aufgetreten, bei denen wir uns beide sowohl während der Arbeitszeit als auch Privat gestärkt und verstanden haben.

Kurzfassung

Ziel dieser Diplomarbeit ist eine Gegenüberstellung von thermisch und katalytisch gecrackten Pflanzenölen. Bei den eingesetzten Pflanzenölen handelt es sich um Raps-, Soja- und Palmöl. Das gewünschte flüssige Produkt eines Crackprozesses ist ein Gemisch aus Benzin und LCO (light cycled oil). Dabei bezieht sich dieses Projekt auf die LCO Optimierung durch mildes Cracken. Um das Optimum festzustellen, wurden die Crackversuche in einem Temperaturbereich von 430 °C bis 570 °C an der TU Wien erfolgreich durchgeführt. Die Versuche wurden in einer Pilotanlage mit einem intern zirkulierenden Wirbelschichtsystem durchgeführt. Da in diesem Projekt eine Reihe von Versuchen durchgeführt wurden, fokussiert sich diese Arbeit auf eine Kombination von drei unterschiedlichen Bettmaterialien mit drei Arten von Pflanzenölen. Die hier diskutierten Ergebnisse beziehen sich auf die Ausbeute und der Qualität des Produkts.

Um die Qualität zu verifizieren, wurden Analysen, bezogen auf die Zusammensetzung, den Sauerstoffgehalt, die Oktan- Cetanzahlen und spezifische Kennwerte, durchgeführt. Die Beurteilung erfolgt durch die Gegenüberstellung mit den Normwerten aus der EN 228 und DIN EN 590 (Kraftstoffe mineralischen Ursprungs).

Wie erhofft wurde die maximale LCO Ausbeute beim Einsatz eines inerten Bettmaterials (Quarzsand) und einer Reaktortemperatur von ca. 450 °C beobachtet. Auch die Cetanzahl von CN > 70 entspricht der Forderung der Norm. Verglichen mit den katalytischen Versuchsreihen hat dieser Versuchspunkt jedoch einen relativ hohen Sauerstoffgehalt im Produkt, welcher sich nachteilig auf den Heizwert und die Bildung von Lösungsmitteln auswirken kann. Auch die Dichte und die Viskosität des thermisch gecrackten Rapsöls halten die Normwerte nicht ein.

Bei den Benzinausbeuten dominieren dagegen die katalytischen Versuchsreihen. Verglichen zu den thermischen Versuchsreihen enthalten die katalytisch gecrackten Pflanzenöle einen hohen Olefin- und Aromatengehalt. Speziell der Aromatengehalt wirkt sich dabei positiv auf die Oktanzahl aus.

Abstract

The aim of this diploma thesis is a comparison between thermal and catalytic cracked vegetable oils (rape-, soy- and palmoil). The desired liquid product after the cracking process is a mixture of gasoline and LCO (light cycled oil). The background of this project is to optimize the LCO Lump at mild cracking conditions. To find this optimum, the experiments have been executed in a range between 430 °C to 570 °C. All experiments have been accomplished by a FCC (fluid catalytic cracking) pilot plant with an internally circulating fluidized bed at the Technical University Vienna. Because of the big amount of generated data, this work will concentrate on a combination of three different bedmaterials with three types of vegetable oils. The results will contain the amount of gasoline and LCO as well as the quality of these products.

To verify the quality, analysis of composition, octane- cetane numbers and specific properties were performed. The opportunity to compare the cracked vegetable oils with real fuels is given by the DIN EN 228 and the DIN EN 590.

Like expected there has been observed a maximum amount of LCO at an operation with an inert bedmaterial (quartz sand) at a reactor temperature of 450 °C. Also with a cetane-number $CN > 70$ the required boundary is respected. Compared to the catalytic experiments the results of the thermal cracking experiments are showing a relatively high amount of oxygen in the product. This issue can be a disadvantage, respectively to the lower caloric value and the formation of solvents. Also the specific mass and the viscosity of the thermal cracked rape oil are not in the given boundaries.

The catalytic experiments are dominating the yield of gasoline. The comparison to the thermal experiments shows a higher amount of olefinic- and aromatic hydrocarbons after the catalytic process. These values are having a positive effect to the octane numbers (especially the high amount of aromatic hydrocarbons).

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	9
2. KRAFTSTOFFE.....	9
2.1. Erdöl	10
2.1.1. Kraftstoffe aus Erdöl.....	13
2.2. Pflanzenöl.....	15
2.2.1. Kraftstoffe aus Pflanzenölen	17
2.2.2. Glycerinabspaltung.....	17
2.2.3. Decarboxylierung und Decarbonylierung.....	18
2.2.4. Reaktionsmechanismus beim thermischen Cracken.....	19
2.2.5. Reaktionsmechanismus beim katalytischen Cracken.....	20
2.2.5.1. Isomerisierung.....	21
2.2.6. Aromatisierung.....	22
2.3. Sauerstoffgehalt in Kraftstoffen	23
2.3.1. Brennwert	23
2.3.2. Lösungsmittleigenschaft.....	23
2.3.3. Dieselpest.....	24
2.4. Ruß.....	25
2.4.1. Rußbildung	25
2.4.2. Einfluss von Sauerstoff auf die Rußbildung.....	25
2.5. Benzin.....	27
2.5.1. Charakteristische Kennwerte bezogen auf die DIN EN 228	27
2.5.2. Oktanzahl	28
2.5.3. Dichte	29
2.6. Diesel.....	30
2.6.1. Charakteristische Kennwerte bezogen auf die DIN EN 590	30
2.6.2. Cetanzahl.....	31
2.6.3. Zündwilligkeit	33
2.6.4. Dichte	34
2.6.5. Viskosität	35
2.6.6. Oxidationsstabilität	35
3. EXPERIMENTELLE METHODEN.....	37
3.1. FCC-Pilotanlage.....	37
3.2. Prozessgrößen	41
3.2.1. C/O Ratio	41
3.2.2. Reaktortemperatur	42
3.2.3. Abgaskonzentrationen	42

3.3. Analytik	43
3.3.1. Bromzahl pflanzlicher Öle	44
3.3.2. Lump-Modell	45
3.3.3. Gaschromatographie.....	46
3.3.4. IROX Benzin/Diesel.....	47
3.4. Einsatzstoffe	47
3.4.1. Feed.....	47
3.4.2. Bettmaterial	49
4. ERGEBNISSE	51
4.1. Überblick zu den Versuchen	52
4.1.1. Katalytisches Cracken mit Nektor	52
4.1.2. Thermisches Cracken mit Quarzsand.....	54
4.1.3. Katalytisches Cracken mit Development Catalyst (DevCat)	56
4.2. Vergleich unterschiedlicher Bettmaterialien.....	57
4.3. Sauerstoffanalysen	59
4.4. Analyse des Benzin Anteils	61
4.4.1. Benzin Zusammensetzung.....	62
4.4.2. Oktanzahlen von Benzin aus Pflanzenölen.....	65
4.4.3. Spezifische Kennwerte	67
4.5. Analyse des LCO Anteils.....	68
4.5.1. LCO Zusammensetzung	68
4.5.2. Cetanzahlen von LCO aus Pflanzenölen	69
4.5.3. Spezifische Kennwerte	69
5. ZUSAMMENFASSUNG	71
LITERATURVERZEICHNIS	73
FORMELZEICHEN	75
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	77
TABELLENVERZEICHNIS.....	79
ANHANG A: FETTSÄUREZUSAMMENSETZUNG RAPSÖL, PALMÖL, SOJAÖL.....	80
ANHANG B: SAUERSTOFFANALYSE VON PRODUKTEN AUS THERMISCH UND KATALYTISCH GECKACKTEN RAPS-, SOJA- UND PALMÖL	81

ANHANG C: SPEZIFISCHE PRODUKTDATEN GECRACKTER PFLANZENÖLE (DICHTER, VISKOSITÄT)	82
ANHANG D: FCC-PILOTANLAGE.....	84

1. Einleitung

In dieser Arbeit werden Untersuchungen von Kraftstoffen aus Pflanzenölen vorgestellt. Dabei werden die Ergebnisse untereinander Gegenübergestellt und mit der Norm für Kraftstoffe auf Mineralölbasis verglichen. Die Versuchsreihen wurden an der Technischen Universität Wien im Fachbereich für Verfahrenstechnik durchgeführt.

Um die Ergebnisse besser nachzuvollziehen, wird im Anschluss die benötigte theoretische Grundlage diskutiert.

2. Kraftstoffe

Definition [1]: *Ein Stoff, welcher durch seine Verbrennung einen Motor antreibt.*

Dabei wird zwischen festen-, flüssigen- und gasförmigen Brennstoffen unterschieden. Das Augenmerk dieser Arbeit bezieht sich auf Benzin- und Dieselmotorkraftstoffe, welche zu den flüssigen Brennstoffen gehören.

Des Weiteren unterscheidet man zwischen herkömmlichen und alternativen Kraftstoffen. Der Unterschied liegt in der Herkunft des Ausgangsstoffes, dem Verfahren zur Kraftstoffherstellung und schlussendlich in den charakteristischen Größen. Der Einsatz von Benzin und Diesel erfolgt überwiegend in Otto- und Selbstzündermotoren.

Das österreichische Umweltbundesamt unterteilt Kraftstoffe in acht Kategorien.

- Benzin (flüssig)
- Diesel (flüssig)
- Biokraftstoffe (flüssig)
- Erdgas (gasförmig)
- Flüssiggas bzw. LPG – Liquid Petrol Gas (flüssig)
- Wasserstoff (flüssig)
- Pflanzenölkraftstoff (flüssig)
- Strom- Elektromobilität

Dabei sind die meisten Kraftstoffe Kohlenwasserstoff basiert. Vollständigkeitshalber ist zu erwähnen, dass der Betrieb von Wasserstoffbrennzellen in der heutigen Zeit keine Utopie mehr darstellt. Dabei wird durch die Reaktion von Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) in einer Wasserstoffbrennzelle (galvanische Zelle) elektrischer Strom produziert. Eingesetzt wird diese Technologie in Hybrid

Motoren. Vorteile sind die sauberen Abgase (keine CO und CO₂ Belastung) und die relativ einfache Herstellung von Wasserstoff (z.B. durch Elektrolyse von H₂O). Da Wasserstoff im gasförmigen Zustand höchst explosiv ist, geht bereits von geringen Mengen eine erhöhte Gefahr aus. Die Speicherung im flüssigen Zustand benötigt eine besonders tiefe Temperatur von -253 °C (20 K) [2]. Somit ist die Lagerung des Wasserstoffs mit hohen Anforderungen und einer wirtschaftlichen Herausforderung verbunden. Eine weitere Lösung ist der Einsatz der sogenannten Dry Cell. Eine mobile Elektrolyse Apparatur stellt im Fahrzeug kontinuierlich Wasserstoff für die Reaktion zur Verfügung.

2.1. Erdöl

Das Erdöl entsteht aus abgestorbenen organischen Stoffen, welche nach Millionen von Jahren unter Sauerstoffausschluss, Druck und Temperatur sich zu einer schwarzen Flüssigkeit umwandeln. Das Erdöl sammelt sich in sogenannten Erdöllagerstätten, die durch tektonische Plattenverschiebung entstehen. Mikroskopisch gesehen setzt sich das Erdöl aus einer Unzahl an unterschiedlichen gesättigten Kohlenwasserstoffen und Aromaten zusammen. Im geringen Anteil bilden sich desweiteren unerwünschte Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff bzw. Spuren von Metallen, welche aus dem umliegenden Gestein gelöst sind. Um das Erdöl trotz seiner komplexen Zusammensetzung zu beschreiben, unterteilt man folgende Fraktionen (siehe Tabelle 1) nach C-Kettenlängen (Index entspricht der Länge der Kette) bzw. den Siedebereichen.

Tabelle 1: Siedeschnitt und Klassierung von Erdöl

Kohlenwasserstoffe	Siedebereich [°C]	Fraktion
C ₁ bis C ₄	-160 bis 0	Erdgas
C ₅ bis C ₁₁	30 bis 190	Benzin
C ₁₂ bis C ₁₆	190 bis 360	LCO (Light Cycle Oil)
C ₁₇ bis C ₂₂	> 360	Schmiermittel
C ₂₃ bis C ₃₄	Schmelze	Paraffinwachs
ab C ₃₅		Asphalt

Die Abbildung 1 zeigt die Erdölreserven bzw. die Lagerstätten weltweit. Ende des 20. Jahrhunderts (1970-1990) ist behauptet worden, dass die Erdölreserven knapp sind und in den darauffolgenden 30 bis 50 Jahren ausgeschöpft sein werden. Wie in Abbildung 1 gut zu erkennen ist, haben sich in dem Zeitraum 1980 bis 2014 die Erdölreserven praktisch verdoppelt. Grund sind mit Sicherheit die verbesserten Messgeräte bzw. Methoden, welche aus dem technischen Fortschritt resultieren, um potentielle Lagerstätten aufzufinden.

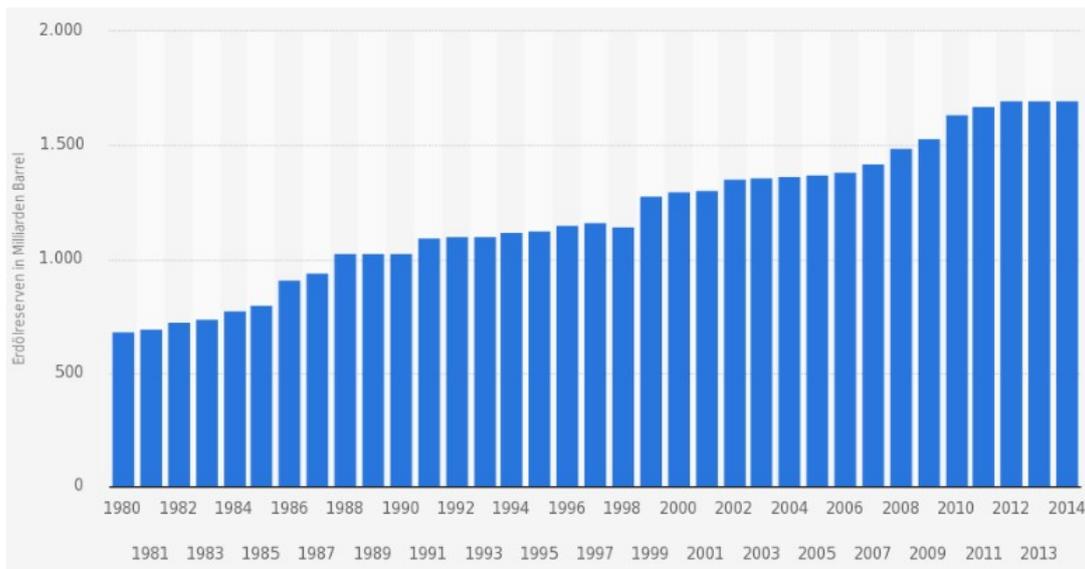


Abbildung 1: Entwicklung der Erdölreserven weltweit in den Jahren 1980 bis 2014 (in Milliarden Barrel) [3]

Die Geologie und Geophysik beschäftigt sich unter anderem mit dem Suchen und Finden von Erdöllagerstätten. Dabei werden gravimetrische-, magnetische- und/oder seismische Messungen durchgeführt, wobei die seismische Untersuchung die beste Aussage über Lage, Tiefe und Beschaffenheit treffen kann. Bei der seismischen Untersuchung werden durch eine Sprengung Wellen ins Erdinnere ausgesandt. Die Wellen reflektieren an einer Erdöllagerstätte und werden in weiterer Folge in einem Geophon detektiert.

Die Erdölförderung wird allgemein in drei Fördermethoden unterteilt.

- Primärförderung* – Nutzung des Überdrucks in der Lagerstätte
- Sekundärförderung* – Erzeugung eines Überdrucks durch Wasser oder Erdgas (Rückführung)
- Tertiärförderung* – Erzeugung eines Überdrucks durch Wärme, Dampf bzw. Chemikalien

Der Konzern BP unterscheidet zwischen Erdölreserven und gefördertem Erdöl (Produktion). Die Erdölreserven sind aufgefundene Lagerstätten, welche noch nicht gefördert werden. Bei einer weltweiten Reserve von über 1700 Mrd. Barrels (1 Barrel entspricht 158,99 Liter) hat der mittlere Osten einen Anteil von 47 % (800 Mrd. Barrels) [4]. Die Abbildung 2 zeigt die weltweite Verteilung an Erdölreserven in zwei Dekaden.

- Middle East
- S. & Cent. America
- North America
- Europe & Eurasia
- Africa
- Asia Pacific

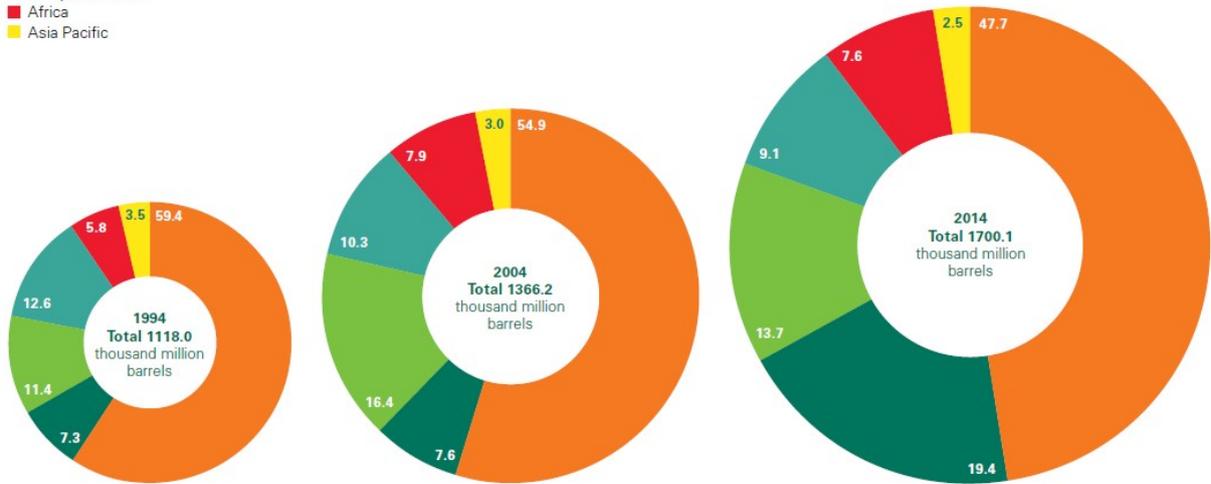


Abbildung 2: Erdölreserven in vol% weltweit [4, p. 7]

Der Konzern BP veröffentlicht einen sogenannten *Reserve-to-Production (R/P) ratio*. Dieser Wert bildet sich aus Erdölreserve in Barrels dividiert zu der Produktion (Barrels pro Tag) an Erdöl. Dabei entspricht das R/P einer theoretischen Zeiteinheit (in Jahren) bei welcher die Erdölreserven erschöpfen falls die aktuelle Produktion weiter anhalten würde. Die Abbildung 3 zeigt dabei ein hohes R/P ratio mit knapp 120 Jahren für Süd- und Mittelamerika. [4]

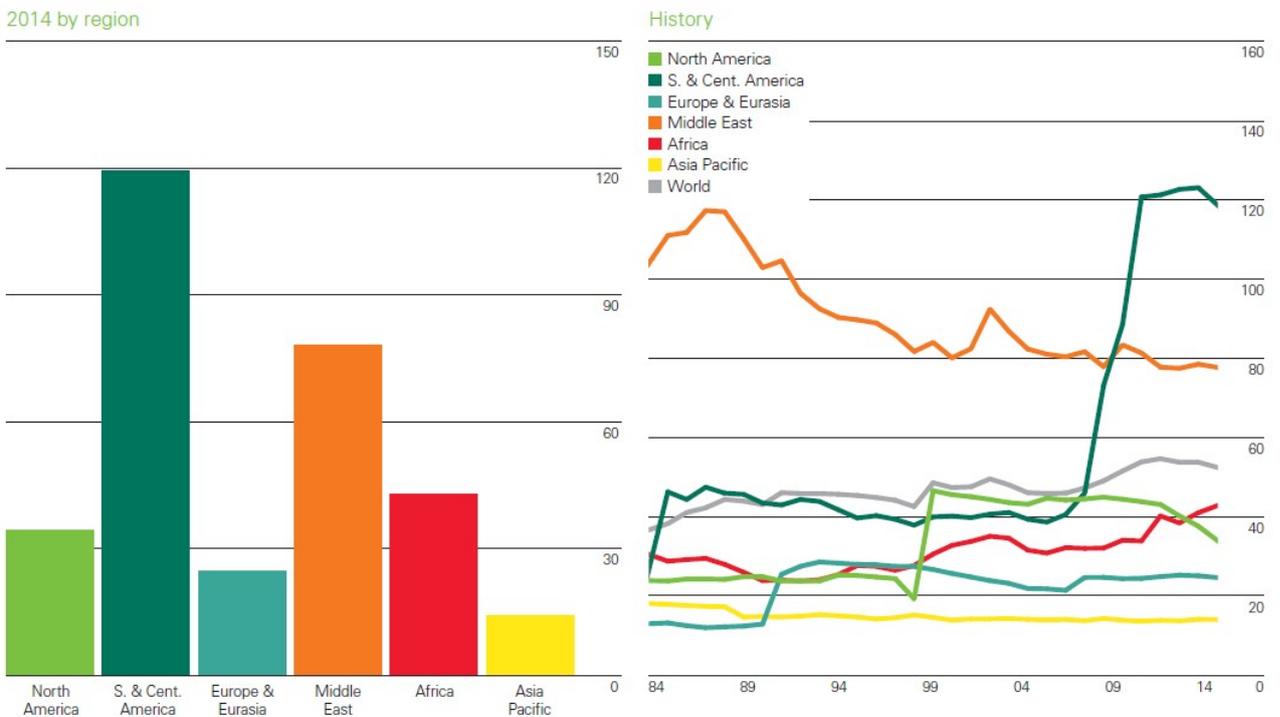


Abbildung 3: Reserve-to-Production (R/P) ratio nach Region im Jahr 2014 (Links) und zeitlichem Verlauf (Rechts) [4, p. 7]

2.1.1. Kraftstoffe aus Erdöl

Im folgenden Fließbild (Abbildung 4) sind die wichtigsten Punkte bzw. Prozesse einer Raffinerie angeführt. Das Erdöl (Rohöl) wird anfänglich in der Raffinerie in einer Rektifikationskolonne thermisch getrennt. Damit entstehen im ersten Schritt die unten angeführten Produkte.

- Gas
- Leichtnaphta
- Schwernaphta
- Flugbenzin (Kerosin)
- Dieselöl
- Atmosphärisches Gasöl
- Sumpf

Da der entstehende Sumpf weitere Wertstoffe besitzt, wird dieser im Anschluss Vakuumdestilliert. Hierbei werden zwei Wertstoffe erzielt, welche als Leichtvakuum- und Hochvakuumgasöl bekannt sind. Beide Vakuumgasöle werden gecrackt und Kraftstoffen beigemischt. Der Rückstand der Vakuumdestillation wird weiter zu Bitumen verarbeitet.

Nach der Rektifikation entsprechen die Produkte noch nicht der geforderten Qualität. Somit werden diese in weiteren Prozessabschnitten veredelt. Durch das *Hydrotreatment* bzw. die *Hydrierung* werden durch Wasserstoff Einbringung mithilfe eines Katalysators unerwünschte Verbindungen (Schwefel-, Stickstoff-, Sauerstoffverbindungen etc.) getrennt und abgeschieden.

Um bei der Benzinherstellung eine hohe Oktanzahl zu generieren, durchläuft der Kraftstoff schlussendlich noch verschiedene Anlagen. Je nach Stoffstrom kommen Isomerisierungsanlage, katalytische Reformer und Alkylierungsanlage zum Einsatz.

Die Abbildung 4 zeigt unter anderem das Zusammenkommen mehrerer Stoffströme in den Block Benzinmischung. Der Fachbegriff dafür heißt Blending. Das heißt, aus den einzelnen Blends (Isomere, Reformate, Alkylate, FCC-Benzin, Coker Naphta) entsteht schlussendlich das Benzingemisch. Blending wird nicht nur in der Benzinherstellung, sondern wird auch für Diesel, Heizöl und Flugbenzin durchgeführt.

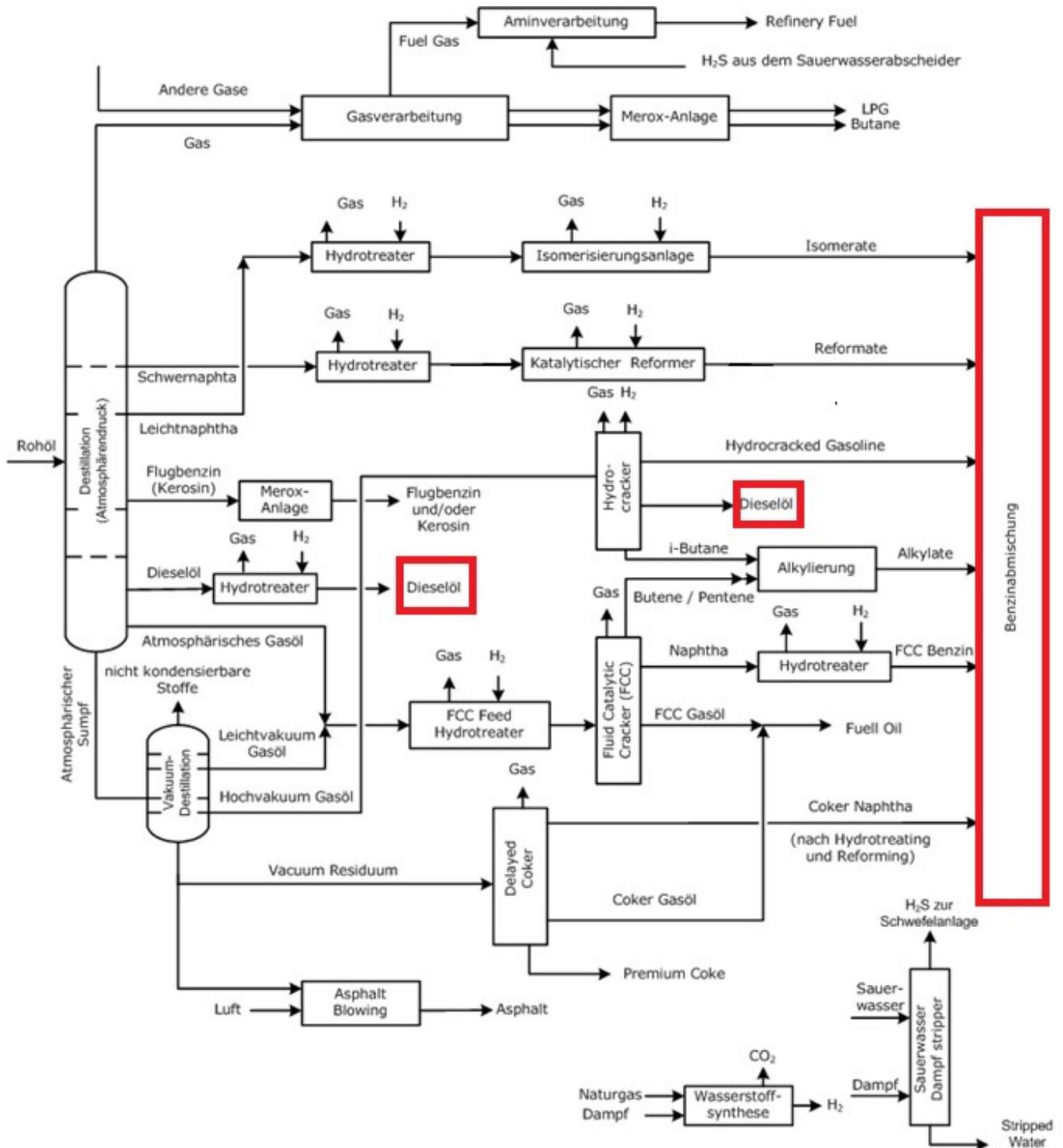


Abbildung 4: Fließbild einer Raffinerie

2.2. Pflanzenöl

Die Nachhaltigkeit ist definiert als das Prinzip, nach dem nicht mehr verbraucht werden darf, als jeweils nachwachsen, sich regenerieren und künftig wieder bereitgestellt werden kann [1]. Somit liegt die Überlegung nahe, Pflanzenöle als Ausgangsstoff für einen Kraftstoff zu verwenden.

In Abbildung 5 ist die weltweite Produktion pflanzlicher Öle innerhalb 5 Jahren dargestellt. Hierbei ist ein Anstieg an der weltweiten Produktion von Pflanzenölen zu verzeichnen. Speziell die vermehrte Produktion an Palmöl sticht in der Abbildung 55 ins Auge. Vorteile wie Preis und Verarbeitbarkeit sprechen für die weltweite Nachfrage an Palmöl. In erster Linie werden Pflanzenöle für den gastronomischen Betrieb verwendet.

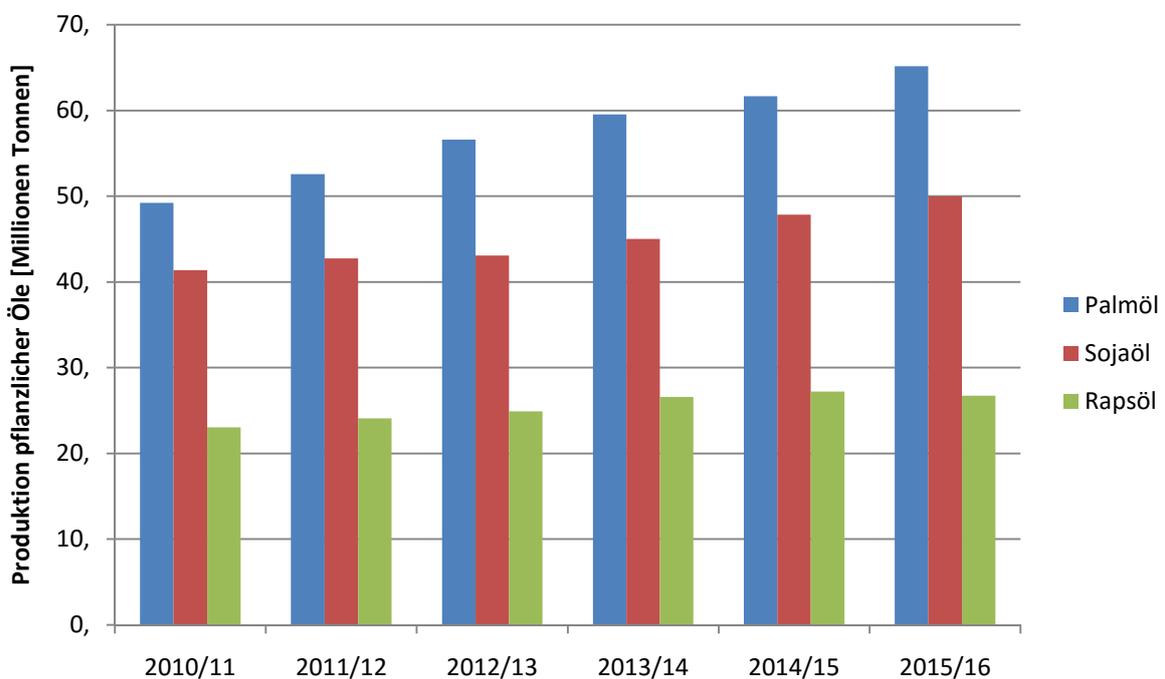


Abbildung 5: Produktion pflanzlicher Öle weltweit nach Art bis 2015/16 [5]

Pflanzenöle bestehen zum Großteil aus einem Gemisch von Triglyceriden. Ein Triglycerid ist ein Ester bzw. ein Triester, welches durch ein Glycerin (dreiwertiger Alkohol) und drei Fettsäuren (organischen Säuren) gebildet wird.

Definition Fettsäure [6, p. 92]:

Die Fettsäure ist der Oberbegriff für aliphatische Monocarbonsäuren. Gesättigte Fettsäuren zählen zu den Alkansäuren und bestehen aus Einfachbindungen. Sie bilden eine homologe Reihe mit der Summenformel $C_nH_{2n+1}COOH$. Ungesättigte Fettsäuren enthalten Mehrfachbindungen und gehören zu den Alkensäuren.

An einem Glycerin können verschiedene Fettsäuren gebunden sein (Abbildung 6). Somit ergibt sich ein komplexes Gemisch aus unterschiedlichen Triglyceriden.

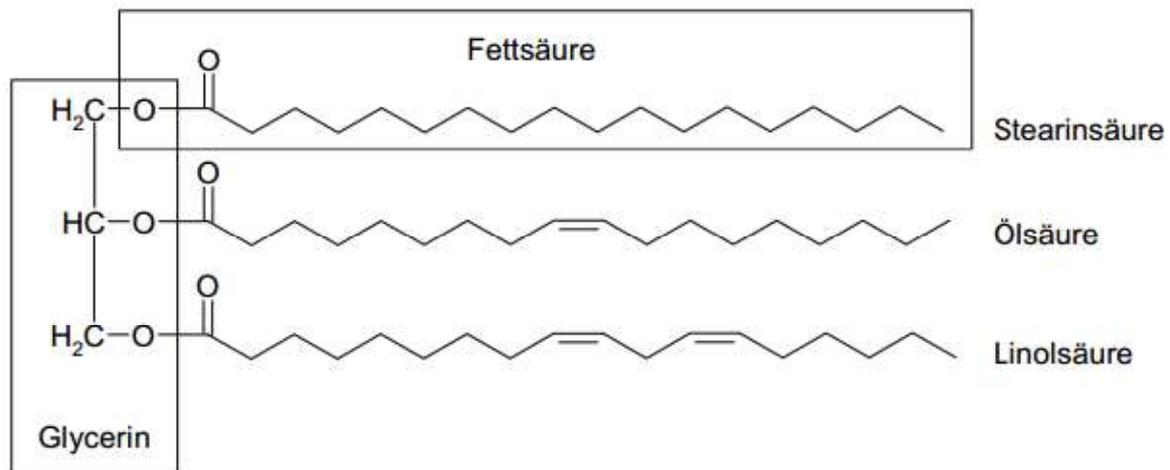


Abbildung 6: Triglycerid mit gesättigter, einfach- und zweifach ungesättigter Fettsäure [7, p. 12]

Die Zusammensetzung des Pflanzenöles wirkt sich auf die Dichte und Viskosität des Gemisches aus. Dabei hat das oben genannte raffinierte Rapsöl eine goldgelbe Farbe und ist bei Raumtemperatur flüssig. Im Gegensatz dazu weist das Palmöl bei Raumtemperatur eine überwiegend feste Phase auf. Grund ist die Palmitinsäure (Anteil von zirka 42 m%), welche nur aus einer gesättigten Fettsäure besteht. Die Tabelle 1 listet einige Fettsäuren mit unterschiedlichen Schmelzpunkten auf.

Tabelle 1: Schmelzpunkte verschiedener Fettsäuren [2]

C-Atome: Doppelbindungen (Konfiguration)	Verbindung	Schmelzpunkt [°C]
12:0	Laurinsäure	44
14:0	Myristinsäure	58
16:0	Palmitinsäure	63
18:0	Stearinsäure	69–71
18:1 (9Z)	Ölsäure	13–16
18:2 (9Z,12Z)	Linolsäure	-5
18:3 (9Z,12Z,15Z)	Linolensäure	-11
22:01	Erucasäure	34

Einen Überblick über Anteile von gesättigten-, einfach und mehrfach ungesättigten Fettsäuren in Raps-, Soja- und Palmöl zeigt die Abbildung 28 im Kapitel 3.4.1.

2.2.1. Kraftstoffe aus Pflanzenölen

Raffinierte Pflanzenöle können durch verfahrenstechnische und chemische Prozesse zu Kraftstoffen umgewandelt werden. Es wird in weiterer Folge zwischen FAME und dem Cracken von Pflanzenölen unterschieden.

- FAME (Fat Acid Methyl Ester):
Durch Umesterung von Triglyceriden entsteht sogenannter Biodiesel.
- Cracken von Pflanzenölen:
Hochsiedende (langkettige) Kohlenwasserstoffverbindungen werden durch Energieeintrag zu kurzkettigen Verbindungen (Benzin, Diesel, Gase) gespalten.

Diese Arbeit bezieht sich auf das Cracken von Pflanzenölen. Somit werden im Anschluss die Reaktionsmechanismen der Crackprozesse erläutert. Vorab ist zu erwähnen, dass zwischen thermischem und katalytischem Cracken differenziert wird.

2.2.2. Glycerinabspaltung

Bevor das eigentliche Cracken der langkettigen Verbindungen beginnt, spaltet sich das Glycerin vom Triglycerid ab. Durch die negative Polarität am Sauerstoff kommt es zum Elektronenaustausch bzw. zum Wasserstofftransfer, welcher eine Umstrukturierung im Komplex bewirkt. Dies hat die Trennung der langen Kohlenwasserstoffketten vom Triglycerid zur Folge. Die Abbildung 7 zeigt die Abspaltung der Kohlenwasserstoffketten vom Triglycerid.

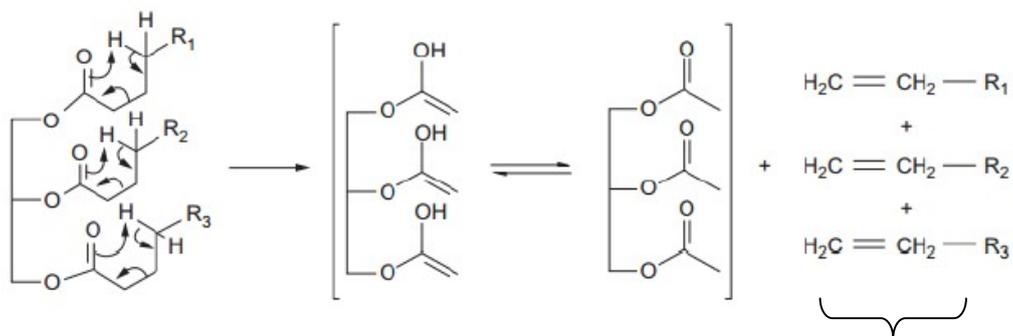


Abbildung 7: Glycerinabspaltung [7, p. 16]

Kohlenwasserstoffketten

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit zeigt die Abbildung 8. Durch die Umlagerung der Bindungen und der Deprotonierung des Glycerins spalten sich nacheinander die Fettsäuren vom Triglycerid. Da am Ende der Reaktion keine weitere Fettsäure für die Trennung zur Verfügung steht, bleiben zum Schluss ein Keten-Rest und eine Acrolein Verbindung über [8].

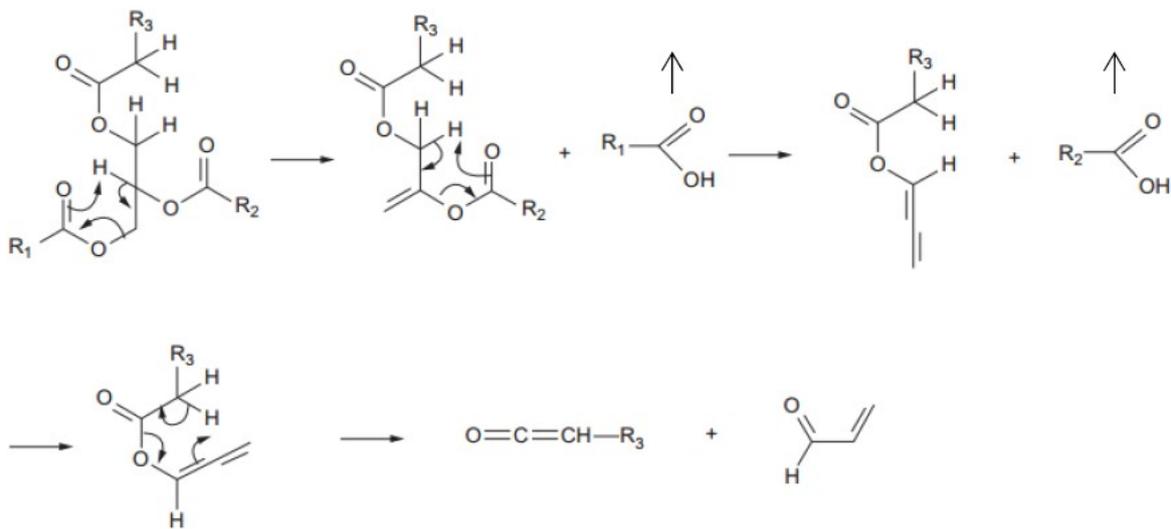


Abbildung 8: Glycerinabspaltung, mögliche Reaktion im Triglycerid [8]

2.2.3. Decarboxylierung und Decarbonylierung

Da das thermische/katalytische Cracken unter Sauerstoffausschluss (Pyrolyse) vollzogen wird, haben Gase wie CO_2 oder CO bzw. Wasserphasen ihren Ursprung aus den abgespaltenen Fettsäuren. Die dazu gehörigen Reaktionsmechanismen werden Decarboxylierung und Decarbonylierung genannt.

Je nach Verfahren (thermisches oder katalytisches Cracken) ist es möglich den Reaktionspfad zwischen den zwei Reaktionsmechanismen zu steuern [8]. Die resultierende Wasserphase aus der Decarbonylierung ist in den Versuchsreihen an der FCC Pilotanlage an der TU Wien beim katalytischen Cracken beobachtet worden.

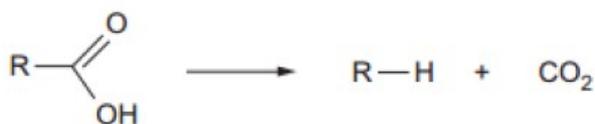


Abbildung 9: Decarboxylierung

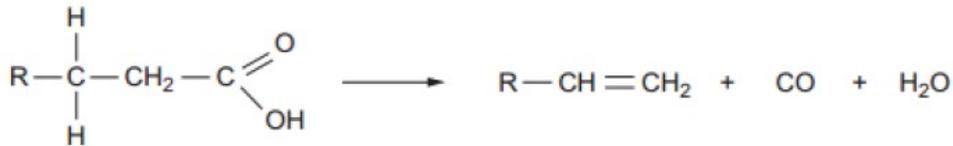


Abbildung 10: Decarboxylierung

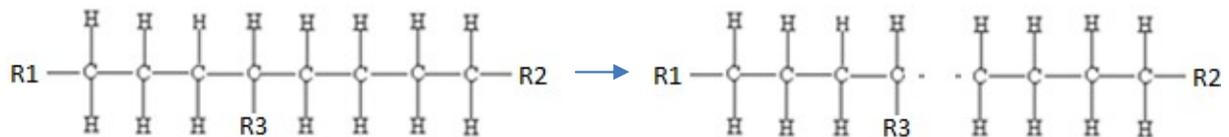
2.2.4. Reaktionsmechanismus beim thermischen Cracken

Nach der Glycerinabspaltung starten die ersten homolytischen Spaltungen und Crackreaktionen in der Regel bereits ab 400°C. Bei einer homolytischen Spaltung wird eine kovalente Bindung getrennt, dabei entstehen zwei Radikale.

Im Folgenden wird die Crackreaktion anhand eines Paraffins (Alkan) erläutert.

- Homolytische Spaltung:

Mit einer Bindungsenergie von 345 kJ/mol (mittlere Bindungsenergie bei 298 K - [9]) wird die C-C Bindung des Paraffins durch thermischen Energieeintrag gespalten. Das Ergebnis ist - hier vereinfacht - die Bildung von zwei Radikalen.



- β-Spaltung:

Nun folgt die eigentliche Crackreaktion. Bei der sogenannten β-Spaltung (Spaltung nach dem zweiten C-Atom, ausgehend von der Polaritätsanomalie – hier das freie Elektron) entstehen weitere Radikale und Olefine.



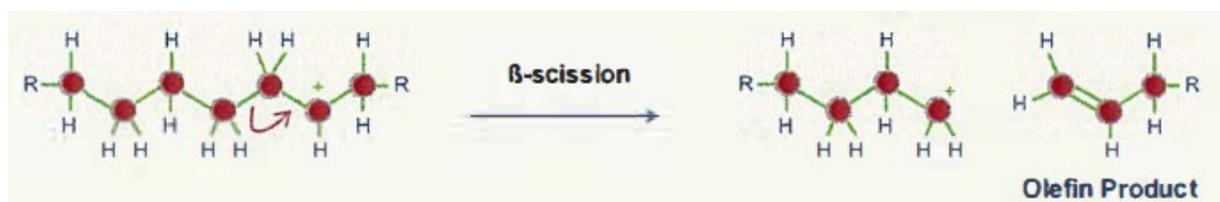
Die Radikale durchlaufen wiederum eine β -Spaltung und werden dadurch immer kurzkettiger. Radikalische Reaktionen sind in der Regel sehr schnelle Prozesse. Diese sogenannte Kettenreaktion kann durch Hinzugeben eines Protons (H^+) gestoppt werden.

2.2.5. Reaktionsmechanismus beim katalytischen Cracken

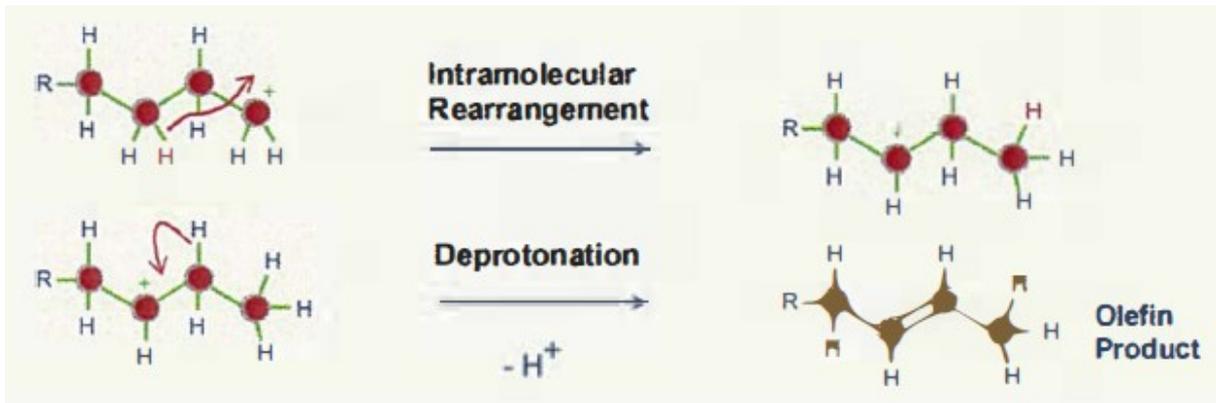
Ein Katalysator setzt die potentielle Energie einer Reaktion herunter und beschleunigt die Reaktionsgeschwindigkeit. Oft verwendete Katalysatoren sind Zeolithe, die durch Ihre Alumosilikatstruktur im Hohlraum ein Säurezentrum bereitstellen. Diffundiert nun ein organisches Molekül, mit einer elektronegativen Polarität (z.B. durch eine Doppelbindung – siehe folgende Reaktion) bindet sich das Wasserstoffion (H^+) bzw. bildet ein Carbeniumion. Eine gleichrangige Reaktion ist die Isomerisierung. Da die Isomerisierung von Carbeniumionen abhängt, wird diese im kommenden Unterkapitel 2.2.5.1 kurz besprochen. [10]



In der nächsten Reaktionsabbildung ist die β -Spaltung dargestellt. Da das Carbeniumion einen elektronenarmen Bereich aufweist, klappt die β -Bindung zu einer Doppelbindung um und produziert ein Olefin.



Neben dem Olefin entsteht ein weiteres Carbeniumion, welches durch interne Wasserstoffumlagerung und Deprotonierung schlussendlich auch zum Olefin wird (siehe kommende Abbildung).

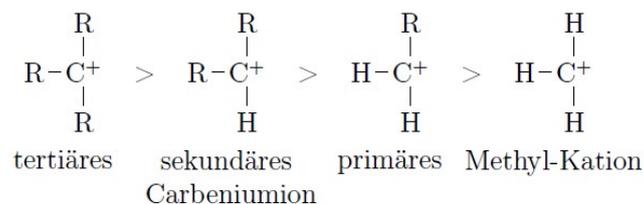


Eine Auswahl an verwendbaren Katalysatoren (Zeolithe) für den FCC Betrieb veröffentlichten Triantafyllidis et al. [8, p. 77].

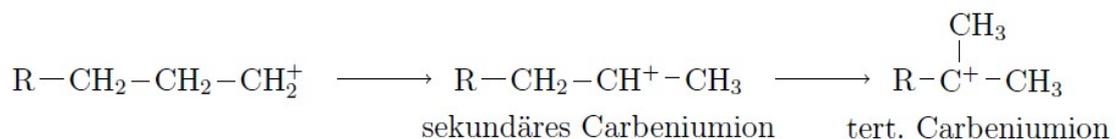
2.2.5.1. Isomerisierung

Die Bildung von Isomeren ist wegen ihrer höheren Oktanzahl (siehe Kapitel 2.5.2.) gegenüber unverzweigten Kohlenwasserstoffketten erwünscht. Die Isomerisierung wird gezielt bei der Benzinherstellung in der Raffinerie als sogenannter Veredelungsprozess durchgeführt.

Wie in den vorherigen Abschnitten erwähnt bilden sich bei Crackreaktionen Carbeniumionen. Bei Carbeniumionen unterscheidet man zwischen primären-, sekundären- und tertiären Carbeniumionen. Dabei weist das tertiäre Ion die stabilste Form auf. [11]

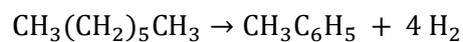


Die Umwandlung von primären zum tertiären Carbeniumion (siehe folgende Reaktionsgleichung) wird Isomerisierung genannt.



2.2.6. Aromatisierung

Da zyklische Verbindungen, speziell Aromaten, einen erheblichen Einfluss auf die Oktanzahl haben, wird die Aromatisierung kurz beleuchtet. Der einfachste Aromat ist das Benzol. Eine Möglichkeit eine aromatische Verbindung herzustellen ist die katalytische Aromatisierung. Im Beisein eines Katalysators und in einem Temperaturbereich von 450°C bis 550°C können sich unterschiedliche Aromaten bilden. Da in dieser Reaktion ein Wasserstoffatom abgespalten wird, spricht man von Dehydratisierung bzw. von Dehydrozyklisation [12, p. 478]. Die folgende Reaktionsgleichung zeigt die Wasserstoffabspaltung unter der katalytischen Wirkung von Al_2O_3 und Cr_2O_3 anhand eines Heptans [13, p. 815].

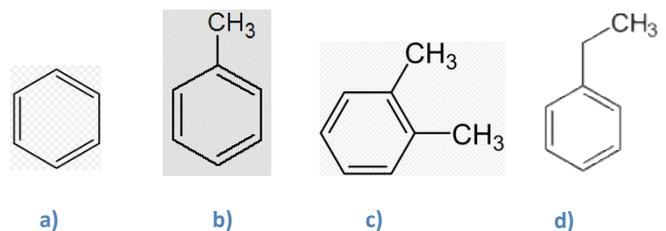


Herkunft von drei wichtigen Aromatgruppen [12, p. 478]:

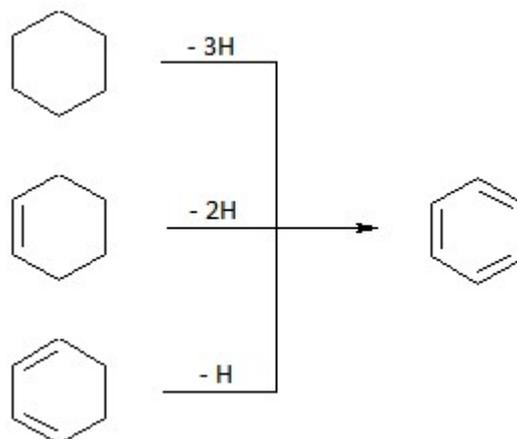
n-Hexan → Benzol (a)

n-Heptan → Toluol (b)

Oktan → Ethyl-Benzol und o-Xylol (c und d)



Eine weitere Möglichkeit Aromate zu bekommen ist die Dehydrierung von Cycloalkanen. Die einfachsten Umwandlungen werden in der folgenden Darstellung gezeigt. Dabei kann ein Benzol je nach Anzahl des abgegebenen Wasserstoffs H aus Cyclohexan, Cyclohexen oder Cyclohexadien gebildet werden.



2.3. Sauerstoffgehalt in Kraftstoffen

Bei Kraftstoffen auf Mineralölbasis kann man davon ausgehen, dass der Sauerstoffgehalt praktisch Null ist. Das „Problem“ von Sauerstoff in Kraftstoff ist bei den Kraftstoffen aus Pflanzenöle bekannt. Dabei kann der Sauerstoff verschiedene Effekte beim Verbrennen oder Lagern eines Kraftstoffes bewirken. Sauerstoff kann im Gemisch aus Verbindungen wie Ketonen, Aldehyden, Alkoholen und Säuren stammen. Dabei ist der darin enthaltene Sauerstoff ein Teil von reaktionsfreudigen funktionellen Gruppen.

Wie sich der Sauerstoffgehalt auf den Kraftstoff und dessen Verbrennung auswirken kann, wird in den folgenden Kapiteln kurz erläutert.

2.3.1. Brennwert

Der Sauerstoffgehalt im Kraftstoff beeinflusst unter anderem den Brennwert und somit auch den wirtschaftlichen Betrieb eines Verbrennungsmotors. Laut *Boie* ist der Brennwert mit folgender Beziehung approximierbar [14].

$$H_u = 34,8 m_C + 93,9 m_H + 10,5 m_S + 6,3 m_N - 2,44 m_{H_2O} - 10,8 m_O \quad (1)$$

Die obige Formel nach *Boie* beschreibt den unteren Brennwert H_u aus den Massenanteilen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel, Stickstoff, Wasser und Sauerstoff zusammen. Aus den letzten zwei Termen ist zu erkennen, dass der Wasser- und Sauerstoffanteil sich negativ auf den Brennwert auswirken. Die Faktoren vor den einzelnen Anteilen in der Formel sind empirischen Ursprungs.

Benzin aus Mineralöl [15, p. 264]: $H_{u,\text{Benzin}} = 42,9 \text{ MJ/kg}$

Diesel aus Mineralöl [15, p. 264]: $H_{u,\text{Diesel}} = 42,6 \text{ MJ/kg}$

Der untere Heizwert eines Biodiesels ist durch den Sauerstoffanteil von 11% vergleichsweise kleiner mit zirka 38 MJ/kg [16, p. 7335].

2.3.2. Lösungsmiteleigenschaft

Eine weitere unerwünschte Eigenschaft von Sauerstoffverbindungen im Kraftstoff ist das Vorhandensein von Lösungsmitteln wie Alkohole und Aldehyde.

Durch die Lösungsmiteleigenschaft können sich Altölrückständen aus den Leitungen lösen und z.B. den Kraftstofffilter verstopfen. Eine weitere Unangenehme Eigenschaft ist das Lösen von Dichtungen bzw. nicht resistenten Kunststoffkomponenten.

2.3.3. Dieselpest

Die Dieselpest bildet sich durch vorhandene Mikroorganismen bzw. Bakterien im Biodiesel. Bereits ab einem FAME Gehalt von 2 % im Diesel können die Bakterien mithilfe einer freien Wasserphase (feuchte Atmosphäre, Wasser Layer oder Wassertropfen im Diesel) wachsen (Abbildung 11) und im Einsatz Kraftstofffilter verstopfen. Keine Gefahr geht vom gelösten Wasser im Diesel aus. [17]

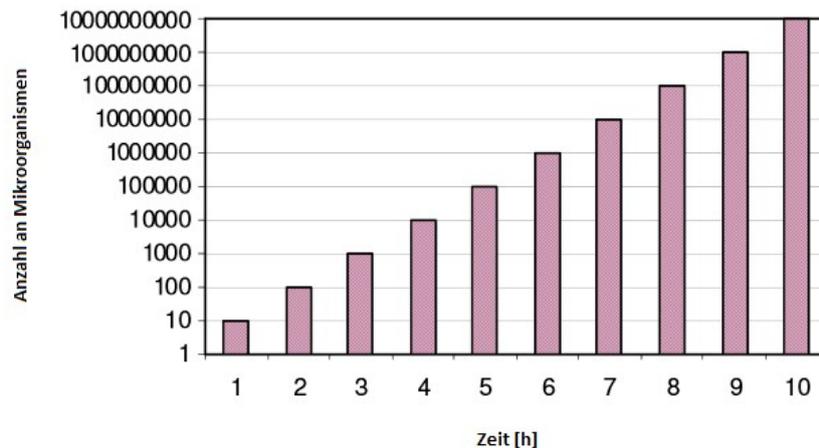


Abbildung 11: Zeitabhängiges Wachstum der Mikroorganismen unter optimalen Bedingungen [18, p. 4]

Die Enzyme, welche durch das Bakterienwachstum entstehen, werden Lipasen genannt. Die Lipasen können als Katalysator für die Verseifung von FAME fungieren. Dabei entstehen freie Fettsäuren und Alkohole [18, p. 14]. Durch die Produktion von Alkoholen entstehen wiederum Lösungsmittel, welche im oberen Kapitel bereits behandelt worden sind.

Das Bakterienwachstum kann durch die folgenden Punkte verringert bzw. unterbunden werden.

- Adäquate Lagerung (Luftfeuchte vermeiden)
- Zugabe von Biozid (Desinfektionsmittel)
- Diesel auf Mineralölbasis (ohne FAME)

Ein Beispiel für ein Biozid ist das Methyl-Bis-Oxazolidin (MBO). Das MBO enthält keine Schwermetalle und Halogene. Dieses Biozid kann direkt dem Dieselmisch beigemengt werden. Es haben sich auch keine Nachteile bei der Rußbildung oder in den Einspritzdüsen gezeigt. [18, p. 5]

2.4. Ruß

Der Rußausstoß ist in der heutigen Zeit neben den CO/CO₂ und NO_x Emissionen eine relevante Thematik. Ruß ist unverbrannter Koks bzw. Kohlenstoffagglomerate, und bildet im gasförmigen Medium ein Aerosol. Im KFZ-Bereich gelten Dieselmotoren als hauptverantwortliche für die Rußverschmutzung. Um den Ausstoß an Rußpartikeln zu minimieren, werden die Partikel durch relativ teure Dieselpartikelfilter (DPF) zurückgehalten.

2.4.1. Rußbildung

Im Allgemeinen entstehen Rußpartikel durch die Pyrolyse von Kraftstoffen. Dieser Vorgang ist ein radikalischer Mechanismus welcher in weiterer Folge zur Bildung von einfachen Aromaten und durch Bindung von Alkylgruppen zu polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs oder im Englischen: PAH) führt. PAKs sind, wie in der folgenden Abbildung 12 dargestellt, Precursors bzw. Keime, die im Nachhinein durch Keimwachstum (Stichwort: *nucleation theory*) zu Rußpartikeln werden [19, p. 275].

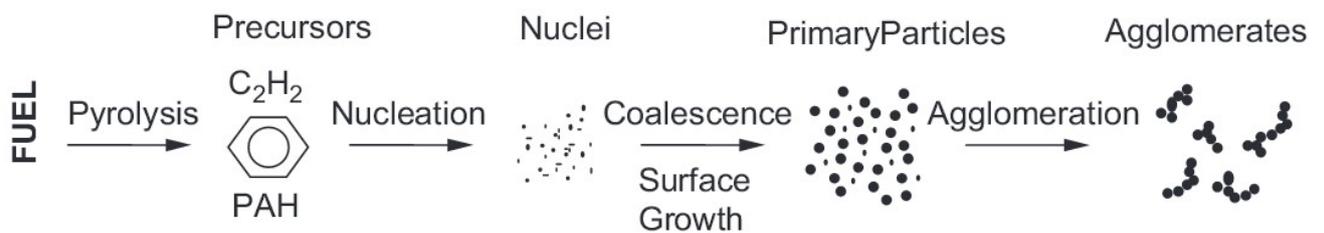


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Entstehung von Rußpartikeln [19, p. 275]

2.4.2. Einfluss von Sauerstoff auf die Rußbildung

Tree und Svensson [19] befassten sich mit der Zusammenfassung von einer Reihe verschiedener Studien, welche in den letzten 20 Jahren publiziert worden sind. Dabei liegt der Schwerpunkt auf den Einfluss von Sauerstoff in kompressions-zündenden Motoren, sprich Dieselmotoren. Unterschieden wird bei der Herkunft von Sauerstoff im Kraftstoffgemisch zwischen Luft beigemengtem Brennstoff (*premixed fuel*) und sauerstoffhaltigem Kraftstoff (*oxygen addition through fuel* bzw. *oxygenated fuel*).

Beim *premixed fuel* zitierten Tree und Svensson eine Studie von Hara und Glassman [20], die die Rußbildung eines Kraftstoffes aus Ethen und Propen bei unterschiedlichen Luftüberschusszahlen untersuchten.

Die Ergebnisse sind in der Abbildung 13 dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass die Rußbildung zunächst ansteigt und nach einem Extremwert wieder sinkt. Hara und Glassman [20] erklären diese Charakteristik durch den anfänglich radikalischen Angriff, ausgelöst durch den Sauerstoff, wodurch die Rußbildung gefördert wird. Mit weiterer Zugabe von Sauerstoff erhöht sich die Temperatur (exothermer Prozess) und durch die schnellere Oxidationsrate flacht die Kurve in Abbildung 13 zugunsten der Verbrennung der Rußpartikel wieder ab.

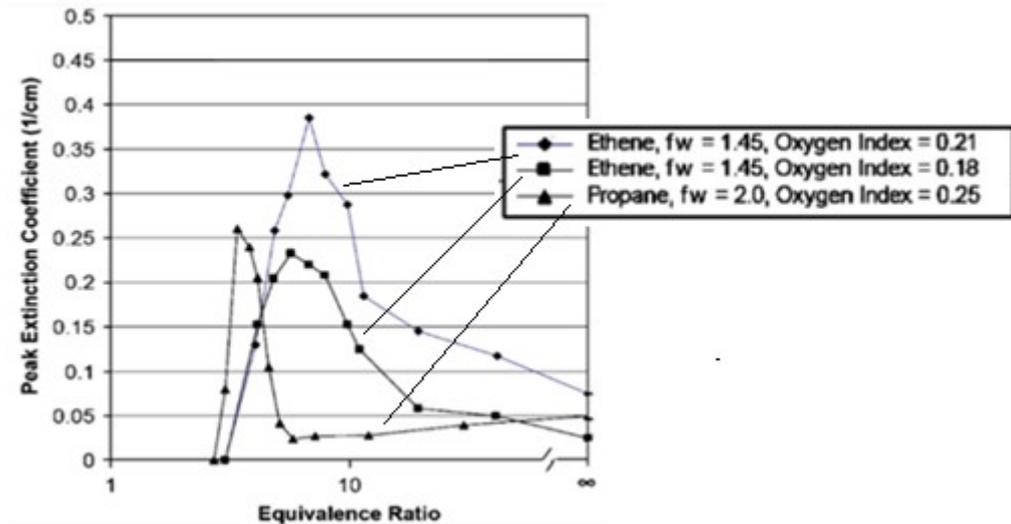


Abbildung 13: Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit der Kraftstoff-Sauerstoff Mischung [19, p. 279]

Bei allen zitierten Publikationen aus der Arbeit von Tree und Svensson [19] wird die Rußbildung mit Erhöhung des Sauerstoffgehaltes im Kraftstoff (oxygenated fuel) minimiert. Dabei entsteht eine fast lineare Korrelation zwischen Sauerstoffgehalt und Reduktion der Rußbildung (siehe Abbildung 14). Speziell die Abgasmessung von Nabi [21] zeigte eine vollständige Eliminierung des Rauchs bei einem Sauerstoffgehalt von 38 m% und drüber.

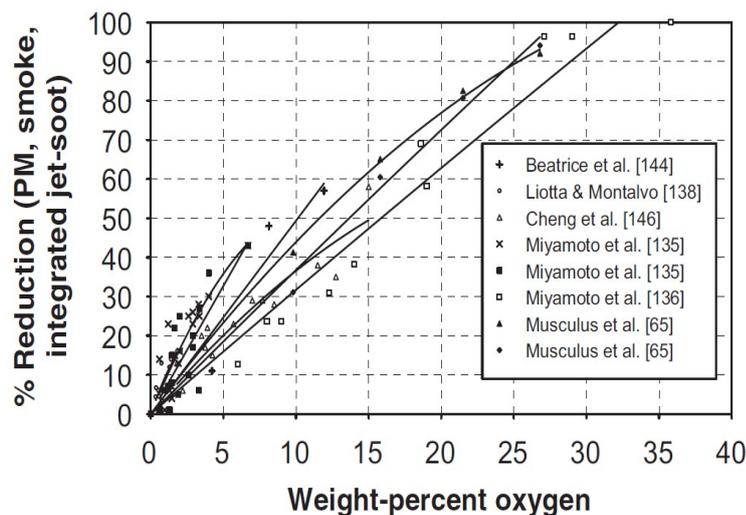


Abbildung 14: Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Verminderung des Feinstaubes (PM-Particulate Matter), Rauch und Ruß [19, p. 295]

Die in der Legende verwendeten Quellenangaben (in der Abbildung 14) beziehen sich auf das Literaturverzeichnis in der Arbeit von Tree und Svensson [19].

Tree und Svensson [19] beschreiben des weiteren, die wie sie es nennen „*correlation between fuel structure and particulate*“. Damit fassen sie verschiedene Studien über die Auswirkung unterschiedlicher Kohlenwasserstoffverbindungen (Aromaten, langkettige Paraffine, verzweigte Kohlenwasserstoffketten etc.) auf die Rußbildung zusammen. Einige Arbeiten weisen auf eine vermehrte Rußbildung beim Einsatz von Aromaten hin. Allerdings haben andere Publikationen gezeigt, dass die Rußbildung eher vom C/H Verhältnis abhängt. Es ist vollständigheitshalber zu erwähnen, dass die dabei vollzogenen Experimente unterschiedlich durchgeführt worden (Unterschiede in Cetanzahlen und Zündverzugszeiten) sind.

Darüberhinaus wurde auch kurz die Partikelgröße beleuchtet. Hallgren und Heywood [22] beobachteten ein Gemisch aus sauerstoffhaltigen Stoffen und ultra-niedrighaltiger Schwefel Diesel in einem Direkt-Einspritz Dieselmotor. Die Erkenntnis bei den sauerstoffhaltigen Stoffen war eine Verkleinerung des Rußpartikelvolumens (bzw. Rußmasse) bei gleichbleibender Partikelanzahl.

2.5. Benzin

Der Begriff Benzin hat seinen Ursprung aus dem Arabischem (*lubān ḡāwī*: Weihrauch aus Java) und kam im 19. Jahrhundert durch den Handel mit den Katalanen nach Europa. Im Jahre 1883 erfand Faraday einen entflammaren Stoff unter den Namen *bicarbure d'hydrogène*. Durch Eilhard Mitscherlich (1794-1863) und Justus von Liebig (1803-1873) wurde dann der Begriff *Benzin* eingeführt [23, p. 38]. Da Benzin eine hohe Anzahl an unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen besitzt, kann die Zusammensetzung des Gemisches variieren. Somit wurden Grenzen und Bereiche für charakteristische Werte in einer Norm festgelegt (siehe kommendes Kapitel).

2.5.1. Charakteristische Kennwerte bezogen auf die DIN EN 228

Die DIN EN 228 veröffentlicht zwei Tabellen. Der Unterschied liegt beim Sauerstoff- und Ethanolgehalt.

- Erste Tabelle: max. Sauerstoffgehalt von **3,7 m%** und max. Ethanolgehalt von **10 m%**
- Zweite Tabelle: max. Sauerstoffgehalt von **2,7 m%** und max. Ethanolgehalt von **5 m%**

Die Tabelle 2 zeigt einen Ausschnitt aus der DIN EN 228, welche die Normwerte für den Benzinkraftstoff mineralischen Ursprungs festlegt. Für diese Arbeit sind folgende Werte von Interesse.

- Oktanzahlen
- Dichte
- Gehalt an Kohlenwasserstoffen (inkl. Benzol)
- Sauerstoffgehalt

Auffallend ist die Tatsache, dass es keinen expliziten Grenzwert für gesättigte Kohlenwasserstoffe gibt.

Tabelle 2: Ausschnitt aus der DIN EN 228 - Tabelle 1 — Anforderungen und Prüfverfahren für unverbleiten Ottokraftstoff mit einem Höchstgehalt an Sauerstoff von 3,7 % (m/m)

Eigenschaft	Einheit	Grenzwerte		Prüfverfahren ^a (siehe Abschnitt 2)
		min.	max.	
Research-Oktanzahl, <i>ROZ</i>	–	95,0	–	EN ISO 5164 ^b
Motor-Oktanzahl, <i>MOZ</i>	–	85,0	–	EN ISO 5163 ^b
Bleigehalt	mg/l	–	5,0	EN 237
Dichte (bei 15 °C) ^c	kg/m ³	720,0	775,0	EN ISO 3675, EN ISO 12185
Schwefelgehalt ^c	mg/kg	–	10,0	EN ISO 13032, EN ISO 20846, EN ISO 20884
Mangangehalt ^d — bis 2013-12-31 — ab 2014-01-01	mg/l	– –	6,0 2,0	EN 16135 EN 16136
Oxidationsstabilität	min	360	–	EN ISO 7536
Abdampfrückstand (gewaschen)	mg/100 ml	–	5	EN ISO 6246
Korrosionswirkung auf Kupfer (3 h bei 50 °C)	Korrosions- grad	Klasse 1		EN ISO 2160
Aussehen ^e	–	klar und trübungsfrei		Visuelle Begutachtung
Gehalt an Kohlenwasserstoff- gruppen ^{c, f} — Olefine — Aromaten	% (V/V)	– –	18,0 35,0	EN 15553 EN ISO 22854
Benzolgehalt ^c	% (V/V)	–	1,00	EN 238, EN 12177, EN ISO 22854
Sauerstoffgehalt ^{c, k}	% (m/m)	–	3,7	EN 1601, EN 13132, EN ISO 22854

2.5.2. Oktanzahl

Bei der Oktanzahl wird zwischen ROZ (**R**esearch **O**ktanzahl) und MOZ (**M**otor **O**ktanzahl) unterschieden. Bei beiden Oktanzahlen handelt es sich um die Klopfestigkeit. Die Klopfestigkeit ist ein Begriff für eine kontrollierte Zündung. Im Ottomotor soll die Zündkerze das Benzin-Luftgemisch zünden und eine Flammenfront erzeugen. Verdichtet der Zylinderkolben zu stark bewirkt dies eine Selbstzündung, wodurch das Gemisch schlagartig verbrennt bzw. explodiert. Dieses ungewollte Phänomen kennt man unter den Begriff „Klopfen“.

Das ungewollte Klopfen wird durch eine hohe Oktanzahl im Benzin minimiert. Das Oktan kann in verschiedenen sterischen Anordnungen vorkommen, wobei das Iso-Oktan (IUPAC: 2,2,4-Trimethylpentan) eine ROZ von 100 aufweist. Das Komplementär, sprich ROZ = 0, ist das n-Heptan. Geprüft wird die Klopfestigkeit in sogenannten Prüfmotoren. Bei europäischen Tankstellen hat man die Möglichkeit verschiedene „Benzinqualitäten“ zu erwerben. ROZ 91, ROZ 95, ROZ 99 und in seltenen Fällen ROZ 100 sind die Optionen. Dabei steht die Zahl nach dem ROZ für das theoretische Mischungsverhältnis von Iso-Oktan und n-Heptan. Bei ROZ 95 ist die Mischung mit 95 vol% Iso-Oktan und 5 vol% n-Heptan.

Nun gibt es auch Oktanzahlen die Werte über 100% Iso-Oktan aufweisen. Diese hohen Werte werden oft bei Aromaten beobachtet. Da Aromaten als krebserregend gelten, ist laut DIN EN 228 der Gehalt an Aromaten im Benzin auf maximal 35 vol% und 1 vol% Benzol begrenzt.

Die Prüfung der Oktanzahl geschieht über die EN ISO 5163 (für MOZ) und die EN ISO 5164 (für ROZ). In der Tabelle 3 sind einige wichtige Oktanzahlen aufgelistet.

Tabelle 3: Oktanzahlen ROZ/MOZ verschiedener Verbindungen [2]

	ROZ	MOZ		ROZ	MOZ
Paraffine			Aromaten		
n -Butan	93,4	90,1	Benzol	99	91
n -Pentan	61,8	63,2	Toluol	124	112
n -Hexan	24,8	26	o -Xylol	120	102
n -Heptan	0	0	m -Xylol	145	124
2-Methylbutan	92,3	90,3	p -Xylol	146	127
2-Methylpentan	73,4	73,5	Ethylbenzol	124	107
2-Methylhexan	42,4	46,4	Propylbenzol	127	129
Olefine			O-haltige Verb.		
2-Methyl-2-buten	97,3	85,5	Ethanol	130	96
1-Penten	90,9	77,1	tert -Butylmethylether (MTBE)	118	100
1-Hexen	76,4	63,4	tert -Butylethylether (ETBE)	118	102
1-Hepten	54,5	50,7	tert -Amylmethylether (TAME)	111	98

2.5.3. Dichte

Weil sich die Dichte von Benzin aus unterschiedlichen Anteilen x_i zusammensetzt, macht eine exakte Forderung der Dichte wenig Sinn. Somit wird in den Normen (z.B. DIN EN 228) ein Bereich angegeben in den sich der Wert widerfinden soll, 720 bis 775 kg/m³ bei 15°C.

$$\rho_{Benzin} = \sum_i x_i \rho_i \quad (2)$$

2.6. Diesel

Ende des 19. Jahrhunderts hat Rudolf Diesel erkannt, dass die Verwendung des Mitteldestillats in einem Selbstzündermotor einen besseren Wirkungsgrad aufweist als der Kraftstoff Benzin im Ottomotor. Bei einer Verdichtung von 14:1 bis 25:1 (Gesamtvolumen zu komprimierten Volumen) erhitzt sich der Diesel in einem Temperaturbereich von 550 bis 900 °C. Dabei entzündet sich das Gemisch und verbrennt schlagartig bei einer Temperatur von 1500 bis 2200 °C und einem Druck von 50 bis 80 bar. [2]

Nachteil des Diesels verglichen mit Benzin ist die höhere Stickoxid- und Rußbildung, welche durch die höhere Verbrennungstemperatur und Luftüberschuss (Kapitel 2.6.3.) verantwortlich ist.

2.6.1. Charakteristische Kennwerte bezogen auf die DIN EN 590

Die Tabelle 4 zeigt einen Ausschnitt aus der DIN EN 590, welche die Normwerte für den Diesel mineralischen Ursprungs festlegt. Für diese Arbeit sind folgende Werte von Relevanz.

- Cetanzahl
- Dichte
- Gehalt an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen
- Viskosität

Verglichen mit der Norm für Benzin sind hier keine Grenzwerte für Olefin- und Sauerstoffgehalt dokumentiert. Ein hervorgehobener Punkt in der DIN EN 590 ist die Verwendung von maximal 7 vol% FAME im Diesel. Dabei werden Oxidationsstabilität und der Kälteeinsatz erwähnt. Um die Oxidationsstabilität zu verbessern, wird die Zugabe von 1000 mg/kg des Additivs BHT (2,6-Di-tert-Butyl-4-Hydroxy-Toluol) empfohlen. Bei den klimatischen Anforderungen wird zwischen gemäßigten und arktischen Klima unterschieden. Dabei werden je nach Klima sogenannte CFPP Klassen (Cold Filter Plugging Point) eingeführt.

Beim CFPP wird gemessen ab welcher Temperatur die gebildeten Paraffinkristalle einen Prüffilter verstopfen.

Tabelle 4: Ausschnitt aus der DIN EN 590 - Tabelle 1 - Allgemein anwendbare Anforderungen und Prüfverfahren für Dieselkraftstoff für Kraftfahrzeuge

Eigenschaft	Einheit	Grenzwerte		Prüfverfahren ^a (siehe Abschnitt 2)
		Minimum	Maximum	
Cetanzahl	—	51,0	—	EN ISO 5165 ^b EN 15195 EN 16144
Cetanindex	—	46,0	—	EN ISO 4264
Dichte bei 15 °C	kg/m³	820,0	845,0	EN ISO 3675 ^c EN ISO 12185
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe^d	% (m/m)	—	8,0	EN 12916
Schwefelgehalt	mg/kg	—	10,0	EN ISO 20846 ^e EN ISO 20884 EN ISO 13032
Mangangehalt^f bis 2013-12-31 ab 2014-01-01	mg/l	— —	6,0 2,0	prEN 16576
Flammpunkt	°C	über 55,0	—	EN ISO 2719
Koksrückstand ^g (von 10 % Destillationsrückstand)	% (m/m)	—	0,30	EN ISO 10370
Aschegehalt	% (m/m)	—	0,010	EN ISO 6245
Wassergehalt	mg/kg	—	200	EN ISO 12937
Gesamtverschmutzung	mg/kg	—	24	EN 12662 ^h
Korrosionswirkung auf Kupfer (3 h bei 50 °C)	Korrosions- grad	Klasse 1		EN ISO 2160
Fettsäure-Methylestergehalt (FAME)ⁱ	% (V/V)	—	7,0	EN 14078
Oxidationsstabilität	g/m ³ h	— 20 ^j	25 —	EN ISO 12205 EN 15751
Viskosität bei 40 °C	mm ² /s	2,000	4,500	EN ISO 3104

2.6.2. Cetanzahl

Die Cetanzahl CN ist ein Maß für die Zündwilligkeit (siehe folgendes Kapitel 2.6.3). Ähnlich wie bei der Oktanzahl variiert die CN je nach Zusammensetzung des Dieselkraftstoffes. Dabei hat das Hexadecan C₁₆H₃₄ eine Cetanzahl von 100 und das Methyl-naphthalin C₁₁H₁₀ eine CN = 0. Gemessen wird die Cetanzahl anhand des Zündverzuges in einem CFR-Prüfmotor (Cooperative Fuel Research Committee of the American Society of Automotive Engineers).

Die Abbildung 15 vergleicht Cetanzahlen verschiedener Kohlenwasserstoffe. Dabei ist zu erkennen, dass die Länge einer KW-Kette einen erheblichen Einfluss auf die Erhöhung der Cetanzahl hat.

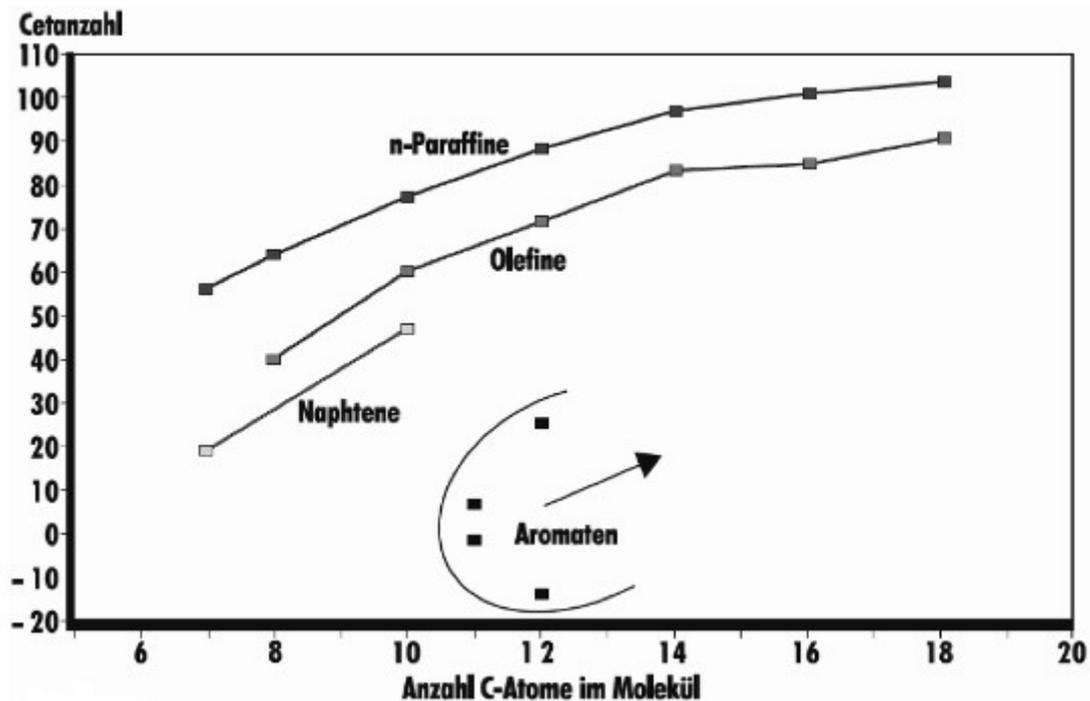


Abbildung 15: Cetanzahl in Abhängigkeit verschiedener Kohlenwasserstoffverbindungen [24, p. 91]

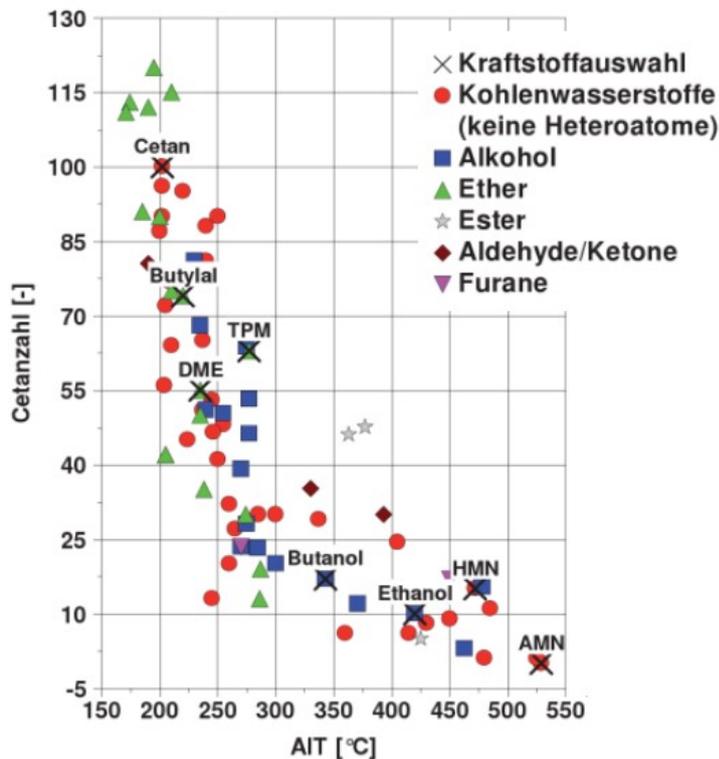
Eine Erklärung für den Unterschied zwischen n-Paraffinen und Olefinen ist die Instabilität der langen Kohlenwasserstoffketten im Gegensatz zur stabileren Form der Isomere. Durch die Instabilität erhöht sich die Zündwilligkeit.

2.6.2.1. Cetanzahlen sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe

Durch die polare Wirkung des gebundenen Sauerstoffs werden die umliegenden Kohlenwasserstoffketten geschwächt. Durch die Destabilisierung erhöht sich die Zündwilligkeit und dadurch auch die Cetanzahl. Das Dimethylether $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ (DME) hat beispielsweise eine ausreichend hohe Cetanzahl (größer 55) für den Betrieb von Dieselmotoren. [25, p. 30]

Mit ca. 28,8 MJ/kg hat DME dafür einen vergleichsweise geringen Heizwert [2].

Die folgende Abbildung 16 zeigt die Cetanzahlen verschiedener Verbindungen in Abhängigkeit der Zündtemperatur AIT (Auto Ignition Temperature). Je höher die Zündtemperatur desto niedriger die Cetanzahl. In der Abbildung 16 haben die Ether Verbindungen die höchsten Cetanzahlen. Jedoch ist hier zu beachten, dass die Daten für die Ether Verbindungen einen relativ schmalen AIT-Bereich abdecken.



TPM...Tripropylene Glycol Monomethyl Ether

DME...Dimethylether

HMN...Heptamethylnonan

AMN...1-Methylnaphtalin

Abbildung 16: Cetanzahl verschiedener Verbindungen in Abhängigkeit der Zündtemperatur AIT [25, p. 32]

2.6.3. Zündwilligkeit

Die Zündwilligkeit ist ein Maß für die Entflammbarkeit eines flüssigen Brennstoffes. Relevante Stichwörter sind hier der Flammpunkt und der Brennpunkt. Der Flammpunkt ist jene Temperatur bei der sich eine entzündbare Gasphase bildet. Die DIN EN 590 schreibt hier einen Wert von mindestens 55 °C vor. In weiterer Folge ist der Brennpunkt jene Temperatur bei der der Flüssig- Gasbereich selbstständig brennt. Beide Temperaturpunkte werden mittels Fremdzündung überprüft.

Ein weiterer Begriff, welcher in den Normen verwendetet wird, ist der Zündverzug. Der Zündverzug beschreibt die Zeit welche vom Einspritzen bis zur Zündung des Kraftstoffes benötigt wird. Anders als bei Ottomotoren, wo das Benzin kontrolliert verbrannt wird (Flammenfront), wird bei Dieselmotoren eine schlagartige Explosion und somit ein minimaler Zündverzug erwartet.

Bei der Zündwilligkeit ist unter anderem die Luftüberschusszahl λ ein wichtiger Parameter. Der stöchiometrische Luftbedarf ist mit $\lambda = 1$ gegeben. Das heißt, es ist exakt so viel Sauerstoff im Gemisch vorhanden um eine vollständige Verbrennung zu generieren. Da in der Praxis eine vollständige Verbrennung mit einem stöchiometrischen Luftbedarf nicht gelingt, wird $\lambda > 1$ gewählt.

$$\lambda_{min} = \frac{L}{L_{min}} \quad L \dots \text{tatsächlicher Luftmengenbedarf} \quad L_{min} \dots \text{stöchiometrischer Luftbedarf}$$

Ein Praxisbeispiel für die Verwendung von Luftüberschusszahlen ist die Direkteinspritzung in Ottomotoren. Dabei wird der Gehalt an Restsauerstoff im Abgas über eine Lambdasonde gemessen. In einem Steuergerät wird diese Information auf den Luftüberschuss umgerechnet und des Weiteren die richtige Einspritzmenge an Kraftstoff ermittelt. Diese Technik hat einen erheblich positiven Einfluss auf den Kraftstoffverbrauch. Bei Dieselmotoren wird keine Lambdasonde verwendet. Über den Luftmengenmesser wird sichergestellt, dass der Luftüberschuss weit über den stöchiometrischen Luftbedarf liegt. In der Regel liegt der Wert bei $\lambda = 10$ bis 15.

$\lambda < 1$ „fettes Gemisch“

$\lambda > 1$ „mageres Gemisch“

2.6.4. Dichte

Da der Siedeschnitt beim Diesel ab 190 °C beginnt, hat der Diesel schwerer siedende Komponenten in der Zusammensetzung. Dadurch erhöht sich die Dichte des Diesels gegenüber dem Benzin. Die Abbildung 17 veranschaulicht diese Charakteristik durch die höher liegende Diesel Siedeverlaufskurve.

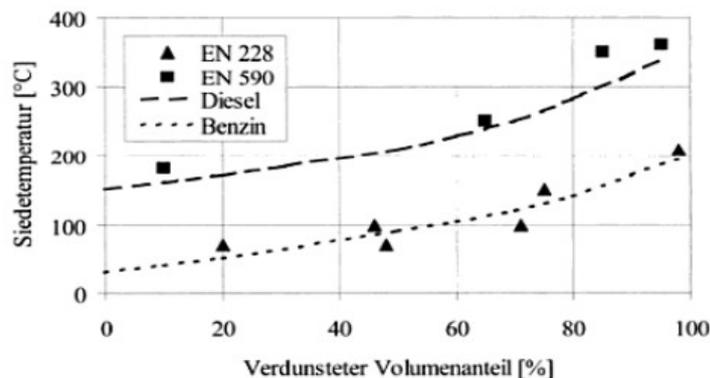


Abbildung 17: Gegenüberstellung vom Benzin und Diesel Siedeverlauf [15, p. 119]

Bei Dieselmotoren kann der Einsatz bei tieferen Temperaturen problematisch werden. Sinkt die Temperatur bis auf -20 °C kann der Kraftstoff eine derart hohe Dichte aufweisen, dass sich Paraffinkristalle bilden. Angefangen vom Cloud-Point – Erscheinen erster Flocken – bis zum CFPP (Cold Filter Plugging Point) verstopft das auskristallisierte Fluid Filterkomponenten. Um diesem Verhalten entgegenzuwirken unterscheidet man in erster Linie zwischen Sommer- und Winterdiesel. Beim Winterdiesel fängt der Siedeschnitt bei ca. 170 °C an (Kerosinanteil vorhanden).

2.6.5. Viskosität

Die kinematische Viskosität erhöht sich mit der Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe und mit der Anzahl der Mehrfachbindungen. Sprich, ein gesättigter Kohlenwasserstoff hat eine kleinere Viskosität als ein ungesättigter Kohlenwasserstoff. Auch die sterische Anordnung des Moleküls wirkt sich auf die Viskosität aus. Dabei hat eine doppelgebundene cis-Verbindung eine kleinere Viskosität als eine trans-Verbindung. Keine großen Auswirkungen auf die Viskosität hat die Position einer Doppelbindung [26].

Die Abbildung 18 zeigt eine Gegenüberstellung von Rapsöl und mineralischem Diesel. Erst bei einer Temperatur von zirka 90 °C nähert sich die Viskosität vom Rapsöl dem Diesel. Eine höhere Viskosität führt zu einer höheren Pumpleistung und erschwerten Bedingungen für die Einspritzung bzw. die Zerstäubung des Mediums.

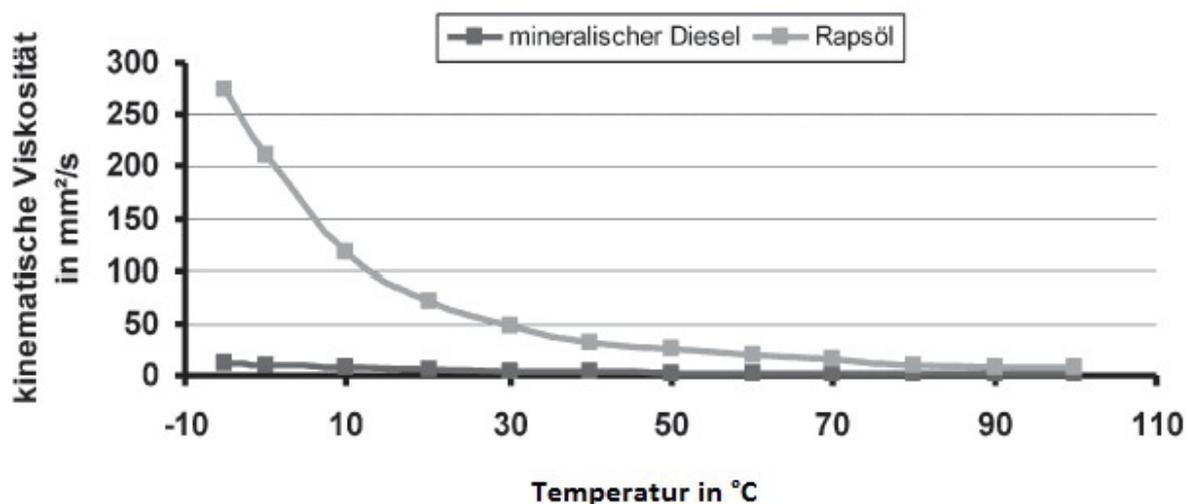


Abbildung 18: Temperaturabhängige Viskosität von mineralischen Diesel und Rapsöl [27, p. 36]

2.6.6. Oxidationsstabilität

Die Oxidationsstabilität ist ein weiteres Qualitätsmerkmal eines Kraftstoffes. Dieses Thema wird bevorzugt bei biogenen Kraftstoffen diskutiert und gefordert. Dabei ist die Oxidationsstabilität ein Maß für die Reaktionsfreudigkeit mit der Atmosphäre (sprich Luft bzw. Sauerstoff). In der DIN EN 590 wird die Oxidationsstabilität in g/m³ und/oder in Stunden h angegeben. Die DIN EN 15751 schreibt die Messung und Auswertung der Oxidationsstabilität von Kraftstoffen für Kraftfahrzeuge vor. Dabei wird die sogenannte Induktionszeit gemessen bei der sich die zu messende Leitfähigkeit, durch Dissoziation der Carbonsäuren, rapide erhöht. Die einzustellende Temperatur von 110 °C beschleunigt dabei die Oxidation.

Der Fachbegriff für die ansonsten langsam ablaufende Reaktion ist die Autoxidation. Dabei öffnen sich die Doppelbindungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe und bilden Radikale welche in weiterer Folge Polymerisieren können. Anfällige Verbindungen sind Linol- und die Linolensäure, welche hohe Reaktionsraten im Vergleich zur Ölsäure aufweisen können. [26]

Durch das Bilden von nichtlöslichen Oxidationsprodukten können sich diese Stoffe in Kraftstoffleitungen anlagern und schlussendlich diese auch verstopfen. Auch die Verstopfungsgefahr bei Kraftstofffiltern ist bekannt. Um dem „ranzig“ werdenden Öl entgegenzuwirken, sprich haltbarer zu machen, sind Antioxidantien notwendig. Das rohe Pflanzenöl hat ein natürliches Antioxidant (Tocopherol), welches nach der Raffination verloren geht. Somit werden im Nachhinein synthetische Antioxidantien (substituierte Phenole wie z.B. 2,6-di-tert - butyl- 4-methylphenol) hinzugegeben. [26]

3. Experimentelle Methoden

3.1. FCC-Pilotanlage

Die thermischen und katalytischen Crackversuche wurden in einer FCC-Pilotanlage (Fluid Catalytic Cracking) durchgeführt. Eine Besonderheit der FCC-Pilotanlage ist die kompakte Anordnung von Regenerator- und Reaktorbereich. Die dadurch entstehende Bauart wird intern zirkulierende Wirbelschicht genannt. Ein wesentlicher Vorteil zu extern zirkulierenden Wirbelschichtsystemen ist die verbesserte thermische Effizienz. Sind jedoch Wartungsarbeiten durch eventuelle Verkokungen oder das Wechseln von Dichtungen erforderlich so erschwert sich der Aus- und Einbau von Ersatzteilen.

Die Abbildung 19 zeigt eine schematische Darstellung der im Technikum, an der TU-Wien, eingesetzte Pilot- bzw. Versuchsanlage. Was nicht in der Abbildung 19 dargestellt ist, ist der Feedzufuhr Bereich. Mittels einer Zahnradschleuse wird der auf ca. 80 °C vorgewärmte Feed durch einen Röhrenofen gefördert. Dabei darf der Feed auf maximal 360 °C aufgeheizt werden, ansonsten würde er vor dem Reaktor thermisch cracken bzw. Koks bilden.

Nach dem Röhrenofen gelangt der Feed in das Feedeinleitrohr und in weiterer Folge zum Reaktoreintritt (Riser In). Durch den Kontakt mit dem 450 °C bis 550 °C (je nach Versuchsreihe) heißem Bettmaterial verdampft der Feed - dabei erhöht sich der Volumenstrom. Als Bettmaterial kann entweder inertes Material (z.B. Quarzsand) oder katalytisches Material verwendet werden. Der Feed crackt im Beisein des Bettmaterials auf einer Länge von 2 m. Oben angelangt (Riser out) wird das Gemisch anhand eines Prallblechs und der stark reduzierten Strömungsgeschwindigkeit in beladenes Bettmaterial und gecracktes Gas getrennt.

Ab diesem Punkt gibt es zwei Wege.

- a) Des abgetrennten Partikels
- b) Des Gases als Wertstoff

Zu a)

Außen entlang des Risers fällt das Bettmaterial in einen Siphon, wo es durch eine Fluidisierung in den Regenerator gelangt. Der Regenerator hat die Aufgabe das Bettmaterial von Koksanlagerungen durch Abbrennen zu befreien. Dieser Oxidationsprozess wird durch eine blasenbildende Wirbelschicht im Regenerator realisiert. Dabei entsteht CO und CO₂, welche durch die Abgasleitung entweichen. Um die vorher beschriebenen Temperaturen zu erreichen, werden zusätzliche Heizschalen mit 14 kW elektrischer Leistung verwendet. Das freigebrannte Bettmaterial gelangt durch den Druckunterschied (hydrostatischer Druck der Schüttung gegen nahezu atmosphärischen Druck im Riser) und einer Bodenfluidisierung wieder in den Riser. Dadurch ergibt sich ein Umlauf.

Zu b)

Der Weg des Gases setzt sich in der, mittels Heizschlangen beheizten (450 °C), Produktleitung fort. Findet keine Absaugung des Wertstoffes statt, so wird das Gas über eine Fackel verbrannt. Sind die Prozessdaten „stationär“ so kann eine Absaugung getätigt werden. Mittels einer Membranpumpe kann das Gas durch drei Kondensationsapparaturen befördert werden. Durch zwei Filtereinheiten geschützt wird ein Teilstrom des Gases in einer Gasfalle eingefangen. Schlussendlich geht das Gas durch eine Gasuhr und über eine zusätzlich gelegte Leitung zur Fackel.

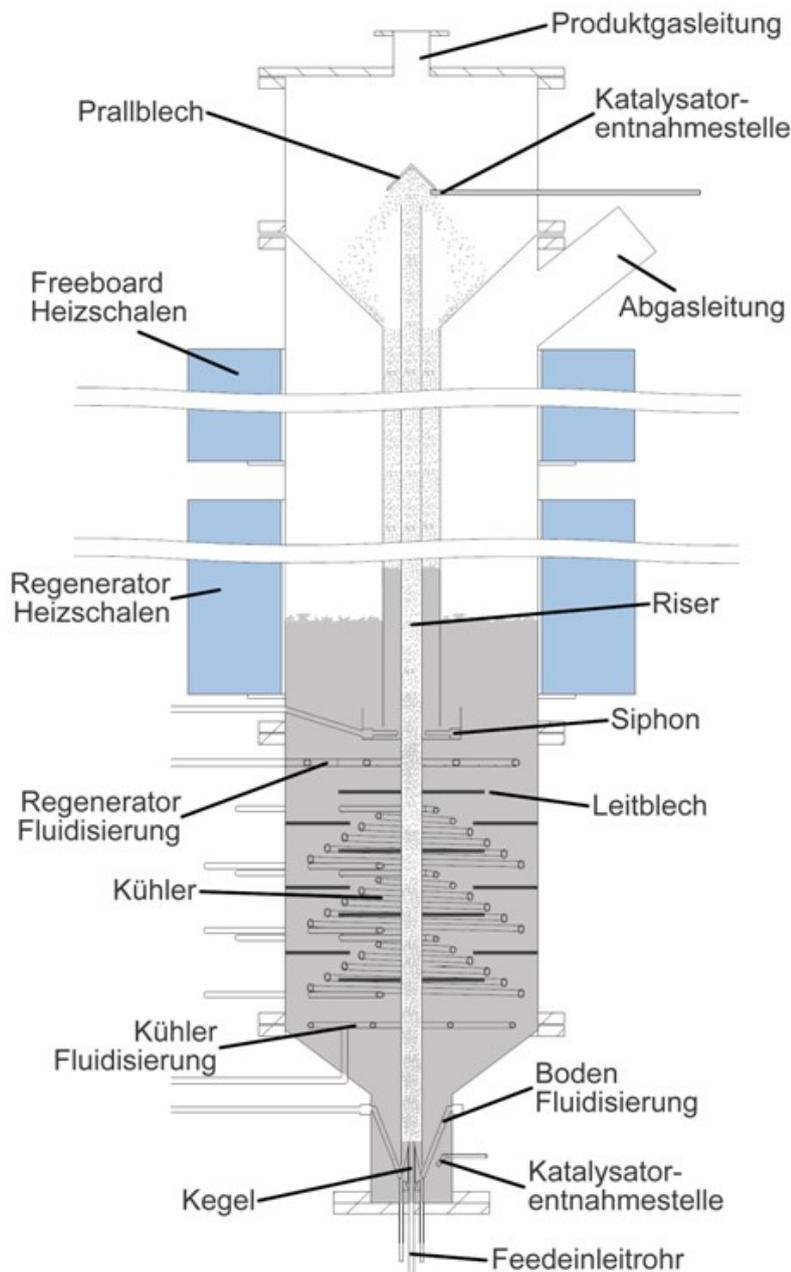


Abbildung 19: Schematische Darstellung einer FCC-Versuchsanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht [6]

Die folgende Tabelle 5 fasst die Spezifikationen der verwendeten FCC-Pilotanlage zusammen.

Tabelle 5: Eckdaten der FCC-Pilotanlage

Höhe	3,2	[m]
Länge Riser	2,5	[m]
Durchmesser Riser	0,0215	[m]
Durchmesser Regenerator	0,33	[m]
Katalysator (Standard)	formstabiler Zeolith	
Masse Katalysator	50-80	[kg]
Risertemperatur	400–600	[°C]
Regeneratortemperatur	550–800	[°C]
Feedrate	2-7	[kg · h ⁻¹]
C/O-Verhältnis	10-50	[1]
Verweilzeit im Riser	≈ 1	[s]
Druck	atmosphärisch	

Ist die Reaktortemperatur zu hoch kann diese durch drei Kühleinheiten vermindert werden. Hier besteht die Möglichkeit die Kühlrohre jeweils mit Wasser oder mit Luft durchströmen zu lassen. Eine effektive und drastische Kühlung ist durch die Wasserkühlung garantiert.

Die Abbildung 20 zeigt die Pilotanlage vor (links) und nach der Adaptierung (rechts) im Kühlerbereich durch zusätzliche Kühlerfluidisierung und Leitbleche. Die Adaptierung hatte den Grund Temperaturschwankungen im Risereintrittsbereich zu minimieren. Dabei sind die Leitbleche kreisrunde Platten mit Löchern, welche die Bildung größerer Blasen verhindern. Die Problematik bei größeren Blasen ist das sogenannte Backmixing. Das Backmixing hat eine Rückvermischung des Bettmaterials zur Folge. Durch die Rückvermischung kühlt das Bettmaterial ab und erzeugt einen nicht akzeptierbaren Temperaturunterschied im Regenerator. Die Verbesserung durch die Adaption wird in der Abbildung 21 dargestellt. Der Nachteil der Leitbleche sind entstehende Totzonen an der Regeneratorwand.

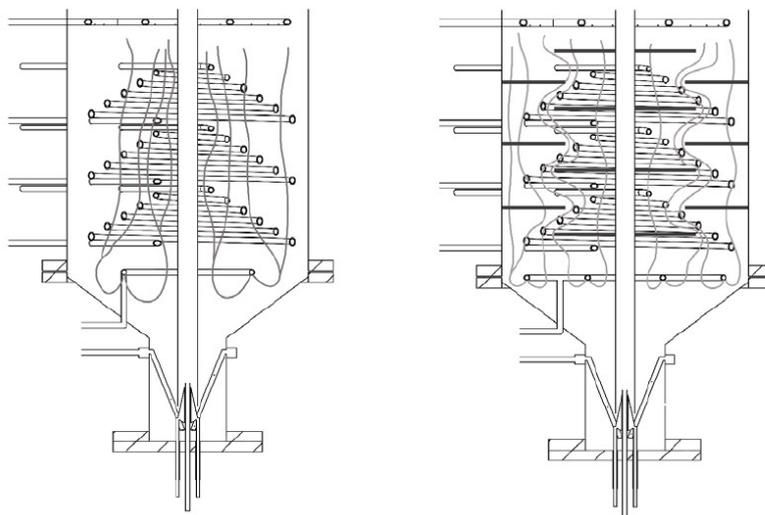


Abbildung 20: Skizze des ursprünglichen (links) und des modifizierten Kühlerbereichs (rechts) mit Stromlinien der Kühlerfluidisierung [28, p. 19]

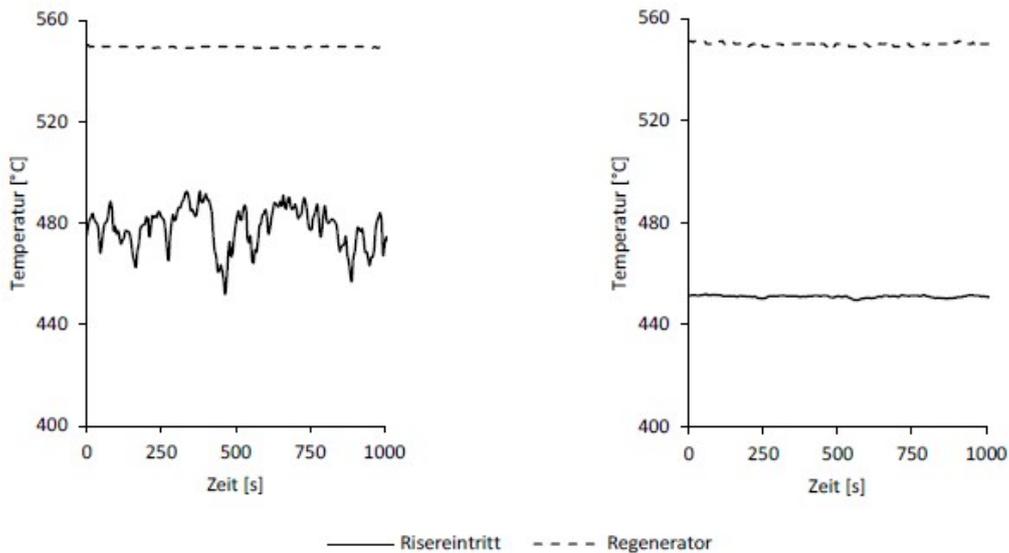


Abbildung 21: Risereintritts- und Regeneratortemperatur vor (links) und nach (rechts) der Adaption [28, p. 20]

Die Tabelle 6 beschreibt die einzelnen Fluidisierungen durch die Art der Wirbelschicht und des verwendeten Mediums.

Tabelle 6: Unterteilung fluidisierter Zonen [2,p33]

Zone	Fluidisierungsart	Zweck	Medium der Fluidisierung
Reaktor (Riser)	pneumatischer Transport	hoher Wärmeübergang von Partikeln auf Gas gleichmäßige Temperaturführung entlang des Reaktionsweges	- Feed - Stickstoff als Stütze
Siphon	Wirbelschicht	Gassperre zwischen Regenerator und Produktgasbereich Gewährleistung der Zirkulation	Stickstoff
Regenerator	Wirbelschicht	Abbrand von auf Partikel abgelagertem Koks mittels Luftsauerstoff	Luft
Kühler	Festbettzonen + Wirbelschichtzonen	Regelung der Reaktortemperatur	Luft
Boden	Wirbelschicht	Gewährleistung eines stationären Partikeleinzugs in den Reaktor, Gassperre	Stickstoff

3.2. Prozessgrößen

Zu den Prozessgrößen zählt zum einen die Umlaufrate, welche großen Einfluss auf das C/O Ratio (Kapitel 3.2.1.) hat. Den gleichen Stellenwert hat die Reaktortemperatur. Diese Größe soll, um repräsentative Daten zu generieren, über die ganze Riser Länge annähernd konstant bleiben. Schlussendlich wird in diesem Kapitel kurz auf die Abgaskonzentration eingegangen, welche für die Bilanzierung essentiell ist.

Je nach eingesetztem Feed und Versuchspunkt sind die folgenden Einstellgrößen zu wählen, und dadurch die Prozessgrößen manipulierbar.

- Feedzufuhr
 - Feed
 - Feedmassenstrom
- Fluidisierungen (Tabelle 6)
- Druck im Regenerator
 - Unterschiedliche Bettmaterialien
 - Befüllung
- Temperatur
 - Feedvorwärmung
 - Röhrenofen
 - Regenerator
 - Freeboard (oberhalb des Regenerators)
 - Produktgasleitung
- Kühlung
 - Kühler
 - Kondensationsanlage

3.2.1. C/O Ratio

Das **Catalyst/Oil Ratio** gibt das Verhältnis vom Feedmassenstrom zum Umlauf des Bettmaterials an. Der Feedmassenstrom wird in Betrieb durch eine Zahnradpumpe eingestellt und durch die mit der Zeit größer werdende Massendifferenz des Behältnisses ausgewertet. Ein wenig aufwendiger ist die Beurteilung der Umlaufrate des Bettmaterials. Dabei wird die Siphonfluidisierung abgestellt und der Druckabfall im Regenerator aufgezeichnet (siehe Abbildung 22). Wie in der Abbildung 22 zu erkennen ist resultiert ein linearer Druckabfall, welcher zeitlich abgeleitet die Steigung ergibt. Da die Regressionskurve linear ist, kann die Steigung quasi abgelesen werden und ersetzt den Ausdruck $\Delta p/\Delta t$ in der folgenden Formel.

$$\dot{m}_{Katalysator} \approx \frac{A_{Regenerator}}{g} \frac{\Delta p}{\Delta t} \quad (3)$$

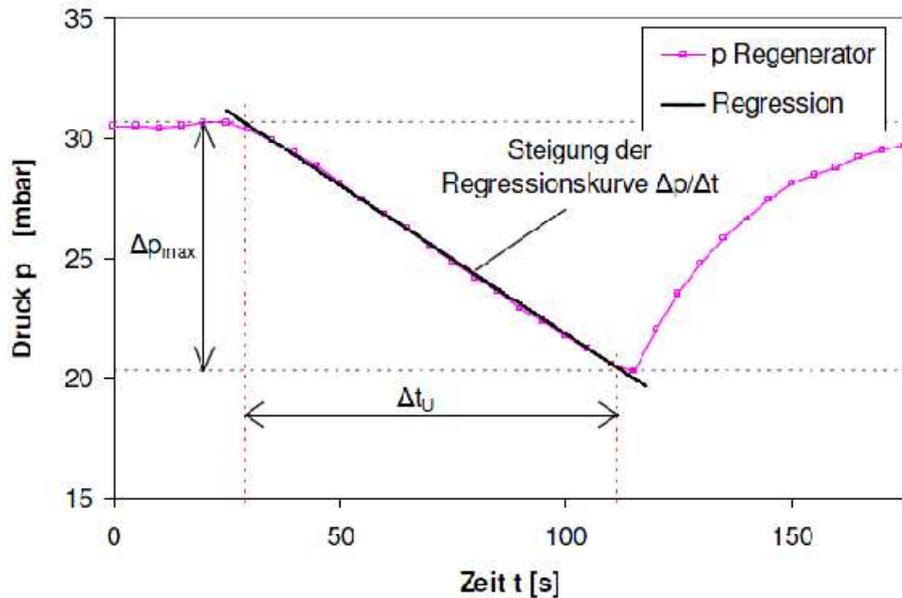


Abbildung 22: Umlaufzeitenmessung – Regeneratordruckabfall [29, p. 60]

$$C/O = \frac{\dot{m}_{Katalysator}}{\dot{m}_{Feed}} \quad (4)$$

Die Variation des C/O-Ratios hat Auswirkungen auf das Produktspektrum des Crackprozesses.

3.2.2. Reaktortemperatur

Die Reaktortemperatur wird über die *Riser-In* und *Riser-Out* Temperatur festgestellt und gemittelt. Dabei soll vermieden werden, dass der Temperaturunterschied zwischen Riser-In und Riser-Out eine höhere Differenz als $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ hat. Eingestellt wird die Temperatur in erster Linie durch die Regenerator und Freeboard Heizschalen. Für die feinere Justierung ergibt sich die Möglichkeit durch Fluidisierungen oder die Variation des Feedstromes. Dabei hat sich die Variation von Boden- und Riserfluidisierung bewährt. Abgesehen von der Einstellung unterschiedlicher Verweilzeiten ist beim Cracken die Reaktortemperatur ein wichtiger physikalischer Parameter.

3.2.3. Abgaskonzentrationen

Gemessen werden die Produktgas und Abgasströme durch das Gerät NGA2000 der Firma Rosemount. Dabei werden die CO und CO₂ Ströme durch eine Infrarotmessung erfasst. Die Messung des im Abgas enthaltenen Sauerstoffs erfolgt paramagnetisch. Nach einer Kalibration des Messgerätes werden die Daten über CO₂, CO und O₂ direkt wiedergegeben und im PC festgehalten.

Die CO₂ und CO Daten gehen in die Bilanzierung ein (siehe Kapitel 3.3.2 Lump-Modell) und sind somit essentiell für die schlussendliche Auswertung. Eine messbare O₂ Konzentration im Abgas gibt Gewissheit über den Luftüberschuss im Regenerator.

3.3. Analytik

In diesem Kapitel werden Methoden und Messgeräte zur Charakterisierung beschrieben. Die Analyse bezieht sich auf den Feed und dessen Produkte.

Einen groben Überblick über die Analytik der Produkte eines Crackprozesses zeigt das folgende Flowsheet in der Abbildung 23.

Die Kühlung wurde in Kapitel 3.1 erwähnt (dreistufige Kondensation). Die gasförmigen Lumps werden durch den NGA2000 und einen Gaschromatographen (Kapitel 3.3.3) auf das Produktspektrum hin analysiert. Die flüssige Fraktion wird filtriert und anschließend mittels SimDest (destillative Gaschromatographie) eine Siedeverlaufskurve aufgezeichnet. Bei dem Punkt **Benzin (flüssig) + C₅/C₆ (gasf.)** werden die C₅/C₆ Anteile (leichtflüchtige Benzinanteile), welche ursprünglich vom Gas-GC gemessen werden, zum Benzin Lump dazugerechnet. Um das Produktspektrum vollständig zu analysieren, wird die flüssige Fraktion destilliert. Die dabei entstehenden Benzin und LCO Fraktionen werden durch die IROX Geräte (Kapitel 3.3.4) analysiert.

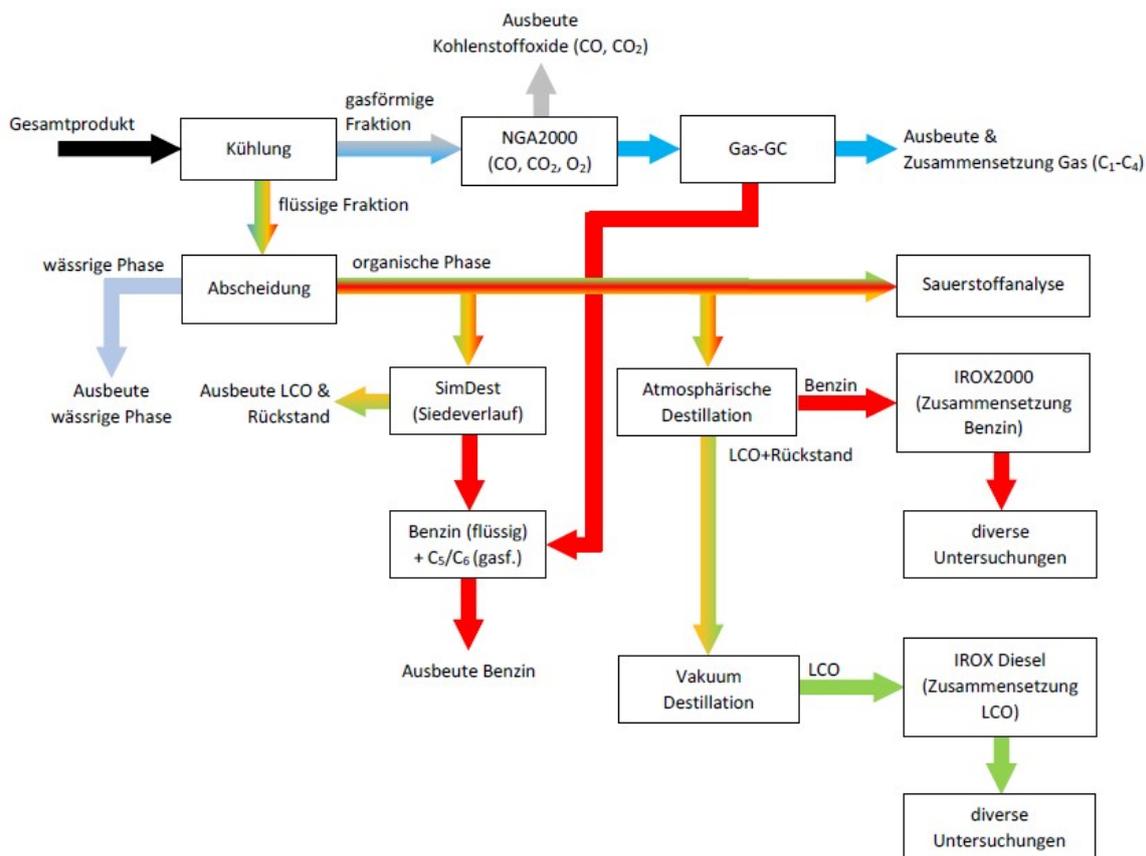


Abbildung 23: Flowsheet zur Analytik des gecrackten Produkts [28, p. 11]

3.3.1. Bromzahl pflanzlicher Öle

Die Anzahl an Mehrfachbindungen kann durch die Bromzahl charakterisiert werden. Da Brom ein Halogen ist und ein unvollständiges p-Orbital besitzt, kann sich das Brom durch Öffnung der Doppelbindung an das Kohlenwasserstoffmolekül binden. Durch den Verbrauch an Brom können somit Rückschlüsse auf die Anzahl der vorherrschenden Doppelbindungen gezogen werden.

Ist die Zusammensetzung eines Öles bekannt, kann die Bromzahl BZ durch die Iodzahl IZ nach der ISO 3961 (Anhang B in der Norm) berechnet werden. Die ISO 3961 stellt Faktoren (siehe Tabelle 7) zur Verfügung, wodurch die Iodzahl bestimmt werden kann. Die Umrechnung auf die Bromzahl gelingt durch die molaren Massen von Iod und Brom (Formel 7).

Tabelle 7: Faktoren aus der ISO 3961 zur Bestimmung der Iodzahl

ungesättigte Fettsäuren	Faktoren	
	t - Triglyceride	f - freie Fettsäuren
16:1	0,95	0,9976
18:1	0,86	0,8986
18:2	1,732	1,81
18:3	2,618	2,735
20:1	0,785	0,8175
22:1	0,723	0,7497

$$IZ_{Trgl} = t(16:1)w_{16:1} + t(18:1)w_{18:1} + t(18:2)w_{18:2} + t(18:3)w_{18:3} + t(20:1)w_{20:1} + t(22:1)w_{22:1} \quad (5)$$

$$IZ_{fF} = f(16:1)w_{16:1} + f(18:1)w_{18:1} + f(18:2)w_{18:2} + f(18:3)w_{18:3} + f(20:1)w_{20:1} + f(22:1)w_{22:1} \quad (6)$$

$$BZ = IZ \frac{M_{Br}}{M_I} \quad (7)$$

Die Variablen $w_{x:y}$ aus der Formel 5 und 6 sind Massenanteile der enthaltenen Fettsäuren im Öl. Einen aussagekräftigen Vergleich der Anteile der Fettsäuren zeigt die folgende Abbildung 24.

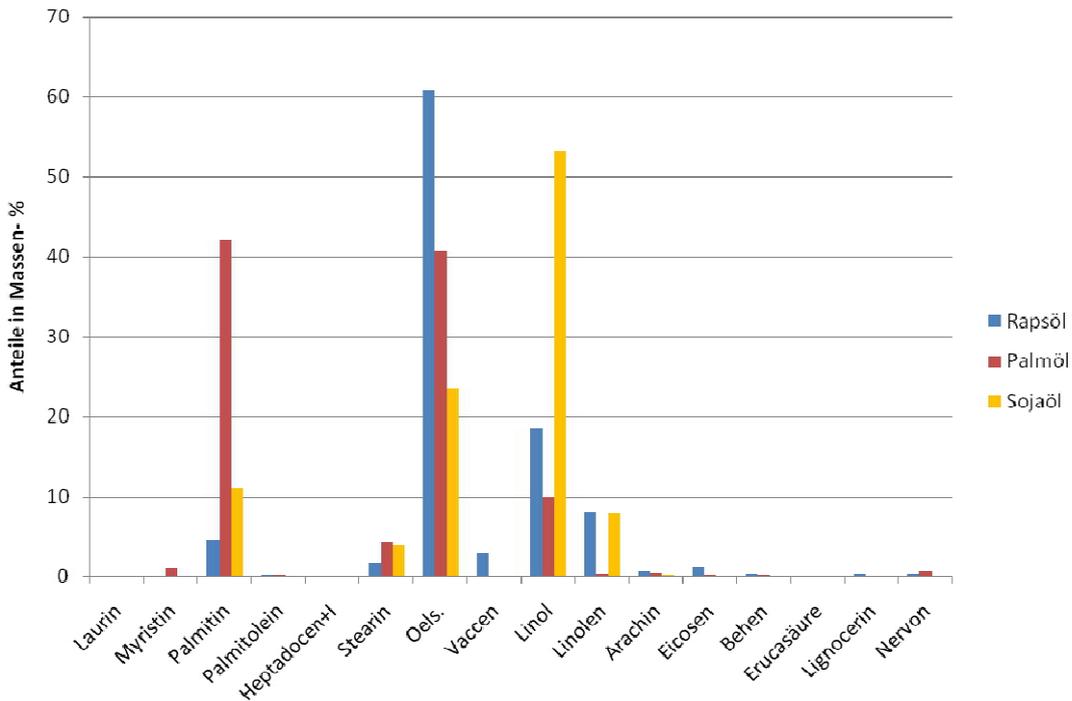


Abbildung 24: Gegenüberstellung der Anteile in m% der Fettsäuren von Rapsöl, zwei Palmölsorten und Sojaöl

3.3.2. Lump-Modell

Das Lump-Modell dient zur einfacheren Massenbilanzierung eines Crackprozesses. Als zugeführter Bilanzstrom dient der verwendete Feed (Pflanzenöle, VGO etc.) wodurch verschiedene Produktströme entstehen können, die sogenannten Lumps (Abbildung 25). Es wird zwischen 7 Lumps unterschieden, wobei die Bildung von Wasser nur bei katalytischen Crackprozessen beobachtet wurde.

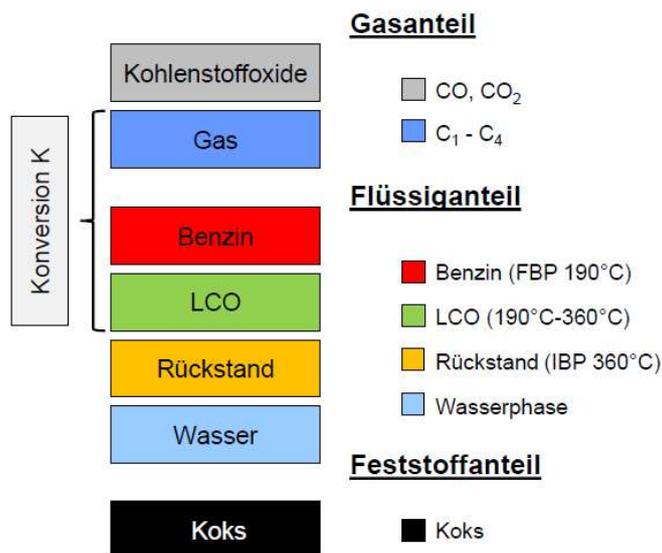


Abbildung 25: Schematisch dargestelltes Lump Modell [28, p. 10]

Je nach verwendeten Prozessgrößen und eingesetzten Feed variieren die oben genannten Anteile der Lumps und somit auch die Konversion K (siehe Formel 8). Generell ist eine hohe Konversion erwünscht, da dies eine Umwandlung in Wertstoffe bedeutet. Die Wertstoffe sind in diesem Fall Benzin, LCO und Gas. Es ist darauf zu achten, dass eine hohe Konversion dabei nicht automatisch eine erhebliche Ausbeute an einen gewünschten Lump bedeutet.

$$K = \frac{m_{Gas} + m_{Benzin} + m_{LCO}}{m_{Feed}} \quad (8)$$

3.3.3. Gaschromatographie

Der Gasanteil und das Flüssigprodukt des thermischen und katalytischen Crackprozesses werden durch Gaschromatographie auf ihre Anteile analysiert. Bei der Flüssigprobe ist darauf zu achten, dass diese zuerst filtriert wird, ansonsten würde die Säule Verstopfen. Bei der Analyse der Gasprobe ist aufzupassen, dass das Probengefäß nicht zu kalt wird, da Teile der Probe auskondensieren könnten. Geschieht dies werden die schwereren Anteile nicht zur Gänze erfasst und das Ergebnis verfälscht sich.



Abbildung 26: Gaschromatograph, Shimadzu GC-17A

SimDest-GC	
Säule	Zebtron ZB-1
Phase	100% Polydimethylsiloxan
Dimensionen	30m x 0,32 mm ID x 0,25 µm df
Ofenprogramm	35°C auf 350°C; Analysenzeit: 22min
Trärgas	Wasserstoff 1,68 mL · min ⁻¹ constant flow
Injektor	Split 30:1 1 µL @ 350°C
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID) @ 350°C

Gas-GC	
Säule	I: Varian CP-Al2O3/Na2SO4 II: CP CarboPLOT P7
Phase	I: 100% Polydimethylsiloxan II: Carbon Porous Layer
Dimensionen	I: 50 m x 0,25 mm ID x 4 µm df II: 27,5 m x 0,53 mm ID x 25 µm df
Ofenprogramm	50°C auf 200°C; Analysenzeit: 30min
Trärgas	Helium 1,46 mL · min ⁻¹ constant flow
Injektor	Splitless 100 µL @ 200°C
Detektor	I: Flammenionisationsdetektor (FID) @ 200°C II: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) @ 105°C

3.3.4. IROX Benzin/Diesel

Eine schnelle Stoffanalyse von Kraftstoffen bietet das Messgerät der Firma *Grabner Instruments*. Mittels Infrarotspektroskopie und Auswertung über die Fourier Transformation (FTIR) ermöglicht das IROX 2000 für Benzin und IROX Diesel für LCO eine quantitative Aussage.

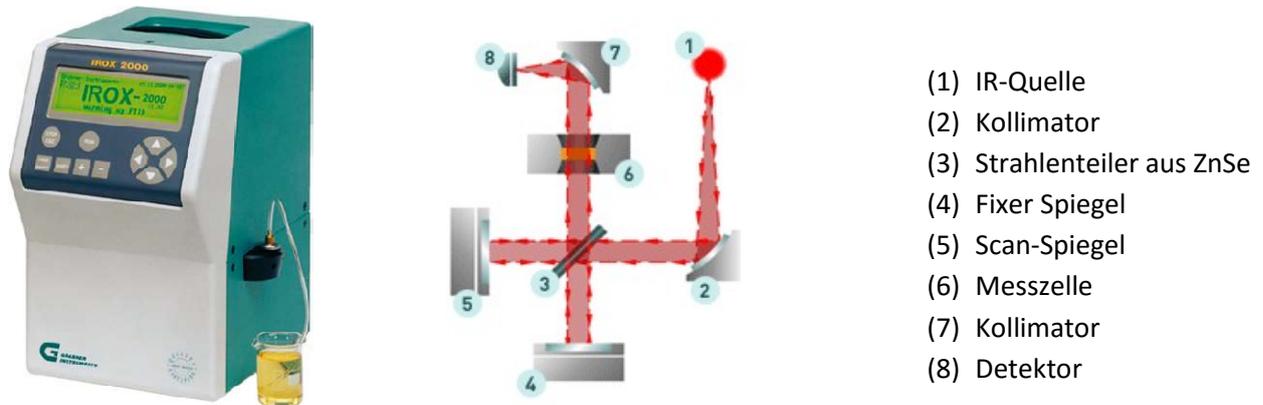


Abbildung 27: IROX (links), Ablenkung der IR-Strahlen (rechts)

Der Strahlenteiler lässt Lichtwellen von Wellenlängen $2,5 \mu\text{m}$ – $15,5 \mu\text{m}$ bzw. Wellenzahlen von 4000 cm^{-1} bis 645 cm^{-1} durch. Dadurch sind sauerstoffgebundene-, aromatische und olefinische Verbindungen messbar. Da bei mehrmaligen Messungen der gleichen Komponente oft kleinere Abweichungen in den Daten festzustellen sind, leidet die Reproduzierbarkeit darunter. Trotzdem ist die Methode eine sehr gute Option für qualitative Aussagen.

3.4. Einsatzstoffe

3.4.1. Feed

Für die experimentellen Versuche wurden Raps-, Soja- und Palmöl gewählt. Die Herkunft dieser Pflanzenöle ist die Firma Rapso GmbH. Die Viskosität der Einsatzstoffe Raps-, und Sojaöl sind vergleichsweise ähnlich im Gegensatz zum Palmöl. Das Palmöl ist bei Raumtemperatur zum Großteil fest. Somit wurde das Palmöl auf zirka $70 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgewärmt um einen förderbaren Feed zu garantieren. Diese Eigenschaft ist auf den relativ hohen Anteil an Palmitinsäure, welche eine ungesättigte Fettsäure ist, zurück zu führen.

Eine gute Darstellung über die Zusammensetzung der Pflanzenöle bietet die Abbildung 28.

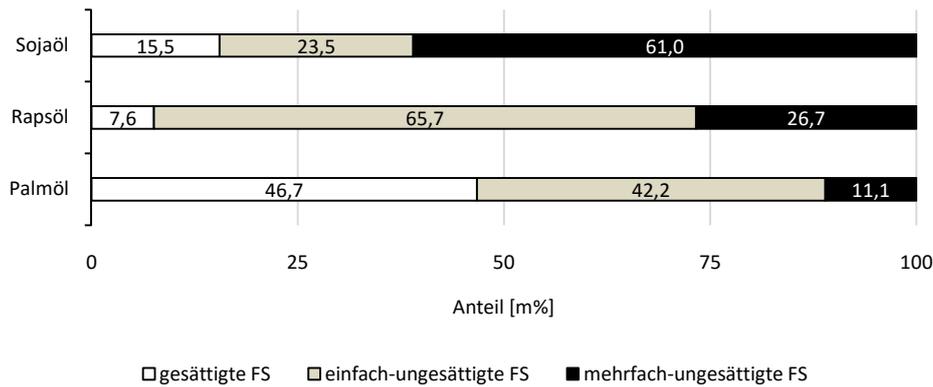


Abbildung 28: Anteile an Fettsäuren in Soja-, Raps- und Palmöl [28, p. 16]

Eine hohe Bromzahl, wie es bei Sojaöl der Fall ist, hat eine negative Auswirkung auf die Oxidationsstabilität. Wie in Kapitel 2.6.6 erwähnt wirkt sich der Anteil an Linolsäure, welche beim Soja- und Rapsöl viel höher ist als beim Palmöl (siehe Abbildung 24 in Kapitel 3.3.1), stark auf die Oxidationsstabilität und auch auf die Iod- Bromzahl aus. Die folgenden Ergebnisse (Abbildung 29 und Abbildung 30) bestätigen diese Tatsache durch die Auswertung der Brom- und Iodzahlen des verwendeten Soja-, Palm- und Rapsöls. Mit einem Faktor von mindestens zwei hat das Sojaöl eine höhere Brom- und Iodzahl als das Palmöl.

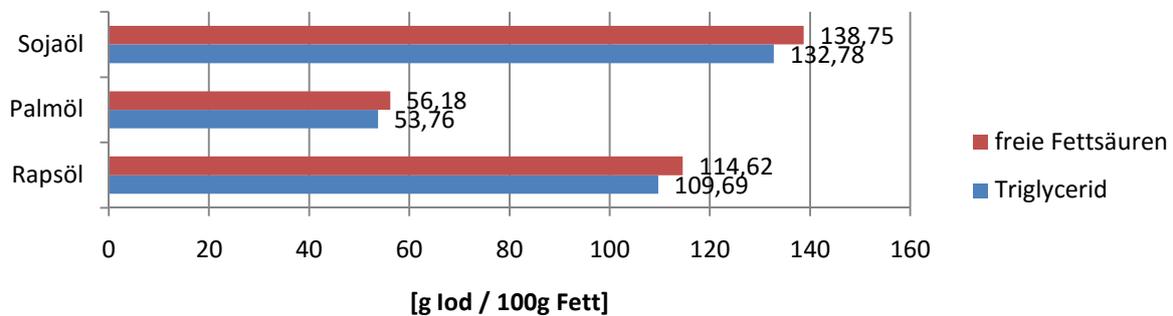


Abbildung 29: Iodzahl pflanzlicher Öle

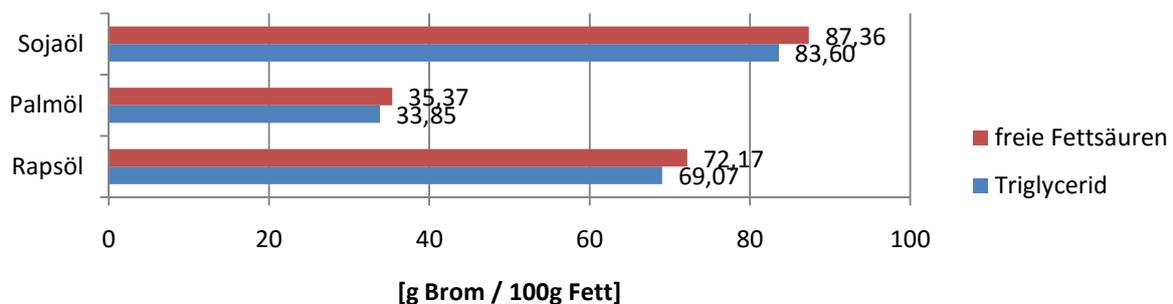


Abbildung 30: Bromzahl pflanzlicher Öle

Bei einem geringeren Anteil an Mehrfachbindungen sind weniger Antioxidantien notwendig, welche das Öl haltbarer machen. Da es seit geraumer Zeit einen Trend in Richtung weniger Antioxidantien gibt, liegt hier der Vorteil beim Palmöl.

3.4.2. Bettmaterial

In der FCC Pilotanlage wurden drei verschiedene Bettmaterialien verwendet. Einer davon ist ein handelsüblicher E-Katalysator, welcher von der OMV AG unter den Namen *Nektor* zur Verfügung gestellt worden ist. Produziert wurde der Nektor von der Firma GRACE Davison, und basiert laut deren Spezifikationen auf der *EnhanceR Platform*. Auch der sogenannte Development Catalyst (kurz DevCat) kommt aus dem Hause GRACE Davison und setzt sich aus Binder und Kaolin zusammen. Dieser Katalysator sollte ein schwaches Cracken und somit eine maximale Ausbeute an LCO Lump bewirken.

Um das thermische Cracken durchzuführen bietet sich Quarzsand an. Da es hier keine aktiven Zentren gibt, ist die primäre Aufgabe des Quarzsandes der Wärmetransport. Die Herkunft dieses Bettmaterials ist die Firma Quarzwerke Österreich GmbH. Die Tabelle 8 zeigt die Zusammensetzung und die Spezifikationen des verwendeten Quarzsandes.

Tabelle 8: Spezifikationen des Quarzsandes (Quarzwerke Österreich GmbH)

Quarzsand (chemische Analyse) - Richtwerte		
SiO ₂	91	m%
Al ₂ O ₃	5,5	m%
Fe ₂ O ₃	0,3	m%
Partikeldichte	2650	kg/m ³
Härte	7	Mohs

Neben der katalytischen Wirkung unterscheiden sich die drei verwendeten Bettmaterialien in Form und Korngröße. Diese mechanischen Aspekte sind maßgeblich für den Betrieb der FCC Pilotanlage bzw. für das Einstellen der Wirbelschichtsysteme. Die in Abbildung 32 dargestellten lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen deutlich die Unterschiede in der Sphärizität und der Korngrößen zwischen den eingesetzten Bettmaterialien. Ins Auge sticht dabei die Aufnahme des „scharfkantigen“ Quarzsandes. Durch die unterschiedlich komplexen Formen kann nur schwer eine eindeutige Beschreibung der mechanischen Größen (Sphärizität, Sauterdurchmesser etc.) getätigt werden.

Anhand der Dichtedifferenz des Partikels und des durchströmenden Gases kann zuzüglich des mittleren Partikeldurchmessers die Gruppe nach Geldart (siehe Abbildung 31) bestimmt werden.

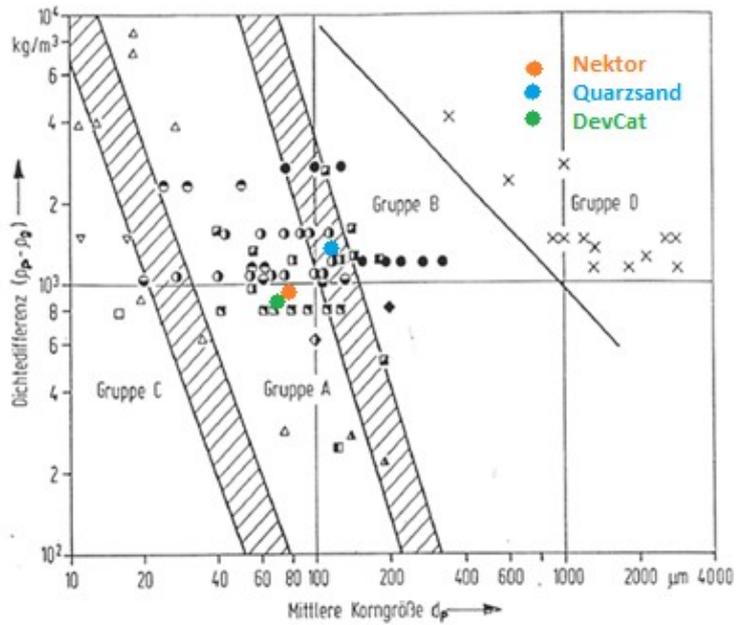


Abbildung 31: Bestimmung der Gruppe nach Geldart [20, p. 28]

Geldart-Gruppe A:

Bei Erhöhung der Gasgeschwindigkeit tritt eine Expansion des Wirbelschichtsystems auf. Nach einer weiteren Erhöhung entstehen Blasen im System.

Geldart-Gruppe B:

Beim Überschreiten der Lockerungsgeschwindigkeit beginnt die Bildung von Blasen.

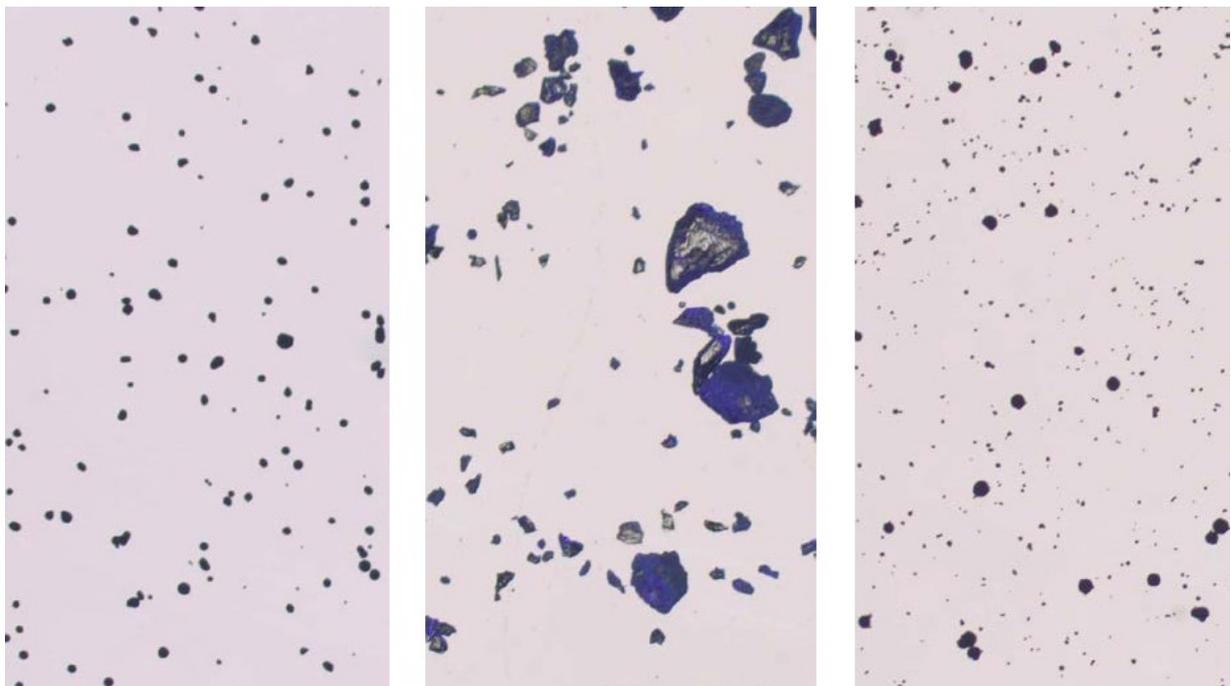


Abbildung 32: Lichtmikroskopaufnahmen der Bettmaterialien: Nektor, Quarzsand, DevCat [28, p. 17]

4. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse früherer und aktueller Arbeiten Gegenübergestellt. Die Versuchsreihen und Analysen wurden an der TU Wien durchgeführt. Die Herausforderung bestand darin, einen stationären und sicheren Betrieb der Pilotanlage bei unterschiedlichen Feeds und Bettmaterialien zu gewährleisten. Durch die Dichtedifferenz der Bettmaterialien ergeben sich unterschiedliche Schüttungen, welche in weiterer Folge andere Einstellparameter für die Fluidisierungen benötigen. Beim Feed waren, unter Einhaltung einer konstanten Feedrate von 2,45 kg/h, die Förderung und die Gefahr von Koksbildung wichtige Aspekte.

Es ist darauf zu achten, dass in dieser Arbeit zwischen thermischen Crackversuchen von Rapsöl und katalytischen Crackversuchen von Raps-, Palm und Sojaöl unterschieden wird. In den Kapiteln 4.1.1 bis 4.1.3 werden wichtige Prozessgrößen tabellarisch und graphisch dargestellt. Dabei liegt das Augenmerk in dieser Arbeit auf den Benzin und LCO Lumps. Somit wird im Anschluss weniger auf den Gas Lump und dessen Produktspektrum eingegangen.

Um festzustellen wo sich die maximale Ausbeute der jeweiligen Lumps befindet, wurde innerhalb der Versuchsreihen eine Variation der Reaktortemperatur durchgeführt. Es wird gezeigt, dass der größte Einfluss, bezogen auf die Ausbeute und dessen Sauerstoffgehalts, das eingesetzte Bettmaterial hat. Die Feedvariation ergab einen erkennbaren Unterschied in der Produkt Zusammensetzung. Dabei wurde eine nicht vernachlässigbare Differenz beim Olefin- und Aromatengehalt zwischen katalytisch gecrackten Soja- und Palmölen festgestellt.

Eine hohe Ausbeute trifft keine konkrete Aussage über die Qualität des Produkts. Somit wurden die jeweiligen Benzin- und LCO Lumps mit den vorgeschriebenen Normwerten für Kraftstoffe mineralischen Ursprungs verglichen. Folgende Daten wurden gemessen und interpretiert.

- Zusammensetzung
 - Sauerstoffgehalt
 - Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen
 - Olefingehalt
 - Aromatengehalt
- Oktanzahl
- Cetanzahl
- Dichte
- Viskosität

Zu den flüssigen Lumps gehört vollständigshalber der Wasser- und Rückstandslump. Die Bildung von Wasser ist nur bei katalytischen Crackversuchen in größerem Ausmaß beobachtet worden. Die Gewissheit, dass es sich bei der durchsichtigen und schwereren Phase um Wasser handelt wurde anhand des Brechungsindex und einer Dichtbestimmung überprüft. Mit einem Brechungsindex von 1,33 und einer Dichte bei 26°C von 0,999 g/ml besteht kein Zweifel, dass es sich hier Großteils um Wasser handelt.

4.1. Überblick zu den Versuchen

Die schematische Darstellung in Tabelle 9 zeigt die hier zu diskutierenden Versuchsreihen.

Tabelle 9: Durchgeführte Versuchsreihen

	Quarzsand	Nektor	DevCat
Rapsöl	x		x
Sojaöl	x	x	
Palmöl	x	x	

4.1.1. Katalytisches Cracken mit Nektor

Die Versuchsreihen mit Nektor als Katalysator beruhen auf Versuchsdurchführungen von J.Fimberger, M.Berchtold und C. Lagat [30], welche im Frühjahr 2015 abgeschlossen wurden. Die folgende Tabelle zeigt einen Ausschnitt der Versuchsauswertungen für das katalytisch gecrackte Soja- und Palmöl.

Tabelle 10: Ausschnitt der Auswertung katalytisch gecrackter Soja- und Palmöle mittels Nektor

Name	$T_{\text{Riser,m}}$ [°C]	ΔT_{Riser} [°C]	Feedrate [kg/h]	$\dot{m}_{\text{Katalysator}}$ [kg/min]	C/O - ratio [-]	Konversion [m%]
SojaNektor_552	552,43	-5,77	2,48	1,06	25,76	76,55
SojaNektor_517	517,51	4,47	2,47	0,92	22,48	78,65
SojaNektor_487	487,76	5,50	2,48	0,54	13,13	78,00
SojaNektor_449	449,04	28,73	2,48	0,52	12,59	77,39
PalmNektor_540	540,80	-18,01	2,46	0,90	22,03	76,80
PalmNektor_474	474,27	19,13	2,43	0,49	12,17	75,83
PalmNektor_458	458,31	32,31	2,43	0,42	10,40	74,98

In der Abbildung 33 sind die Konversion und die Anteile der Lumps (Benzin und LCO) der SojaNektor und PalmNektor Versuchsreihe dargestellt. Die maximale Ausbeute an Benzinlump ist bei beiden Feeds bei einer Risertemperatur von zirka 520 °C. Auch die LCO Lumps beider Versuchsreihen zeigen eine ähnliche Tendenz und sind über den gesamten Temperaturbereich kleiner als die Benzinlumps. Die Abbildung 34 zeigt eine Gegenüberstellung von katalytisch gecrackten Soja- und Palmöl. Dabei sind die Benzinlumps fast deckungsgleich. Lediglich das katalytisch gecrackte Palmöl hat einen geringeren LCO Anteil und wirkt sich auf die Konversion aus.

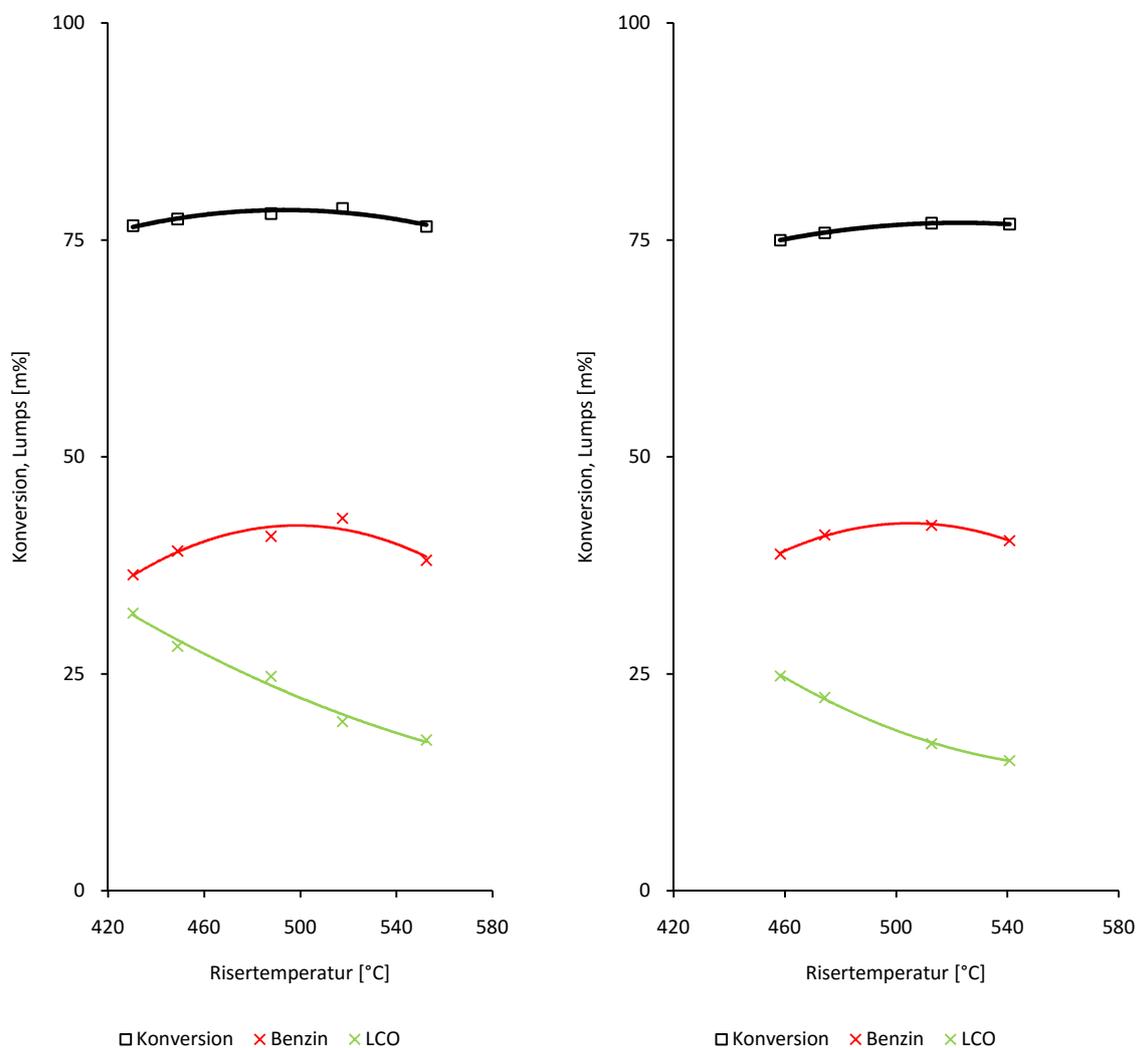


Abbildung 33: Gegenüberstellung von Konversion, Benzin und LCO von gecrackten Sojaöl (links), Palmöl (Mitte) und der Vergleich zwischen Soja- und Palmöl

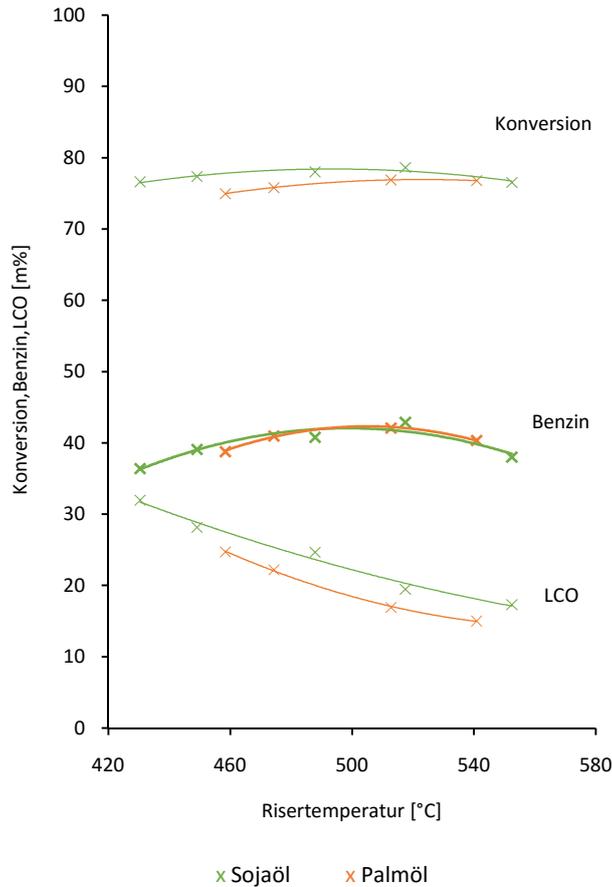


Abbildung 34: Vergleich von Konversion und Lumps zwischen gecracktem Soja- und Palmöl

4.1.2. Thermisches Cracken mit Quarzsand

Die Versuchsreihen mit Quarzsand als Bettmaterial beruhen auf aktuellen Versuchsdurchführungen von D.Danner und T.Trumpp [7]. Bei den finalen Versuchspunkten wirkten auch mein Kommilitone, Michael Hartmann, und ich mit. Die folgende Tabelle 11 zeigt einen Ausschnitt aus der Auswertung der thermisch gecrackten Rapsöle.

Tabelle 11: Ausschnitt der Auswertung thermisch gecrackter Rapsöle mittels Quarzsandes

Name	$T_{\text{Riser,m}}$ [°C]	ΔT_{Riser} [°C]	Feedrate [kg/h]	$\dot{m}_{\text{Katalysator}}$ [kg/min]	C/O - ratio [-]	Konversion [m%]
RapsQuarz_451	451,89	27,86	2,46	1,72	41,94	77,23
RapsQuarz_575	575,56	-7,55	2,37	2,07	52,22	84,92
RapsQuarz_489	489,50	-11,82	2,45	1,75	42,99	82,97
RapsQuarz_517	517,33	-7,22	2,47	2,50	60,72	83,02

Mit höherer Risertemperatur cracken die Verbindungen vermehrt zugunsten des Benzinlumps (siehe Abbildung 35). Bei einer Risertemperatur von zirka 580 °C hat es den Anschein, dass der Benzinlump sein Maximum erreicht. Das Resultat bei niedrigen Reaktionstemperaturen ist ein relativ hoher LCO Anteil. Mit einem Wert von zirka 50 m% ist der LCO Lump mindestens um den Faktor zwei höher als der des Benzinlumps. Jedoch sinkt die LCO Kurve mit steigender Risertemperatur. Die Konversion in Abhängigkeit der Risertemperatur zeigt dabei eine positive Steigung.

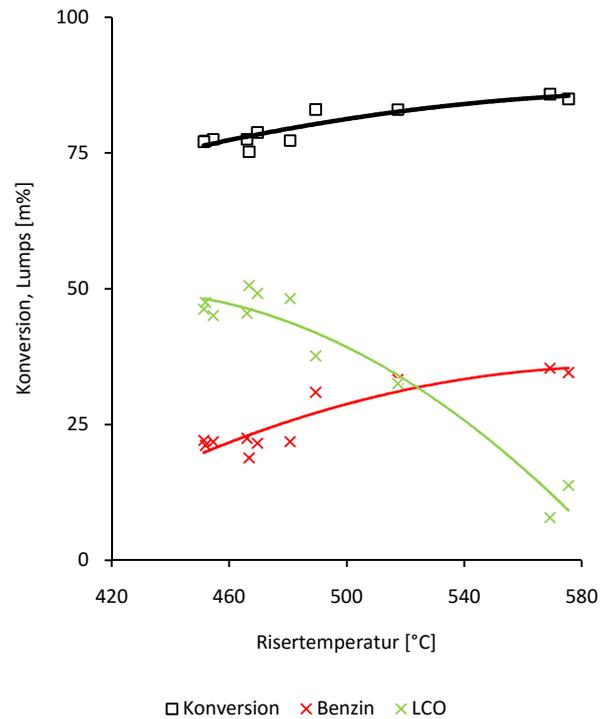


Abbildung 35: Konversion und Lumps (Benzin, LCO) – Rapsöl thermisch gecrackt

Auch bei den thermischen Crackversuchen wurde ein Vergleich durchgeführt, ob sich verschiedene Feeds (Soja-, Raps und Palmöl) unterscheiden. Die Abbildung 36 zeigt dabei eine Gegenüberstellung von thermisch gecrackten Soja-, Raps und Palmöl bei einer mittleren Risertemperatur von zirka 520 °C. Dabei sind keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Benzinlumps festzustellen. Die Konversion ist im Gegensatz zu Rapsöl bei Palmöl am höchsten. Die hohe Konversion bei Palmöl wirkt sich jedoch nicht auf den LCO Lump aus, da dieser den geringsten Anteil aufweist. Somit bedeutet die hohe Konversion eine hohe Gasproduktion beim Palmöl als Feed. Das Rapsöl sticht in diesem Vergleich mit dem besten Ergebnis für den LCO Anteil heraus.

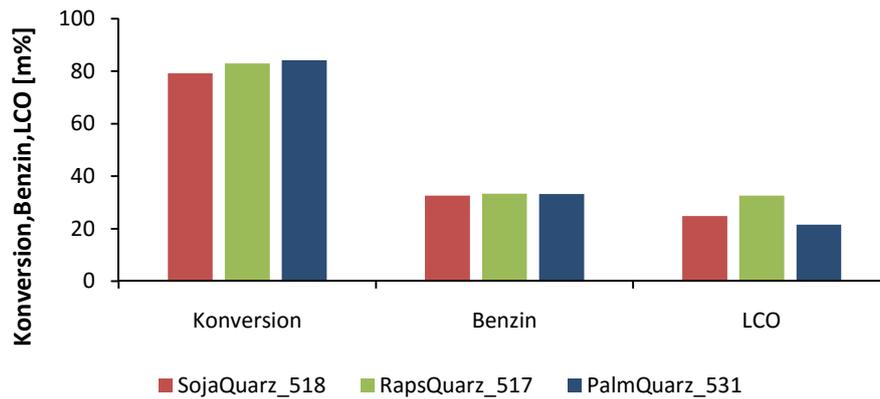


Abbildung 36: Gegenüberstellung der Konversion und der Benzin- LCO Anteile der bei zirka 520 °C thermisch ge crackten Soja-, Raps- und Palmöle

4.1.3. Katalytisches Cracken mit Development Catalyst (DevCat)

Die ersten Versuchsreihen wurden bei einer Risertemperatur von zirka 550 °C und bei einer Feedrate von zirka 2,45 kg/h durchgeführt (siehe Tabelle 12). Ziel war es mit diesem schwach katalytischen Bettmaterial den LCO Lump zu maximieren. Beim ersten Einsatz des frischen DevCats kockte die Pilotanlage im Feedeinleitbereich zu. Somit handelte es sich irrtümlicherweise um einen aggressiven Frischkatalysator. Um die Aktivität des DevCats zu minimieren wurde das Bettmaterial im Anschluss konditioniert.

Tabelle 12: DevCat Versuchsreihe bei Risertemperatur von 550 °C

Name	Bemerkung	$T_{\text{Riser,m}}$ [°C]	ΔT_{Riser} [°C]	Feedrate [kg/h]	$\dot{m}_{\text{Katalysator}}$ [kg/min]	C/O - ratio [-]	Konversion [m%]
DevCat_546_15h	15h thermisch	546,38	-7,39	2,46	1,48	36,15	79,22
DevCat_550_25h	+ 15h thermisch	550,22	-0,60	2,45	1,38	33,72	81,21
DevCat_549_(25+6)h	+ 6h Steamen	549,59	0,53	2,44	1,63	40,07	80,02
DevCat_547_(25+29)h	+ 23h Steamen	547,88	-0,77	2,42	1,54	38,21	79,72

Beim Einsatz des DevCats wurde das Bettmaterial anfangs einer Konditionierung unterzogen. Dabei kam der Vorschlag von der Firma Grace für eine 8-stündige thermische Behandlung bei 800 °C. Nach diesem Temperaturprogramm sollte die Aktivität des Katalysators dermaßen klein sein, dass dadurch der LCO Lump maximiert wird. Um sicher zu gehen, wurde der DevCat 15 Stunden lang bei fast 800 °C thermisch behandelt. Das Ergebnis nach der ersten Konditionierung war jedoch unbefriedigend bezogen auf die LCO Ausbeute. Somit wurde anschließend ein 10-stündiges Programm bei einer Temperatur von 830 °C durchgeführt. Auch hier war keine markante Erhöhung des LCO Lumps zu erkennen. Die Pilotanlage wurde danach umgerüstet auf eine Konditionierung mittels Wasserdampf, welche unter den Namen „Steamen“ bekannt ist. Nach insgesamt 29 Stunden Steamen blieb der LCO Lump weiterhin bei ca. 17 m%. Eine Zusammenfassung der Lumps und der Konversion bei unterschiedlichen Konditionierungen zeigt die folgende Abbildung 37.

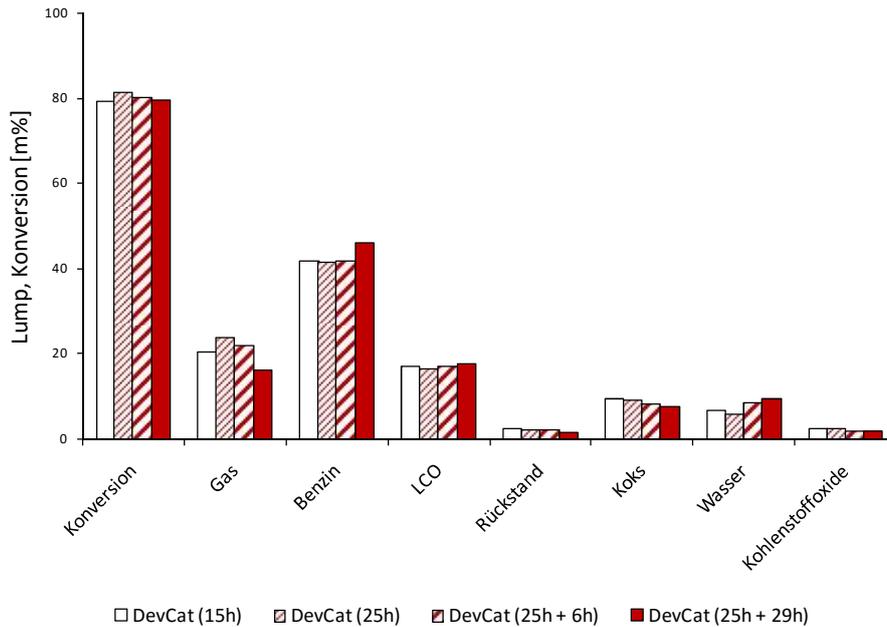


Abbildung 37: Konversion und Lumps nach thermischer Behandlung und Steam-Konditionierung

4.2. Vergleich unterschiedlicher Bettmaterialien

In diesem Kapitel werden die Konversion, der Benzin- und LCO-Lump von Nektor, DevCat (nach 25h thermischer- und 29 h Steamkonditionierung) und Quarz Versuchsreihen gegenübergestellt. Da die beiden katalytischen Versuchsreihen, SojaNektor und PalmNektor, bereits im Kapitel 4.2.1. verglichen worden sind, ist hier das Ziel eine gesamte Gegenüberstellung darzustellen (siehe Abbildung 38). Dabei ist der Vergleich wie folgt gegliedert.

- a) Quarz mit Nektor
- b) Quarz mit DevCat
- c) Nektor mit DevCat

Zu a)

Bei tiefen Temperaturen (ca. 450 °C) sind sich die Konversionen mit zirka 77 % relativ ähnlich. Erfolgen die Crackversuche bei hohen Risertemperaturen hat die Quarz Versuchsreihe eine höhere Konversion (ca. 85 %) als das katalytisch gecrackte Soja- und Palmöl (ca. 77 %).

Der Benzinlump vom Nektor bei 450 °C ist um den Faktor 2 höher als bei Quarz. Auch bei hohen Risertemperaturen (> 550 °C) ist der Anteil an Benzin bei Nektor noch immer größer als bei Quarz, wobei die Differenz sich erheblich verringert hat. Umgekehrt ist der Nektor LCO Anteil bei 450 °C weit niedriger als der beim Quarz. Ähnlich wie bei den Benzinlumps verringert sich die Differenz zwischen Nektor und Quarz bei höheren Risertemperaturen. Ab einer Temperatur von 550 °C

prognostizieren die Tendenzen sogar einen Wechsel. Das heißt, voraussichtlich mehr LCO Anteil bei Nektor als bei Quarz.

Zu b)

Mit über 10 m% mehr Benzinanteil ist der DevCat eine bessere Option für die Benzinausbeute als der Quarz. Der DevCat LCO Lump weicht minimal von der LCO Quarz Trendlinie ab. Somit wäre in dieser Hinsicht, wirtschaftlich gesehen, der Einsatz von Quarz zu empfehlen. Die höhere Konversion bei Quarz ergibt sich durch eine höhere Gasproduktion (Quarz: 42 m%, DevCat: 16 m%).

Zu c)

Der markanteste Unterschied ist bei den Benzinanteilen zu erkennen. Der DevCat hat dabei mit 45 m% den höchsten Benzinanteil verglichen zu den beiden Nektor Punkten (ca. 39 m%). Beim LCO Lump ist der DevCat deckungsgleich mit der SojaNektor Trendlinie bzw. hat um zirka 2 m% mehr LCO Anteil als der PalmNektor. Die Konversion ist marginal höher beim Einsatz von DevCat.

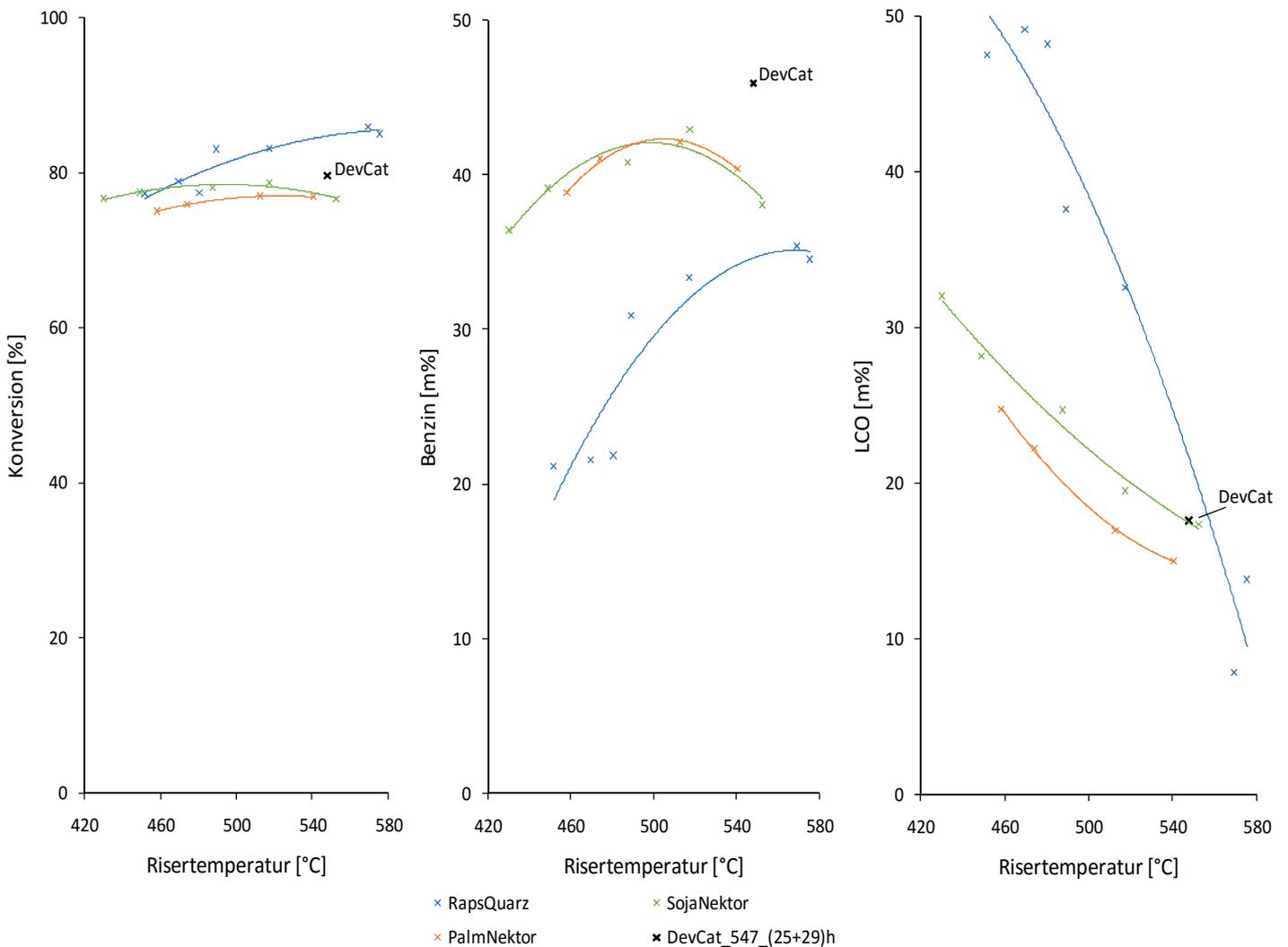


Abbildung 38: Vergleich von Konversion (links), Benzin (Mitte) und LCO (rechts) der thermisch und katalytisch gecrackten Raps-, Soja- und Palmöle

Fazit ist, dass der DevCat den höchsten Benzinanteil von allen diskutierten Versuchsreihen aufweist. Ist jedoch der LCO Lump von Interesse wäre der Betrieb mit Quarz bei tiefen Risertemperaturen zu empfehlen.

4.3. Sauerstoffanalysen

Die Sauerstoffanalysen wurden extern in Auftrag gegeben. Das Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Wien hat den Sauerstoffgehalt von Rapsöl (10,88 m%) und der Versuchsreihen aus der Tabelle 13 gemessen. Die Benzinproben wurden nicht zur Analyse geschickt, da durch die leichtflüchtigen Komponenten unnötige Fehlerquellen entstehen könnten. Somit wurde der Sauerstoff im Benzin Lump und den weiteren Lumps soweit wie möglich rückgerechnet.

Tabelle 13: Gliederung der Proben für die Sauerstoffanalyse

	Benzin	LCO	Rückstand	Gesamtflüssigkeit (Benzin + LCO + Rückstand)
RapsQuarz_451		X	X	X
RapsQuarz_575				X
DevCat_547_(25+29)h			X	X
SojaNektor_552				X
SojaNektor_430				X
PalmNektor_458				X

Kurze Beschreibung des Messverfahrens:

Die Bestimmung von Sauerstoff erfolgt seit September 2010 mit Hilfe des "EA 3000" von Eurovector mit einem Zusatzgerät zur Hochtemperaturpyrolyse. Der HTA (Fa. Hekatech) liefert für die Pyrolyse in reiner Helium-Atmosphäre eine Temperatur bis fast 1.500 °C. Der Reaktor wird von einem Glaskohlenstoffrohr gebildet, das mit einem Bett aus Glaskohlenstoffsplittern gefüllt ist. Darauf befindet sich eine Zone mit aktivem Kohlenstoff. [31]

Die Ergebnisse des Mikroanalytischen Laboratoriums sind in der Abbildung 409 und 40 dargestellt. Dabei ist der Sauerstoffgehalt im Feed auf den Sauerstoffgehalt in den Lumps aufgeteilt worden (Feed bezogener Sauerstoffgehalt). Der Sauerstoffanteil von CO/CO₂ und H₂O ist aus den Lumpanteilen und molaren Massen umgerechnet worden.

Vergleich der Quarz Versuchsreihe:

Eine vollständige Analyse ergibt sich bei RapsQuarz_451. Dabei ist jeder Lump in der Abbildung 40 einzeln aufgetragen. Der höchste Sauerstoffanteil ist im LCO Lump vorzufinden. Bei höherer Risertemperatur (RapsQuarz_575 in Abbildung 40) ist der Sauerstoffgehalt in der Gesamtflüssigkeit erheblich niedriger geworden bzw. verteilt sich auf den CO/CO₂ Lump.

Vergleich der katalytischen Versuchsreihen:

Bei den katalytischen Versuchsreihen (Abbildung 40) ist die Dominanz des Wassers (bezogen auf den Sauerstoffgehalt) deutlich erkennbar. Bei jedem katalytischen Versuch ändert sich der Sauerstoffgehalt in der Gesamtflüssigkeit minimal.

Vergleich zwischen thermischen und katalytischen Versuchsreihen:

Im Schnitt liegt der Sauerstoffgehalt in den Gesamtflüssigkeiten der katalytischen Versuchsreihen unter 0,7 m%, was im Vergleich zu den thermischen Crackversuch RapsQuarz_575 um zirka den Faktor 5 geringer ist und verglichen mit RapsQuarz_451 sogar um den Faktor 10 kleiner ist. Die Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts von der Riser-temperatur ist somit beim thermischen Cracken stärker ausgeprägt als beim katalytischen Cracken.

Abweichung vom Sauerstoffgehalt im Pflanzenöl:

Bilanziert man alle Sauerstoffhaltigen Lumps müsste sich der Sauerstoffgehalt des jeweiligen Pflanzenöls ergeben. Wie in der Abbildung 40 durch die gestrichelte Linie zu sehen ist, gelingt diese Schließbedingungen bei keiner Versuchsreihe. Die Fehlerquelle kann auf die Messungenauigkeit und/oder nicht erfasste Oxygenate aus dem auskondensierten Benzinanteil im Gaslump zurückgeführt werden. Der Sauerstoffgehalt von Soja- und Palmöl ist aus der Literatur entnommen worden (Sojaöl: 10,98 m%, Palmöl: 11,3 m%).

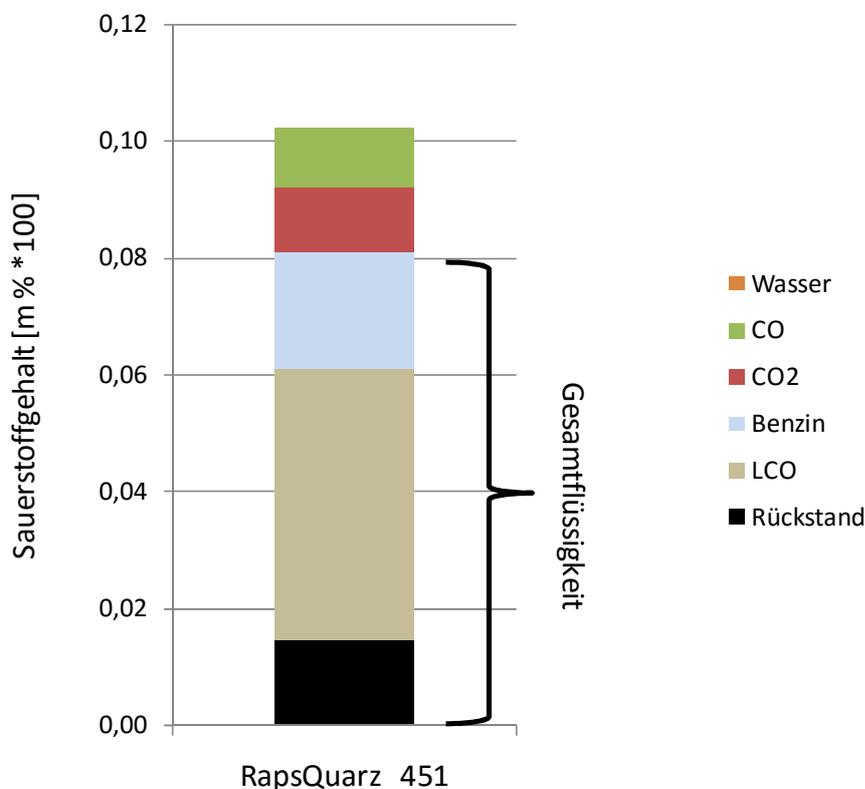


Abbildung 39: Feed bezogener Sauerstoffgehalt vom thermisch ge crackten Rapsöl bei T_Riser: 451°C

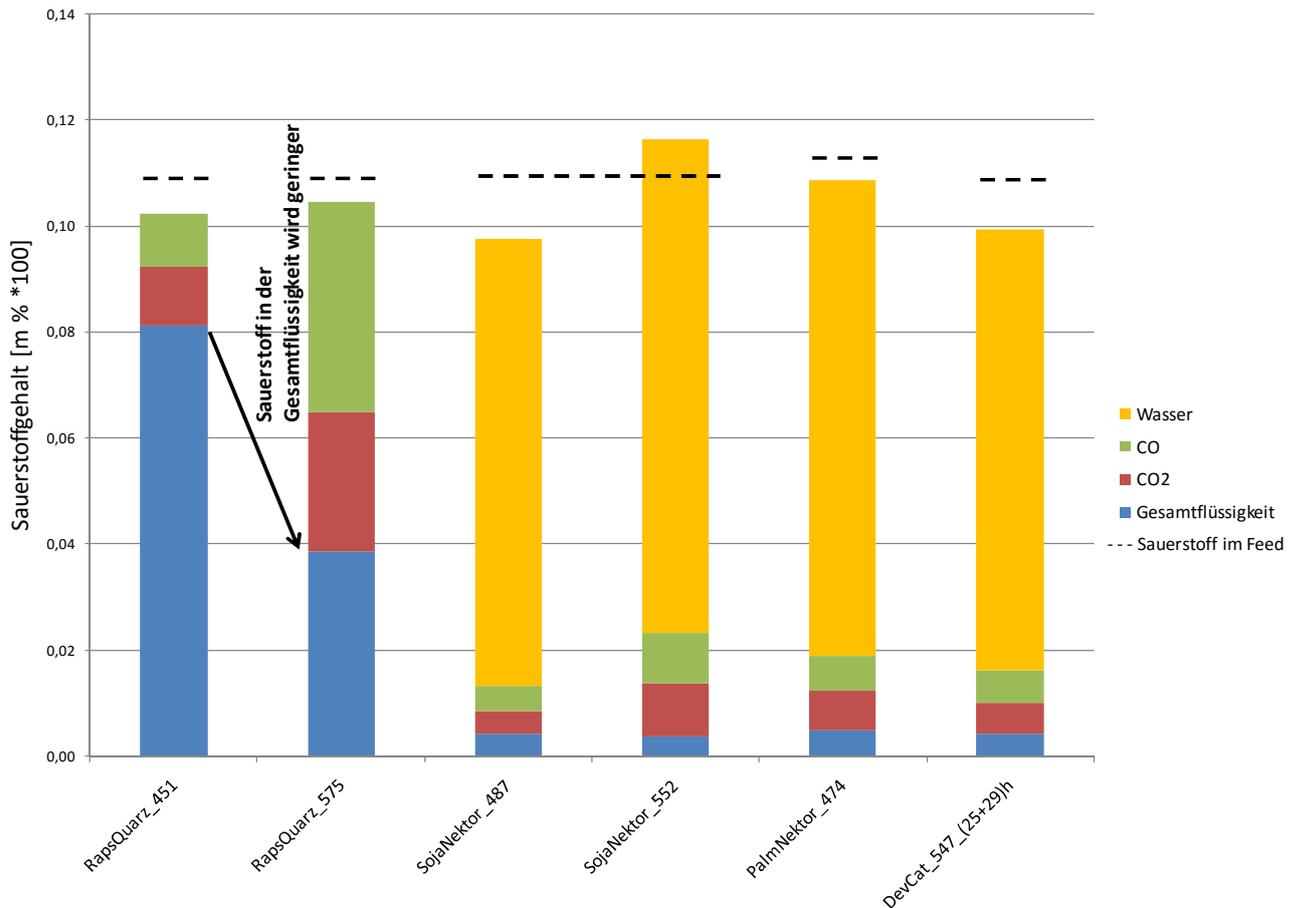


Abbildung 40: Feed bezogener Sauerstoffgehalt von thermisch und katalytisch gecrackten Pflanzenölen

Da der Sauerstoffgehalt positive und negative Auswirkungen auf Kraftstoffe hat, fällt die Kraftstoffauswahl je nach Verwendung des Kraftstoffes aus. Dabei ist die Quarz Versuchsreihe womöglich besser für die Rußminderung bzw. die katalytischen Versuchsreihen für höhere Heizwerte.

Die in den obigen Abbildungen dargestellten Ergebnisse sind im Anhang B: Sauerstoffanalyse von Produkten aus thermisch und katalytisch gecrackten Raps-, Soja- und Palmöl tabellarisch angegeben.

4.4. Analyse des Benzin Anteils

Über ein Probengefäß entnahm der IROX 2000 die Benzinschnitte der Versuchsreihen RapsQuarz, SojaNektor und PalmNektor. Das Infrarotmessgerät gibt unter anderem eine Aussage über die Oktanzahl (RON und MON) und die Zusammensetzung (in m% und vol%), welche grob in gesättigte Kohlenwasserstoffe (Saturates), Olefine und Aromaten unterteilt wird.

4.4.1. Benzin Zusammensetzung

Die Abbildungen 41 bis 43 zeigen die Zusammensetzungen des Benzin Lumps thermisch und katalytisch gecrackter Pflanzenöle. Dabei ist auf den ersten Blick zu erkennen, dass die Tendenzen im Wesentlichen dieselben Trends verfolgen. Lediglich der Olefingehalt der SojaNektor und PalmNektor Versuchsreihen in Abbildung 42 zeigen keinen eindeutigen Anstieg wie es bei der Versuchsreihe RapsQuarz der Fall ist. Da die Kurven aber den Anschein haben sich einem Minimum zu nähern, ergibt sich die Annahme eines Anstiegs der Kurven bei höheren Risertemperaturen.

Um die Auswirkung der Doppelbindungen (ungesättigte Fettsäuren) beim Cracken von Pflanzenöl festzustellen, bietet sich der Vergleich SojaNektor mit PalmNektor an. Dabei hat das Sojaöl eine erheblich höhere Anzahl an Doppelbindungen als das Palmöl.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe - Abbildung 41:

Bei allen drei Versuchsreihen ist eine absteigende Tendenz zur Bildung von gesättigten Kohlenwasserstoffen zu verzeichnen, wobei die RapsQuarz Versuchsreihe den höchsten Anteil an gesättigten Kohlenwasserstoffen enthält. Ist der Gehalt an gesättigten KW hoch so wirkt sich dies schlecht auf die Oktanzahl aus. Da es hier um den Benzin Lump geht (hohe Oktanzahl erwünscht), sind die katalytischen Versuchsreihen in diesem Punkt im Vorteil. Kein wesentlicher Unterschied ist zwischen SojaNektor und PalmNektor zu erkennen.

Olefine - Abbildung 42:

Hier ist eine erkennbare Differenz zwischen SojaNektor und PalmNektor, und somit auch eine Auswirkung der Doppelbindungen im Feed dargestellt. Um Rückschlüsse auf die Reaktionsmechanismen zu ziehen, sind weitere Untersuchungen notwendig.

Aromaten - Abbildung 43:

Ähnlich wie bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen unterscheiden sich die SojaNektor und PalmNektor Versuchsreihen gering voneinander. Interessant ist der rasche Anstieg der Kurven zur Bildung von Aromaten. Somit begünstigt die hohe Risertemperatur nicht nur den Crackprozess, sondern auch die Bildung von strukturell anderen organischen Verbindungen, welche in diesem Kontext Aromaten sind.

Zusammenfassend kann man sagen, dass den größten Einfluss auf die Zusammensetzung das eingesetzte Bettmaterial hat. Dabei entstehen beim Einsatz vom inerten Bettmaterial (thermisches Cracken) hauptsächlich gesättigte Kohlenwasserstoffe. Umgekehrt dominiert beim katalytischen Cracken die Bildung von Aromaten und Olefinen.

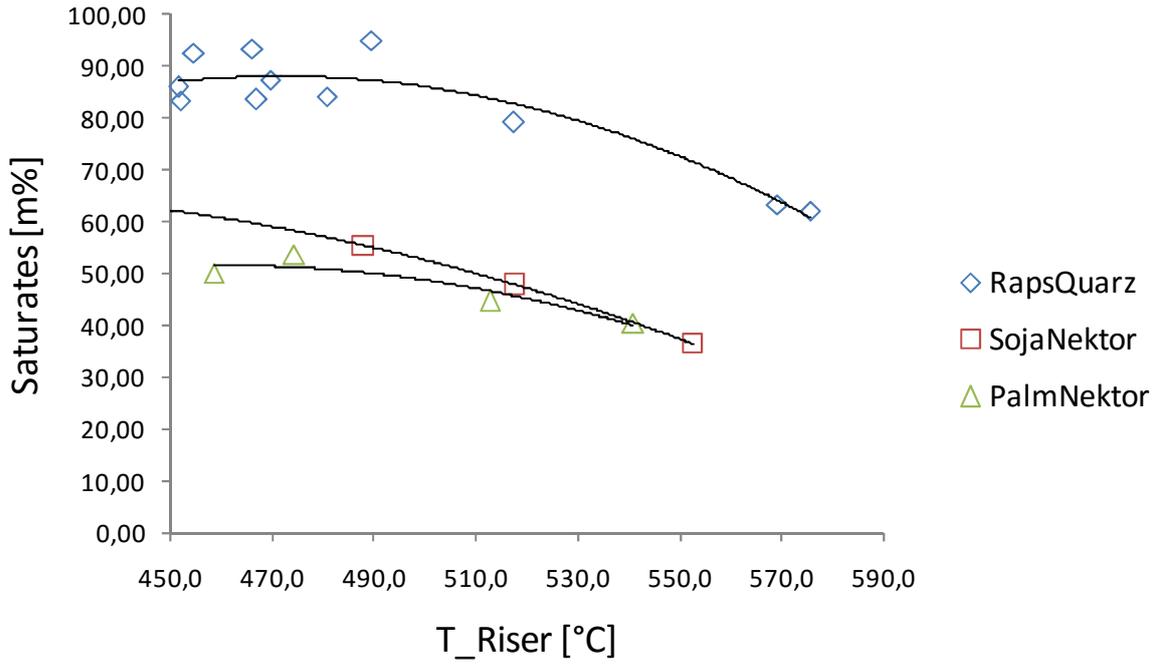


Abbildung 41: Gesättigte Kohlenwasserstoff Anteil in Benzinschnitt der Versuchsreihen: RapsQuarz, SojaNektor und PalmNektor

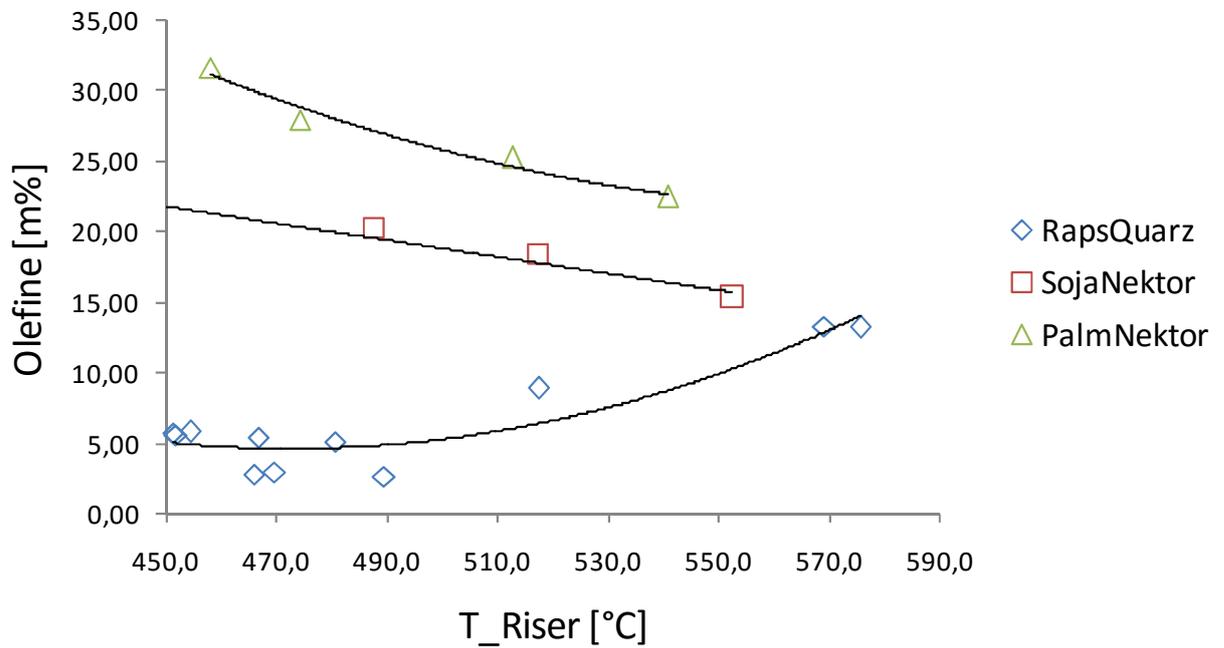


Abbildung 42: Olefin bzw. ungesättigter Kohlenwasserstoff Anteil im Benzinschnitt der Versuchsreihen: RapsQuarz, SojaNektor und PalmNektor

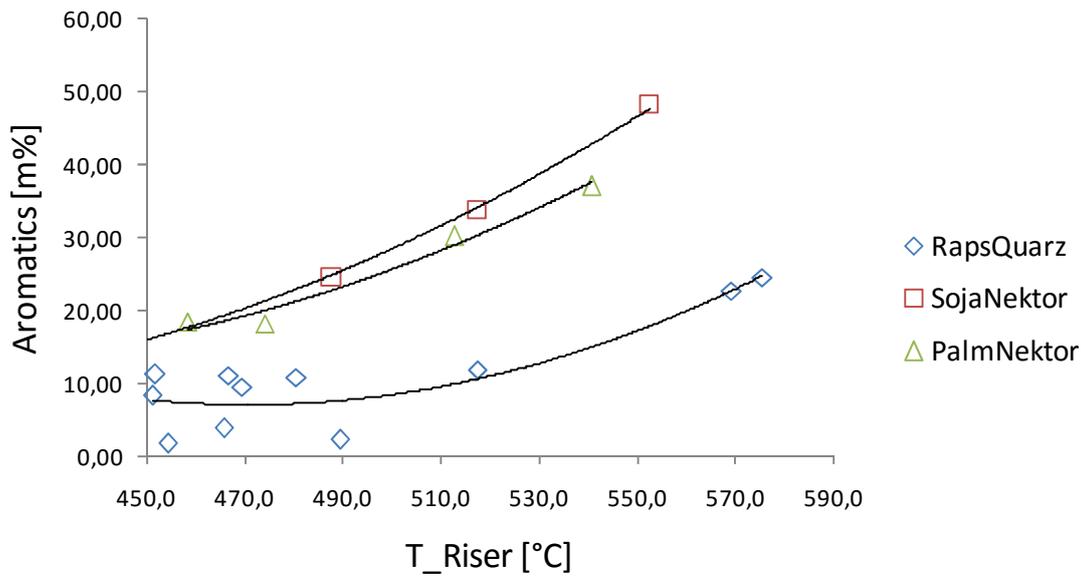


Abbildung 43: Aromatengehalt im Benzinschnitt der Versuchsreihen: RapsQuarz, SojaNektor und PalmNektor

Da die DevCat Versuchsreihe lediglich bei einer Risertemperatur durchgeführt wurde, wird die Infrarotanalyse hier gesondert beleuchtet. Dabei zeigt die Abbildung 44 eine Gegenüberstellung der DevCat Versuchsreihe mit den, bei ähnlichen Temperaturen durchgeführten, RapsQuarz_569, SojaNektor_552 und PalmNektor_540 Versuchen.

Im Mittel ergibt die Konditionierung eine Steigerung des Olefingehaltes bei einer Minderung des gesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffgehaltes. Nach dem thermischen Behandeln und dem Steamen dominiert der Olefingehalt mit einem Anteil von 41 m%. Im Vergleich zu den Nektor Versuchsreihen ist der DevCat_547_(25+29)h Versuch jener mit dem niedrigsten Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen (30 m%) und aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen (28 m%).

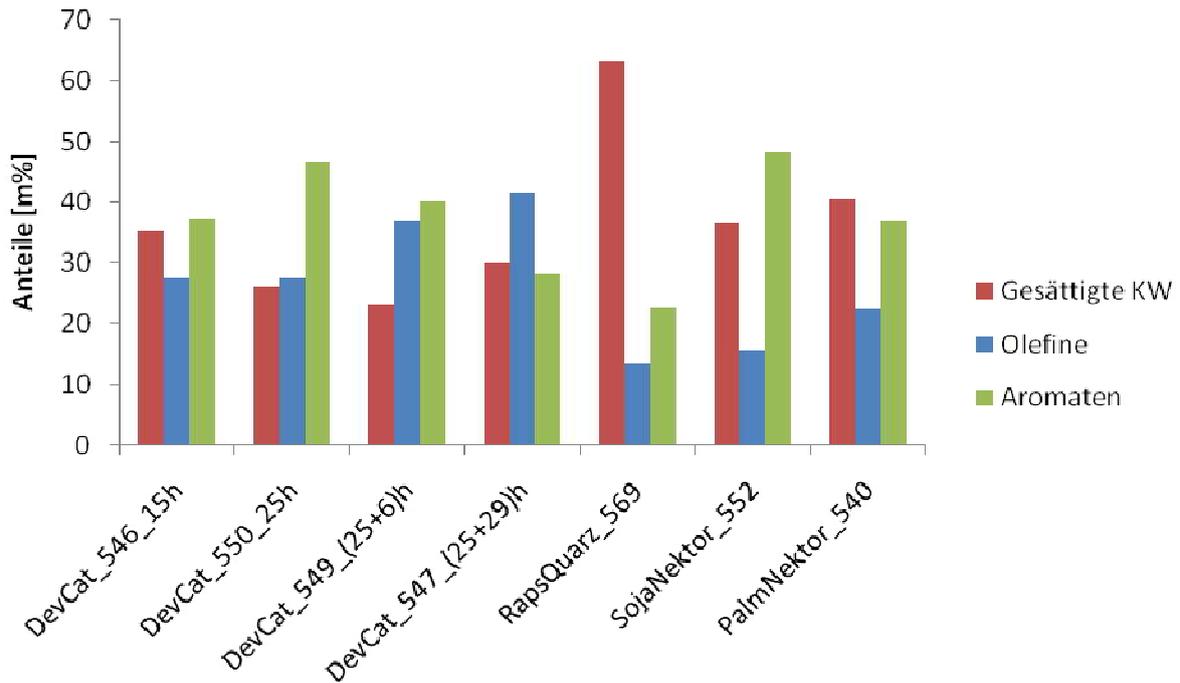


Abbildung 44: Ergebnisse der IROX-Analyse nach unterschiedlich langen Konditionierung des DevCats

4.4.2. Oktanzahlen von Benzin aus Pflanzenölen

Generell sind die Oktanzahlen (RON und MON) bei der RapsQuarz Versuchsreihe höher als jene bei den katalytischen Versuchsreihen SojaNektor, PalmNektor und DevCat. Da die RapsQuarz Versuchsreihe einen besonders hohen Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen besitzt, liegt die Vermutung nahe, dass der Grund hoher Oktanzahlen bei den verzweigten Kohlenwasserstoffen liegt. Leider gibt die IROX2000 keine Auskunft darüber aus um welche gesättigten Verbindungen es sich hier handelt. Aus diesem Grund werden die Oktanzahlen der thermischen Versuchsreihe nicht in den folgenden Abbildungen dargestellt.

Beim Hinzufügen einer linearen Trendlinie ist in der Abbildung 45 und 46 eine steigende Tendenz der RON und MON Werte zu erkennen.

Bei einem Anstieg der Oktanzahl vermutet man auch einen Anstieg der Aromaten- und/oder Isomeranteilen. Da sich die Aromaten stärker auf die Oktanzahl auswirken, ist der steile Anstieg bei SojaNektor und PalmNektor durch die vorher beschriebenen Zusammensetzungen plausibel.

Die Oktanzahlen der DevCat Versuchsreihe sind mit Ausnahme des RDC_549_(25+6)h Punktes, welcher eine Oktanzahl von MON: 82,3 und RON: 93,85 hat, relativ konstant bei MON-Mittelwert: 83,9 und RON-Mittelwert: 95,4.

Die roten Kennlinien in den folgenden Abbildungen stellen den von der DIN EN 228 vorgeschriebenen minimalen Grenzwerte dar. Durch die hohen Oktanzahlen der RapsQuarz Versuchsreihen werden im Grunde diese Grenzwerte auch eingehalten. Bei den katalytischen Versuchsreihen ist durch die steigende Tendenz die Einhaltung des Grenzwertes bei höheren Cracktemperaturen knapp gegeben.

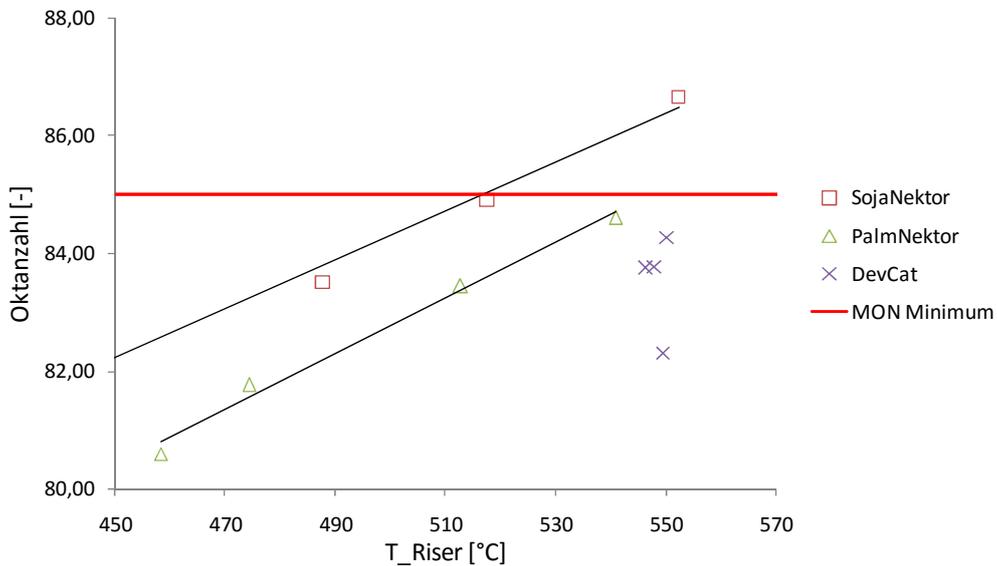


Abbildung 45: MON thermisch gecracktes Rapsöl bei ansteigender Risertemperatur

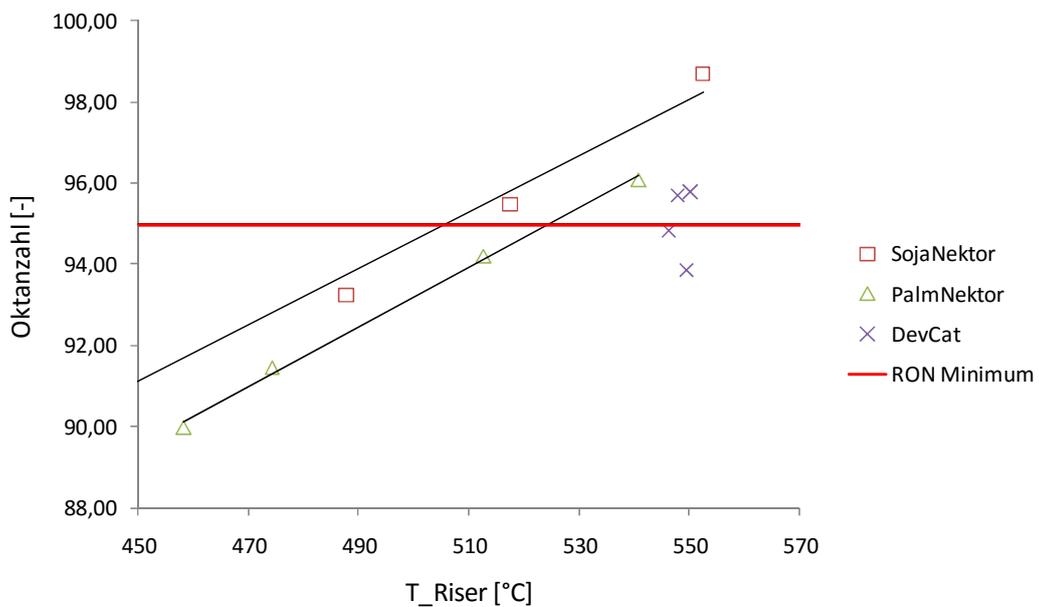


Abbildung 46: RON thermisch gecracktes Rapsöl bei ansteigender Risertemperatur

4.4.3. Spezifische Kennwerte

Zu den spezifischen Kennwerten zählen die Dichte und die Viskosität. Die Dichten wurde durch ein Pyknometer ausgewertet und die Viskositäten mit einem Viskosimeter nach Cannon-Venske ermittelt. Da keine Normgrenzwerte für die Viskosität von Benzin dokumentiert sind, wurden die Viskositäten vom Benzinlump nicht gemessen.

Die Abbildung 47 zeigt Dichte verschiedener Versuchsreihen in Abhängigkeit der Risertemperatur. In der Abbildung ist eine Differenz zwischen thermischem und katalytischem gecrackter Pflanzenöle dargestellt. Dabei hat das thermisch gecrackte Rapsöl eine höhere Dichte und eine stärkere Risertemperatur Abhängigkeit, als jene Pflanzenöle die katalytisch gecrackt wurden. Weiters sind in der Abbildung 47 die minimalen und maximalen Grenzwerte (DIN EN 228) für die Dichte bei 15 °C eingetragen. Die meisten Daten befinden sich nicht in dem vorgeschriebenen Bereich. Dazu ist zu sagen, dass dieser Bereich für Benzinkraftstoffe mineralischen Ursprungs festgelegt ist.

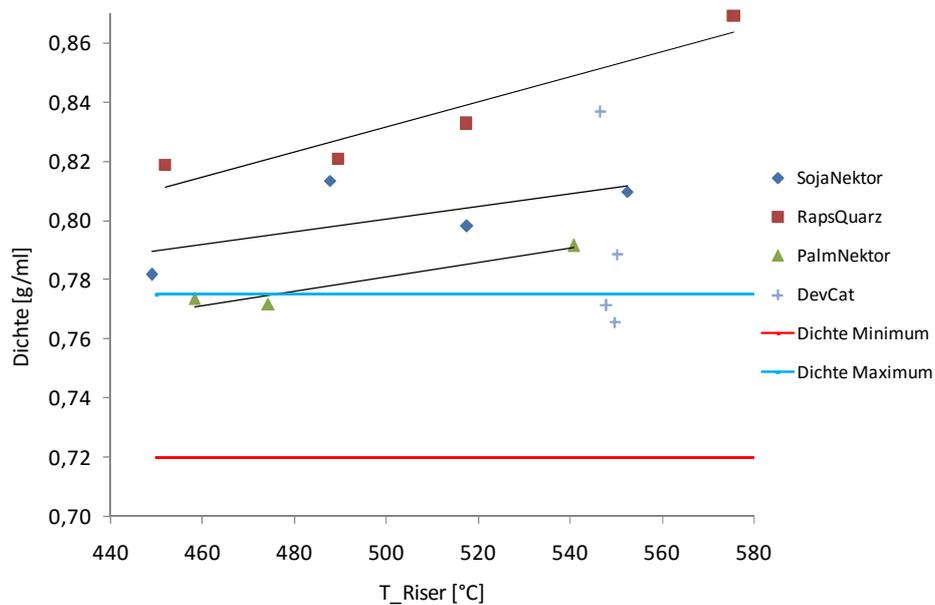


Abbildung 47: Gemessene Dichte (bei 15°C) thermisch und katalytisch gecrackter Pflanzenöle - Benzinlump

4.5. Analyse des LCO Anteils

Durch Einsatz des IROX DIESEL können unter anderem Cetanzahlen, gesamte Aromaten- und PAK-Gehalte gemessen werden. Der Messvorgang ist derselbe wie bei der IROX2000 (Benzinanalyse). Durch die enorme Anzahl an vielfältigen Kohlenwasserstoffen im LCO Lump ermöglicht die Infrarotanalyse keine Aussage über untergeordnete Verbindungen.

4.5.1. LCO Zusammensetzung

Da keine IROX Daten über die SojaNektor und PalmNektor Versuchsreihen vorliegen, wird hier nur die RapsQuarz Versuchsreihe vollständigshalber beleuchtet.

Die Resultate der Infrarotanalyse ergeben eine Minderung der Cetanzahl bei höherer Risertemperatur (Abbildung 49). Im Kapitel 2.6.2 wurde die Abhängigkeit der Cetanzahl von unterschiedlichen Verbindungen kurz besprochen. Dabei zeigt die Abbildung 15 eine leichte Abhängigkeit der Cetanzahl von den Aromatenanteilen. Die folgende Abbildung 48 zeigt einen Anstieg des gesamten Aromatengehaltes bei Erhöhung der Risertemperatur. Um die Aussage der Infrarotanalyse zu bestätigen, ergibt sich somit die Annahme auf einer Verringerung des Paraffin- und/oder des Olefingehaltes bei erhöhter Risertemperatur. Diese Annahme ist plausibel, da bei höherer Risertemperatur der Crackprozess verstärkt wird, und somit auch der Gehalt an langkettigen Verbindungen dezimiert wird.

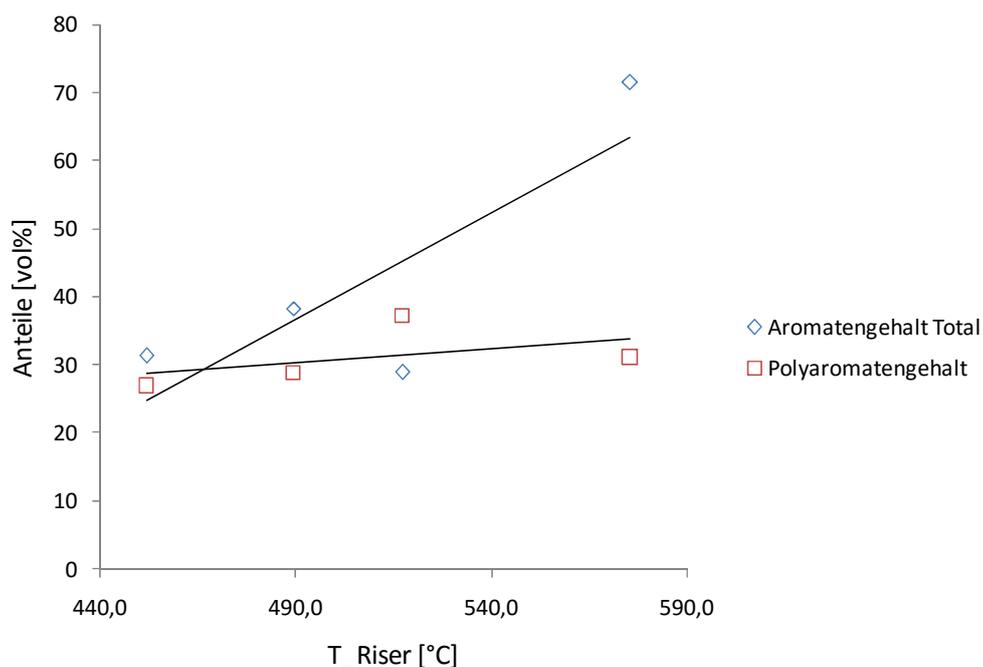


Abbildung 48: Totaler Aromaten- und Polyaromatengehalt in vol% der RapsQuarz-Versuchsreihe

4.5.2. Cetanzahlen von LCO aus Pflanzenölen

Die Abbildung 49 zeigt die Cetanzahlen der RapsQuarz Versuchsreihe in Abhängigkeit von der Risertemperatur. Dabei zeigt die Trendlinie eine sinkende Cetanzahl bei höherer Risertemperatur. Die niedrigen Cetanzahlen wirken sich schlecht auf die Zündwilligkeit aus. Bereits ab einer Risertemperatur von zirka 510 °C (siehe Abbildung 49) wird der Normwert von CN = 51 unterschritten.

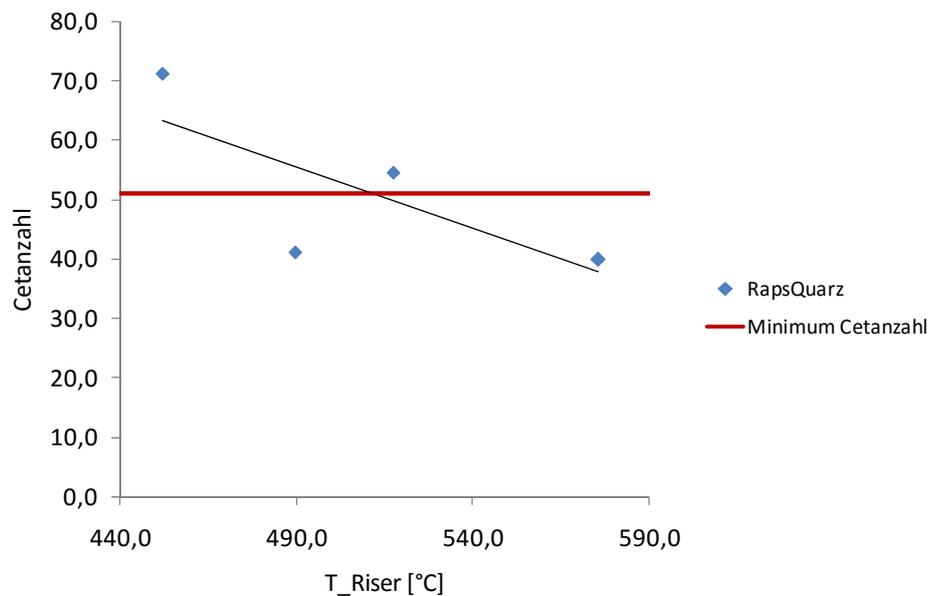


Abbildung 49: Cetanzahlen der RapsQuarz-Versuchsreihe

4.5.3. Spezifische Kennwerte

Generell ist die Dichte des LCO Lumps höher als die des Benzin Lumps. In der Abbildung 50 ist die Dichte der SojaNektor-, RapsQuarz- und DevCat-Versuchsreihen in Abhängigkeit der Risertemperatur dargestellt. Lediglich die DevCat Versuchsreihe zeigt eine stärkere Veränderung infolge der Konditionierung des DevCats. Eine geringe Risertemperatur Abhängigkeit der Dichte ist für die SojaNektor- und RapsQuarz-Versuchsreihe zu verzeichnen.

Anders als bei der Gegenüberstellung des Benzinschnittes in Kapitel 4.4.3 ist das katalytisch gecrackte Sojaöl dichter als das thermisch gecrackte Rapsöl.

Zusätzlich sind die Grenzwerte aus der DIN EN 590 für die maximale und minimale Dichte als blaue und rote Gerade dargestellt. Alle Versuchsreihen sind außerhalb des maximalen Grenzwertes.

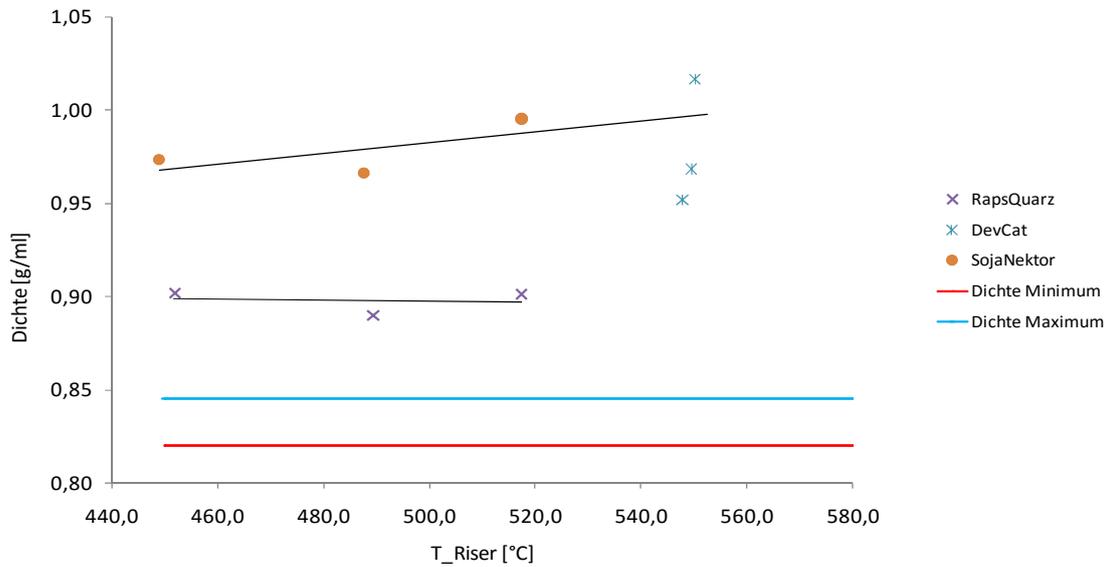


Abbildung 50: Dichteverlauf (bei 15 °C) - LCO

Die Abbildung 51 zeigt die kinematische Viskosität in Abhängigkeit verschiedener Risertemperaturen. In der Abbildung 51 ist eine klare abnehmende Tendenz für die SojaNektor- und RapsQuarz-Versuchsreihe dargestellt. Bei der DevCat Versuchsreihe haben DevCat_547_(25+29)h und DevCat_549_(25+6)h im Grunde dieselbe Viskosität. Um den Faktor zwei höhere Viskosität besitzt der LCO Lump des Versuchs DevCat_550_25h, als jene die nach der Steam-Konditionierung analysiert worden sind. Eine Viskositätsmessung nach der ersten thermischen Konditionierung ist nicht vorhanden. Somit besteht nur eine Vermutung für eine absteigende Viskosität bei zunehmender Konditionierung bzw. Einsatz der „aggressiveren“ Steam-Konditionierung.

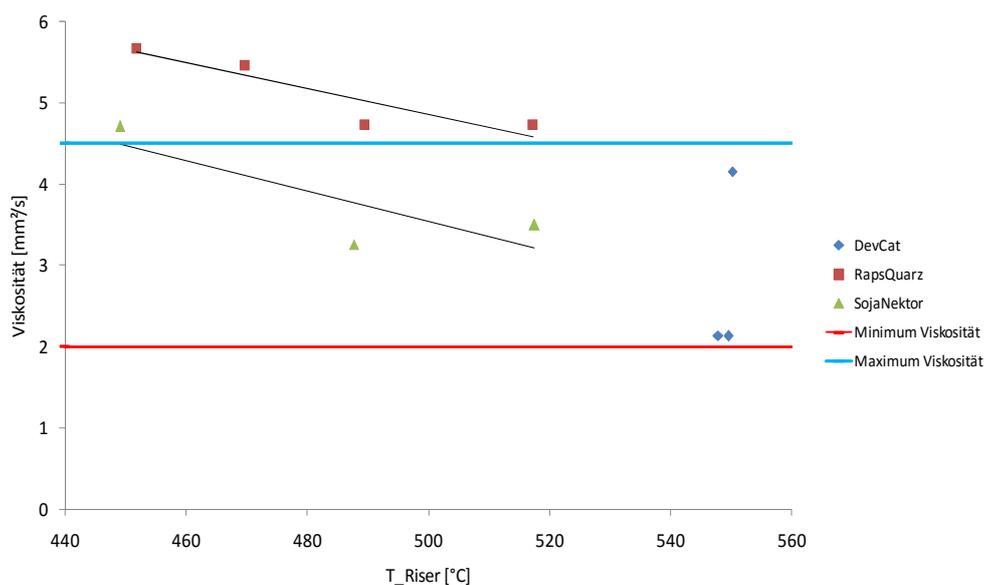


Abbildung 51: Kinematische Viskosität (bei 40 °C) vom LCO in Abhängigkeit von der Risertemperatur in °C

5. Zusammenfassung

Das Crackverfahren ist ein fester Bestandteil in der Erdölraffinerie. Um hohe Ausbeuten an hochoktanigem Benzin und olefinischen Gasen zu erwirtschaften, wird der FCC (fluid catalytic cracking) Prozess mit sogenanntem VGO (vakuum gas oil) als Standardfeed durchgeführt. Im Rahmen etlicher Versuchsreihen wurde in der FCC-Pilotanlage der TU Wien gezeigt, dass das VGO erfolgreich durch verschiedene Pflanzenöle substituiert werden kann, um zur Reduktion der Emissionen von fossilem CO₂ beizutragen.

Das Ziel dieses Projekts ist die Optimierung des LCO Anteils beim milden Cracken von Pflanzenölen. Dabei steht das LCO für *light cycled oil*, welches besser unter den Namen Diesel bekannt ist. Mildes Cracken gelingt durch den Einsatz von schwach aktivem Bettmaterial bei niedrigen Reaktortemperaturen.

In dieser Arbeit wurde das Cracken von drei Pflanzenölartern mit drei unterschiedlichen Bettmaterialien beleuchtet. Bei den Versuchsdurchführungen lag die Herausforderung darin, dass die Pilotanlage jedesmal andere Einstellungen benötigte, um einen stationären und sicheren Betrieb zu gewährleisten. Aspekte wie Dichteunterschied und Korngrößenverteilungen des Bettmaterials erforderten spezielle Einstellparameter für das Erreichen von geforderten Wirbelschichtregimen und Umlaufraten. Da die Umlaufrate auch stark von der Feedrate abhängig ist, ist es wichtig für das jeweilige Pflanzenöl das entsprechende Vorwärmprogramm einzustellen, um die Förderung des Feeds zu garantieren.

Hohe Ausbeuten ergeben noch keine Auskunft über die Verwendbarkeit eines Produkts. Somit wurden im Zuge dieser Arbeit die vorgegebenen Qualitätsmerkmale quantitativ untersucht. Dabei beziehen sich die Ergebnisse auf die Zusammensetzung, den Sauerstoffgehalt, die Oktan-Cetanzahlen und spezifischen Kennwerte.

Das wichtigste Ergebnis dieser Arbeit ist, dass sich für den LCO Anteil klare Vorteile beim thermischen Cracken von Rapsöl ergeben. Bei niedrigen Temperaturen (ca. 450 °C) hat das thermisch gecrackte Rapsöl den höchsten LCO Anteil, bei ausreichender Cetanzahl, verglichen zu den katalytischen Versuchsreihen. Generell liegen die Steigerungsmerkmale für den LCO Lump bei niedrigen Temperaturen zwischen 50 % und 200 %.

Anhand der Sauerstoffanalyse gecrackter Pflanzenöle ist in dieser Diplomarbeit gezeigt worden, dass das Produkt nach dem thermischen Crackprozess mehr Sauerstoff enthält als jenes das katalytisch gecrackt wurde. Da der Sauerstoff im Kraftstoff negative Auswirkungen auf einer Reihe von Eigenschaften, wie Heizwert und Lösungsmiteleigenschaften, hat, ist hier der Betrieb der FCC Anlage mit Katalysator vorzuschlagen. Durch die enormen Kosten, welche das Bettmaterial Katalysator nach sich zieht, könnte man in der Zukunft über ein Mischverhältnis von inerten und katalytischen

Bettmaterialien diskutieren und schlussendlich in der Pilotanlage einsetzen. Da sich der Sauerstoffgehalt positiv auf die Minderung der Rußbildung im Verbrennungsmotor auswirkt, ist hier ein Kompromiss auf einen bestimmten Sauerstoffgehalt vorbildlich.

Herausragend zeigt sich die katalytische Versuchsreihe DevCat (Development Catalyst mit Rapsöl) bei der Benzin Ausbeute. Jedoch ist die Oktanzahl verglichen mit den anderen Versuchsreihen hier am niedrigsten. Eine Alternative wäre die katalytische Umsetzung mit Nektor (katalytisches Bettmaterial), bei der eine relativ hohe Benzin Ausbeute bei Einhaltung der minimalen Oktanzahl zu beobachten ist.

Die meisten hier veröffentlichten Daten der spezifischen Kennwerte (Dichte und Viskosität) zeigen eine Abweichung zu der in der Norm festgelegten Toleranz. Durch höhere Dichte- und Viskositätswerte leidet der Wirkungsgrad des Verbrennungsmotors. Bei höheren Riseremperaturen (Reaktortemperatur des Crackprozesses) ist ein Trend in Richtung Einhaltung der Normwerte erkennbar. Hierbei ist zu beachten, dass beim Betrieb der FCC Anlage bei höheren Temperaturen auch der Crackprozess verstärkt wird bzw. eine hohe Gasproduktion stattfindet.

Literaturverzeichnis

- [1] "DUDEN." .
- [2] "Römpp Enzyklopädie," *Georg Thieme*. .
- [3] BP, "Entwicklung der Erdölreserven weltweit in den Jahren 1980 bis 2014 (in Milliarden Barrel)," *BP Stat. Rev. World Energy*, vol. 2014, p. 2015, 2015.
- [4] British Petroleum, "BP Statistical Review of World Energy June 2015," no. June, p. 48, 2015.
- [5] USDA Foreign Agricultural Service, "Produktion pflanzlicher Öle weltweit nach Art in den Jahren 2010/11 bis 2015/16," *USDA, Oilseeds World Mark. Trade*, vol. 16, no. 2015, 2015.
- [6] R. Matissek, *Lebensmittelchemie*, 8. Auflage. Springer Spektrum, 2016.
- [7] T. Trumpp, "Pyrolyse von Rapsöl in einem intern zirkulierenden Wirbelschichtsystem," 2015.
- [8] K. Triantafyllidis, A. Lappas, and M. Stöcker, "The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Biofuels and Bio-chemicals," *Focus Catal.*, vol. 2013, no. 12, p. 8, Dec. 2013.
- [9] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage ed. Frankfurt, Leipzig: Berlin ; New York : de Gruyter, 1999.
- [10] G. Davison, "FCC Technology Workshop."
- [11] J. Fimberger, *Untersuchungen zur Beurteilung der Betriebsfähigkeit einer Katalytischen Crackanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht*. Technische Universität Wien: Diplomarbeit, 2013.
- [12] J. G. Speight, "Hydrocarbon Constituents," *Chem. Technol. Pet.*, vol. 20064186, pp. 216–217, 2006.
- [13] P. W. Atkins and L. Jones, *Chemie - einfach alles*, 2. Auflage. Weinheim: Weinheim : Wiley-VCH, 2006.
- [14] H. Hofbauer, "BRENNRÄUMEN B1 VERBRENNUNGSRECHNUNG," Vorlesungsskript, Wien.
- [15] G. Merker and C. Schwarz, *Grundlagen Verbrennungsmotoren*. Vieweg+Teubner, 2009.
- [16] G. W. Huber and A. Corma, "Synergien zwischen Bio- und Ölraffinerien bei der Herstellung von Biomassetreibstoffen," *Angew. Chemie*, vol. 119, no. 38, pp. 7320–7338, 2007.
- [17] Energy Institute Microbiology Committee, "Microbial growth in diesels and other fuels containing fatty acid methyl esters (FAME)," *Energy Inst.*, vol. May, no. 1097899, 2011.
- [18] W. Siegert, M. Gmbh, and R. K. Sraße, "IASH 2009, the 11," pp. 1–20, 2009.
- [19] Tree, D. Svensson, and Kenth, "Soot processes in compression ignition engines," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 33, no. 3, pp. 272–309, 2007.
- [20] H. S. Hura and I. Glassman, "Soot formation in diffusion flames of fuel/oxygen mixtures," *Symp. Combust.*, vol. 22, no. 1, pp. 371–378, 1989.
- [21] M. N. Nabi, M. Minami, H. Ogawa, and N. Miyamoto, "Ultra Low Emission and High Performance Diesel Combustion with Highly Oxygenated Fuel." SAE International, 2000.
- [22] B. E. Hallgren and J. B. Heywood, "Effects of oxygenated fuels on DI Diesel combustion and emissions," *SAE-Paper*, no. 2001–01–0648, p. —, 2001.
- [23] O. Nabil, *Kleines Lexikon deutscher Wörter arabischer Herkunft*. Beck'sche Reihe, 2010.
- [24] A. Rudolf and D. Ende, "Kraftstoffe," 2007.
- [25] I. Blei, *Alternative Kraftstoffe im variablen Pkw-Dieselmotor*, 1. Auflage. Göttingen: Cuvillier

Verlag, 2014.

- [26] G. Knothe, J. H. Van Gerpen, and J. Krahl, *The Biodiesel Handbook*, vol. 2. AOCS Press, 2005.
- [27] S. Schmidt and S. Wagner, *Biokraftstoffe – Fahrzeugtechnische Voraussetzungen und Emissionen Biokraftstoffe*. .
- [28] A. Reichhold, J. Fimberger, M. Berchtold, and M. Swoboda, “Forschungsbericht Weiterentwicklung des FCC-Prozesses zur thermischen Konversion biogener Einsätze.”
- [29] M. Swoboda, “Katalytische Spaltung von Vakuumgasöl unter Verwendung von seltenerdenreduzierten Katalysatoren,” Diplomarbeit, 2012.
- [30] C. K. Lagat, “Comparative Analysis of the Processing of Soybean Oil and Palm Oil in an Internally Circulating FCC Pilot Plant,” Diplomarbeit, 2015.
- [31] “Mikroanalytisches Laboratorium.” [Online]. Available: <http://www.univie.ac.at/Mikrolabor/O.htm>.

Formelzeichen

$A_{\text{Regenerator}}$	m^2	Regeneratorquerschnittsfläche
BZ	1	Bromzahl
C/O	1	Catalyst/Oil ratio
dp/dt	Pa/s	Zeitliche Ableitung des Drucks
g	m/s^2	Erdbeschleunigung
H_u	MJ/kg	spezifischer unterer Heizwert
IZ	1	Iodzahl
IZ_{Trgl}	1	Iodzahl des Triglycerids
IZ_{ff}	1	Iodzahl der freien Fettsäuren
$\dot{m}_{\text{Katalysator}}$	kg/s	Katalysator Massenstrom
\dot{m}_{Feed}	kg/s	Feedmassenstrom
m_C	kg/kg	Brennstoffbezogener Massenanteil des Kohlenstoffs
m_H	kg/kg	Brennstoffbezogener Massenanteil des Wasserstoffs
m_S	kg/kg	Brennstoffbezogener Massenanteil des Schwefels
m_N	kg/kg	Brennstoffbezogener Massenanteil des Stickstoffs
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	kg/kg	Brennstoffbezogener Massenanteil des Wassers
m_O	kg/kg	Brennstoffbezogener Massenanteil des Sauerstoffs
m_{Benzin}	kg	Masse vom Benzinlump
m_{LCO}	kg	Masse vom LCO Lump
m_{Gas}	kg	Masse vom Gaslump
m_{Feed}	kg	Masse vom Feed
m_{Fluid}	kg	Masse des zu Dichtebestimmenden Fluids
m_{Wasser}	kg	Masse der Referenzflüssigkeit Wasser
M_{Br}	kg/mol	Molare Masse von Brom
M_{I}	kg/mol	Molare Masse von Iod
$t(x : y)$	1	Konstante der jeweiligen Fettsäure für die Iod/Bromzahlbestimmung

$w_{x:y}$	kg/kg	Massenanteil der jeweiligen Fettsäure
λ	1	Luftüberschusszahl
λ_{\min}	1	stöchiometrische Luftüberschusszahl
L	kg/kg	Luftbedarf
L_{\min}	kg/kg	Luftbedarf zur vollständigen Verbrennung
K	1	Konversion
K_i	1	Konstante für verschiedene Kapillardurchmesser
Δt_i	s	Zeitabschnitt zwischen zwei Messpunkten (Viskosimeter)
v_i	s	Viskosität des jeweiligen Viskosimeter Abschnitts
x_i	%	Anteil der Komponente i
ρ_i	kg/m ³	Dichte
ρ_{Benzin}	kg/m ³	Dichte des Benzinlumps
ρ_{Wasser}	kg/m ³	Dichte der Referenzflüssigkeit Wasser
ρ_{Fluid}	kg/m ³	Dichte des zu Dichtebestimmenden Fluides

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:Entwicklung der Erdölreserven weltweit in den Jahren 1980 bis 2014 (in Milliarden Barrel) [3].....	11
Abbildung 2: Erdölreserven in vol% weltweit [4, p. 7]	12
Abbildung 3: Reserve-to-Production (R/P) ratio nach Region im Jahr 2014 (Links) und zeitlichem Verlauf (Rechts) [4, p. 7].....	12
Abbildung 4: Fließbild einer Raffinerie.....	14
Abbildung 5: Produktion pflanzlicher Öle weltweit nach Art bis 2015/16 [5]	15
Abbildung 6: Triglycerid mit gesättigter, einfach- und zweifach ungesättigter Fettsäure [7, p. 12]	16
Abbildung 7: Glycerinabspaltung [7, p. 16]	17
Abbildung 8: Glycerinabspaltung, mögliche Reaktion im Triglycerid [8]	18
Abbildung 9: Decarboxylierung	18
Abbildung 10: Decarbonylierung.....	19
Abbildung 11: Zeitabhängiges Wachstum der Mikroorganismen unter optimalen Bedingungen [18, p. 4].....	24
Abbildung 12: Schematische Darstellung der Entstehung von Rußpartikeln [19, p. 275]	25
Abbildung 13: Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit der Kraftstoff-Sauerstoff Mischung [19, p. 279]	26
Abbildung 14: Einfluss des Sauerstoffgehaltes auf die Verminderung des Feinstaubes (PM-Particulate Matter), Rauch und Ruß [19, p. 295].....	26
Abbildung 15: Cetanzahl in Abhängigkeit verschiedener Kohlenwasserstoffverbindungen [24, p. 91]32	
Abbildung 16: Cetanzahl verschiedener Verbindungen in Abhängigkeit der Zündtemperatur AIT [25, p. 32].....	33
Abbildung 17: Gegenüberstellung vom Benzin und Diesel Siedeverlauf [15, p. 119].....	34
Abbildung 18: Temperaturabhängige Viskosität von mineralischen Diesel und Rapsöl [27, p. 36]	35
Abbildung 19: Schematische Darstellung einer FCC-Versuchsanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht [6]	38
Abbildung 20: Skizze des ursprünglichen (links) und des modifizierten Kühlerbereichs (rechts) mit Stromlinien der Kühlerfluidisierung [28, p. 19]	39
Abbildung 21: Risereintritts- und Regeneratortemperatur vor (links) und nach (rechts) der Adaption [28, p. 20]	40
Abbildung 22: Umlaufratenmessung – Regeneratordruckabfall [29, p. 60]	42
Abbildung 23: Flowsheet zur Analytik des gecrackten Produkts [28, p. 11]	43
Abbildung 24: Gegenüberstellung der Anteile in m% der Fettsäuren von Rapsöl, zwei Palmölsorten und Sojaöl.....	45
Abbildung 25: Schematisch dargestelltes Lump Modell [28, p. 10]	45
Abbildung 26: Gaschromatograph, Shimadzu GC-17A.....	46
Abbildung 27: IROX (links), Ablenkung der IR-Strahlen (rechts)	47
Abbildung 28: Anteile an Fettsäuren in Soja-, Raps- und Palmöl [28, p. 16]	48
Abbildung 29: Iodzahl pflanzlicher Öle.....	48
Abbildung 30: Bromzahl pflanzlicher Öle.....	48
Abbildung 31: Bestimmung der Gruppe nach Geldart [20, p. 28].....	50

Abbildung 32: Lichtmikroskopaufnahmen der Bettmaterialien: Nektor, Quarzsand, DevCat [28, p. 17]	50
Abbildung 33: Gegenüberstellung von Konversion, Benzin und LCO von geackten Sojaöl (links), Palmöl (Mitte) und der Vergleich zwischen Soja- und Palmöl	53
Abbildung 34: Vergleich von Konversion und Lumps zwischen geacktem Soja- und Palmöl	54
Abbildung 35: Konversion und Lumps (Benzin, LCO) – Rapsöl thermisch geackt	55
Abbildung 36: Gegenüberstellung der Konversion und der Benzin- LCO Anteile der bei zirka 520 °C thermisch geackten Soja-, Raps- und Palmöle	56
Abbildung 37: Konversion und Lumps nach thermischer Behandlung und Steam-Konditionierung....	57
Abbildung 38: Vergleich von Konversion (links), Benzin (Mitte) und LCO (rechts) der thermisch und katalytisch geackten Raps-, Soja- und Palmöle	58
Abbildung 39: Feed bezogener Sauerstoffgehalt vom thermisch geackten Rapsöl bei T_Riser: 451°C	60
Abbildung 40: Feed bezogener Sauerstoffgehalt von thermisch und katalytisch geackten Pflanzenölen	61
Abbildung 41: Gesättigte Kohlenwasserstoff Anteil in Benzinschnitt der Versuchsreihen: RapsQuarz, SojaNektor und PalmNektor.....	63
Abbildung 42: Olefin bzw. ungesättigter Kohlenwasserstoff Anteil im Benzinschnitt der Versuchsreihen: RapsQuarz, SojaNektor und PalmNektor	63
Abbildung 43: Aromatengehalt im Benzinschnitt der Versuchsreihen: RapsQuarz, SojaNektor und PalmNektor.....	64
Abbildung 44: Ergebnisse der IROX-Analyse nach unterschiedlich langen Konditionierung des DevCats	65
Abbildung 45: MON thermisch geacktes Rapsöl bei ansteigender Risertemperatur	66
Abbildung 46: RON thermisch geacktes Rapsöl bei ansteigender Risertemperatur.....	66
Abbildung 47: Gemessene Dichte (bei 15°C) thermisch und katalytisch geackter Pflanzenöle - Benzinlump	67
Abbildung 48: Totaler Aromaten- und Polyaromatengehalt in vol% der RapsQuarz-Versuchsreihe ...	68
Abbildung 49: Cetanzahlen der RapsQuarz-Versuchsreihe.....	69
Abbildung 50: Dichteverlauf (bei 15 °C) - LCO.....	70
Abbildung 51: Kinematische Viskosität (bei 40 °C) vom LCO in Abhängigkeit von der Risertemperatur in °C	70

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Schmelzpunkte verschiedener Fettsäuren [2]	16
Tabelle 2: Ausschnitt aus der DIN EN 228 - Tabelle 1 — Anforderungen und Prüfverfahren für unverbleiten Ottokraftstoff mit einem Höchstgehalt an Sauerstoff von 3,7 % (m/m).....	28
Tabelle 3: Oktanzahlen ROZ/MOZ verschiedener Verbindungen [2].....	29
Tabelle 4: Ausschnitt aus der DIN EN 590 - Tabelle 1 - Allgemein anwendbare Anforderungen und Prüfverfahren für Dieseldieselkraftstoff für Kraftfahrzeuge	31
Tabelle 5: Eckdaten der FCC-Pilotanlage.....	39
Tabelle 6: Unterteilung fluidisierter Zonen [2,p33].....	40
Tabelle 7: Faktoren aus der ISO 3961 zur Bestimmung der Iodzahl	44
Tabelle 8: Spezifikationen des Quarzsandes (Quarzwerke Österreich GmbH)	49
Tabelle 9: Durchgeführte Versuchsreihen.....	52
Tabelle 10: Ausschnitt der Auswertung katalytisch gecrackter Soja- und Palmöle mittels Nektor	52
Tabelle 11: Ausschnitt der Auswertung thermisch gecrackter Rapsöle mittels Quarzsandes.....	54
Tabelle 12: DevCat Versuchsreihe bei Risertemperatur von 550 °C.....	56
Tabelle 13: Gliederung der Proben für die Sauerstoffanalyse	59

Anhang A: Fettsäurezusammensetzung Rapsöl, Palmöl, Sojaöl

		Rapsöl	Palmöl	Sojaöl
		Anteil	Anteil	Anteil
	Fettsäure	[%]	[%]	[%]
12:0	Laurin	-	0,17	0,00
14:0	Myristin	-	1,03	0,10
16:0	Palmitin	4,46	41,95	11,00
16:1	Palmitolein	0,21	0,19	0,10
17:1	Heptadocen+l	-	0,10	-
18:0	Stearin	1,75	4,27	4,00
18:1	Oels.	60,83	40,66	23,40
18:1	Vaccen	2,94	-	-
18:2	Linol	18,49	9,91	53,20
18:3	Linolen	8,00	0,40	7,80
20:0	Arachin	0,58	0,50	0,30
20:1	Eicosen	1,19	0,24	-
22:0	Behen	0,33	0,28	0,10
22:1	Erucasäure	0,11	-	-
24:0	Lignocerin	0,42	-	-
24:1	Nervon	0,35	0,66	-

Anhang B: Sauerstoffanalyse von Produkten aus thermisch und katalytisch gecrackten Raps-, Soja- und Palmöl

Alle Werte in m% *100

 : Berechnet aus Literaturwert von Öl

 : Literaturwert

		RapsQuarz_451				CO2	CO	H2O	Summe	O-Anteil in Rapsöl	Differenz
Massenanteile		Gasoline	LCO(Diesel)	Residue	Gesamtflüssigkeit						
		0,2113	0,4750	0,1581	0,8444	0,0152	0,0176	-			
O-Anteil in Feedbezogen		0,0199	0,0461	0,0150	0,0811	0,0111	0,0101	-	0,1022	0,1088	0,0066
		DevCat_547_(25+29)h				CO2	CO	H2O	Summe	O-Anteil in Rapsöl	Differenz
Massenanteile		Gasoline	LCO(Diesel)	Residue	Gesamtflüssigkeit						
		0,4598	0,1761	0,0155	0,6513	0,0083	0,0104	0,0937			
O-Anteil in Feedbezogen		0,0035	0,0006		0,0040	0,0060	0,0060	0,0832	0,0993	0,1088	0,0095
		SojaNektor_487				CO2	CO	H2O	Summe	O-Anteil in Sojaöl	Differenz
Massenanteile		Gasoline	LCO(Diesel)	Residue	Gesamtflüssigkeit						
		0,40811889	0,247094375	0,0410327	0,696246005	0,005869	0,00854	0,09471			
O-Anteil in Feedbezogen		-	-	-	0,0040	0,0043	0,0049	0,0841	0,0973	0,1098	0,0125
		SojaNektor_552				CO2	CO	H2O	Summe	O-Anteil in Sojaöl	Differenz
Massenanteile		Gasoline	LCO(Diesel)	Residue	Gesamtflüssigkeit						
		0,3805	0,1734	0,0277	0,5816	0,013618	0,01667	0,1047			
O-Anteil in Feedbezogen		-	-	-	0,0037	0,0099	0,0095	0,0930	0,1161	0,1098	-0,0063
		PalmNektor_474				CO2	CO	H2O	Summe	O-Anteil in Palmöl	Differenz
Massenanteile		Gasoline	LCO(Diesel)	Residue	Gesamtflüssigkeit						
		0,3881	0,2475	0,0555	0,6912	0,010374	0,01161	0,10103			
O-Anteil in Feedbezogen		-	-	-	0,0046	0,0075	0,0066	0,0897	0,1085	0,1130	0,0045
		RapsQuarz_575				CO2	CO	H2O	Summe	O-Anteil in Rapsöl	Differenz
Massenanteile		Gasoline	LCO(Diesel)	Residue	Gesamtflüssigkeit						
		0,3453	0,1381	0,0362	0,5197	0,0360	0,0696	-			
O-Anteil in Feedbezogen		-	-	-	0,0386	0,0261	0,0397	-	0,1045	0,1088	0,0043

Anhang C: Spezifische Produktdaten gecrackter Pflanzenöle (Dichte, Viskosität)

Dichte [kg/l] BENZIN	ρ_1 (15°C) [g/ml]	ρ_2 (15°C) [g/ml]	ρ_3 (15°C) [g/ml]	ρ_{mittel} (15°C) [g/ml]	T_Riser [°C]
RapsQuarz_489	0,8201	0,8211	0,8209	0,8207	489,50
RapsQuarz_517	0,8325	0,8330	0,8329	0,8328	517,33
RapsQuarz_451	0,8181	0,8188	0,8190	0,8186	451,89
RapsQuarz_575	0,8684	0,8689	0,8701	0,8691	575,60
DevCat_547_(25+29)h	0,7724	0,7675	0,7740	0,7713	547,88
DevCat_549_(25+6)h	0,7628	0,7655	0,7689	0,7657	549,59
DevCat_550_25h	0,7887	0,7886	0,7885	0,7886	550,22
DevCat_546_15h	0,8365	0,8368	0,8370	0,8368	546,38
SojaNektor_449	0,7799	0,7829	0,7824	0,7817	449,04
SojaNektor_487	0,8128	0,8130	0,8144	0,8134	487,76
SojaNektor_517	0,7956	0,7991	0,7993	0,7980	517,51
SojaNektor_552	0,8064	0,8105	0,8126	0,8098	552,43
PalmNektor_540	0,7894	0,7913	0,7939	0,7916	540,80
PalmNektor_474	0,7696	0,7727	0,7726	0,7716	474,27
PalmNektor_458	0,7721	0,7734	0,7751	0,7736	458,31
Dichte [kg/l] DIESEL	ρ_1 (15°C) [g/ml]	ρ_2 (15°C) [g/ml]	ρ_3 (15°C) [g/ml]	ρ_{mittel} (15°C) [g/ml]	T_Riser [°C]
RapsQuarz_489	0,8905	0,8901	0,8902	0,8903	489,50
RapsQuarz_517	0,9026	0,9019	0,9000	0,9015	517,33
RapsQuarz_451	0,9021	0,9020	0,9022	0,9021	451,89
DevCat_547_(25+29)h	0,9513	0,9517	0,9518	0,9516	547,88
DevCat_549_(25+6)h	0,9681	0,9680	0,9676	0,9679	549,59
DevCat_550_25h	1,0159	1,0161	1,0161	1,0161	550,22
SojaNektor_449	0,9734	0,9732	0,9731	0,9732	449,04
SojaNektor_487	0,9659	0,9663	0,9650	0,9657	487,76
SojaNektor_517	0,9949	0,9951	0,9949	0,9950	517,51

Viskosität des LCO Lumps [mm ² /s]	Temperatur [°C]	Fließzeit t1 [s]	Fließzeit t2 [s]	Konstante K1 []	Konstante K2 []	Viskosität v_1 [mm ² /s]	Viskosität v_2 [mm ² /s]	v_mittel (40°C) [mm ² /s]	T_Riser [°C]
RapsQuarz_451	40,00	582,55	802,33	0,009605	0,00714	5,60	5,73	5,66	451,89
RapsQuarz_517	40,00	483,00	674,25	0,009605	0,00714	4,64	4,81	4,73	517,30
RapsQuarz_469	40,00	551,04	787,83	0,009605	0,00714	5,29	5,63	5,46	469,70
RapsQuarz_489	40,00	425,36	1008,55	0,009605	0,00714	4,09	7,20	4,73	489,50
DevCat_547_(25+29)h	40	222,87	299,13	0,009605	0,00714	2,14	2,14	2,14	547,88
DevCat_549_(25+6)h	40	221,15	299,98	0,009605	0,00714	2,12	2,14	2,13	549,59
DevCat_550_25h	40	433,08	580,61	0,009605	0,00714	4,16	4,15	4,15	550,22
SojaNektor_449	40	355,87	840,5	0,009605	0,00714	3,42	6,00	4,71	449,04
SojaNektor_487	40	246,74	581,54	0,009605	0,00714	2,37	4,15	3,26	487,76
SojaNektor_517	40	264,43	624,25	0,009605	0,00714	2,54	4,46	3,50	517,51

Anhang D: FCC-Pilotanlage



