Die approbierte Originalversion dieser Dissertation ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (http://www.ub.tuwien.ac.at).

The approved original version of this thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/).

DISSERTATION

Fischer-Tropsch und Fluid Catalytic Cracking: Zwei alternative Technologien zur Herstellung von flüssigen Treibstoffen aus Biomasse

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der technischen Wissenschaften

unter der Leitung von

Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Hermann Hofbauer
Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Alexander Reichhold

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Dipl.-Ing. Christoph Schönberger
0025172
Johannagasse 26/22
1050 Wien

Wien, Juni 2010 ……

Danksagung

An erster Stelle möchte ich meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, für Ihre grenzenlose und liebevolle Unterstützung während meines Studiums danken. Nicht nur, dass ohne sie mein ganzes Studium nicht möglich gewesen wäre, so hat mir meine Familie auch stets dabei geholfen, innere Ausgeglichenheit zu finden, die ich in vielen Situationen zu schätzen gelernt habe.

Weiters möchte ich auch meinem Betreuer und Arbeitsgruppenleiter Alexander Reichhold für das geduldige Korrigieren meiner Arbeit sowie für die vielen interessanten Diskussionen danken, durch welche ich so manch neue Perspektive kennen gelernt habe. Während meiner Tätigkeit in seiner Arbeitsgruppe konnte ich viele neue Erfahrungen sammeln und es wurde mir auch ein selbständiges Arbeiten an interessanten Themen ermöglicht.

Außerdem gilt mein Dank Prof. Hermann Hofbauer für die reizvolle Aufgabenstellung im Rahmen des Fischer-Tropsch-Projektes sowie die ausführliche Begutachtung meiner Dissertation als Doktorvater.
Ebenso möchte ich mich bei Prof. Josef Spitzer für die spontane Bereitschaft bedanken, als Zweitgutachter meiner Arbeit zu fungieren.

An dieser Stelle gebührt auch der OMV AG sowie der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft Dank, da sie am Zustandekommen der der Dissertation zugrunde liegenden Projekte maßgeblich beteiligt waren.

Ich danke den vielen AssistentInnen und MitarbeiterInnen am Institut für Verfahrenstechnik für das stets freundschaftliche Klima, wobei ich neben den vielen Diplomanden mit denen ich zusammenarbeiten durfte, besonders meine Kollegen Peter Bielansky und Alexander Weinert erwähnen möchte. Durch die humorvolle und konstruktive Atmosphäre im gemeinsamen Büro hat sich eine über die Dauer meiner Anstellung hinausgehende Freundschaft entwickelt.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Freundin Pamela Gludovatz bedanken, die immer verständnisvoll an meiner Seite war und mir in so vielen Situationen emotionalen Rückhalt geboten und neue Kraft gegeben hat, wodurch der lange Weg bis zum Abschluss meiner Dissertation eine der schönsten Zeiten meines bisherigen Lebens geworden ist.

Inhaltsverzeichnis

I Kurzfassung..... 1
II Abstract..... 2
1 Einleitung und Zielsetzung 3
2 Grundlagen 6
2.1 Biokraftstoffe..... 6
2.1.1 Allgemeines..... 6
2.1.2 Biokraftstoffe der ersten Generation..... 7
2.1.3 Biokraftstoffe der zweiten Generation..... 7
2.1.4 Wasserstoff (Dritte Generation)..... 8
2.1.5 Kritik und Sonderfall FCC..... 8
2.2 Fischer-Tropsch..... 9
2.2.1 Historische Entwicklung..... 9
2.2.2 Kommerzielle Anlagen heute..... 10
2.2.3 Reaktionen der Fischer-Tropsch-Synthese..... 11
2.2.4 Verfahrensvarianten..... 13
2.2.5 Katalysatoren..... 14
2.2.6 Produktverteilung..... 15
2.2.6.1 Allgemeines..... 15
2.2.6.2 Einfluss der Prozessbedingungen..... 16
2.2.6.3 Einfluss des Katalysators..... 16
2.2.6.4 ASF-Modell..... 17
2.2.7 Prozesskette Biomasse zu Fischer-Tropsch Kraftstoff..... 19
2.2.7.1 Allgemeines..... 19
2.2.7.2 Biomasseaufbereitung..... 20
2.2.7.3 Vergasung..... 21
2.2.7.4 Gasreinigung und Gaskonditionierung..... 24
2.2.7.5 Rohprodukt Aufarbeitung..... 26
2.2.8 Das Simulationsprogramm IPSEpro..... 28
2.2.8.1 Allgemeines..... 28
2.2.8.2 Struktur..... 29
2.2.8.3 Anwendung des Programms im Rahmen der Arbeit..... 30
2.3 Fluid Catalytic Cracking..... 31
2.3.1 Allgemeines..... 31
2.3.1.1 Thermisches Cracken..... 32
2.3.1.2 Katalytisches Cracken..... 32
2.3.2 Historische Entwicklung..... 33
2.3.3 (Chemie) des Crackens..... 37
2.3.3.1 Erdölprodukte..... 37
2.3.3.2 Cracken von Triglyceriden..... 40
2.3.3.3 Katalysator..... 45
2.3.4 FCC im Raffinerieprozess..... 46

2.3.4.1 Entwicklung der Raffinerien 46
2.3.4.2 Aufbau einer Raffinerie 47
2.3.5 FCC als Technologie zur Herstellung von erneuerbaren Treibstoffen 48
2.3.6 Technikumsanlage an der TU Wien 51
2.3.6.1 Allgemeines 51
2.3.6.2 Funktionsprinzip 51
3 Ergebnisse 54
3.1 Fischer-Tropsch 54
3.1.1 Auswahl und Modellierung des Prozesses 54
3.1.1.1 Beschreibung des 500-MW-Konzept 54
3.1.1.2 Beschreibung des 100-MW-Konzept 55
3.1.1.3 Zusammensetzung der Biomasse 56
3.1.1.4 Implementierung in IPSEpro 56
3.1.2 Ergebnisse der Simulationen 59
3.1.2.1 Massenbilanz 59
3.1.2.2 Energiebilanz 61
3.1.3 Aufbereitung des Fischer-Tropsch Rohprodukts 64
3.1.3.1 Aufbereitung mittels Hydrocracking 65
3.1.3.2 Aufbereitung mittels Fluid Catalytic Cracking 66
3.2 Fluid Catalytic Cracking 69
3.2.1 Ergebnisse der Crackversuche mit der Technikumsanlage 69
3.2.1.1 Auswertungsmethodik und Produktspektrum 69
3.2.1.2 Pflanzliche Bioöle 72
3.2.1.3 Altspeiseöle, Tierfett 76
3.2.1.4 Rapsschrot-Pyrolyseöl 79
3.2.1.5 Jatrophaöl 81
3.2.1.6 Vergleich der Ergebnisse 85
3.2.2 Modellierung des Prozesses 87
3.2.2.1 Massenbilanz 87
3.2.2.2 Energiebilanz 89
3.3 Ökonomische Abschätzungen 93
3.3.1 Fischer-Tropsch 93
3.3.1.1 Investitionsvolumen 93
3.3.1.2 Betriebskosten 95
3.3.1.3 Gestehungskosten des Treibstoffs 98
3.3.2 Fluid Catalytic Cracking 101
3.3.2.1 Investitionsvolumen 101
3.3.2.2 Betriebskosten 102
3.3.2.3 Gestehungskosten 103
3.4 Vergleich der Technologien 105
3.4.1 Qualität und Einsatzbereich der Kraftstoffe 105
3.4.2 Gestehungskosten 106
3.4.3 Hektarerträge und -ausbeuten 107

3.5 Kombinationsmöglichkeiten 108
3.5.1 Erhöhung des Kraftstoffertrages von Rapsanbauflächen 108
3.5.2 Gesamtkonzept mit Fischer-Tropsch und FCC 109
3.6 Verwendung von großtechnischen Anlagen 112
4 Zusammenfassung 113
5 Anhang 116
5.1 Liste der verwendeten Abkürzungen 116
5.2 Liste der verwendeten Formelzeichen 117
5.3 Literaturverzeichnis 118
5.4 Abbildungsverzeichnis 126
5.5 Tabellenverzeichnis 128

I Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit zwei alternativen, großtechnisch noch kaum realisierten Technologien zur Herstellung von flüssigen Kraftstoffen aus biogenen Einsatzstoffen, nämlich dem Fischer-Tropsch Prozess und Fluid Catalytic Cracking (FCC).
Bei der Fischer-Tropsch-Synthese wird der holzartige Einsatzstoff zunächst mit Hilfe von Biomasse-Vergasung in ein Synthesegas umgewandelt, welches in der anschließenden Synthese zu flüssigen Kohlenwasserstoffen reagiert. Hinsichtlich dieser Technologie standen zunächst der Entwurf und die Prozesssimulation von verschiedenen Anlagenkonzepten mit einer Kapazität von 200.000 Tonnen Kraftstoff pro Jahr im Vordergrund. Dabei wurden auch verschiedene Einflussfaktoren, wie die Zusammensetzung der Biomasse und die Größe der Anlage berücksichtigt. Als Software kam das Prozesssimulationsprogramm IPSEpro zum Einsatz.
Bei FCC handelt es sich um einen in der Raffinerietechnik weit verbreiteten Prozess, bei welchem langkettige Erdölprodukte in kürzerkettige aufgespalten werden und somit die Ausbeute an leichtersiedenden Kohlenwasserstoffen wie z.B. Benzin deutlich erhöht werden kann. An der FCC-Pilotanlage der TU Wien wurden ausführliche Versuchsreihen mit verschiedenen biogenen ölförmigen Einsatzstoffen durchgeführt, wobei die Veränderung des Produktspektrums sowie der Einfluss auf den Crackprozess evaluiert wurden. Neben pflanzlichen Bioölen und Pyrolyseöl wurden auch Reststoffe wie Altspeiseöl und Tierfette untersucht. Es zeigte sich, dass der bei den Versuchen beobachtete Konversionsrückgang größtenteils auf den in den Einsatzstoffen eingelagerten Sauerstoff, der vor allem zur Bildung von Wasser führt, zurückzuführen ist. Bei den im FCC-Prozess anfallenden Olefinen Ethylen und Propylen handelt es sich um wichtige Ausgangsmaterialien für die Polymerindustrie, weshalb der Prozess eine Möglichkeit darstellt, aus biologischen Einsatzstoffen Kunststoffe herzustellen. Die bei den Versuchen gewonnenen Daten dienten auch als Basis für weiterführende Berechnungen.
Für beide Technologien wurden in weiterer Folge Massen- und Energiebilanzen erstellt, weshalb auch für den FCC-Prozess großtechnische Konzepte erstellt wurden. Anschließend erfolgte eine ökonomische Evaluierung der beiden Prozesse, wobei nach einer Abschätzung der zu erwartenden Investitions- und Betriebskosten die Treibstoffkosten berechnet wurden. Hier zeigte sich, dass zwar die Investitionskosten für FCC-Anlagen deutlich niedriger liegen, als jene für Fischer-Tropsch-Anlagen, aber auf Grund des großen Anteils der Rohstoffkosten an den Betriebskosten für beide Technologien relativ ähnliche Werte von ca. 1 EUR pro Liter Kraftstoff erzielt werden können. Als durchaus lukrativ zeigte sich der Verkauf des in den Konzepten produzierten Ökostroms, der bei ausreichend hohen Einspeisetarifen zu einer entsprechenden Kostendeckung in der Treibstoffherstellung führt.
Beide Technologien scheinen sich zur Herstellung von Biotreibstoffen zu eignen, wobei sich aufgrund der jeweiligen Kraftstoffqualitäten FCC vor allem für die Produktion von Benzin und Fischer-Tropsch für Diesel anbietet. Die Kombination der beiden Prozesse bietet auch neue Möglichkeiten zur Erhöhung der Hektarerträge sowie zur Verbreiterung des Produktspektrums der aus biogenen Einsatzstoffen herstellbaren Wertprodukte.

II Abstract

The present work deals with two alternative technologies, not yet commercially realized, for the production of liquid fuels from biogene feedstock: Fischer-Tropsch and Fluid Catalytic Cracking (FCC).

The Fischer-Tropsch synthesis uses wooden feedstock which is initially converted into a synthesis gas by the means of biomass gasification and subsequently turned into liquid hydrocarbons during the synthesis. For this technology a number of plant designs with capacities of about 200.000 tons of fuel per year were developed and the processes were simulated. Thereby various factors such as the composition of the biomass and the size of the plants were taken into account. For process simulation the program IPSEpro was used.

FCC is a technology widely used in refineries for cracking long-chained petroleum products into shorter chains and increasing the yield of low-boiling hydrocarbons, such as gasoline significantly. In the FCC pilot plant at Vienna University of Technology extensive experiments with different biogenic oily feedstocks were conducted to evaluate the change of the product spectrum and the influence on the cracking process. In addition to vegetable oils and pyrolysis oil, residues such as waste cooking oils and animal fats were studied. It was found that the observed decrease in conversion is mainly due to the oxygen embedded in the feedstock, which primarily leads to the formation of water. Ethylene and propylene, two olefins incurred during cracking, are important starting materials in the polymer industry, thus the technology provides an interesting option for producing plastics from biological sources. The data obtained in the experiments served as a basis for further calculations.

For both technologies subsequently mass and energy balances were created, hence designs for large-scale FCC plants were also designed. For the economic evaluation of both processes an estimation of the expected investment and operating costs, as well as the fuel costs, was conducted. It was shown that investment costs for FCC plants are significantly lower than for Fischer-Tropsch plants. However the majority of operating costs in each case arise from raw material costs, thus relatively similar fuel costs of about 1 EUR per liter can be achieved for both technologies. The sale of green electricity seems to be quite lucrative as it leads to significant decreasing production costs at sufficiently high feed-in tariffs.

Both technologies appear to be suitable for the production of biofuels. Due to the respective fuel qualities FCC is mainly suited for the production of gasoline and Fischer-Tropsch for the production of diesel. The combination of the two processes also provides new opportunities to increase yields per hectare and to broaden the product range of value products from biogenic feedstock.

1 Einleitung und Zielsetzung

Erdöl gilt heute als der weltweit wichtigste fossile Rohstoff und Primärenergieträger. So entfielen darauf im Jahr 2008 ca. 35 % des Weltenergieverbrauchs [1]. Darüber hinaus stellt Erdöl einen wichtigen Rohstoff für Syntheseprodukte dar. Neben der wichtigsten Anwendung, der Herstellung von flüssigen Kraftstoffen, erfährt auch die Produktion von Strom und thermischer Energie aus Erdöl eine große Bedeutung.
Die starke Nutzung fossiler Rohstoffquellen führt jedoch zu Problemen, deren Auswirkungen zum Teil bereits heute spürbar sind: Die in den letzten Jahrzehnten stark gestiegene Nachfrage nach fossiler Energie in Kombination mit der immer kostspieligeren Förderung aus vorhandenen Rohölvorkommen, sowie dem Bewusstsein um endliche Rohölreserven, führte zu einer Verteuerung von Treibstoffen aus fossilen Quellen [2]. Auch wenn sich der Rohölpreis zurzeit wieder auf ein niedrigeres Maß eingependelt hat, ist eine langfristige Trendumkehr nicht zu erwarten.
Die Verbrennung von Erdöl bzw. seiner Folgeprodukte führt zur Produktion von Kohlendioxid (CO_2), welches dabei in der Regel in die Atmosphäre freigesetzt wird und somit deren CO_2-Gehalt erhöht. Der Zusammenhang zwischen dem zunehmenden CO_2 Gehalt in der Atmosphäre und der globalen Erwärmung, auch als „Treibhauseffekt“ bekannt, wird mittlerweile von den meisten Experten bestätigt [3].

Um den steigenden Bedarf an Energie auch in Zukunft nachhaltig decken zu können, werden CO_2-neutrale Energiequellen aus erneuerbaren Quellen immer wichtiger. Dabei ist die energetische Nutzung von Biomasse eine bedeutsame Möglichkeit, um den Verbrauch von fossilen Rohstoffen zu reduzieren. Unter Biomasse fällt in diesem Zusammenhang die Gesamtheit allen organischen Materials, das durch Wachstum und Stoffwechsel von Tieren, Pflanzen oder Mikroorganismen gebildet wird [4].
Während heute die Produktion von thermischer und elektrischer Energie aus Biomasse bereits als Stand der Technik angesehen werden kann, stellt die Herstellung von flüssigen Treibstoffen noch eine erhebliche Herausforderung dar.
Bisherige technische Entwicklungen konzentrierten sich vor allem auf Verfahren zur Herstellung von Biodiesel durch die Umesterung von pflanzlichen Ölen, die Fermentation von zucker- und stärkehaltigen Stoffen zur Herstellung von Bioethanol, sowie auf die direkte Nutzung von pflanzlichen Ölen als Treibstoff [5, 6]. In diesem Bereich der „Biokraftstoffe der ersten Generation“ wurden in den letzten Jahren auch bedeutsame Fortschritte gemacht und bereits viele großtechnische Anlagen realisiert. Neben den angeführten Vorteilen bringen die erwähnten Technologien aber gewisse Nachteile mit sich: Insbesondere durch die sich von konventionellen Treibstoffen unterscheidende chemische Zusammensetzung können herkömmliche Biokraftstoffe nur in einem begrenzten Ausmaß in Verbrennungsmotoren eingesetzt werden. Teilweise führt ihr Einsatz auch zu einem erhöhten Schadstoffausstoß. Außerdem verursacht der Anbau in Monokulturen nicht zu unterschätzende negative ökologische Auswirkungen.

In der vorliegenden Arbeit sollen zwei alternative Verfahren zu Herstellung von Treibstoffen aus Biomasse beschrieben werden, deren flüssiges Produkt die gleiche chemische Zusammensetzung aufweist wie herkömmliche Treibstoffe. Dabei handelt es sich zum einen um die Herstellung von Diesel aus holzartiger Biomasse über die Fischer-Tropsch-Synthese sowie um die Produktion von Benzin aus biogenen Ölen über Katalytisches Cracken. Da es sich bei beiden Verfahren um Technologien handelt, die ursprünglich für den Einsatz von fossilen Rohstoffen entwickelt wurden, sollen in der Arbeit auch die Unterschiede und Probleme bei der Verwendung von biogenen Rohstoffen beschrieben werden.

Das Fischer-Tropsch Verfahren wurde bereits in den 1920er Jahren von Franz Fischer und Hans Tropsch entwickelt [7]. Ursprünglich bestand das Ziel darin, aus Kohle Synthesegas herzustellen und dieses zu flüssigen Treibstoffen umzuwandeln. Nach einer intensiven Nutzung des Verfahrens während des zweiten Weltkriegs wurde die Technologie aufgrund des billigen Rohöls bald unwirtschaftlich. Seit einigen Jahren gibt es wieder verstärkte Forschungen am Verfahren, wobei vor allem die Vergasung von Biomasse mit anschließender Fischer-Tropsch Synthese von Interesse ist. Ein wesentlicher Vorteil der Technologie gegenüber der Herstellung von herkömmlichen Biokraftstoffen liegt darin, dass als Einsatzstoff die gesamte Pflanze verwendet werden kann („Biokraftstoff der zweiten Generation“).
Beim Katalytischen Cracken (engl.: Fluid Catalytic Cracking bzw. FCC) handelt es sich um ein klassisches Raffinerieverfahren zur Produktion von Benzin. Die Eignung der FCC-Technologie zur Herstellung von flüssigen Treibstoffen aus biogenen Quellen ist jedoch noch kaum bekannt. Der ursprüngliche Einsatzstoff Vakuumgasöl – eine Fraktion der Rohöldestillation – kann dabei in einem beliebigen Verhältnis durch pflanzliche Öle oder andere biogene, ölartige Substanzen ersetzt werden. Neben der Herstellung von Benzin fallen beim FCC Prozess auch gasförmige Kohlenwasserstoffe als Nebenprodukt an, welche sich als Ausgangsstoff für die Polymerindustrie eignen. Dadurch wird die Herstellung von „Bio-Kunststoff“ möglich. Ein weiterer Vorteil der FCC-Technologie liegt auch darin, dass bereits bestehende Großanlagen verfügbar sind und ohne gravierende Veränderungen genutzt werden könnten. Die Herstellung von Biotreibstoffen in konventionellen Erdöl-Raffinerien wäre dadurch möglich.

Zur Untersuchung der beiden beschriebenen Technologien wurden verschiedene Ansätze verfolgt:
Bei Fischer-Tropsch stand vor allem die Prozesssimulation von verschiedenen Großanlagen-Konzepten für Österreich im Vordergrund. In diese Simulationen flossen die Ergebnisse der praktischen Forschungsarbeiten der TU in Wien und Güssing ein. Aufbauend auf den Simulationsergebnissen wurden für die Anlagenkonzepte optimierte Massen- und Energiebilanzen entwickelt sowie über eine Wirtschaftlichkeitsberechnung die zu erwarteten Treibstoffkosten abgeschätzt werden.
Bei FCC lag das Hauptaugenmerk auf der Durchführung von Versuchen an der Pilotanlage der TU Wien. Dafür wurden verschiedene Einsatzstoffe herangezogen (pflanzliche Öle, Fettsäuren, Pyrolyseöl, Altspeiseöl, Jatrophaöl) und auf ihre Eignung als Ausgangsmaterial

für FCC-Anlagen getestet. Basierend auf den Ergebnissen sollten ebenfalls Wirtschaftlichkeitsberechnungen durchgeführt werden, die eine Abschätzung der Herstellungskosten für Biotreibstoffe aus FCC-Anlagen zulassen.
Des Weiteren wurde in Anlehnung an moderne Biomassevergasungs-Konzepte ein Polygeneration-Konzept für FCC-Anlagen entwickelt. Dabei soll neben der Produktion von Treibstoff auch die Produktion von Wärme und Strom berücksichtigt werden.

Im letzten Teil der Arbeit soll erörtert werden, ob und in welcher Form die beiden untersuchten Technologien sinnvoll kombiniert werden können. Dabei sollen vor allem die Potentiale aber auch die Nachteile der einzelnen Technologien aufgezeigt werden. Als Abschluss der Arbeit soll ein Anlagenkonzept zur Herstellung von hochqualitativen Kraftstoffen aus Biomasse mittels FCC und Fischer-Tropsch vorgestellt werden.

2 Grundlagen

2.1 Biokraftstoffe

2.1.1 Allgemeines

Als Biokraftstoffe werden Kraftstoffe bezeichnet, die im Gegensatz zu herkömmlichen fossilen Kraftstoffen aus nachwachsender Biomasse hergestellt werden [4]. In der Regel sind Biokraftstoffe CO_2-neutral. Das Kohlendioxid, welches bei der Verbrennung des Treibstoffs in die Atmosphäre gelangt, wurde während des Wachstums von der Pflanze bereits aus der Atmosphäre entnommen. Ein geschlossener CO_2-Kreislauf ist somit die Folge.
An dieser Stelle muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass ein 100-prozentig geschlossener CO_2-Kreislauf und somit ein vollständig CO_2-neutraler Kraftstoff praktisch nicht erreichbar ist: Die Vielzahl an notwendigen Arbeitsschritten (Anbau, Ernte, Transport, Aufarbeitung, Distribution) müssten alle ausschließlich mit Hilfe von regenerativer Energie durchgeführt werden. Zum derzeitigen Stand der Technik ist die Bezeichnung CO_2-neutraler Kraftstoff aber für Kraftstoffe, die aus Biomasse hergestellt werden, üblich und wird auch in der vorliegenden Arbeit so verwendet.

Gemäß der Biokraftstoffrichtlinie der EU von 2003 [8] wurden die Mitgliedsstaaten in den letzten Jahren dazu verpflichtet, den Einsatz von biogenen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor schrittweise bis 2010 zu erhöhen. In Österreich wurde mit einer Novelle der Kraftstoffverordnung [9] diese Richtlinie 2004 in nationales Recht umgesetzt. So ist in Österreich bereits seit 1. Oktober 2008 eine Beimischung von 5,75 % an erneuerbaren Kraftstoffen (gemessen am Energieinhalt) zum fossilen Treibstoff gesetzlich vorgeschrieben. Seit 2009 müssen darüber hinaus mindestens 3,4 % Beimischung auf Benzin und mindestens 6,3 % Beimischung auf Diesel entfallen.
Diese Vorschriften lassen sich in Österreich ohne große Schwierigkeiten durch die Beimischung von Bioethanol bzw. Biodiesel zu den fossilen Treibstoffen bewerkstelligen. Die von der EU verfasste Richtlinie 2009/28/EG (auch als Erneuerbare-Energien-Richtlinie bekannt) [10] wird bis 2012 die Regelungen der Biokraftstoffrichtlinie vollständig ersetzen und verpflichtet die Mitgliedsstaaten unter anderem dazu, bis 2020 einen Mindestanteil an erneuerbaren Energien von 10 % in Diesel- und Ottokraftstoffen zu erreichen. Diese angestrebte Beimischungsquote wird den Einsatz von alternativen Technologien verlangen, deren Produkte im Gegensatz zu den bisher verwendeten, in größeren Mengen konventionellen Treibstoffen beigemischt werden können.

Nachdem heute eine Vielzahl an technischen Möglichkeiten zur Herstellung von Biokraftstoffen bekannt ist, wurde die Untergliederung in Biokraftstoff-Generationen üblich: Bis heute gibt es für diese Unterteilung keine allgemein anerkannten Richtlinien und so treten immer wieder Missverständnisse durch die unterschiedlichen Interpretationen auf. Die im Folgenden beschriebene Gliederung entspricht der in Fachkreisen am häufigsten

gebräuchlichen und leitet sich vom verwendeten Ausgangsmaterial bzw. von der Biomasseart ab.

2.1.2 Biokraftstoffe der ersten Generation

Unter Biokraftstoffen der ersten Generation werden Treibstoffe zusammengefasst, welche aus pflanzlichen Ölen bzw. aus zucker- und stärkehaltigen Pflanzen hergestellt werden.
Am bekanntesten ist dabei hierzulande die Herstellung von Biodiesel, welcher durch die Umesterung von pflanzlichen Ölen mit Methanol gewonnen wird. In Mitteleuropa wird hauptsächlich Rapsöl verwendet, warum hier auch die Bezeichnung Rapsmethylester (RME) üblich ist.
Eine weiter bekannte Technologie ist die Herstellung von Bioethanol aus zucker- oder stärkehaltige Pflanzen wie Mais, Getreide oder Zuckerrüben. Auch der Einsatz von Zuckerhirse ist möglich. Das Ethanol wird dabei durch alkoholische Gärung (Fermentation) des Einsatzstoffs hergestellt.
Pflanzenöl kann auch direkt als Kraftstoff in speziellen Verbrennungsmotoren eingesetzt werden. Aufgrund seiner hohen Viskosität und seiner schlechten Zündwilligkeit (niedrige Cetanzahl) ist jedoch ein Einsatz von Pflanzenöl in modernen, konventionellen Dieselmotoren nicht möglich [4].
Ganz allgemein kann als Vorteil der Biokraftstoffe der ersten Generation die vergleichsweise einfache Herstellung genannt werden, wobei die Technologien in der Regel bereits ausgereift und am Markt verfügbar sind. Als Nachteil ist die Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion zu nennen, was in der letzten Zeit zu verstärkten Diskussionen über die ethische Vertretbarkeit geführt hat. Daneben ist die Verwendbarkeit in herkömmlichen Motoren ohne entsprechende Adaptierung nur bei geringen Beimischungen zu fossilen Treibstoffen möglich. Eine höhere gesetzliche Beimischungsrate - wie in der EU angestrebt - würde somit zu Problemen führen.

2.1.3 Biokraftstoffe der zweiten Generation

Biokraftstoffe der zweiten Generation werden aus holzartiger, zellulosehaltiger Biomasse hergestellt. Dazu zählen neben klassischem Waldholz auch organische Abfälle wie Stroh oder Holzreste und schnell wachsende Pflanzen aus Kurzumtriebsplantagen (z.B. Miscanthus). In der Regel wird aus dem Einsatzstoff in einer Vergasungsanlage zunächst ein Synthesegas hergestellt, welches anschließend über eine Fischer-Tropsch-Synthese zu Treibstoff umgewandelt wird.
Außerdem können Biokraftstoffe aber auch durch andere Technologien gewonnen werden. Als Beispiel sei hier Erdgas genannt, welches aus Synthesegas über Methanisierung hergestellt wird (BioSNG) und auch als Treibstoff eingesetzt werden kann.
Die wichtigsten Vorteile dieser Biokraftstoffe liegen darin, dass für die Herstellung keine Anbauflächen für die Nahrungsmittel geopfert werden müssen und gleichzeitig höhere

Hektarerträge erzielt werden. Darüber hinaus verfügen Biokraftstoffe der zweiten Generation über eine hervorragende Qualität und können in jedem beliebigen Mischungsverhältnis herkömmlichen Treibstoffen beigemischt und auch ohne Problem in Verbrennungsmotoren verwendet werden. Damit ergibt sich auch der Vorteil, dass die bereits bestehende Infrastruktur (Tankstellen, Rohrleitungen etc.) für die Distribution bis zum Endverbraucher genutzt werden kann.
Als Nachteil der Biokraftstoffe zweiter Generation ist anzuführen, dass die Verfahren zur Herstellung deutlich aufwendiger sind und somit auch deutlich höhere Investitionskosten verlangen. Außerdem befinden sich die meisten Technologien noch immer in der Entwicklung und sind nicht am Markt verfügbar.

2.1.4 Wasserstoff (Dritte Generation)

Von vielen Wissenschaftlern wird der Energieträger Wasserstoff als Biokraftstoff der dritten Generation bezeichnet. Diese Bezeichnung ist allerdings umstritten und konnte sich noch nicht international durchsetzen.
Die Herstellung von Wasserstoff kann über viele verschiedene Technologien erfolgen: Neben der Elektrolyse sind auch die Dampfreformierung von Erdgas sowie die Herstellung aus Synthesegas zu nennen. Bisher konnte sich noch keine dieser Technologien dauerhaft durchsetzten. Wasserstoff kann nur dann als erneuerbarer Energieträger angesehen werden, wenn sowohl seine Herstellung als auch die Ausgangstoffe auf erneuerbarer Basis beruhen.

2.1.5 Kritik und Sonderfall FCC

Wie bereits erwähnt, ist die Einteilung der Biokraftstoffe in Generationen nicht unumstritten. Grundsätzlich gibt es keine gesetzliche Vorschrift, in der die Einteilung geregelt wäre. Durch die Verwendung „zweite“ bzw. „dritte“ Generation wird außerdem eine technologische Weiterentwicklung impliziert, die möglicherweise gar nicht den Tatsachen entspricht. Zuletzt können manche neu entwickelte Technologien keiner Generation eindeutig zugeordnet werden. Neben vielen mikrobiologischen Verfahren stellt auch das in dieser Arbeit behandelte katalytische Cracken von biogenen Einsatzstoffen ein solches Beispiel dar.

Der Einsatz von pflanzlichen Bioölen als Einsatzstoff für FCC-Anlagen würde eine Zuordnung der Technologie zur ersten Generation bedeuten. Allerdings weist der produzierte Biokraftstoff eine sehr hohe Qualität auf und lässt sich in seinen Eigenschaften nicht von herkömmlichem Benzin unterscheiden. Der Treibstoff kann auch in unbegrenztem Ausmaß in Ottomotoren ohne Adaptierung verwendet werden.
Die später in dieser Arbeit beschriebenen Versuche haben gezeigt, dass neben pflanzlichen Ölen auch andere aus holzartiger Biomasse gewonnene Einsatzstoffe (wie z.B. Pyrolyseöl) für die Herstellung von Treibstoff in FCC-Anlagen verwendet werden können. Das Beispiel

FCC zeigt also, wie problematisch die Einteilung von Biokraftstoffen in Generationen ist. In der vorliegenden Arbeit soll unter anderem auch der Frage nachgegangen werden, ob eine sinnvolle Kombination über Einteilungsgrenzen hinweg möglich ist.

2.2 Fischer-Tropsch

2.2.1 Historische Entwicklung

Die Fischer-Tropsch-Synthese wurde von Franz Fischer und Hans Tropsch in den 1920er Jahren am damaligen Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohleforschung in Mülheim an der Ruhr (D) entwickelt [11]. Neben der Kohleverflüssigung nach dem Bergius-Pier-Verfahren entwickelte sich das Verfahren während des zweiten Weltkriegs zu einer wichtigen Technologie in Deutschland zur Herstellung von flüssigen Kraftstoffen aus Kohle [12]. Da Deutschland damals nur sehr begrenzten Zugang zu Rohölvorkommen hatte, das Land aber über große Kohlevorkommen verfügte, kam derartigen Technologien eine sehr hohe strategische und politische Bedeutung zu.
Die Kohle wurde zunächst vergast und Synthesegas hergestellt, welches anschließend über die Fischer-Tropsch-Synthese zu flüssigen Kraftstoffen umgesetzt wurde. Ingesamt waren in Deutschland während des zweiten Weltkrieges neun Großanlagen mit einer jährlichen Produktionskapazität von über 600 000 Tonnen in Betrieb [13].
Die Verfügbarkeit von billigem Rohöl nach dem Ende des Krieges machte die Fischer-Tropsch-Synthese jedoch bald unwirtschaftlich. So wurde die Technologie in den darauf folgenden Jahrzehnten nur in Südafrika großtechnisch weiterbetrieben, wo ähnlich wie in Deutschland billige Kohlevorkommen zur Verfügung standen und das Land aus politischen Gründen nach einer autonomen Treibstoffversorgung strebte. Während der Ölkrise der 1970er Jahre stieg das Interesse für die Fischer-Tropsch Synthese wieder langsam und zusätzliche Produktionskapazitäten wurden geschaffen.

Das heute erneut verstärkt vorhandene Interesse an Fischer-Tropsch Treibstoffen lässt sich grundsätzlich auf zwei Punkte zurückführen:

- Fischer-Tropsch bietet die Möglichkeit zur Herstellung von synthetischen Kraftstoffen mit sehr hoher Qualität, da das Produkt hauptsächlich aus geradkettigen Alkanen besteht. Die Technologie wird z.B. zur Produktion von „Synfuel“ aus Erdgas herangezogen, wofür die Bezeichnung GtL (Gas to Liquid) üblich ist.

- Die Technologie eignet sich auch zur Herstellung von Kraftstoffen aus Biomasse. Ähnlich wie bei der Verwendung von Kohle wird hier holzartige Biomasse vergast und anschließend zu Treibstoff umgewandelt. Hier wird auch die Bezeichnung BtL (Biomass zu liquid) verwendet. (Siehe nachfolgende Kapitel)

2.2.2 Kommerzielle Anlagen heute

Aufgrund des nach wie vor billigen Rohöls sind bis heute kaum kommerziell erfolgreiche FT-Anlagen in Betrieb. Bei bestehenden Anlagen steht entweder die Erhöhung der Treibstoffausbeute durch die Umwandlung von ungenutztem Erdgas im Vordergrund oder das Vorhandensein von großen Kohlevorkommen macht den Einsatz wirtschaftlich. Seit einigen Jahren wird auch die Möglichkeit verfolgt über Fischer-Tropsch hoch-qualitativen unverzweigten Dieselkraftstoff herzustellen.

Sasol (Südafrika)

Seit den 1950er Jahren werden vom südafrikanischen Unternehmen Sasol Fischer-Tropsch Reaktoren betrieben. Hatte der Bau der Anlagen zunächst politisch-strategische Gründe, um das vom Erdölmarkt abgeschnittene Südafrika mit Treibstoff zu versorgen, so steht heute die Produktion von wertvolleren Olefinen im Vordergrund [14]. Mittlerweile ist Sasol Weltmarktführer im Bereich synthetische Kraftstoffe. Seit 2007 betreibt das Unternehmen auch in Katar ein Werk zur Produktion von GtL-Kraftstoffen. Nach eigenen Angaben produziert Sasol zurzeit in Südafrika ca. 150 000 Barrels pro Tag an synthetischen Kraftstoffen, was einer Jahresproduktion von 7,5 Mio. Tonnen entspricht [15].
Es wird sowohl das Hochtemperatur- (HTFT) als auch das Niedertemperatur-Verfahren (LTFT) angewendet. Dabei sind die Reaktoren vorwiegend als zirkulierende Wirbelschichten (CFB = circulating fluidized bed) mit Sauerstoffvergasung ausgeführt [13, 16].

Shell (Malaysia)

In Bintulu verfügt der Erdölkonzern Shell seit 1993 über ein Werk, in welchem ungenutztes Erdgas über nicht katalytische partielle Oxidation zu Synthesegas und schließlich in Fischer-Tropsch-Anlagen zu flüssigen Kraftstoffen umgesetzt wird. Auf diese Weise kann sowohl die Produktion gesteigert, da der Transport von Erdgas über lange Strecken oft unwirtschaftlich ist, wie auch die Qualität des Diesel-Treibstoffs erhöht werden. Die Jahresproduktion von Shell an FT-Treibstoff liegt bei ca. 500 000 Tonnen pro Jahr [17]. In Österreich ist dieser Kraftstoff z.B. im Produkt „V-Power Diesel“ von Shell erhältlich.

Mossgas (Südafrika)

Das südafrikanische staatseigene Unternehmen Mossgas betreibt seit 1992 ein Werk zur Herstellung von GtL-Kraftstoffen aus „Offshore-Erdgas“. Dabei wird das hergestellte Synthesegas mit Hilfe von Sasol-Technologie in CFB-Reaktoren zu Treibstoff umgesetzt. Die Jahreskapazität beträgt ca. 900 000 Tonnen [16, 18].

2.2.3 Reaktionen der Fischer-Tropsch-Synthese

Grundlegende Reaktionen

Der Mechanismus der FT-Synthese kann als Kettenwachstumsreaktion aufgefasst und erklärt werden. Dabei werden aus den beiden Hauptbestandteilen von Synthesegas - Kohlenmonoxid und Wasserstoff - an einem Metallkatalysator zunächst –CH– Bausteine und anschließend daraus längerkettige Kohlenwasserstoffe gebildet [17, 19].

Die eigentliche Fischer-Tropsch Reaktion kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$CO + 2H_2 \longrightarrow -CH_2- + H_2O \tag{2.1}$$

Die Gleichung würde also für die Bildung eines unendlich langen Alkans oder eines Alkens gelten und verdeutlicht, dass für den optimalen Ablauf der Reaktion ein H_2/CO-Verhältnis von 2:1 ideal ist. Die Fischer-Tropsch Reaktion kann aber auch in einer allgemeinen Form dargestellt werden, die für die Bildung von allen Kohlenwasserstoffen gültig ist:

$$n\,CO + \frac{n+m}{2} H_2 \longrightarrow C_nH_m + n\,H_2O \tag{2.2}$$

Neben der Fischer-Tropsch Reaktion läuft in der Regel auch die so genannte Wassergas-Shift-Reaktion ab:

$$CO + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2 \tag{2.3}$$

Durch die Wassergas-Shift-Reaktion kann die Bildung von CO_2 während der FT-Reaktion erklärt werden. Die Reaktion verschiebt außerdem das notwendige H_2/CO-Verhältnis des Synthesegases, da CO verbraucht und H_2 gebildet wird.

Daneben können auch Reaktionen wie die Boudouard-Reaktion (2.4) sowie die Koksabscheidung (2.5) ablaufen, die ebenfalls das ideale H_2/CO-Verhältnis beeinflussen.

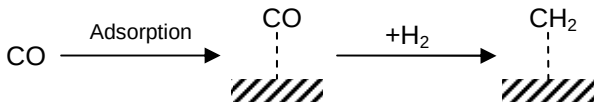
$$2\,CO \rightarrow C + CO_2 \tag{2.4}$$

$$H_2 + CO \rightarrow C + H_2O \tag{2.5}$$

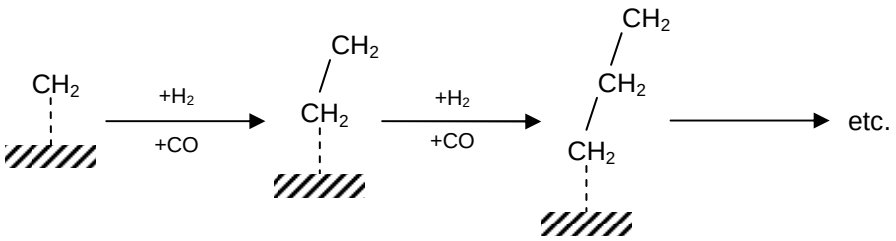
Reaktionsmechanismus

Der Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese ist hochkomplex und nach wie vor nicht vollständig geklärt. Es laufen dabei eine Vielzahl von Reaktionen ab, welche in Summe stark exotherm sind.
In einem vereinfachten Modell können folgende Schritte, die hintereinander ablaufen, angenommen werden:

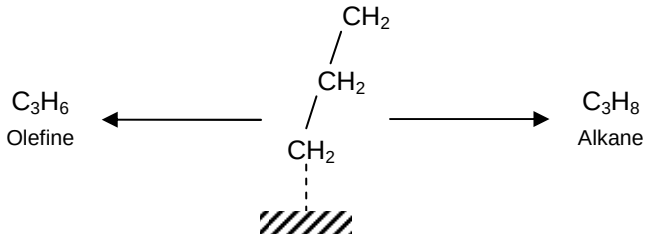
1) Ketteninitiation



2) Kettenwachstum



3) Kettenabbruch



Die so entstandenen Produkte werden auch als Primärprodukte der Fischer-Tropsch Synthese bezeichnet. Diese können (mit Ausnahme der n-Alkane) wieder an den Katalysator adsorbiert werden und Sekundärreaktionen eingehen. Dabei findet vor allem die Hydrierung und Isomerisierung von Olefinen zu Alkanen sowie Kettenanlagerungen und zusätzliches Kettenwachstum statt [20].
Das erhaltene Produkt besteht zum größten Teil aus Alkanen und zu einem kleineren Teil aus Olefinen, welche vor allem im Bereich der kürzerkettigen Kohlenwasserstoffe zu finden sind und deren Bildung stark vom verwendeten Katalysator abhängt. Neben geradkettigen Kohlenwasserstoffen sind im Produkt auch geringe Anteile von verzweigten Molekülen enthalten [13, 21].
Das Produktspektrum reicht von Methan (C_1) über flüssige Kohlenwasserstoffe bis zu langkettigen Wachsen (C_{25+}). Näheres über die Produktverteilung findet sich im Kapitel 2.2.6.

Beim Einsatz von Eisenkatalysatoren sind auch sauerstoffhältige Komponenten im Produkt enthalten. In dieser Arbeit wird jedoch auf diese Produktgruppe nicht weiter eingegangen, da sie für die Simulation und die Wirtschaftlichkeits-Abschätzung von untergeordneter Bedeutung ist.

Reaktionskinetik

Auf die Reaktionskinetik haben vor allem Druck, Temperatur, die Synthesegas-zusammensetzung sowie die Art des verwendeten Katalysators Einfluss.
Im allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass sich hoher Druck dahingehend vorteilhaft auswirkt, dass Adsorptionsvorgänge besser ablaufen, nach dem Prinzip vom kleinsten Zwang volumenverringernde Reaktionen wie die FT-Reaktion in stärkerem Ausmaß ablaufen, außerdem verbessert Druck die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten, was zu einem besseren Katalysatorkontakt führt [22 - 24].
Bei höheren Temperaturen ist vor allem die Verschiebung der Selektivität zu kürzerkettigen Produkten sowie zu stärker hydrierten Produkten zu beobachten [13, 19].
Die Zusammensetzung des Synthesegases aus der Vergasung wirkt sich ebenfalls auf die FT-Produktverteilung aus: Während bei der Verwendung von Eisenkatalysatoren die Produktverteilung stark vom H_2/CO-Verhältnis abhängt, muss bei Kobaltkatalysatoren zusätzlich CO_2 und H_2O berücksichtigt werden [13].

2.2.4 Verfahrensvarianten

Zurzeit sind zwei Verfahrenswege im großtechnischen Einsatz, die nach ihrer Reaktionstemperatur unterschieden werden. Die Hochtemperatursynthese (HTFT) sowie die Niedertemperatursynthese (LTFT).

Hochtemperaturverfahren (HTFT)

Bei diesem Syntheseweg findet die Umsetzung bei 300 – 350 ℃ und einem Druck von 20 bis 40 bar statt. Aufgrund der hohen Temperaturen entstehen leichtere Reaktionsprodukte sowie aromatische Verbindungen, die als Gase abgezogen werden. Daher wird die Hoch-temperatursynthese vor allem zur Herstellung von petrochemischen Grundstoffen wie Ethylen, Propylen und verschiedenen Butenen sowie von Ottokraftstoffen herangezogen. Großtechnisch finden Wirbelschichtreaktoren Verwendung, wobei in modernen Anlagen zirkulierende Wirbelschichten die ursprünglich ruhenden ablösen [13, 25].

Tieftemperaturverfahren (TTFT)

Im Vergleich zur Hochtemperatursynthese finden bei diesem Verfahrensweg die Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen, nämlich bei 200 – 220 ℃ sowie bei einem Druck von ca. 20 bar statt. Die Tieftemperatursynthese eignet sich besser für die Herstellung von Diesel und anderen höhersiedenden Kohlenwasserstoffen [24]. Großtechnisch gelangen zwei Reaktortypen zur Anwendung: Festbettreaktoren sowie Slurryreaktoren (siehe Abb. 2-1 und Abb. 2-2) [26].

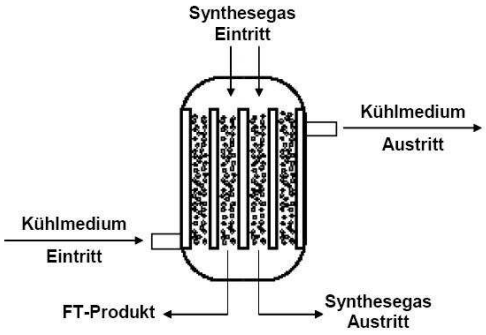


Abb. 2-1: FT-Festbettreaktor [26]

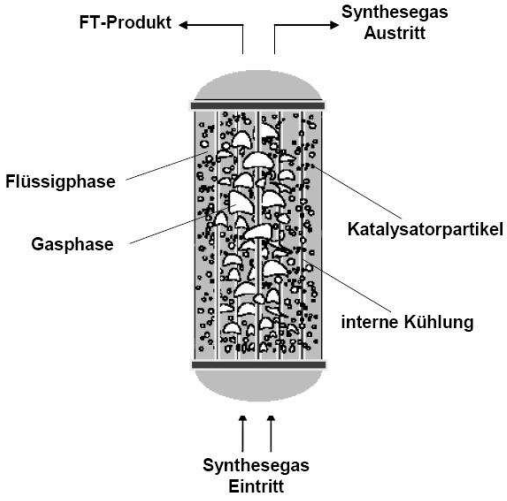


Abb. 2-2: FT-Slurryreaktor [26]

2.2.5 Katalysatoren

Die Wahl des Katalysators wirkt sich grundlegend auf die Prozessführung, die Produktverteilung sowie die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens aus. Daher kommt der Verwendung hochaktiver, langlebiger Katalysatoren große Bedeutung zu.
Prinzipiell eignen sich für die Fischer-Tropsch Synthese Ruthenium-, Nickel-, Eisen- und Kobaltkatalysatoren, großtechnisch werden aber fast ausschließlich nur Eisen- und Kobaltkatalysatoren eingesetzt. Unter den angeführten Katalysatoren zeigt Ruthenium die höchste Aktivität. Auch die notwendige Reaktionstemperatur ist mit 150 ℃ am geringsten. Allerdings macht der hohe Preis (50 000-mal teurer als Eisenkatalysator) den Einsatz von Rutheniumkatalysatoren unwirtschaftlich. Nickel ist ebenfalls sehr reaktiv, bewirkt aber bei höherem Druck die Bildung von Methan; außerdem führt er zur Entstehung von flüchtigen Nickelcarbonylen, die aus dem Reaktor ausgetragen werden und zu Verlust des Katalysators führen. [23]
Neben den aktiven Metallkomponenten sind den Katalysatoren auch verschiedene Promotoren beigemischt, die die Lebensdauer und Selektivität erhöhen. Für Eisenkatalysatoren werden z.B. K_2O-Promotoren zugemischt, um die Basizität und die

Kettenwachstumswahrscheinlichkeit zu erhöhen. Daneben werden auch Zusätze wie SiO_2, Kupfer, Mn oder ZrO_2 verwendet, um die Eigenschaften des Katalysators zu beeinflussen.

In der nachstehenden Tab. 2-1 sind die Vor- und Nachteile der verschiedenen Katalysatoren zusammengefasst.

Tab. 2-1: Eigenschaften von FT-Katalysatoren

Katalysator	Vorteile	Nachteile
Nickel	Geringer Preis Relativ hohe Aktivität	Bildung von Carbonylen Hohe Methanbildung
Ruthenium	Hohe Aktivität Niedrige Reaktionstemperatur	Sehr Hoher Preis
Kobalt	Lange Lebensdauer	Hoher Preis Niedrige Water-Gas-Shift Aktivität
Eisen	Geringer Preis	Relativ niedrige Fischer-Tropsch-Aktivität

2.2.6 Produktverteilung

2.2.6.1 Allgemeines

Aufgrund der oben beschrieben Reaktionskinetik ist es bei der Fischer-Tropsch Synthese nicht möglich, Einzelsubstanzen selektiv herzustellen. Im Gegenteil: Ein breites Produktspektrum ist für das Verfahren charakteristisch. Dem vermeintlichen Nachteil der geringen Selektivität hinsichtlich eines erwünschten Produkts steht hier der Vorteil gegenüber, dass das bei der FT-Synthese erhaltene Produktspektrum den gesamten Bereich an Kohlenwasserstoffen abdeckt.
Entsprechend der in der Raffinerietechnik üblichen Vorgangsweise wird das Produktspektrum in Produktgruppen eingeteilt: Gasförmige Kohlenwasserstoffe, Benzin, Diesel und Wachse. Die genauen Grenzen sowie die Qualität und Aufarbeitungsschritte sind in Kapitel 3.1.2 beschrieben.

Unter allen Einflussgrößen die sich auf die Produktverteilung auswirken, haben die Prozessbedingungen (HTFT und LTFT) sowie der eingesetzte Katalysator den größten Einfluss.

2.2.6.2 Einfluss der Prozessbedingungen

In Tab. 2-2 sind typische Produktverteilungen der Niedertemperatursynthese sowie der Hochtemperatursynthese gegenübergestellt.

Tab. 2-2: Produktverteilung bei LTFT und HTFT [27]

Komponente	LTFT [m%]	HTFT [m%]
CH_4	4	7
C_2-C_4 Olefine	4	14
C_2-C_4 Paraffine	4	6
Benzin	18	36
Mitteldestillate	19	12
Wachse	48	9
Sauerstoffverbindungen	3	6

Beim HTFT-Verfahren sind die hohen Anteile an niederen Olefinen (Ethen, Propen, Buten) sowie die hohe Benzinausbeute auffallend. Dagegen weist die Produktverteilung des LTFT-Verfahrens wesentlich höhere Anteile an Mitteldestillaten sowie an Wachsen auf. Da die Ausbeute an Mitteldestillaten durch die Aufarbeitung der Wachsfraktion noch weiter gesteigert werden kann, ist das LTFT-Verfahren für die Diesel- bzw. Treibstoffproduktion zu bevorzugen.

2.2.6.3 Einfluss des Katalysators

Der Einfluss von Eisen- bzw. Kobaltkatalysatoren auf die Produktverteilung ist in Abb. 2-3 dargestellt. Die Daten dafür stammen aus Experimenten die an der Fischer-Tropsch Versuchsanlage der TU Wien in Güssing durchgeführt wurden [28]. Dabei zeigt sich, dass bei der Verwendung von Eisenkatalysatoren eher kürzerkettige Kohlenwasserstoffe produziert werden, beim Einsatz von Kobaltkatalysatoren ist der Anteil der höherkettigen Kohlenwasserstoffe ab C_{20} deutlich höher.

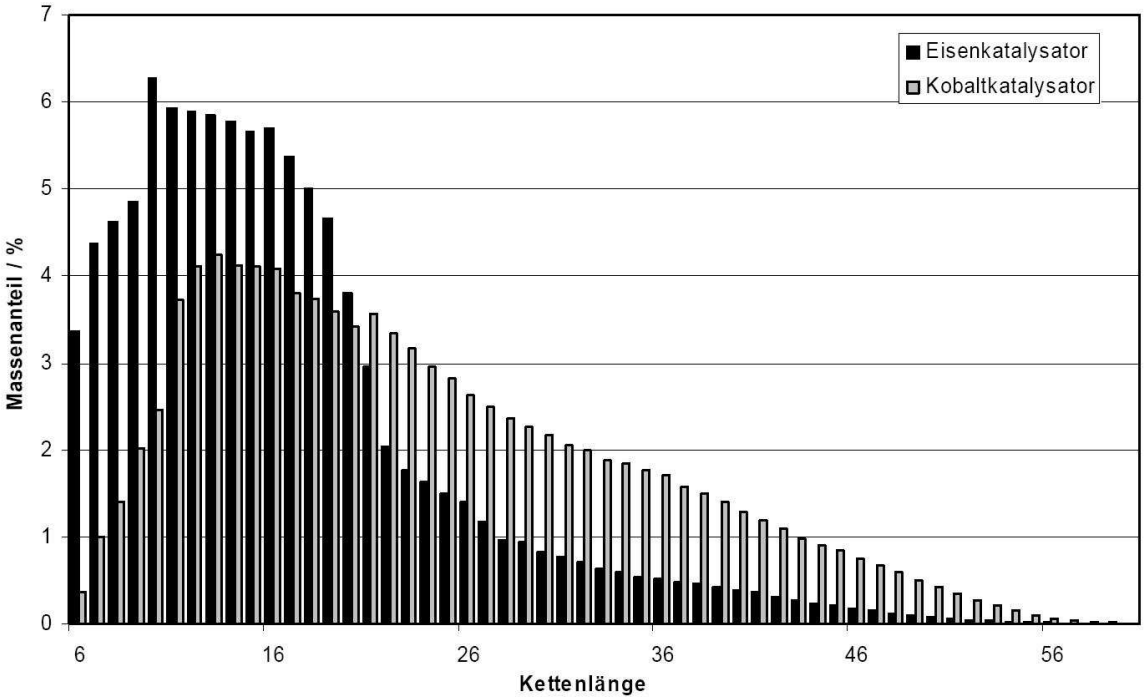


Abb. 2-3: Produktverteilung für Eisen- und Kobaltkatalysator (Massenanteil)

2.2.6.4 ASF-Modell

Das von Anderson, Schulz und Flor entwickelte ASF-Modell liefert eine Möglichkeit, um die Produktverteilung der Fischer-Tropsch Synthese mathematisch zu berechnen [29].
Im Gegensatz zu vielen kinetischen Modellen ist das ASF-Modell einfach zu verstehen und anzuwenden. Dabei geht in die Berechnung als einzige Variable die so genannte Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α ein. Da der Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch Synthese als Kettenwachstumsreaktion aufgefasst werden kann, gibt α die Wahrscheinlichkeit an, mit welcher Wahrscheinlichkeit das am Katalysator adsorbierte Kohlenwasserstoffmolekül durch Anlagerung eines CH_2-Elements noch weiter wächst.

Mathematisch kann die ASF-Verteilung mit folgender Gleichung berechnet werden, wobei x_i der Stoffmengenanteil eines Kohlenwasserstoffs i mit der Kettenlänge n ist:

$$x_i = (1-\alpha)\cdot\alpha^{n-1} \tag{2.6}$$

Aus der Gleichung geht hervor, dass der Stoffmengenanteil mit steigender Kettenlänge kontinuierlich zurückgeht und Methan für jedes Alpha die am häufigsten entstandene Komponente ist. In Abb. 2-4 sind die ASF-Stoffmengenverteilungen für verschiedene Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten dargestellt.

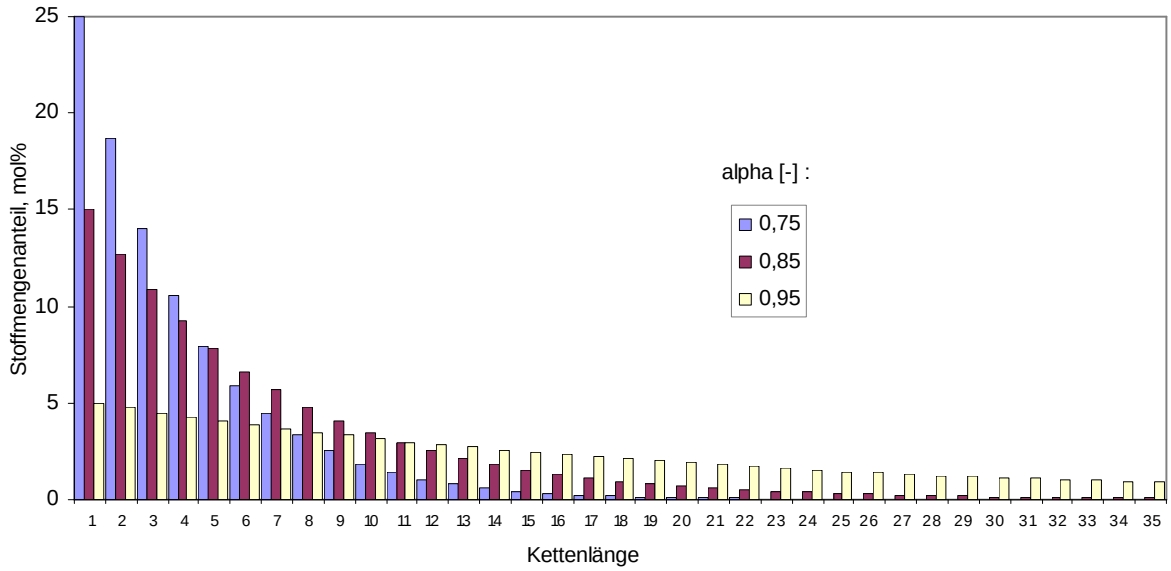


Abb. 2-4: ASF-Stoffmengenverteilung

Im Gegensatz zur Stoffmengenverteilung sind bei der Massenverteilung Maxima vorhanden, da die molare Masse mit steigender Kettenlänge zunimmt (Abb. 2-5).

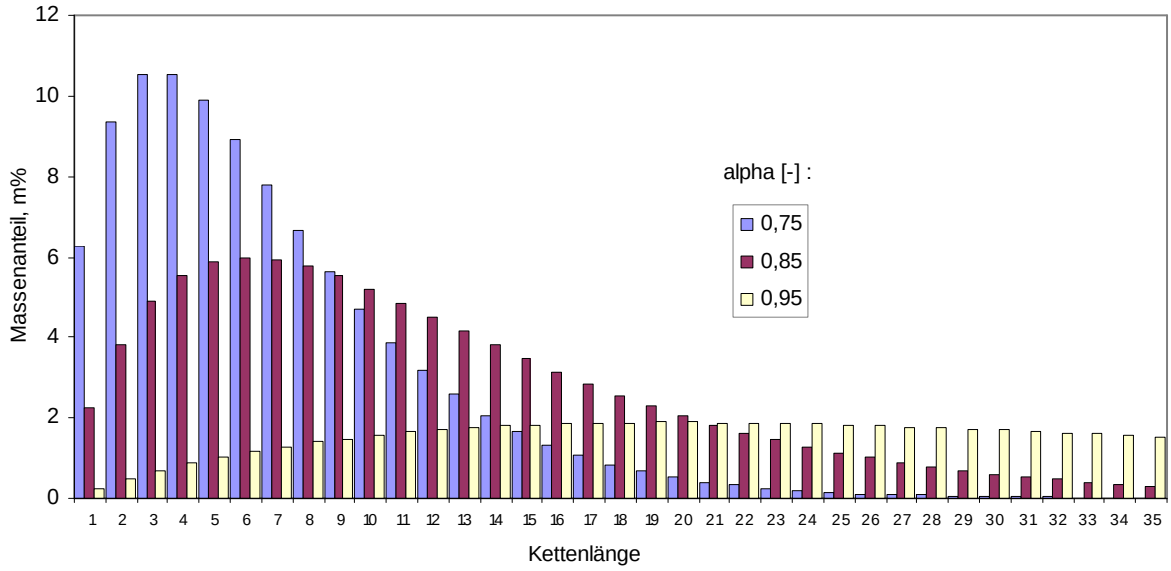


Abb. 2-5: ASF-Massenverteilung

Für die in den nachfolgenden Kapiteln beschriebenen Simulationen und Berechnungen wurde eine Kettenwachstumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0{,}85$ festgelegt, da diese der realen Produktverteilung am besten entspricht (vergleiche Abb. 2-5).

2.2.7 Prozesskette Biomasse zu Fischer-Tropsch Kraftstoff

2.2.7.1 Allgemeines

Die Herstellung von Fischer-Tropsch Kraftstoffen aus Kohle und Erdgas zählt heute zum Stand der Technik. Der Einsatz von Biomasse für die Technologie befindet sich jedoch noch im Entwicklungsstadium. Insbesondere der Herstellung von Synthesegas mit Hilfe der Biomassevergasung inkl. Gasaufbereitung kommt dabei eine große Bedeutung zu. In Abb. 2-6 ist der prinzipielle Aufbau der Prozesskette zur Herstellung von FT-Kraftstoffen aus Biomasse mit den wichtigsten Prozessstufen inkl. der Benennung der wichtigsten Ausgangs−, Zwischen− und Endprodukte dargestellt. Dabei ist zu bemerken, dass das Gas aus der Biomassevergasung als Produktgas und nach der Gasaufarbeitung (bzw. vor der Synthese) als Synthesegas bezeichnet wird.

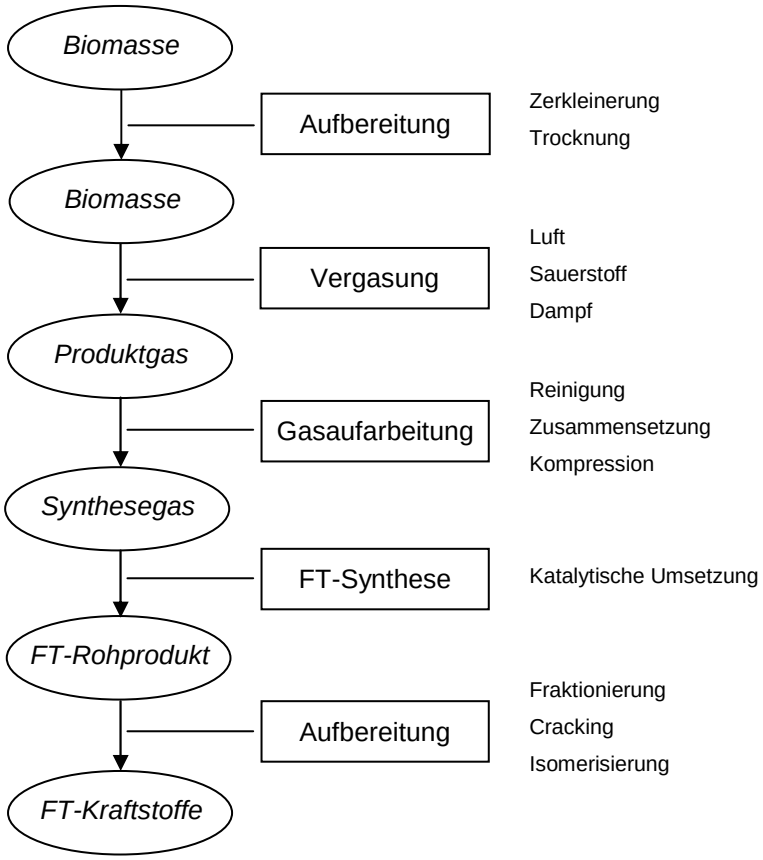


Abb. 2-6 Prozessstufen bei der Herstellung von FT-Kraftstoffen aus Biomasse

Neben dem erwähnten Konzept zur Herstellung von FT-Kraftstoffen existieren auch noch Konzepte, bei denen es möglich ist, neben flüssigen Kraftstoffen auch andere Produkte aus Biomasse zu gewinnen. Insbesondere die Produktion von Wärme und Strom ist von großem Interesse. Entsprechend können die Konzepte wie folgt unterschieden werden:

- kraftstofforientierte Konzepte
- Polygeneration Konzepte (Kraftstoff + Wärme + Strom)

2.2.7.2 Biomasseaufbereitung

Zerkleinerung

Je nach verwendetem Vergasertyp ist die Zerkleinerung der Biomasse auf eine bestimmte mittlere Größe notwendig. Insbesondere bei der Förderung des Rohstoffs in den Vergaser über ausgeklügelte Schnecken-Fördersysteme ist auf die richtige Bereitstellung der Biomasse (Pellets, Hackschnitzel, etc.) zu achten.

Trocknung

Für die Vergasung ist ein möglichst trockenes Einsatzmaterial erstrebenswert. Aufgrund der Tatsache, dass die Verdampfung des in der Biomasse enthaltenen Wassers viel Energie verbraucht, wirkt sich die Trocknung des Rohstoffs positiv auf die Gesamtbilanz des Prozesses aus. Frisch geerntete Biomasse besitzt einen sehr hohen Wassergehalt (60 - 80 m%). Durch natürliche Lufttrocknung kann der Wassergehalt auf ca. 30 % reduziert werden. Für eine weitere Absenkung empfiehlt sich die Trocknung mit heißer Luft [30].

Thermo-chemische Vorbehandlung

Neben Zerkleinerung und Trocknung ist es auch möglich, die Biomasse einer thermo-chemischen Vorbehandlung zu unterziehen. Zwar wird diese Vorbehandlung nicht bei allen Konzepten durchgeführt, doch zwei Gründe machen die Vorbehandlung sinnvoll: Zum einen wird die Handhabung des Vergasers vereinfacht und zum anderen werden dadurch Biomassearten für die Vergasung einsetzbar, die ansonsten aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften nicht verwendbar sind.

Eine Form der thermo-chemischen Vorbehandlung ist die Pyrolyse: Dabei werden durch thermische Spaltung bei Temperaturen zwischen 400 und 600 ℃ unter Sauerstoff-ausschluss große Kohlenwasserstoffe aufgespalten. Dabei entsteht ein flüssiges, kokshaltiges Öl. Da die Biomasse somit nicht mehr in fester Form vorliegt, kann sie leichter in den Vergaser gepumpt werden. Häufig wird bei Biomasse auch die Schnellpyrolyse

(auch Flashpyrolyse) eingesetzt, wo die Verweilzeit auf wenige Sekunden reduziert und somit die Entstehung von Nebenprodukten (Pyrolysekoks und -gas) minimiert wird.
Auch Torrefizierung (engl. Torrefaction) ist eine Möglichkeit für eine thermo-chemische Vorbehandlung. Dabei handelt es sich um eine milde Pyrolyse bei geringeren Temperaturen (ca. 300℃). Das Ziel ist die Verbesserung der Eigenschaften (vollständige Trocknung, Erhöhung der Energiedichte) der Biomasse für die weitere Verarbeitung. Im Gegensatz zur Pyrolyse ist das Produkt nicht flüssig sondern körnig bzw. pulverförmig [31].

2.2.7.3 Vergasung

Unter Vergasung wird für gewöhnlich die Überführung von fester Biomasse in einen gasförmigen Sekundärenergieträger mittels thermo-chemischer Umwandlung verstanden. Für das dabei gewonnene gasförmige Produkt sind unterschiedliche Bezeichnungen möglich, in der letzten Zeit scheint sich in der Branche jedoch die Bezeichnung Produktgas durchzusetzen. Die Vergasung läuft dabei unter Vorliegen von unterstöchiometrischen Sauerstoffgehalten bei Temperaturen von ca. 800 – 1200 ℃ ab, wobei ein Vergasungsmittel notwendig ist.
Der Vergasung kommt innerhalb des Gesamtprozesses große Bedeutung zu, da von der Zusammensetzung und der Reinheit des Produktgases die Gasaufbereitungsschritte und die Effizienz der FT-Synthese abhängen. Nach wie vor wird im Bereich Biomassevergasung starke Forschungstätigkeit betrieben.

Für die Biomassevergasung stehen verschiedene Vergasungstechnologien mit jeweils eigenen Vor- und Nachteilen zur Verfügung. Eine Unterscheidung ist nach verschiedenen Gesichtspunkten möglich.

Vergasungsmittel

Zum einen können unterschiedliche Vergasungsmittel verwendet werden, wobei Luft, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlendioxid und Wasserdampf theoretisch möglich sind.
Beim Einsatz von Luft enthält das Produktgas jedoch große Mengen an Stickstoff, was für die weiteren Verarbeitungsschritte unerwünscht ist. Bei Verwendung von reinem Sauerstoff ist eine vorangeschaltete Luftzerlegung notwendig, die allerdings sehr kostspielig ist. Der Einsatz von CO_2 als Vergasungsmittel ist zwar möglich, hat aber keine technische Bedeutung.
Eine viel versprechende Möglichkeit ist der Einsatz von Wasserdampf als Vergasungsmittel, welches der Standard bei allothermer Vergasung ist. Wasserdampf hat hier auch den Vorteil, dass ein höheres H_2/CO-Verhältnis im Synthesegas erreicht werden kann, was für die FT-Synthese von Vorteil ist. Da jedoch im Produktgas relative hohe Anteile an CH_4 und CO_2 enthalten sind, kommt der Gasaufarbeitung bei Dampfvergasung große Bedeutung zu.

Wärmebereitstellung

Vergasungskonzepte können auch hinsichtlich ihrer Art der Wärmebereitstellung unterschieden werden. Bei allothermen Konzepten erfolgt die Wärmezufuhr von extern bzw. durch zirkulierendes Bettmaterial. Bei der autothermen Vergasung wird die Wärme intern durch Teilverbrennung des Einsatzmaterials erzeugt. In Abb. 2-7 sind verschiedene Vergasungskonzept hinsichtlich ihres Vergasungsmittel bzw. der Art der Wärmebereitstellung unterschieden.

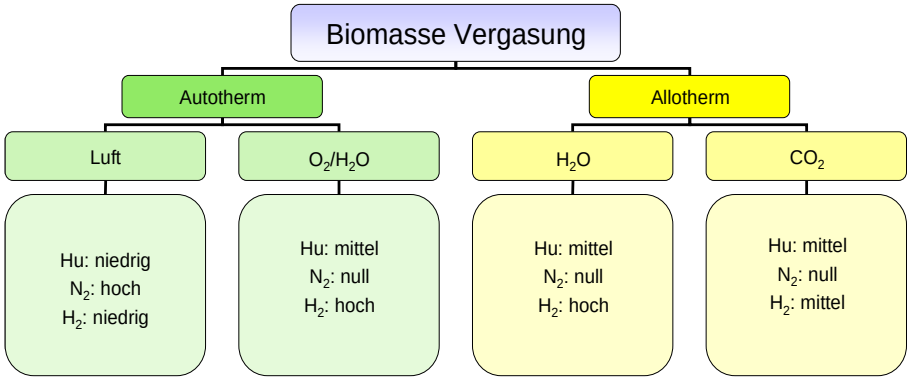


Abb. 2-7 Vergasungskonzepte in Bezug auf Vergasungsmittel und Art der Wärmebereitstellung [31]

Druck

Eine Untersteilung der Vergasungskonzepte ist auch in atmosphärische und Druckvergasung möglich. Grundsätzlich würde sich für ein Fischer-Tropsch Konzept eine Druckvergasung der Biomasse anbieten, da die aufwendige Kompression des Synthesegases nicht mehr notwendig wäre. Allerdings müssten sämtliche Bauteile (inkl. Vergaser und Gasaufbereitung) auf Druck ausgelegt sein. Zusätzlich ist eine komplizierte Technik für die Einschleusung der Biomasse in den Vergaser notwendig.
Aufgrund der aufwendigen Konstruktionen und den geringen Erfahrungen auf dem Gebiet scheint in praktischer Hinsicht zurzeit nur die atmosphärische Vergasung anwendbar.

Reaktortyp

Die Unterscheidung hinsichtlich des Reaktortyps erfolgt in Festbettvergaser, Wirbelschichtvergaser und Flugstromvergaser.
Beim Festbettvergaser liegen die Biomassepartikel in Form einer Schüttung vor, die sich aufgrund des Brennstoffaustrags im Boden bewegt. Diese Schüttung wird vom Vergasungsmittel in Gleich- oder in Gegenstromrichtung durchwandert.
Beim Wirbelschichtbetrieb liegt die Strömungsgeschwindigkeit des Gases über der Lockerungsgeschwindigkeit der Biomassepartikel, was zu einer Durchwirbelung der Partikel

führt. In der Regel befindet sich zusätzlich zum Brennstoff auch ein Bettmaterial im Reaktor. Je nachdem, ob die Partikel im Reaktor verbleiben oder aus dem Reaktor ausgetragen und rückgeführt werden, spricht man von einer stationären oder zirkulierenden Wirbelschicht.
Bei der Flugstromvergasung wird der fein gemahlene Brennstoff über einen Brenner in den Vergaser befördert, wo durch pneumatischen Transport die Partikel wieder ausgetragen werden. Die dabei ablaufenden Vergasungsreaktionen finden in einer so genannten Staubwolke statt.

Großtechnisch haben sich vor allem die Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasung (Güssing, Värnamo) sowie die Sauerstoffvergasung im Flugstrom (Choren, Chemrec) durchgesetzt.
Als Beispiele für die Dampfvergasung sind vor allem das an der TU Wien entwickelte Güssing-Konzept (Österreich) [32] sowie Planungen an der Anlage in Värnamo (Schweden) [33] zu nennen. Die Sauerstoffvergasung wird unter anderem von der Firma Chemrec in Schweden [34] und der Firma Choren in Deutschland [35] verfolgt.

Güssing-Konzept

Da für die Simulation und Berechnungen auch Daten aus dem Biomassekraftwerk Güssing herangezogen wurden, erfolgt an dieser Stelle ein kurzer Überblick über den Prozess.

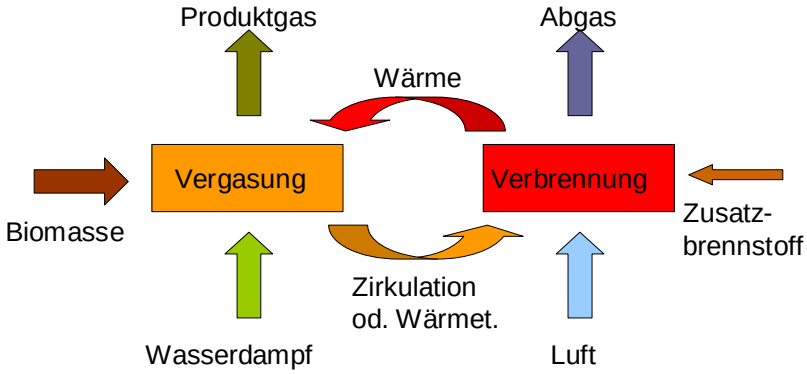


Abb. 2-8 Prinzip der Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasung

In Güssing wird eine Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasung im 10 MW - Maßstab für Strom- und Wärmeerzeugung angewendet. Das Prinzip dieses Vergasungskonzepts ist in Abb. 2-8 dargestellt.
Die eigentliche Vergasung erfolgt dabei in einer stationären Wirbelschicht mit Wasserdampf. Der nicht vergaste Koks lagert sich am Bettmaterial an und wandert mit diesem in die Brennkammer, wo er mit Luftsauerstoff abgebrannt wird. Über das zirkulierende Bettmaterial gelangt die dabei produzierte Wärme in den Vergasungsteil. Wenn der Koksabbrand nicht ausreichend ist, um die notwendige Vergasungstemperatur von 850 – 900 ℃ aufrecht zu erhalten, kann ein Zusatzbrennstoff in die Brennkammer eingebracht werden.

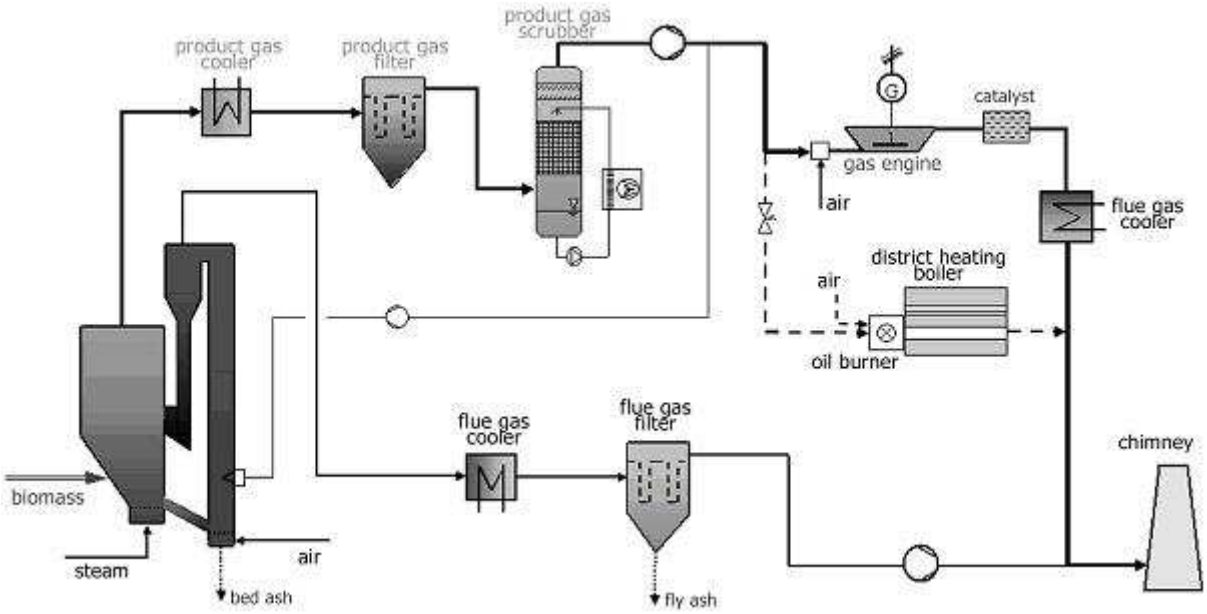


Abb. 2-9 Vereinfachtes Fließbild des Vergasungskonzepts in Güssing

Das in Abb. 2-9 dargestellte Fließbild zeigt den Aufbau der Güssing-Anlage mit den wichtigsten Anlagenteilen. Dabei gelangt die Biomasse über ein Schleusensystem in den Dampfvergaser, wo sie nach dem oben beschriebenen Prinzip vergast wird. Das gewonnene Produktgas wird abgekühlt und mit Hilfe von Filter und Wäscher von Staub bzw. Teer befreit. In einem Gasmotor wird das leicht verdichtete Produktgas schließlich in Strom (und Wärme) umgesetzt. Das Abgas wird katalytisch nachverbrannt und abgekühlt. Auch das Abgas aus der Brennkammer wird abgekühlt und entstaubt bevor es über den Kamin die Anlage verlässt. Durch diese Maßnahmen gelingt es, die thermische Energie optimal für die Auskopplung von Fernwärme zu nutzen.
Das Vergasungskonzept in Güssing kann heute nach mehr als 30 000 Betriebsstunden und Verfügbarkeiten von über 90 % als Stand der Technik angesehen werden.

Seit dem Jahr 2004 ist beim Biomassekraftwerk Güssing auch eine Fischer-Tropsch Versuchsanlage aufgebaut. Dabei wird ein Teil des Produktgases dem Prozess entnommen, gereinigt, konditioniert und anschließend auf einen Druck von 25 - 30 bar verdichtet. Die eigentliche Fischer-Tropsch Reaktion findet in einem Slurry-Reaktor bei 220 – 250 ℃ mit Kobaltkatalysatoren statt. Daten aus dem Versuchsbetrieb der Versuchsanlage in Güssing wurden auch in der später beschriebenen Simulation verwendet.

2.2.7.4 Gasreinigung und Gaskonditionierung

Das Produktgas enthält neben den erwünschten gasförmigen Komponenten auch Nebenprodukte und Verunreinigungen, die für die Synthese schädlich bzw. unerwünscht sind. Sie können z.B. Erosionen, Korrosion oder Ablagerungen in den nachfolgenden

Anlagenteilen verursachen oder den Katalysator schädigen. Zur Vermeidung derartiger Probleme ist eine an den Verwendungszweck angepasste Gasreinigung notwendig [36-39]. Tab. 2-3 gibt einen Überblick über mögliche Verunreinigungen, deren Gefahrenpotential und Möglichkeiten zur Entfernung.

Tab. 2-3: Verunreinigungen des Produktgases

Verunreinigung	Gefahr	Entfernung aus Produktgas
Partikel	Erosionen	Zyklon im Vergasungsteil; nasse Reinigung in Wäschern; Filter (z.B. Sandbettfilter); Nasselektrofilter
Teere	Anlagerungen, Verstopfungen	Physikalische Abscheidung (Wäscher, Nasselektrofilter, Sandfilter); Chemische Umwandlung (thermisch; katalytisch)
Alkalien	Korrosion Gefahr für Gasturbinen	Filter nach Kondensation
Halogen-, und Stickstoff-Verbindungen	Katalysatorgifte; Bildung unerwünschter Schadstoffe; Gefahr für Schmiermittel in Kompressoren und Gasmotoren	Nasse Gaswäsche mit leicht saurer bzw. basischer Waschlösung nach Kühlung
Schwefel-verbindungen	Katalysatorgift (Reinheiten < 0,1 ppm notwendig)	Benfield-Prozess; Aminwäschen; absorbtive Entschwefelung; Adsorption an ZnO

Neben den oben angeführten Verunreinigungen enthält das Synthesegas zumeist auch Komponenten, die zwar nicht schadhaft für den Prozess sind, sich aber dennoch nachteilig auf die Fischer-Tropsch-Reaktion auswirken (Inertstoffe). Die Entfernung dieser Inertstoffe sowie die Einstellung des richtigen H_2/CO-Verhältnis sind für eine optimale Fischer-Tropsch-Synthese von Vorteil.

Im Rahmen der Produktgaskonditionierung werden folgende Ziele parallel zueinander verfolgt:

- Optimierung des H_2/CO Verhältnisses
- Entfernung von Inertstoffen (CO_2, CH_4 , gasförmige Kohlenwasserstoffe)
- Einstellung des erforderlichen Temperatur- und Druckniveaus

Für die Fischer-Tropsch-Synthese empfiehlt sich ein H_2/CO-Verhältnis von knapp über 2. Eine Möglichkeit zur Beeinflussung des H_2/CO-Verhältnisses besteht in der stark exothermen Wassergasreaktion (Englisch: water-gas-shift-reaction)

$$CO + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H_r = -41 \text{ kJ/mol} \tag{2.7}$$

Eine weitere Möglichkeit ist das Reformieren von gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Am Beispiel von Methan lässt sich folgende Reaktion beschreiben:

$$CH_4 + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + 3H_2 \qquad \Delta H_r = 210 \text{ kJ/mol} \tag{2.8}$$

Das Reformieren bietet neben der Erhöhung des H_2/CO-Verhältnisses auch den Vorteil, dass gasförmige Kohlenwasserstoffe, die sich nicht in der Fischer-Tropsch-Synthese umsetzen lassen, aus dem Synthesegas entfernt werden.

2.2.7.5 Fischer-Tropsch-Synthese

Bei der an die Gasreinigung- und Gaskonditionierung anschließenden Synthese erfolgt die Umwandlung des Synthesegases zu flüssigen Kohlenwasserstoffen. Um eine optimale Ausbeute an langkettigen Kohlenwasserstoffen aus der Synthese zu erlangen sind Drücke von über 20 bar und Temperaturen von 200 – 220℃ vo rteilhaft. Für die Einstellung des erforderlichen Temperatur- und Druckniveaus empfiehlt sich die Verwendung einer mehrstufigen Kompression mit Zwischenkühlung. Dabei kann die Endtemperatur in vielen Fällen in der letzten Verdichterstufe eingestellt werden [39].

Eine genaue Beschreibung der Fischer-Tropsch-Synthese findet sich in Kapitel 2.2.

2.2.7.6 Rohprodukt Aufarbeitung

Die bei der Fischer-Tropsch Synthese gewonnenen Produkte können in der Regel nicht direkt als Kraftstoffe eingesetzt werden, sondern müssen in mehreren Schritten aufgearbeitet

werden. Diese Aufarbeitung kann an das jeweils gewünschte Hauptprodukt angepasst werden.
Als erster Schritt ist dazu eine Aufteilung der breiten Produktpalette notwendig, was normalerweise mit Hilfe einer nachgeschalteten fraktionierten Destillation realisiert wird. Da die Kraftstoffe grundsätzlich bereits über eine hohe Qualität verfügen, beschränkt sich die Aufbereitung auf eine raffinerietechnische Feinoptimierung von Benzin und Diesel, sowie auf die Aufarbeitung der Wachsfraktion.

Benzin

Bei der Hochtemperatursynthese liegt der Schwerpunkt auf der Herstellung von Benzin. Da bei der FT-Synthese hauptsächlich unverzweigte Alkane und wenig Aromaten entstehen, verfügt das Benzin (Naphta) nur über eine geringe Oktanzahl. Zur Erhöhung der Oktanzahl empfiehlt es sich daher, die C_5/C_6 Fraktion zu hydrieren und isomerisieren, sowie die C_7-C_{10}-Fraktion einer Platin-Reformierung zuzuführen [13].

Diesel

Da das FT-Rohprodukt - wie oben beschrieben - hauptsächlich aus linearen Alkanen, mit einem geringen Aromatenanteil besteht, gestaltet sich die Aufarbeitung der Dieselfraktion relativ einfach, da hier nur geringe bis gar keine Aufarbeitungsschritte notwendig sind.
Bei der Hochtemperatursynthese bedarf vor allem der Anteil der C_3-C_6 Alkene, welcher bis zu 30 % betragen kann, einer weiteren Aufarbeitung durch Oligomerisierung und Hydrierung. Da jedoch nur geringfügig höhere Cetanzahlen erreicht werden als für normale Dieselkraftstoffe notwendig sind, ist die Herstellung von Dieselkraftstoffen auf diesem Weg nicht besonders attraktiv.
Die bei der Niedertemperatursynthese erzeugte Dieselfraktion hingegen besitzt Cetanzahlen von 70 bis 75 [13]. Marktübliche Dieselkraftstoffe verlangen in der Regel nur Cetanzahlen von 45 bis 50. Der über die LTFT hergestellte Diesel kann daher sowohl in Bereichen eingesetzt werden, die sehr hohe Dieselqualitäten erfordern, als auch als Blendingkomponente herangezogen werden, um Diesel mit niedrigen Cetanzahlen aufzuwerten [13].

Wachse

Da die Wachsfraktion bis zu 50 % des Rohprodukts ausmachen kann, ist die Aufarbeitung dieser Fraktion von besonderem Interesse. Um die Ausbeute an Kraftstoffen im Gesamtprozess zu erhöhen, müssen die langkettigen Kohlenwasserstoffe der Wachsfraktion in kürzerkettige aufgespalten werden, wofür sich Crackverfahren anbieten. Zwei Technologien scheinen sich gut dafür zu eignen:

Für eine höhere Ausbeute an Mitteldestillaten bietet sich vor allem Hydrocracking an, da dessen Produktverteilung bis zu 80 % Diesel (neben Naphta und Gasen) enthalten kann. Die Cetanzahl des so produzierten Diesels liegt bei 65. Der Aromatenanteil ist vernachlässigbar gering. Der Nachteil des Hydrocracking liegt in der niedrigen Oktanzahl des erzeugten Naphtas was auf den geringen Aromatenanteil und die linearen Kohlenwasserstoffe der Wachsfraktion zurückzuführen ist. Daher ist eine zusätzliche Aufarbeitung des Naphtas über Isomerisierung und Platforming notwendig.
Eine weitere Möglichkeit zur Aufarbeitung der Wachsfraktion liegt im katalytischen Cracken, wobei Fluid Catalytic Cracking (FCC) das am meisten verbreitete Verfahren ist. Da als Hauptprodukt Benzin gewonnen wird (bis zu 50 %), kann hier vor allem eine Erhöhung der Ausbeute an Ottokraftstoffen erzielt werden.

Die Aufarbeitung der Wachse mittels FCC stellt somit eine Kombinationsmöglichkeit der beiden behandelten Technologien dar, eine genauere Beschreibung dazu findet sich in Kapitel 3.1.3.2. Weitere Kombinationsmöglichkeiten sind im Kapitel 3.5.

2.2.8 Das Simulationsprogramm IPSEpro

2.2.8.1 Allgemeines

IPSEpro ist ein stationäres, gleichungsorientiertes Fließbildsimulationsprogramm, das ursprünglich für die Kraftwerkstechnik entwickelt wurde. Die Software wurde vom steirischen Unternehmen SimTech Simulation Technology entwickelt und kann auch käuflich erworben werden.

Gleichungsorientiert

Die Gleichungen der Modelle bilden gemeinsam mit den Informationen aus dem Fließbild ein Gleichungssystem, das mit Hilfe von numerischen Algorithmen gelöst wird. Im Gegensatz dazu werden bei sequentiell modularen orientierten Programmen (wie z.B. Aspen) die Komponenten des Fließbilds hintereinander berechnet. Der Vorteil gleichungsorientierter Programme liegt vor allem darin, dass große und komplexe Fließbilder mit einer hohen Anzahl an verschiedenen Stoffen in geringer Zeit (einige Sekunden) berechnet werden können. Der Lösungsalgorithmus eines gleichungsorientierten Simulationsprogramms bringt jedoch auch mit sich, dass etwaige Fehler nur schwer lokalisiert werden und der Detaillierungsgrad der Modelle limitiert ist [40].

Stationär

Bei der Durchführung der Simulationen wird ein stationärer Zustand beschrieben, das heißt es werden keine zeitabhängigen Veränderungen berücksichtigt. Bei den Bilanzgleichungen wird ein kontinuierlicher Zu- und Abstrom abgebildet. Deswegen können z.B. An- und Abfahren des Systems nicht berechnet werden.

2.2.8.2 Struktur

In Abb. 2-10 ist die Struktur des Programms, das aus mehreren funktionellen Einheiten besteht dargestellt.

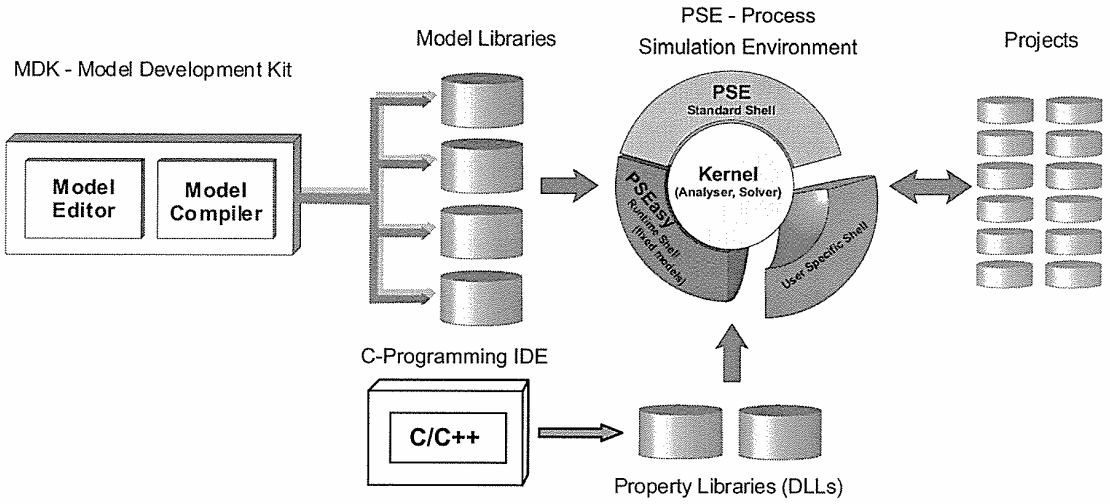


Abb. 2-10 Struktur von IPSEpro [40]

Die Benutzeroberfläche (in IPSEpro auch als PSE = Process Simulation Environment genannt) ist für den Anwender der wichtigste Teil des Programms. Mit dessen Hilfe werden die entsprechenden Prozesse modelliert und die Daten können hier eingegeben und ausgelesen werden. Im Kernel (Gleichungslöser) werden die Daten aus dem PSE und aus den Modellbibliotheken während der Berechnungsroutinen verarbeitet. Die Modellbibliotheken enthalten die Informationen über die einzelnen Anlagenkomponenten die im Prozess verwendet werden. Im so genannten MDK (= Modell Development Kit), können vom Benutzer die einzelnen Komponenten verändert bzw. auch neue erstellt werden.
Die Stoffdaten der verwendeten Substanzen, in der Regel Funktionen von Temperatur, Druck etc., sind nicht Teil des Simulationsprogramms, sondern werden aus Programm-bibliotheken (Dynamic Link Libraries = DLLs) importiert. Mit Hilfe der Programmiersprache C können diese Bibliotheken verändert werden und neue erstellt werden, was für die Implementierung von neuen Komponenten wie Biomasse-Vergasung und Biotreibstoffe wichtig ist.

Ein großer Vorteil von IPSEpro ist die große Benutzerfreundlichkeit, die es auch unerfahrenen Benutzern erlaubt, das Programm schnell zu erlernen und einzusetzen. Aufgrund des modularen Aufbaus des Programms ist es möglich nur einzelne Teile (wie z.B. die Benutzeroberfläche PSE) zu verwenden ohne den Umgang mit dem Programm in seiner Gesamtheit erlernen zu müssen.

2.2.8.3 Anwendung des Programms im Rahmen der Arbeit

Am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der TU Wien wird IPSEpro bereits seit einigen Jahren erfolgreich eingesetzt. Da die Software ursprünglich für die Kraftwerkstechnik entwickelt wurde, enthält die Standardausführung des Programms bereits eine Modellbibliothek mit Anlagenteilen für konventionelle Kraftwerke. Diese Bibliothek wurde im Rahmen einiger Diplomarbeiten und Dissertationen für die Simulation von Biomassevergasung und daraus abgeleitete Prozesse erweitert [40, 41]. In weiterer Folge wurde die bereits erweiterte Bibliothek um die für die Modellierung von Fischer-Tropsch Anlagen notwendigen Komponenten ergänzt.
Diese Bibliothek wurde auch verwendet um die in dieser Arbeit beschriebenen Fischer-Tropsch Anlagenszenarien zu simulieren. Die daraus gewonnen Daten dienten in weiterer Folge für die Erstellung von Massen- und Energiebilanzen sowie die Abschätzung der Wirtschaftlichkeit.

2.3 Fluid Catalytic Cracking

2.3.1 Allgemeines

Der Begriff Cracken bezeichnet die Umwandlung von höhersiedenden Kohlenwasserstoffen in leichter flüchtige Reaktionsprodukte durch Anwendung hoher Temperaturen bzw. von Katalysatoren [42]. Durch Aufbrechen der C-C Bindungen der Kohlenwasserstoffe können somit aus langkettigen Erdöldestillatfraktionen und Rückständen wertvollere Produkte wie Benzin, Diesel und gasförmige Kohlenwasserstoffe gewonnen werden.
Es kann grundsätzlich zwischen dem thermischen und dem katalytischen Cracken unterschieden werden. Beim thermischen Cracken geraten die Kohlenwasserstoffmoleküle durch die erhöhten Temperaturen (>360℃) in Schwing ung was zum Aufbrechen der C-C Bindungen führt. Beim katalytischen Cracken finden die Crackreaktionen ebenfalls bei erhöhter Temperatur, jedoch zusätzlich in Gegenwart eines Katalysators statt. Der Vorteil der nach einem ionischen Mechanismus ablaufenden Reaktionen liegt vor allem im deutlich niedrigeren Energieverbrauch sowie in der höheren Produktqualität.

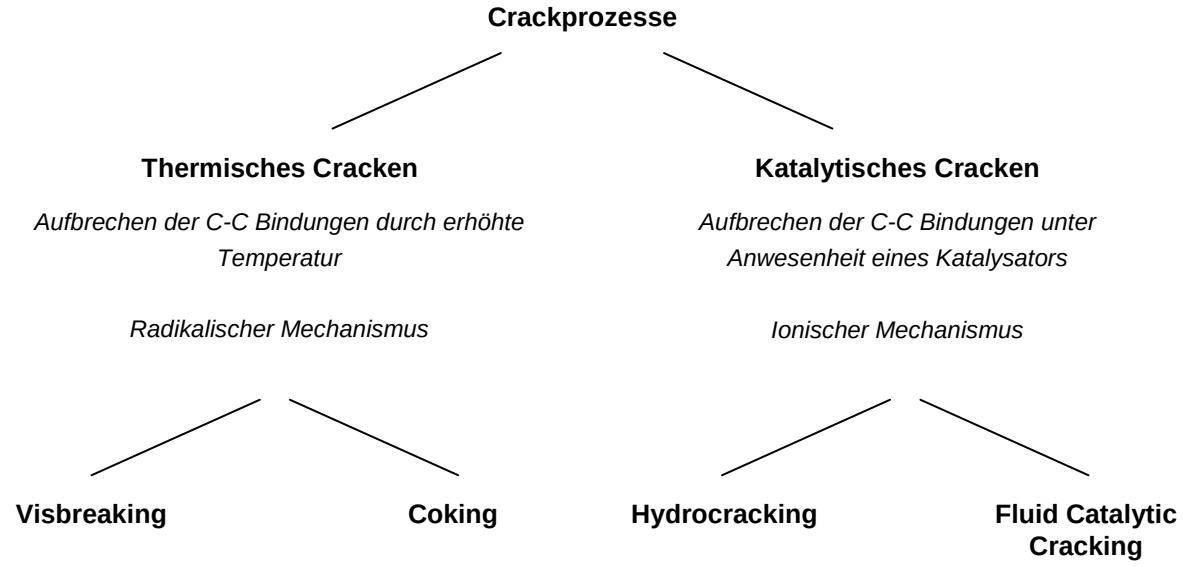


Abb. 2-11 Übersicht über Cracktechnologien

2.3.1.1 Thermisches Cracken

Bei Temperaturen über 360℃ beginnen die Kohlenwasserstoffmoleküle so stark zu schwingen, dass die Bindungen zwischen den einzelnen Molekülen aufbrechen. Das thermische Cracken bedient sich dieses Effekts, und so entstehen Kohlenwasserstoffmoleküle kürzerer Kettenlänge. Die Reaktionen laufen dabei nach einem radikalischen Reaktionsmechanismus ab.

Waren ursprünglich thermische Crackanlagen am weitesten verbreitet, so sind sie heute fast vollständig von katalytischen Crackanlagen verdrängt worden. Früher wurde thermisches Cracken bei der Erdölaufbereitung zur Gewinnung von leichteren Fraktionen und zur Erhöhung der Oktanzahl von Benzin herangezogen. Bei einigen Spezialanwendungen, wo das Cracken von Einsätzen mit sehr langen Kettenlängen im Vordergrund steht, ist jedoch thermisches Cracken immer noch in Gebrauch. Als Beispiel hierfür sind Visbreaking und Coking- Verfahren zu nennen.

Visbreaking ist eine milde Form des Crackens und eine der wenigen thermischen Cracktechnologien, die großtechnisch Anwendung findet. Das Ziel dabei ist die Verringerung der Viskosität bei gleichzeitiger Verbesserung des Kälteverhaltens der Einsatzstoffe, welche hauptsächlich paraffinische Top- oder Vakuumgasrückstände sind. Neben dem Hauptprodukt Gasöl fallen beim Visbreaking auch kleinere Mengen an Crackbenzin und Crackgasen an [42].

Beim Coking handelt es sich um ein thermisches Crackverfahren mit mittlerer bis hoher Crackschärfe, dessen Ziel die Umwandlung schwerster Rückstände in Destillate zur Erhöhung der Ausbeute an Kraftstoffkomponenten ist. Dabei fällt Koks als wertvolles Nebenprodukt an, welcher z.B. für die Herstellung von Elektroden und Spezialwerkstoffe verwendet wird. Beim Delayed-Coking-Verfahren wie die Koksausbeute durch eine ausreichende Verweilzeit des Einsatzes unter Crackbedingungen sichergestellt [42].

Neben Coking und Visbreaking existieren auch noch weitere Spezialanwendungen des thermischen Crackens wie Retorting, welches der Aufarbeitung von Ölschiefern und Ölsanden dient, und die Herstellung von Ölrußen.

2.3.1.2 Katalytisches Cracken

Fluid Catalytic Cracking (in weiterer Folge auch als FCC abgekürzt) ist der wichtigste Raffinerieprozess zur Herstellung von Benzin und leichteren Kohlenwasserstoffen aus langkettigen Einsätzen. Die FCC-Technologie ist heute in nahezu jeder Erdöl-Raffinerie zu

finden und dient sowohl dem Zweck, die hohe Nachfrage nach kurzkettigen Kohlenwasserstoffen zu decken, wie auch die Qualität des Ottokraftstoffs zu erhöhen.

Während des Crackprozesses beim FCC-Verfahren entsteht Koks, der sich auf der Katalysatoroberfläche anlagert und somit schnell dessen Reaktivität verringert. Um die Katalysatoraktivität zu erhalten, ist es notwendig den Katalysator durch Abbrennen der Koksbeladung zu regenerieren. Technisch wird dies in der Regel durch kontinuierliche Zirkulation des Katalysators zwischen der Reaktions- und der Regenerationszone realisiert (Abb. 2-12).

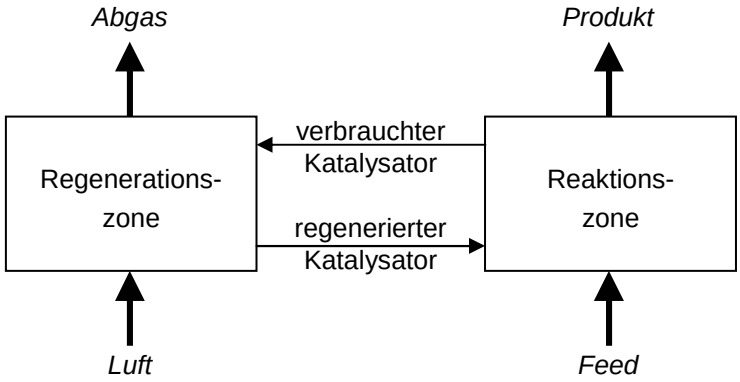


Abb. 2-12 Prinzip des katalytischen Cracken

Die Crackreaktionen sind endotherm, während der Abbrand des Koks bei der Regenerierung des Katalysators exotherm ist. Moderne Crackanlagen verfügen über eine Wärmekopplung zwischen der Regenerations- und der Reaktionszone und nutzen die Abwärme auch zum Vorheizen des Einsatzstoffs [43].

2.3.2 Historische Entwicklung

Die Entwicklung des katalytischen Crackens fand zum größten Teil während des 20. Jahrhunderts in den USA statt, wo seit der Erfindung des Verbrennungsmotors ein starkes Verlangen nach Benzin bestand. Durch die wachsende Zahl an Automobilen in den ersten Jahrzehnten des letzten Jahrhunderts und dem damit verbundenen steigenden Bedarf nach Ottokraftstoffen reichte das „natürliche Benzin“, wie es als Fraktion der Erdöls vorkommt, bald nicht mehr aus um die Nachfrage zu decken. Da auf der anderen Seite längerkettige, und somit weniger wertvolle Erdölprodukte zur Verfügung standen, waren die Raffinerien gezwungen diese aufzuwerten, was im Jahr 1913 zum Patent der ersten thermischen Crackanlage durch William M. Burton führte [44].
Zwei Jahre später wurde bereits der erste Prozess für katalytisches Cracken entwickelt, der so genannte „McAfee-Prozess“. Als Katalysator wurde dabei Aluminiumchlorid, wie es aus

der Friedel-Crafts-Alkylierung bekannt war, verwendet. Durch den hohen Preis des Katalysators blieb der Prozess jedoch unwirtschaftlich [45].
Der Durchbruch des Katalytischen Crackens gelang 1936 Eugene Houdry mit dem nach ihm benannten Prozess, der zunächst als Festbettreaktor ausgeführt wurde (Abb. 2-13). Dabei wurde in drei Behältern abwechselnd gecrackt und anschließend der verbrauchte Katalysator mit Luft regeneriert.

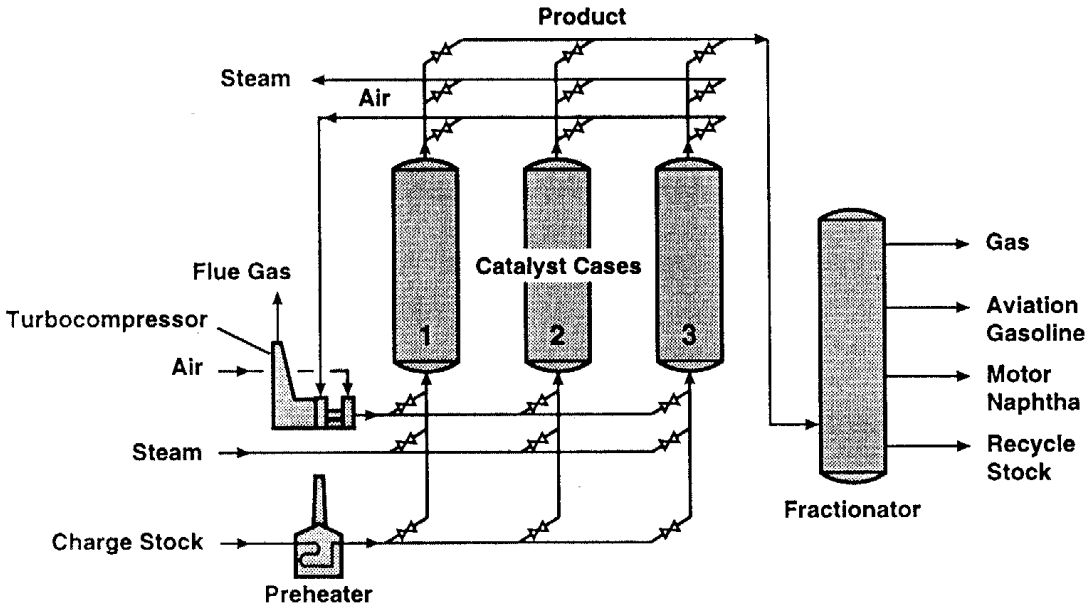


Abb. 2-13 Houdry-Prozess (Festbett) – der erste katalytische Crackprozess [45]

Houdry entdeckte, dass langkettige Erdölfraktionen über säurebehandelten natürlichen Tonerden zu leichteren Molekülen gecrackt werden. Da er selbst ein passionierter Hobby-Rennfahrer war, erkannte Houdry früh die Bedeutung von hochqualitativem Treibstoff. Die Auswirkungen auf die Motorenleistung des Treibstoffs untersuchte er selbst, in dem er mit seinem Rennwagen einen „kalibrierten“ Hügel hinauffuhr [45].
Der hohe Bedarf an hochveredelten Kraftstoffen während der Kriegsjahre leistete der weiteren Verbreitung der Technologie außerordentlichen Vorschub. So lag im Jahre 1945 die Kapazität von katalytischen Crackanlagen in den USA bereits bei ca. 300 000 Barrel pro Tag. Während des zweiten Weltkriegs fanden auch zahlreiche Weiterentwicklungen statt. So wurde das Festbettverfahren bald durch das so genannte Thermofor catalytic cracking (TCC), welches als wichtigstes Beispiel der Fließbettverfahren (engl: moving bed) angesehen werden kann, abgelöst. Im Gegensatz zum anfangs verwendeten Festbettverfahren arbeitet TCC kontinuierlich, wobei die grundlegende Idee darin liegt, den Katalysator zwischen Reaktions- und Regenerationszone zu bewegen. Auf diese Weise konnte das Katalysator/Öl-Verhältnis und somit auch der Umsatz erhöht werden [45].
Die Abb. 2-14 zeigt die Reaktionszone beim TCC-Verfahren. Der regenerierte Katalysator fließt von oben durch die Schwerkraft in den Reaktor, wo er mit dem Feed in Kontakt kommt und die Crackreaktionen stattfinden. Durch ein ausgeklügeltes System von Sammelrohren und Strippern wird das Produkt vom Katalysator getrennt, welcher anschließend dem Regenerator zugeführt wird.

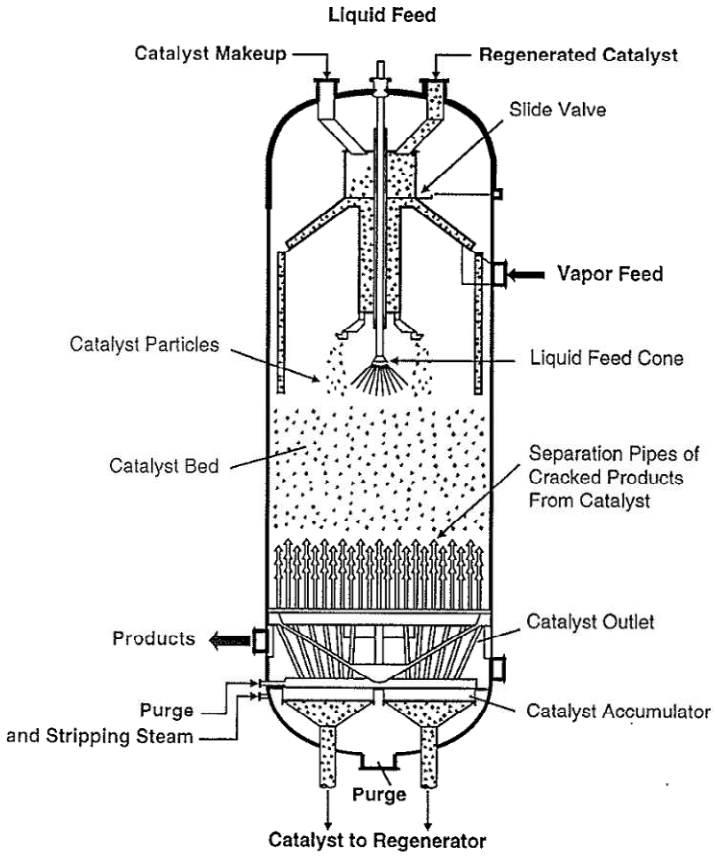


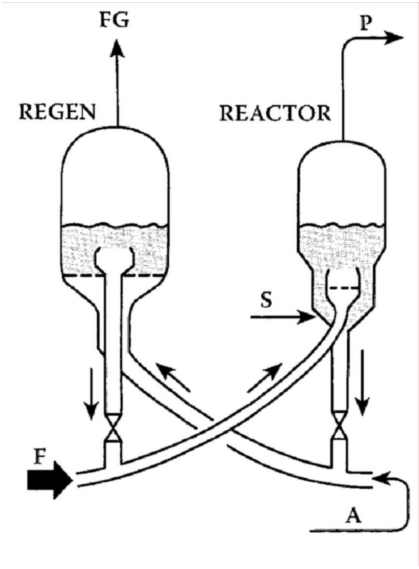
Abb. 2-14 Reaktordesign von TCC [45]

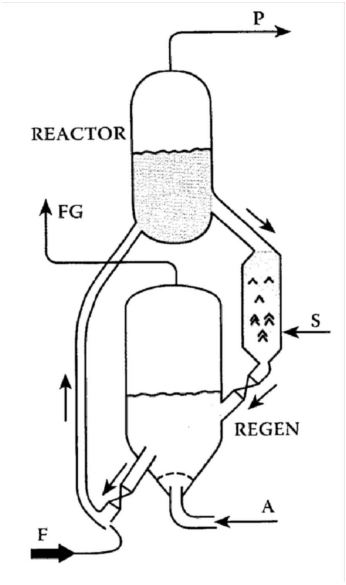
Einen nicht unerheblichen Nachteil des TCC stellt die große Partikelgröße des verwendeten Katalysators dar. Damit die Temperaturspannungen innerhalb der Partikel nicht zu hoch werden, ist die Regenerator-Temperatur mit 650°C limitiert, wodurch große Bauteile und lange Verweilzeiten notwendig werden [45].

Fluid Catalytic Cracking (FCC) wurde ursprünglich entwickelt, um bestehende Patente der vorherrschenden TCC-Technologie zu umgehen. Die erste kommerzielle FCC-Anlage wurde von einem Konsortium verschiedener Erdölkonzerne in den USA konstruiert und ging 1942 in Betrieb. Heute haben sich die FCC-Anlagen gegenüber den bis in die 1960er Jahre vorherrschenden TCC-Anlagen durchgesetzt.

Der beim FCC verwendete Katalysator hat deutlich kleinere Partikeldurchmesser (ca. 70 µm) als bei vorangegangenen Technologien und verfügt somit über sehr gute Fluidisierungseigenschaften. Der Katalysator zirkuliert kontinuierlich zwischen der Reaktions- und der Regenerationszone und fungiert dabei auch als Wärmeübertragungsmittel.
Heute sind großtechnisch vorallem zwei Bauarten von FCC-Anlagen in Verwendung: Der „side by side“-Typ, bei welchem Regenerator und Reaktor in zwei nebeneinander liegenden Behältern angeordnet sind, sowie den „Orthoflow“- bzw. „stacked“-Typ, bei welchem sich der

Reaktor über dem Regenerator befindet. Zwei Beispiele der Bauarten sind in Abb. 2-15 und Abb. 2-16 dargestellt.





F = Feed FG = Flue Gas S = Steam P = Product A = Air

Abb. 2-15 ESSO Modell III [43]

Abb. 2-16 UOP Stacked Unit [43]

Bis Mitte der 1960er Jahre war der Reaktionsteil von FCC-Anlagen als fluidisierte Katalysator-Wirbelschicht ausgeführt. Die Intensität der Crackreaktionen wurde durch die Schütthöhe des Betts (bzw. die Verweilzeit des Katalysators im Reaktor) sowie die Temperatur kontrolliert. Obwohl bald erkannt wurde, dass der Bereich mit der höchsten Crackaktivität im Bereich des Feedeintritts sowie im Riser liegt, wurde die Bauweise zunächst nicht verändert.

Erst mit der Einführung der aktiveren Zeolith-Katalysatoren wurden bauliche Änderungen an den Anlagen notwendig. Um eine zu hohe Crackschärfe zu verhindern, sollten sich die Crackreaktionen auf den Riser beschränken und der bisherige Reaktorbereich wurde zu einem Separator für die Katalysator-Produktgastrennung umfunktioniert. Aus diesem Grund sind bei modernen Crackanlagen, die ausgelegt sind um das Cracken im Riser zu maximieren, die Bezeichnungen Reaktor und Riser bedeutungsgleich. Diese Maßnahmen führten vor allem zu einer höheren Benzin-Selektivität, was höhere Benzinausbeuten bei gleich bleibender Gesamtkonversionsrate bedeutet. Geregelt werden nun die Crackreaktionen zumeist über das Einstellen der Verweilzeit im Riser (1 bis 3 Sekunden) sowie über das Verhältnis von Feed und Katalysator [43].

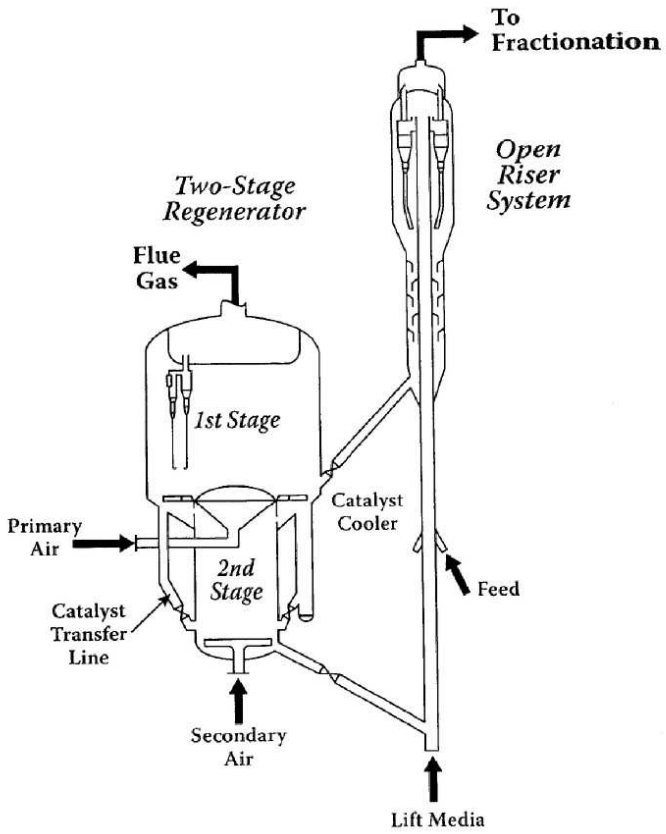


Abb. 2-17 UOP Reduced Crude Cracking Unit [43]

Abb. 2-17 zeigt eine FCC-Anlage modernerer Bauart mit zweistufiger Regenerationszone. Der Feed kommt im Riser mit dem frisch regenerierten Katalysator in Kontakt, wo es sofort zu den Crackreaktionen und zum Verdampfen des Einsatzstoffs kommt. Durch die daraus resultierende Volumszunahme entsteht eine Sogwirkung im Riser durch welche kontinuierlich Katalysator in den Reaktionsbereich gelangt. In der Kammer über dem Riser werden die entstandenen gasförmigen Produkte durch ein Zyklonsystem vom Katalysator getrennt und anschließend der Fraktionierung zugeführt. Der während der Crackreaktionen mit Koks beladene Katalysator gelangt über ein Stripsystem und einen Kühler zurück in den Regenerator, wo er in einem zweistufigen Prozess regeneriert wird. Beim Regenerator selbst handelt es sich um eine Wirbelschicht, in welcher die angesammelten Katalysatorpartikel bei Temperaturen über 600℃ mit Luft fluidisiert werden und so der Koks abgebrannt wird.

2.3.3 (Chemie) des Crackens

2.3.3.1 Erdölprodukte

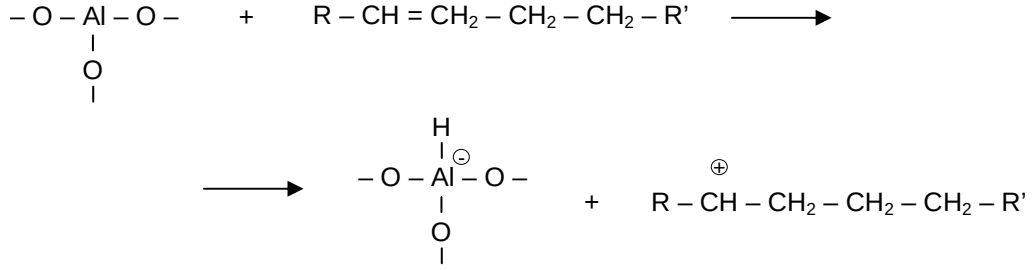
Wie bereits erwähnt, stellen langkettige Erdölprodukte (insbesondere hydriertes Vakuumgasöl) den Standardeinsatzstoff für katalytische Cracker dar. Der Mechanismus der

Crackreaktionen ist hochkomplex und trotz der intensiven Forschung auf diesem Gebiet nicht vollständig geklärt. Die Vielzahl an Reaktionen, die nebeneinander ablaufen führen – obwohl der Grundmechanismus der gleiche ist – dazu, dass große Unterschiede in der Art und im Ausmaß des Crackens bei verschiedenen Arten von Kohlenwasserstoffen auftreten.

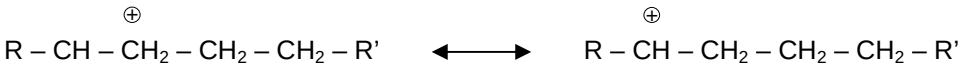
Beim katalytischen Cracken handelt es sich um einen ionischen Crackmechanismus. Die gebildeten Carbenium-Ionen sind dabei die Träger der ablaufenden Reaktionsfolgen [42]. Die Hauptbestandteile von hydriertem Vakuumgasöl sind Paraffine, Naphtene und Aromaten. Anhand eines Alkans soll im Folgenden der Grundmechanismus des katalytischen Crackens beschrieben werden, für andere Kohlenwasserstoffgruppen läuft der Mechanismus im Wesentlichen analog ab.

a) Aufspaltung des Alkans zu einem Olefin durch mildes thermisches Cracken

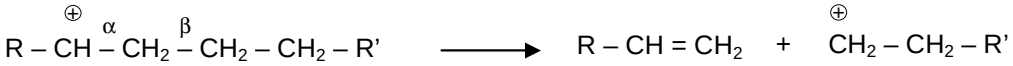
b) Bildung des Carbenium-Ions durch Anlagerung an den Katalysator



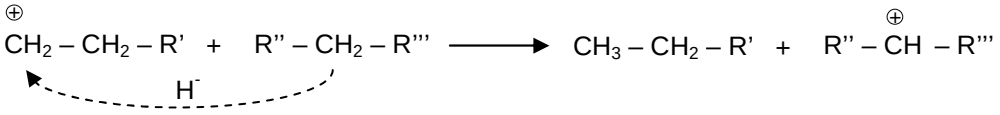
c) Umlagerung innerhalb des Carbenium-Ions



d) Zerfall (β-Spaltung, eigentliche Crackreaktion)



e) Hydridübertragung und Bildung eines neuen Carbenium-Ions



Die oben angeführte Reaktionskette gibt einen Überblick über den grundsätzlichen Reaktionsmechanismus, aber keinen Aufschluss über die gebildete Produktverteilung. Ein nützlicher Ansatz ist die Aufteilung der Produkte in Primär- und Sekundärprodukte, wie in Abb. 2-18 dargestellt. Dabei wird das Ausgangsmaterial zunächst in primäre Produkte und in weiterer Folge in kürzerkettige, sekundäre Produkte gespalten. Durch Erhöhung der Verweilzeit bzw. durch eine erhöhte Cracktemperatur verschiebt sich die Produktverteilung in Richtung der sekundären Produkte, wodurch ein größerer Anteil an gasförmigen Kohlenwasserstoffen im Produkt erreicht wird.

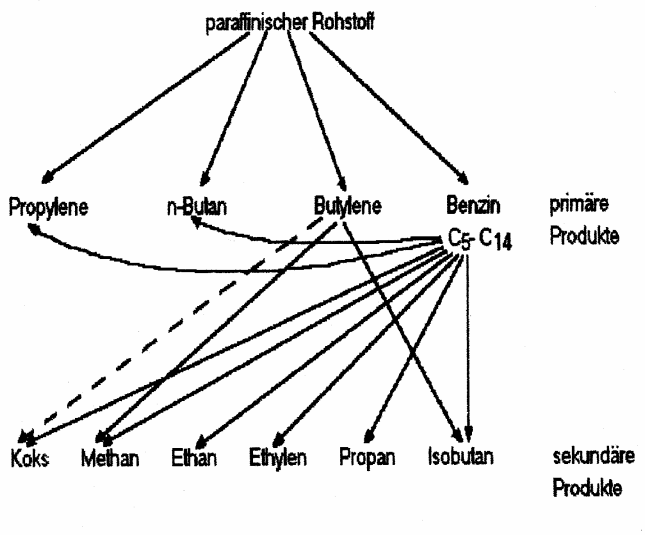


Abb. 2-18 Crackprodukte aus paraffinischen Erdölderivaten [46]

Da die große Anzahl an verschiedenen Molekülen und die damit einhergehende Vielzahl an unterschiedlichen Reaktionen, eine Berechnung mit Daten von Reinsubstanzen unmöglich macht, wurde damit begonnen, Produktgruppen mit ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften zu so genannten „Lumps“ zusammenzufassen. Nach Ramakrishnan [47] haben sich heute zwei Lumpmodelle durchgesetzt:

1.) 4-Lump-Modell nach Lee et al. [48]

Ausgehend vom Einsatzstoff Gasöl, wird die Bildung der beiden Hauptprodukte Benzin und Gas abgebildet, sowie auch die Bildung des Koks mit einem eigenen Lump berücksichtigt. In

Abb. 2-19 ist das Lump-Modell inklusive der Reaktionswege und den dazugehörigen globalen Geschwindigkeitskonstanten schematisch dargestellt.

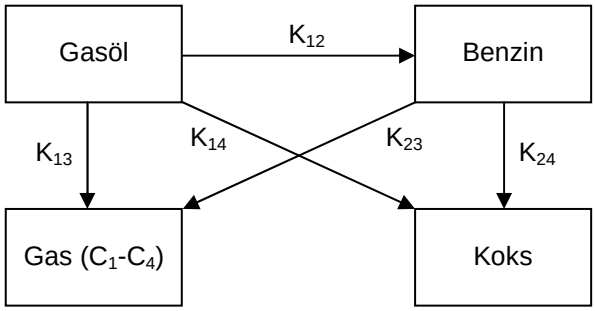


Abb. 2-19 4-Lump-Modell nach Lee et al. [48]

2.) 5-Lump-Modell nach Ancheyta-Juárez et al. [49]

In diesem Modell wird das gasförmige Produkt in die beiden Lumps, trockenes Gas und LPG (liquidied petroleum gas, Flüssiggas) aufgeteilt. Die Bildung von Koks aus Benzin wird vernachlässigt, was auch mit experimentellen Erfahrungen übereinstimmt. Abb. 2-20 zeigt den schematischen Aufbau des Modells.

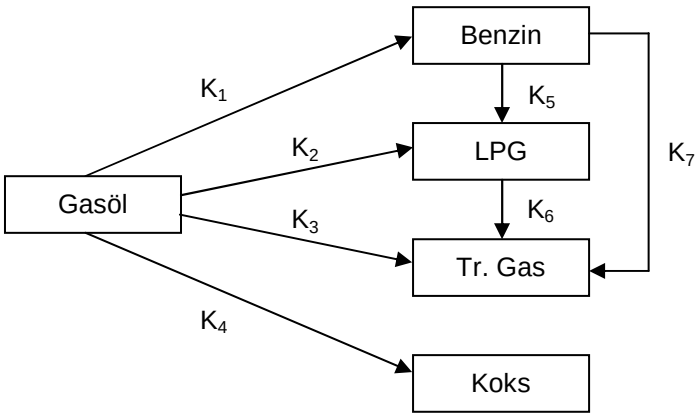


Abb. 2-20 5-Lump-Modell nach Ancheyta-Juárez et al. [49]

2.3.3.2 Cracken von Triglyceriden

Unter einem Triglycerid versteht man den Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerin mit drei Fettsäuren. Die beteiligten Fettsäuren unterscheiden sich dabei durch ihre Kettenlänge, die von 4 bis 28 C-Atomen reichen kann, wobei 16, 18 und 20 Kohlenstoffatome die häufigsten Längen sind. Die Fettsäuren können auch Doppelbindung enthalten, welche sich wiederum

in ihrer Anzahl und Lage unterscheiden. Die in Abb. 2-21 dargestellte Grundstrukur zeigt den exemplarischen Aufbau eines Triglycerids mit verschiedenen Fettsäuren.
Triglyceride sind die Hauptbestandteile von pflanzlichen Ölen und Tierfette und deswegen für die vorliegende Arbeit von besonderer Bedeutung. Eine genaue Beschreibung der Zusammensetzung der untersuchten Fette und Öle findet sich unter 3.2.1.2.

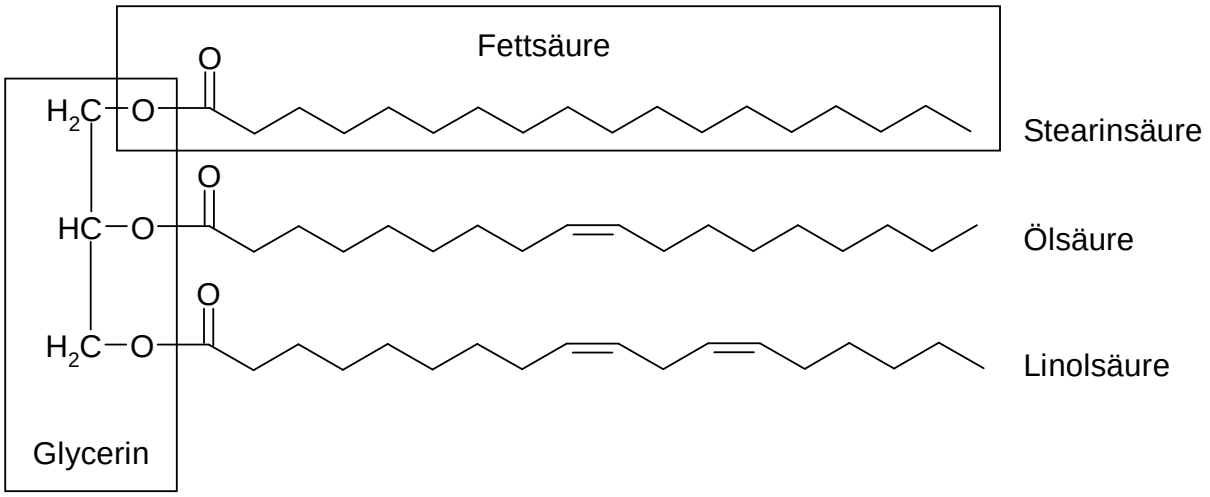


Abb. 2-21 Grundstruktur eines Triglycerids

Die chemische Zusammensetzung von Triglyceriden ist dem paraffinischen Anteil des Erdöls ähnlich. In zwei Punkten, die für die Crackmechanismen von entscheidender Bedeutung sind, unterscheiden sie sich jedoch voneinander: Bei Triglyceriden handelt es sich um Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerin, in welchem pro Molekül sechs Sauerstoffmoleküle eingelagert sind, die im Erdöl nicht vorkommen. Außerdem enthalten Triglyceride einfach oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren und weisen so im Gegensatz zum Erdöl Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen der Kette auf.

Aufbauend auf mehreren Publikationen, die sich mit dem Cracken von Ölen biologischer Herkunft auseinandersetzten [50, 51], wurden von Adjaye und Bakhshi [52] zwei mögliche Reaktionswege, die beim katalytischen Cracken von Bioölen auftreten können, publiziert.

Bei diesen beiden Reaktionswegen handelt es sich um Decarboxylierung und Desoxygenierung welche in Abb. 2-22 schematisch dargestellt sind. Bei der Decarboxylierung wird Kohlendioxid aus der Carboxyl-Gruppe des Triglycerids abgespalten und ein paraffinisches Alkan bleibt zurück, welches anschließend weiter gecrackt werden kann. Beim Desoxygenierungs-Pfad werden durch mehrfache Kondensationsreaktionen zwischen den Säuren oder Estern Ketone und Aldehyde gebildet, wobei als Nebenprodukt Wasser entsteht. Die Ketone und Aldehyde können anschließend entweder weiter cracken, oder es werden aromatische Kohlenwasserstoffe gebildet, aus denen schließlich durch Polymerisation Koks entsteht [52].

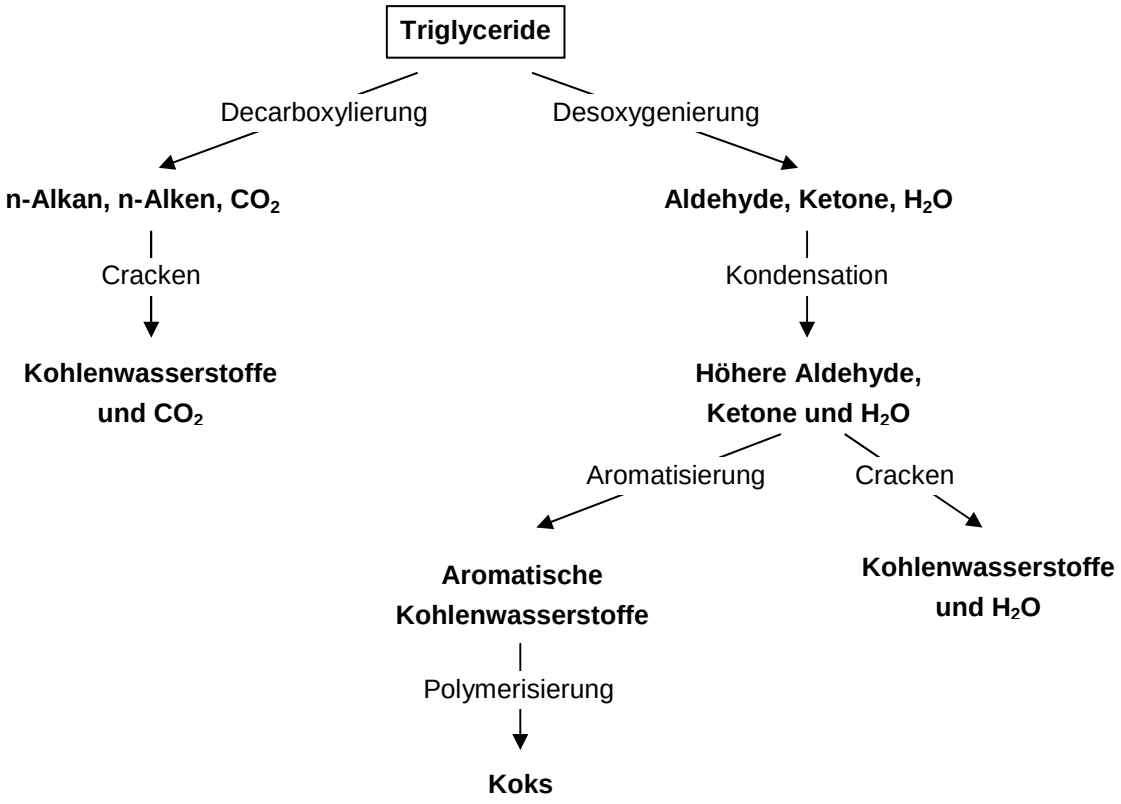


Abb. 2-22 Reaktionspfade beim Cracken von Triglyceriden nach Adjaye und Bakhshi [52]

Da in der Regel beide Reaktionspfade parallel ablaufen, entstehen beim Cracken von Triglyceriden zwei Produkte, die auf den in den Esterverbindungen eingelagerten Sauerstoff zurückzuführen sind: Kohlendioxid und Wasser. Da diese bei den oben beschriebenen Lumpmodellen nicht inkludiert sind, müssen die beiden Lumpmodelle für das Cracken von Fetten und Ölen erweitert werden.

Bei der Durchführung von Crackversuchen mit biogenen Fetten und Ölen (siehe Kapitel 3.2.1) wurde neben Kohlendioxid und Wasser auch Kohlenmonoxid als weiteres Produkt festgestellt. Dieses kann wegen seines Energieinhaltes dem gasförmigen Produktgas zugeordet werden.
Von Ong und Bathia [53] wurde ein Reaktionspfad vorgeschlagen, bei welchem auch die Bildung von Kohlenmonoxid berücksichtigt wurde (Abb. 2-23). Im Gegensatz zum vorherigen Konzept ist hier nur ein Reaktionsweg für das Cracken von Triglyceriden vorgesehen. Dabei bilden sich zuerst durch thermisches und katalytisch Cracken schwere Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige organische Verbindungen (Oxygenate) und danach durch weiteres Cracken leichtere Paraffine und Olefine, Wasser, Alkohole, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid. Durch Oligomerisation bzw. anschließender Aromatisierung entstehen schließlich die Endprodukte, wie Olefine, Paraffine und Aromaten. Der Koks kann in diesem Modell sowohl durch Polymerisation der Aromate wie auch durch direkte Kondensation der Triglyceride gebildet werden.

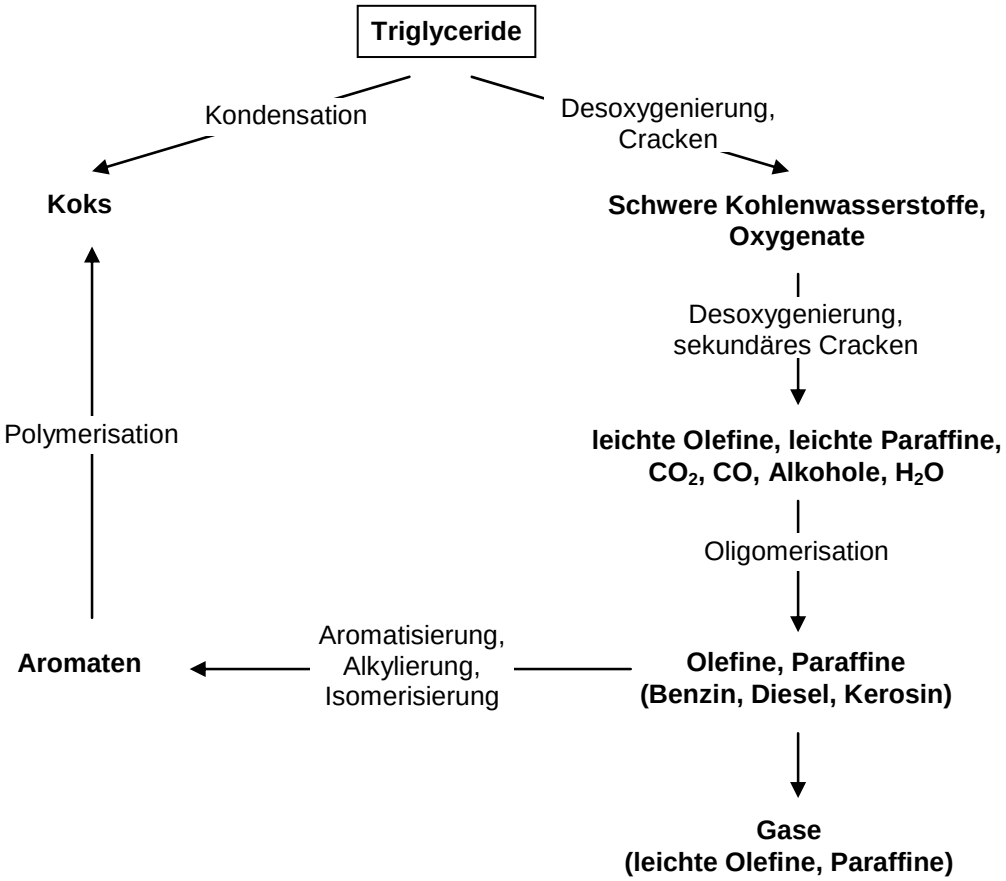


Abb. 2-23 Reaktionsverlauf beim Cracken von Triglyceriden nach Ong und Bathia [53]

Aufgrund der neuen Produkte, die beim Cracken von Triglyceriden entstehen, ist es notwendig die bestehenden Lump-Modelle zu erweitern.

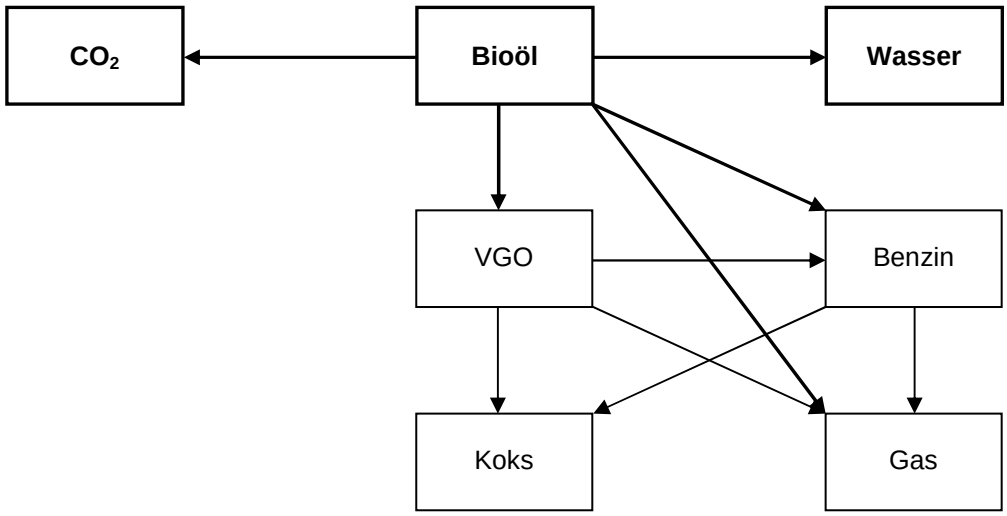


Abb. 2-24 7-Lump Modell nach Ramakrishnan [47]

Grundsätzlich stellen CO_2 und H_2O zwar keinen eigenen Lump dar, da dieser per Definition aus verschiedenen Komponenten besteht, im Sinne der Überschaubarkeit werden in weiterer Folge aber ein CO_2 und ein Wasser-Lump eingeführt. Ramakrishnan [47] schlug vor, das bestehende 4-Lump Modell um die zusätzlichen Lumps CO_2, Wasser sowie den Ausgangsstoff Bioöl zu erweitern (Abb. 2-24). Demnach werden CO_2 und Wasser vom Triglycerid während des Crackvorganges abgetrennt und die verbleibenden Fettsäuren cracken direkt zu Benzin und Gas oder können wie VGO (bzw. Gasöl) weiterreagieren wodurch auch die Bildung von Koks berücksichtigt wird. Das beschriebene Lumpmodell eignet sich vor allem für die Erklärung des Crackverhaltens von Mischungen aus Bioölen (Triglyceriden) und Vakuumgasöl.

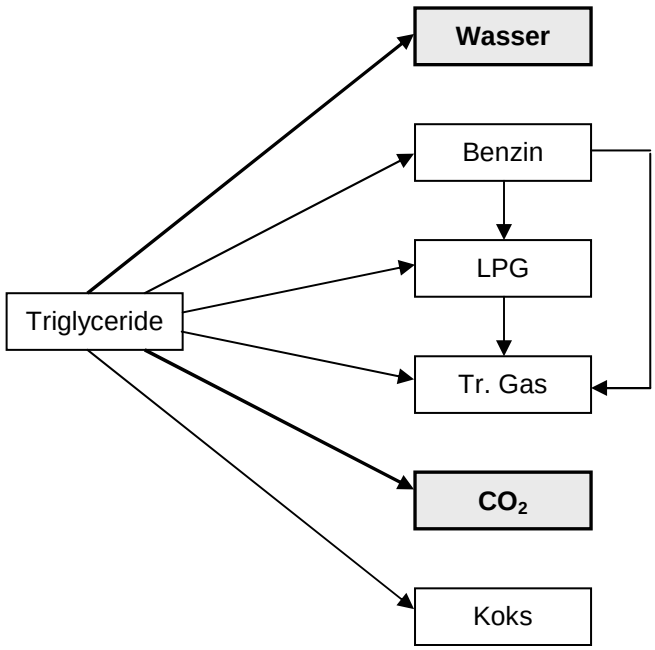


Abb. 2-25 Erweitertes 7-Lump Modell für Triglyceride

Auch das oben beschriebene 5-Lump-Modell nach Ancheyta-Juárez lässt sich für den Einsatz von Triglyceriden erweitern (Abb. 2-25). Dabei wird der Gasöl-Lump durch einen Lump für Trigylceride ersetzt und zusätzliche Lumps für Wasser und CO_2 eingeführt. Im Gegensatz zum oben beschriebenen 7-Lump Modell nach Ramakrishnan ist hier kein eigener Lump für VGO vorgesehen, und die Produkt-Lumps lassen sich alle direkt aus dem Triglycerid-Lump ableiten. Das so erhaltene Lump-Modell entspricht im Wesentlichen den Erkenntnissen die während der durchgeführten Crack-Versuche mit biogenen Einsatzstoffen gewonnen wurden.

2.3.3.3 Katalysator

Als Katalysatoren für Katalytisches Cracken werden heute nahezu ausschließlich Zeolithe verwendet. Dabei handelt es sich um eine Mineraliengruppe, die aus Kationen und Anionen aufgebaut ist. Die Anionen weisen hierbei gitterartige Aluminosilikat-Strukturen aus Silizium, Aluminium und Sauerstoff auf. Durch die eingelagerten Aluminium-Atome erhält die Gitterstruktur eine negative Ladung, welche durch Kationen (positive Ionen) der Alkalimetalle kompensiert wird.

Der Grundbaustein von Zeolithen ist der so genannte Beta-Käfig (auch „Soladithkäfig“ genannt), der aus SiO_4- und AlO_4–Tetraedern besteht (Abb. 2-26).

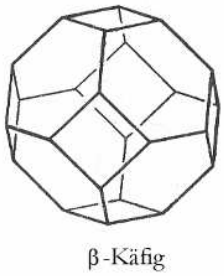


Abb. 2-26 Beta-Käfig [47]

Die einzelnen Zeolith-Typen ergeben sich durch die unterschiedlichen Verknüpfungen des Beta-Käfigs. Hier können vor allem der Typ A, der Typ Y sowie der Pentasil-Zeolith (ZSM-5 Typ) hervorgehoben werden (Abb. 2-27).

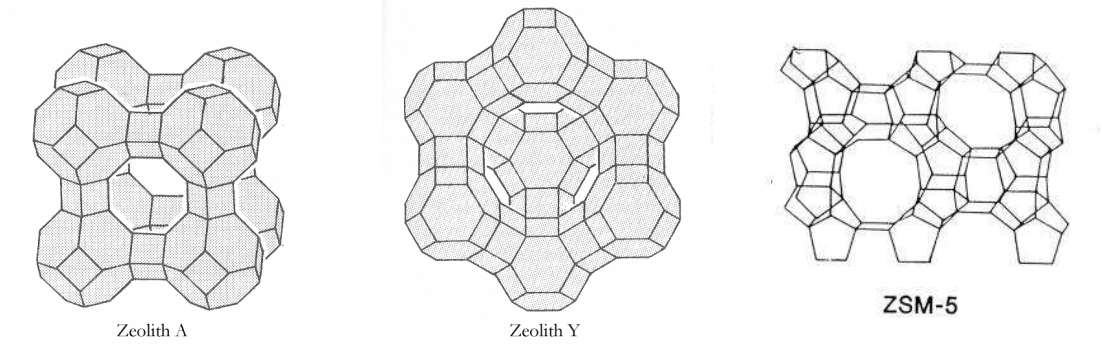


Abb. 2-27 Zeolith-Typen [45]

Während der Entwicklung der FCC-Katalysatoren wurden zunächst reine Zeolithe als Katalysatoren eingesetzt, wobei es aufgrund der hohen Aktivität zu permanentem Übercracken und einer starken Produktion von Gas und Koks kam [47]. Mittlerweile sind die Katalysatoren so gestaltet, dass die aktiven Zeolithe in eine Bindematrix eingelagert werden, wodurch es zu einer geringeren Konzentration an Zeolithen an der Oberfläche und somit zu einer geringeren Aktivität kommt. Zusätzlich werden modernen Katalysatoren auch komplexe Additive beigemischt (z.B. so genannte Verbrennungspromotoren zur Förderung der CO zu

CO_2-Oxidation, oder Additive zu Erhöhung der Oktanzahl). Die genaue Zusammensetzung und Mischungsverhältnisse sind jedoch ein gut gehütetes Geheimnis der Katalysator-Hersteller.

In der Regel handelt es sich bei FCC-Katalysatoren um feine Pulver mit einer Partikeldichte von ca. 1500 kg/m³, einer Schüttdichte von ca. 830 kg/m³ und einem mittleren Partikeldurchmesser von 60 – 100 µm [54]. Als Katalysatorgifte gelten neben Nickel, Eisen und Vanadium vor allem Schwefelverbindungen. Aus diesem Grund wird das im Raffinerieprozess verwendete Vakuumgasöl vor dem Einsatz in FCC-Anlagen grundsätzlich mittels Hydrierung entschwefelt.

Die weltweit wichtigsten Katalysatorhersteller für FCC-Anlagen sind zur Zeit Albemarle (USA), Grace (USA) und BASF (D).

2.3.4 FCC im Raffinerieprozess

2.3.4.1 Entwicklung der Raffinerien

Seit jeher hatte die Menschheit Bedarf an organischen Materialien (entweder als Energieträger oder als Rohstoff für weitere Produkte). Waren anfangs die Quellen hauptsächlich Holz sowie Öle und Fette, erlangte während der Industrialisierung Kohle eine große Bedeutung. Anfang des 20. Jahrhunderts begann der Siegeszug des Erdöls, welches aufgrund seiner einfachen Verarbeitbarkeit und universellen Verwendbarkeit rasch zum wichtigsten Rohstoff und Energieträger moderner Industrienationen aufstieg. Herrschte anfangs vor allem Bedarf nach Petroleum und Heizöl, welches aus Erdöl hergestellt wurde, so verschob sich die Nachfrage durch die zunehmende Industrialisierung zur Zeit der Weltkriege in Richtung kürzerkettiger Kraftstoffe, wie Benzin und Diesel, was zu massiven Umstrukturierungen der Raffinerien führte. Wurden Raffinerien früher in der Nähe von Rohölquellen errichtet so ist es mittlerweile üblich, diese in die Nähe großer Verbraucherzentren zu verlegen. Heute können in Raffinerien verschiedenartigste Produkte und Ausgangsstoffe für nahezu jede organische Chemikalie hergestellt werden. Auf Grund der höheren Wertschöpfung geht der Trend in den letzten Jahrzehnten verstärkt zur Produktion von gasförmigen Kohlenwasserstoffen als Syntheserohstoff.
Parallel entwickelte sich im vergangenen Jahrhundert auch die Petrochemische Industrie, welche jedoch in den letzten Jahrzehnten mehrere wirtschaftliche und strukturelle Krisen durchlief. Das steigende Bewusstsein hinsichtlich der Endlichkeit fossiler Rohstoffe führt auch in der Raffinerietechnik zu einem langsamen Umdenken und der Bereitschaft den Einsatz erneuerbare Energiequellen zu erwägen.

2.3.4.2 Aufbau einer Raffinerie

Wie bereits erwähnt erfuhren Raffinerien während ihrer Entwicklung große Veränderung und der Aufbau ist auch immer an die lokalen Gegebenheiten sowie an die aktuelle Bedarfssituation angepasst. Dadurch finden sich auch weltweit keine zwei baugleiche Raffinerien. Die Grundaufarbeitungsschritte sind jedoch in der Regel identisch und lassen sich folgendermaßen gliedern:

- Reinigung, Entsalzung
- Destillation (Trennung)
- Konversion (Umwandlung)
- Nachbehandlung

Das in Abb. 2-28 dargestellte Blockschema zeigt beispielhaft den Aufbau einer Raffinerie, wie er in den meisten modernen Anlagen ausgeführt ist. Dabei gelangt das gereinigte und entsalzte Erdöl zunächst in die atmosphärische Destillationskolonne, wo es durch Fraktionierung in seine Grundbestandteile aufgetrennt wird. Die dabei anfallenden Gase können nach der Gasnachverarbeitung direkt weiterverwendet werden, während das anfallende Benzin, auch oft als Naphta oder „Straight-Run-Benzin“ bezeichnet, nicht direkt einsetzbar ist. Dessen Qualität muss erst mittels Reformierung bzw. Isomerisierung erhöht werden, um ihn als Blendingkomponente zur Herstellung von Ottokraftstoffen zu verwenden. Die Mitteldestillate dienen hauptsächlich der Produktion von Heizöl und Diesel. Als Haupteinsatzstoff für die Vakuumdestillation wird vor allem der Rückstand aus der atmosphärischen Destillation verwendet, dabei wird, um ein thermisches Zersetzen der Einsatzstoffe zu verhindern, bei Drücken von 10 – 30 mbar gearbeitet. Das Kopfprodukt der Vakuumdestillation, das so genannte Vakuumgasöl (VGO), stellt den Haupteinsatzstoff für katalytische Cracker dar. Das Sumpfprodukt wird meist direkt für die Herstellung von Bitumen verwendet oder weiter aufgespalten und als Mischkomponente für Heizöl verwendet.

Wie bereits erwähnt, entsteht beim katalytischen Cracken eine Vielzahl an Produkten. Die leichteste Fraktion stellt das Crackgas dar, wovon in der Raffinerietechnik vor allem Propylen und Ethylen hinsichtlich ihrer Weiterverarbeitungsmöglichkeiten wertvoll sind, die übrigen Gase werden meist thermisch genutzt. Als Hauptprodukt kann sicherlich das Crackbenzin angesehen werden, welches sich aufgrund seiner hohen Qualität hervorragend als Mischkomponente für die Herstellung von Ottokraftstoffen (Superbenzin, Normalbenzin) eignet. Die Crackmitteldestillate werden vor allem für die Herstellung von Heizöl herangezogen, eine Verwendung als Dieselkraftstoff ist erst nach einer nachgeschalteten Hydrierung sinnvoll und wird aus Kostengründen selten durchgeführt. Der Crackrückstand, bestehend aus langkettigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, wird meistens für die Herstellung von Bitumen oder als Zusatz für schweres Heizöl verwendet.

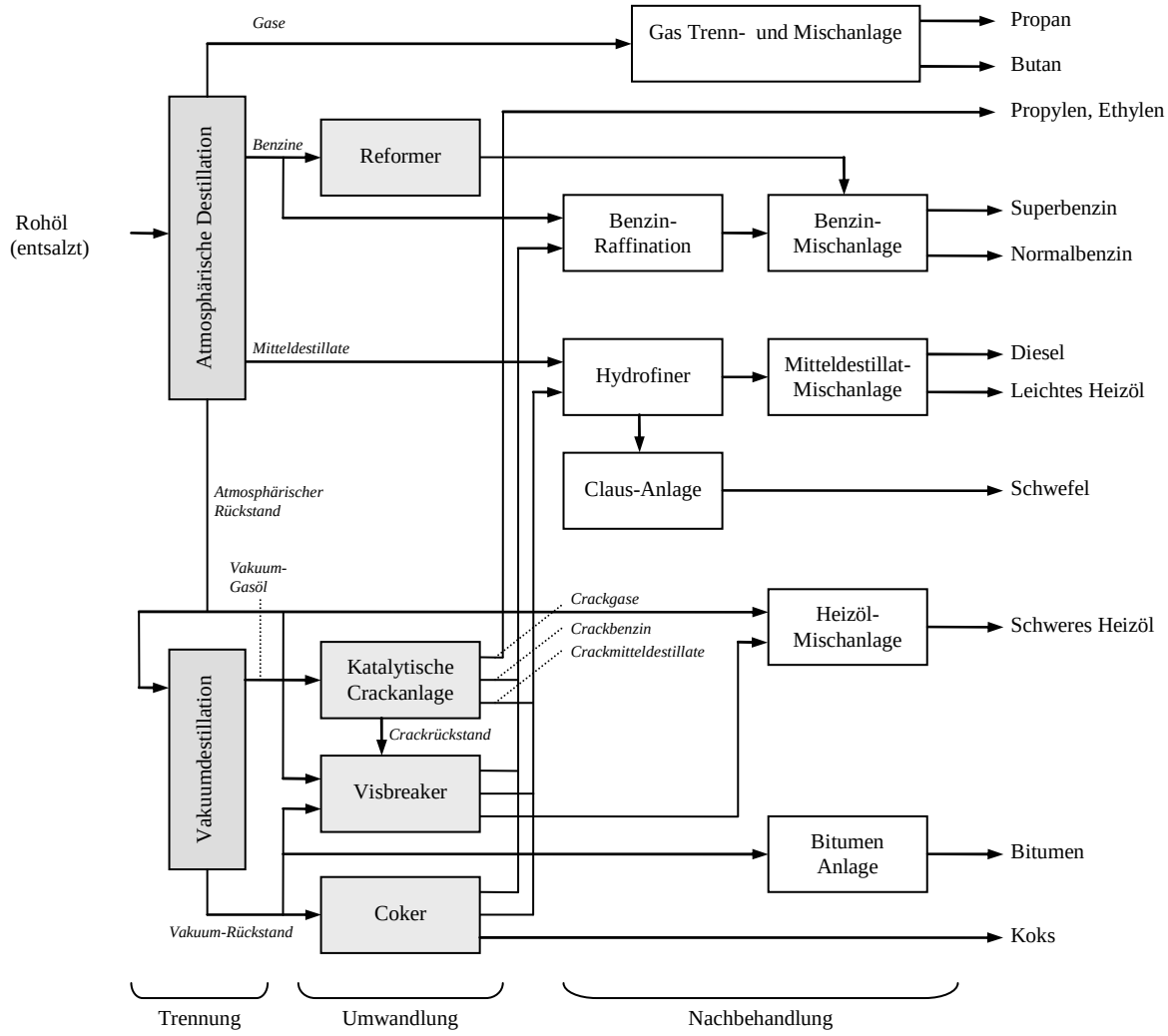


Abb. 2-28 Blockschema einer Raffinerie [55]

2.3.5 FCC als Technologie zur Herstellung von erneuerbaren Treibstoffen

Die Verwendung von pflanzlichen Ölen zur Herstellung von flüssigen Treibstoffen erlangte in den letzten Jahren starkes öffentliches und wirtschaftliches Interesse. Aufgrund der strukturellen Nähe der Bioöle zu Diesel wurde dabei vor allem die Herstellung von Biodiesel durch Umesterung forciert [47]. Auch die Herstellung von Bioethanol durch Fermentation von kohlehydrathältigen Einsatzstoffen zählt mittlerweile zum Stand der Technik.

Das katalytische Cracken von biogenen ölförmigen Einsatzstoffen stellt nach wie vor einen Sonderfall innerhalb der verfügbaren Technologien dar. Bis heute sind FCC-Anlagen nahezu ausschließlich in Erdölraffinerien zu finden. Die wirtschaftlichen Rahmenbedingungen, in welchen die Betreiber dieser Raffinerien agieren, lassen es kaum zu, dass wissenschaftliche Untersuchungen über den Einsatz von regenerativen Rohstoffquellen für FCC-Anlagen publiziert werden. Die verfügbaren wissenschaftlichen Publikationen beschränken sich daher

zumeist auf Grundlagenuntersuchen zu Cracken von Bioölen bzw. auf experimentelle Untersuchungen im Labormaßstab.

Von Idem et al. [56] wurde der Einfluss verschiedener Katalysatoren sowie der Reaktionstemperatur auf die Produktausbeute beim katalytischen Cracken von Rapsöl untersucht. Die Versuche führten sie in einem von außen beheizten Rohrreaktor im Labormaßstab, der im Festbett betrieben wurde, unter atmosphärischem Druck aus. Es wurde gezeigt, dass mit dem Einsatz von klassischen FCC-Katalysatoren, wie z.B. mit HZSM-5 Katalysatoren, eine hohe Ausbeute an flüssigen organischem Produkt zu erreichen ist. Die Wahl des Katalysators wirkte sich kaum auf die prinzipiellen Spaltreaktionen sondern verstärkt auf das sekundäre Cracken aus, wodurch die Produktausbeuten entsprechend beeinflusst wurden.
Dupain et al. [57] führten ebenfalls Experimente in einem FCC-Reaktor im Labormaßstab durch, wobei sie Temperatur und Verweilzeit variierten. Ein Ergebnis ihrer Arbeit war, dass die untersuchten Triglyceride in einem ersten Schritt thermisch gecrackt werden und die enthaltenen Fettsäuren frei liegen. Diese unterlaufen in weiterer Folge den gewohnten Crackmechanismus und reagieren zu den entsprechenden Produkten. Eine weitere Erkenntnis war die Beobachtung dass der Anteil an Aromaten im Produkt mit höheren Olefin-Gehalten im Einsatzstoff steigt. Weiters wurde festgestellt, dass der in den Einsatzstoffen enthaltene Sauerstoff während der Crackreaktionen vorwiegend zu Wasser umgewandelt wird.
Auch von anderen Forschungsgruppen wurden Versuche mit ähnlichen Apparaturen durchgeführt, auf welche an dieser Stelle jedoch nicht näher eingegangen wird [58 - 60].

Um mit den erzielten Ergebnissen eine bessere Annäherung an die Situation in Großanlagen zu erreichen, ist jedoch der Einsatz von Pilotanlagen notwendig, mit denen eine kontinuierliche Betriebsweise und eine permanente Regenerierung des verwendeten Katalysators möglich ist. Weltweit stehen der Forschung nur wenige Versuchsanlagen zur Verfügung, in welchen entsprechende Bedingungen eingestellt werden können. Das verstärkte Interesse an neuen bislang ungenutzten Technologien zur Herstellung von flüssigen Treibstoffen aus Biomasse hat jedoch in der letzten Zeit zu einer erhöhten Forschungsaktivität auf dem Gebiet geführt: Am Center for Research and Technology Hellas (CERTH) in Thessaloniki, Griechenland ist bereits seit mehreren Jahren eine Pilotanlage mit einem externem Riser-Regenerations-System im Einsatz [61]. Auch in Dongying, China wurde an der China University of Petroleum eine FCC-Pilotanlage mit einem zwei-stufigen Riseraufbau entwickelt, in welchem auch bereits der Einsatz von pflanzlichen Ölen und Altspeiseölen erfolgreich getestet wurde [62].

Am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften wurde 1996 von Reichhold und Hofbauer eine FCC-Pilotanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht entwickelt, welche seit damals als universelle Versuchsanlage für katalytisches Cracken zur Verfügung steht [63]. In Kapitel 2.3.6 findet sich eine genauere Beschreibung der Funktionsweise der Pilotanlage.

An der Anlage wurden bereits im Vorfeld umfassende Untersuchungen hinsichtlich der Eignung von ölförmigen biogenen Einsatzstoffen für FCC-Anlagen durchgeführt. Das Hauptaugenmerk lag diesbezüglich vor allem auf dem Einsatz von pflanzlichen Bioölen.
Ramakrishnan zeigte, dass sich Mischungen aus Vakuumgasöl und einem Anteil von pflanzlichen Bioölen von bis zu 40 m% problemlos als Einsatzstoff für FCC Anlagen eignen [47]. Der beobachtete Konversionsrückgang lässt sich auf den im Triglycerid eingelagerten Sauerstoff zurückführen, und wirkt sich vor allem auf den Gasanteil aus, während der Benzinanteil nahezu konstant bleibt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch beim Einsatz von Altspeiseölen erzielt [47, 64].
In darauf folgenden, ausführlichen Versuchsserien wurden die vier weltweit wichtigsten pflanzlichen Bioöle Rapsöl, Palmöl, Sojaöl und Sonnenblumenöl als Einsatzstoff getestet. Ebenso wurden unraffiniertes – also direkt aus der Pressung ohne Aufbereitung stammendes – Rapsöl und Sojaöl untersucht. Die Experimente beschränkten sich zunächst auf Beimischungen von 20 m% zu Vakuumgasöl und wurden in weiterer Folge schrittweise auf einen Anteil von 100 m% erhöht [54, 55, 65, 66]. Die aus diesen Experimenten stammenden Ergebnisse werden auch in der vorliegenden Arbeit an späterer Stelle dargelegt und wurden als Vergleichswerte bei der Auswertung der weiteren Versuche herangezogen.

Die Verwendung von pflanzlichen Bioölen für die Produktion von Treibstoffen ist in der letzten Zeit zunehmend der Kritik ausgesetzt in Konkurrenz mit der Herstellung von Lebensmittel zu stehen, was zu einer Erhöhung der Lebensmittelpreise führen könnte bzw. in manchen Anbauregionen Nahrungsknappheit verursachen könnte. Aus diesem Grund tritt die Nutzung von Abfallstoffen, sowie von holzartiger Biomasse als Rohstoff für die Gewinnung von flüssigen Energieträgern immer stärker in das Interesse der Forschungstätigkeiten. Da für katalytisches Cracken nur flüssige bzw. schmelzbare Einsatzstoffe in Frage kommen, eigenen sich zum Beispiel ölförmige Abfallstoffe, wie etwa Tierfette und Altspeiseöle, aber auch flüssige Produkte, die aus holzartiger Biomasse gewonnen werden, wie zum Beispiel Pyrolyseöl oder Produkte aus der Fischer-Tropsch-Synthese. Die Ergebnisse der Crackversuche mit den entsprechenden Einsatzstoffen sind an späterer Stelle dieser Arbeit zusammengefasst.

Einen weiteren neuartigen, viel versprechenden Einsatzstoff stellt Jatrophaöl, das Öl der Pflanze Jatropha Curcas (deutsch: Purgiernuss), dar. Da es sich dabei um eine Pflanzenart handelt, die unter sehr kargen Bedingungen kultiviert werden kann, eignet sie sich für den Anbau in Gebieten, welche bislang nicht für die Bepflanzung geeignet waren, wie zum Beispiel Savannengebiete. Aus diesem Grund würde der Anbau der Jatropha-Pflanze zu keiner direkten Verknappung der Anbaufläche von Lebensmitteln führen.

Zukünftige Untersuchungen könnten sich neben dem Einsatz von aus holzartiger Biomasse gewonnenen Ölen auch auf bislang unbeachtete Öle, wie zum Beispiel Algenöl, welches in Algenkulturen mit hohen Hektarerträgen gewonnen werden kann, konzentrieren.

2.3.6 Technikumsanlage an der TU Wien

2.3.6.1 Allgemeines

Der Aufbau und die Funktionsweise der FCC-Technikumsanlage ist bereits in früheren Arbeiten genau beschrieben worden. Aus diesem Grund wird auf diesen Punkt in der vorliegenden Arbeit nur kurz, soweit es für das Verständnis der in den nachfolgenden Kapiteln dargelegten Ergebnisse und Schlussfolgerungen notwendig ist, eingegangen.
Die ursprüngliche Versuchsanlage wurde von Hofbauer [67] und Reichhold [63, 68] Mitte der 1990 Jahre am damaligen Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik der Technischen Universität entwickelt. Diese Anlage wurde als universelle Testanlage für katalytische Crackversuche konzipiert und funktioniert nach dem Prinzip der internen Zirkulation wobei Riser und Regenerator in einer baulichen Einheit zusammengefasst sind.
Von Fimberger [69] und Ramakrishnan [47] wurde die Anlage in weiterer Folge zur Durchführung von Versuchen genutzt, und einige kleinere konstruktive Änderungen durchgeführt ohne jedoch das generelle Funktionsprinzip zu beeinflussen. Schablitzky [54] hat sich intensiv mit dem Aufbau, sowie mit der Verbesserung der Peripherie und mit der Modernisierung der Messdatenerfassung auseinandergesetzt.

2.3.6.2 Funktionsprinzip

Wie bereits erwähnt arbeitet die FCC-Versuchsanlage nach dem Prinzip der internen Zirkulation, in welchem der Katalysator zwischen zwei Wirbelschichten zirkuliert, die baulich in einer Einheit verbunden sind:

1) Austragende Wirbelschicht bzw. pneumatischer Transport im Riser
2) Blasenbildene Wirbelschicht im Regenerator

Das in Abb. 2-29 dargestellte Schema verdeutlich das prinzipielle Funktionsprinzip der Versuchsanlage. Die Grundmaße und Kennwerte der Anlage sind in Tab. 2-4 dargestellt.

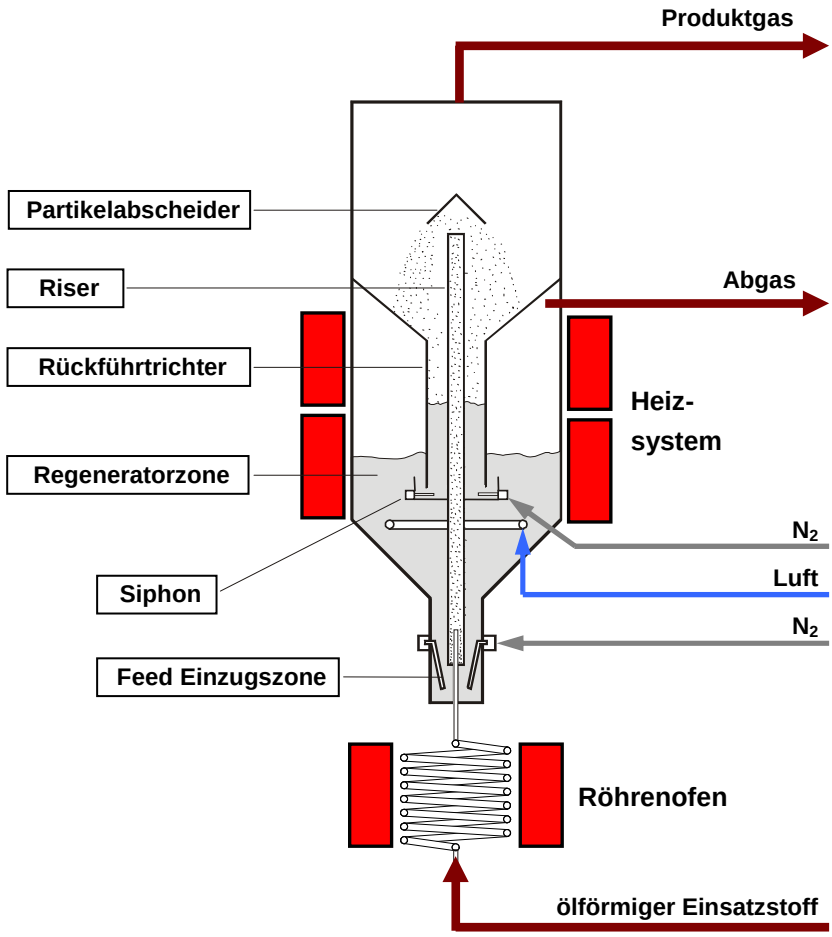


Abb. 2-29 Anlagenschema der FCC-Technikumsanlage

Der Einsatzstoff (in weiterer Folge auch Feed genannt) wird zunächst im Röhrenofen vorgewärmt und gelangt danach in den Riser. Durch den Kontakt mit dem heißen Katalysator verdampft der Feed schlagartig und das Gas-Feststoffgemisch wird aufgrund der Volumszunahme durch den Riser aufwärts transportiert. Während des Aufenthalts im Riser finden die Crackreaktionen statt, die auch dazu führen, dass sich Koks bildet, der sich an den Katalysatorpartikeln anlagert. Am oberen Ende des Risers ist ein Prallblech befestigt, an welchem der Katalysator vom gecrackten Gas abgetrennt wird und dieses die Anlage über die Produktgasleitung verlässt. Der Katalysator gelangt über den so genannten Rückführteil in den Regenerator. Dieser ist mit Luft fluidisiert wodurch der Koks bei Temperaturen über 600℃ abgebrannt wird. Danach gelangt der regenerierte Katalysator über den Boden erneut in den Riserbereich wo er wieder mit frischem Feed in Kontakt kommt. Zwischen dem Regenerator und dem Riser sind ein Siphon sowie eine Bodenfluidisierung angebracht, welche mit Stickstoff fluidisiert werden. Auf diese Weise kann sowohl der Transport der Katalysatorpartikel als auch eine Gastrennwirkung zwischen den beiden Bereichen bewerkstelligt werden.

Tab. 2-4: Kenndaten der FCC-Technikumsanlage

Höhe der Anlage	2500 mm
Länge des Risers	1977 mm
Durchmesser des Risers	20,5 mm
Regenerator Durchmesser	180 mm
Menge an Katalysator	9 - 12 kg
Riser Temperatur	450 – 550 ℃
Regenerator Temperatur	550 – 650 ℃
Druck	Umgebungsdruck
Feed Volumenstrom	2 - 3,5 l/h

3 Ergebnisse

3.1 Fischer-Tropsch

3.1.1 Auswahl und Modellierung des Prozesses

Als Ausgangsgröße für die Berechnungen und Modellierungen wurde eine großtechnische Biomassevergasungsanlage gewählt, die über einen thermischen Brennstoffeintrag von 500 MW verfügt. Dieser Wert entspricht einer Kapazität zur Herstellung von ca. 200 000 Tonnen Treibstoff pro Jahr.
In weiterer Folge wurden zwei Szenarien festgelegt mit welcher die entsprechende Leistung erreicht werden kann:

- 1 große, zentrale Anlage mit 500 MW_{th} Leistung
- 5 kleinere, dezentrale Einheiten mit je 100 MW_{th} Leistung

Beide Anlagenkonzepte wurden auf eine Maximierung der Ausbeute an Treibstoff optimiert, wobei die Erzeugung von Strom zur Deckung des Eigenbedarfs herangezogen wird. Beim Konzept mit den kleineren, dezentralen Einheiten erscheint es darüber hinaus sinnvoll, die im Prozess anfallende Wärme zur Produktion von Fernwärme zu nutzen.

3.1.1.1 Beschreibung des 500-MW-Konzept

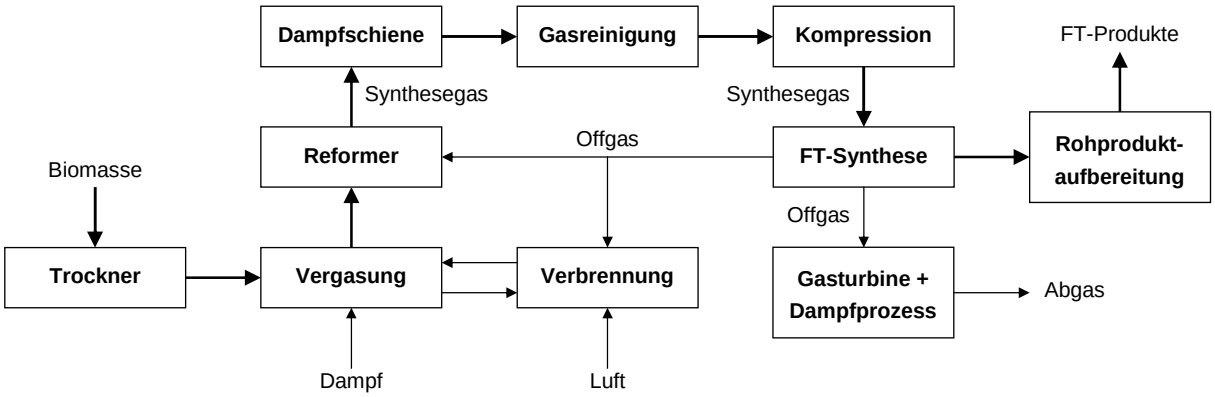


Abb. 3-1 Blockfließbild des 500-MW-Konzepts

Abb. 3-1 zeigt den prinzipiellen Aufbau des 500-MW-Konzepts anhand eines Blockfließbildes. Im ersten Schritt wird die Biomasse auf einen Restwassergehalt von 15 % getrocknet, bevor sie in den Vergaser gelangt. Dabei handelt es sich um eine allothermische atmosphärische Dampf-Vergasung entsprechend dem an der TU Wien entwickelten Güssing-Konzept [70]. Dieses besteht aus einem Vergasungsteil wo in einer stationären Wirbelschicht mit Hilfe von Wasserdampf aus dem Einsatzstoff ein hochkalorisches

Synthesegas, mit den Hauptbestandteilen H_2 und CO, hergestellt wird und dem Verbrennungsteil aus welchem die Wärme mit Hilfe des zirkulierenden Bettmaterials in den Vergasungsteil übertragen wird.
Anschließend an die Vergasung wird das Synthesegas der Gasreinigung und Konditionierung zugeführt. Als erstes werden in einem Steamreformer Methan und längerkettige Kohlenwasserstoffe mit Wasser zu CO und H_2 umgesetzt und somit die Ausbeute an Synthesegas sowie das H_2/CO-Verhältnis erhöht. Die Dampfschiene dient der Produktion von Strom durch Nutzung der Wärme des Produktgases und ist mit dem Dampfprozess gekoppelt. Die Gasreinigung umfasst Staubabscheidung, Reduzierung des Wassergehaltes sowie die nahezu vollständige Abtrennung der Katalysatorgifte CO_2 und H_2S aus dem Synthesegas mit Hilfe eines so genannten Benfield-Prozesses. In einer mehrstufigen Kompression wird das Synthesegas anschließend auf die für die Synthese notwendigen 25 bar verdichtet. Im Herzstück des Prozesses, der Fischer-Tropsch Synthese, erfolgt schließlich die Produktion von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus dem Synthesegas (Rohprodukt). Dieses kann nach einer entsprechenden Aufbereitung als der erwünschte Biotreibstoff angesehen werden.
Das bei der FT-Synthese anfallende Offgas (Gas das nicht umgesetzt sowie die gasförmigen Produkte der Synthese) wird zum Teil für die Beheizung des Steamreformers, zum Teil als Stützgas für den Verbrennungsteil des Vergasers und für die Stromerzeugung in der Gasturbine genutzt. Das auf diese Weise nicht verbrauchte Offgas wird rezykliert und neuerlich der Synthese zugeführt um die Ausbeute an Treibstoff zu maximieren.

3.1.1.2 Beschreibung des 100-MW-Konzept

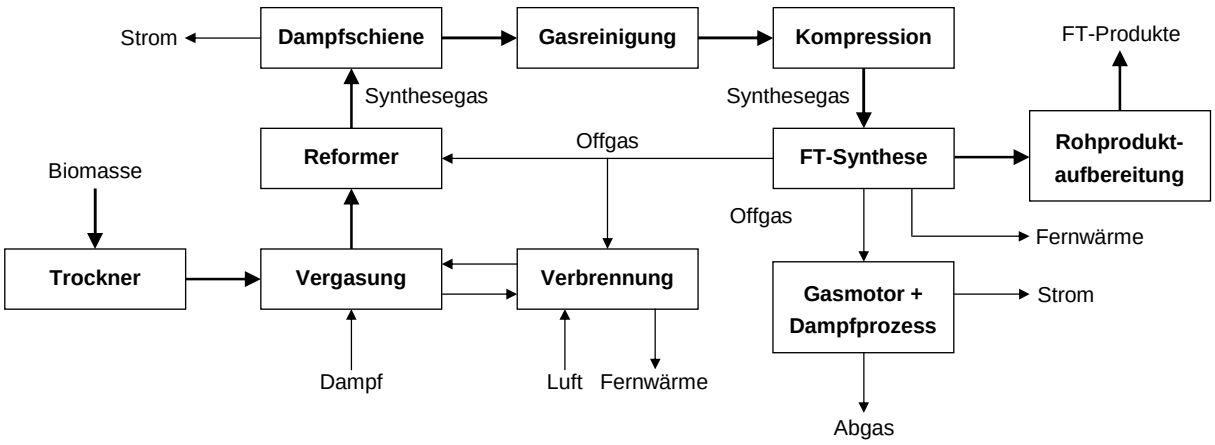


Abb. 3-2 Blockfließbild des 100-MW-Konzepts

Im Wesentlichen ist das 100-MW-Konzept identisch mit dem 500-MW-Konzept. Abgesehen vom kleineren Einsatzstrom wurde statt der Gasturbine ein Gasmotor eingeplant, welcher sich bei den in diesem Konzept vorliegenden Stoffströmen besser für die Stromproduktion

eignet [71]. Ein weiterer Unterschied liegt in der Auskopplung von Fernwärme welche an verschiedenen Stellen im System eingeplant ist.

3.1.1.3 Zusammensetzung der Biomasse

Für die Berechnungen wurden zwei verschiedene Biomassemischungen verwendet: Eine „konventionelle“ Mischung, welche zum größten Teil aus Waldhackgut besteht und eine „ambitionierte“ Mischung in welcher der Anteil an strohartiger Biomasse sowie an Hackgut aus Kurzumtriebsflächen deutlich höher ist. Die genaue Zusammensetzung kann Tab. 3-1 entnommen werden.

Tab. 3-1 Zusammensetzung der Biomassemischungen

	Biomasse-Mix	
Biomasse	Konventionell	Ambitioniert
Weizen (Gerste-) Stroh	20 %	30 %
Maisstroh	0 %	10 %
Ölsaatenstroh	0 %	2 %
Miscanthus	0 %	10 %
Hackgut von Kurzumtriebsflächen (SRF)	0 %	8 %
Waldhackgut	80 %	40 %
Wassergehalt w [kg/kg]	*0,45*	*0,35*

Holzartige Biomasse (in Form von Waldhackgut) ist aus land- und forstwirtschaftlicher Sicht leicht lieferbar, und ihr Einsatz in Biomassevergasungsanlagen kann als Stand der Technik angesehen werden. Für die Biomassevergasung stellt Stroh noch eine hohe technische Herausforderung dar, weshalb die Mischung als „ambitioniert“ bezeichnet wird. Aktuelle Forschungen auf dem Gebiet befassen sich aber zunehmend mit dem Einsatz von strohartiger Biomasse, weswegen der Einsatzstoff eine interessante Alternative darstellt.

3.1.1.4 Implementierung in IPSEpro

Die in Abb. 3-3 und Abb. 3-4 dargestellten Fließbilder des 500-MW- und 100-MW-Konzepts wurden mit Hilfe der Benutzeroberfläche PSE in IPSEpro erstellt. Darin sind die Rohrleitungen, Quellen und Senken, sowie die Grundoperationseinheiten dargestellt. Für eine bessere Veranschaulichung wurden die wesentlichen Anlagenkomponenten zu Gruppen zusammengefasst und grau hinterlegt.

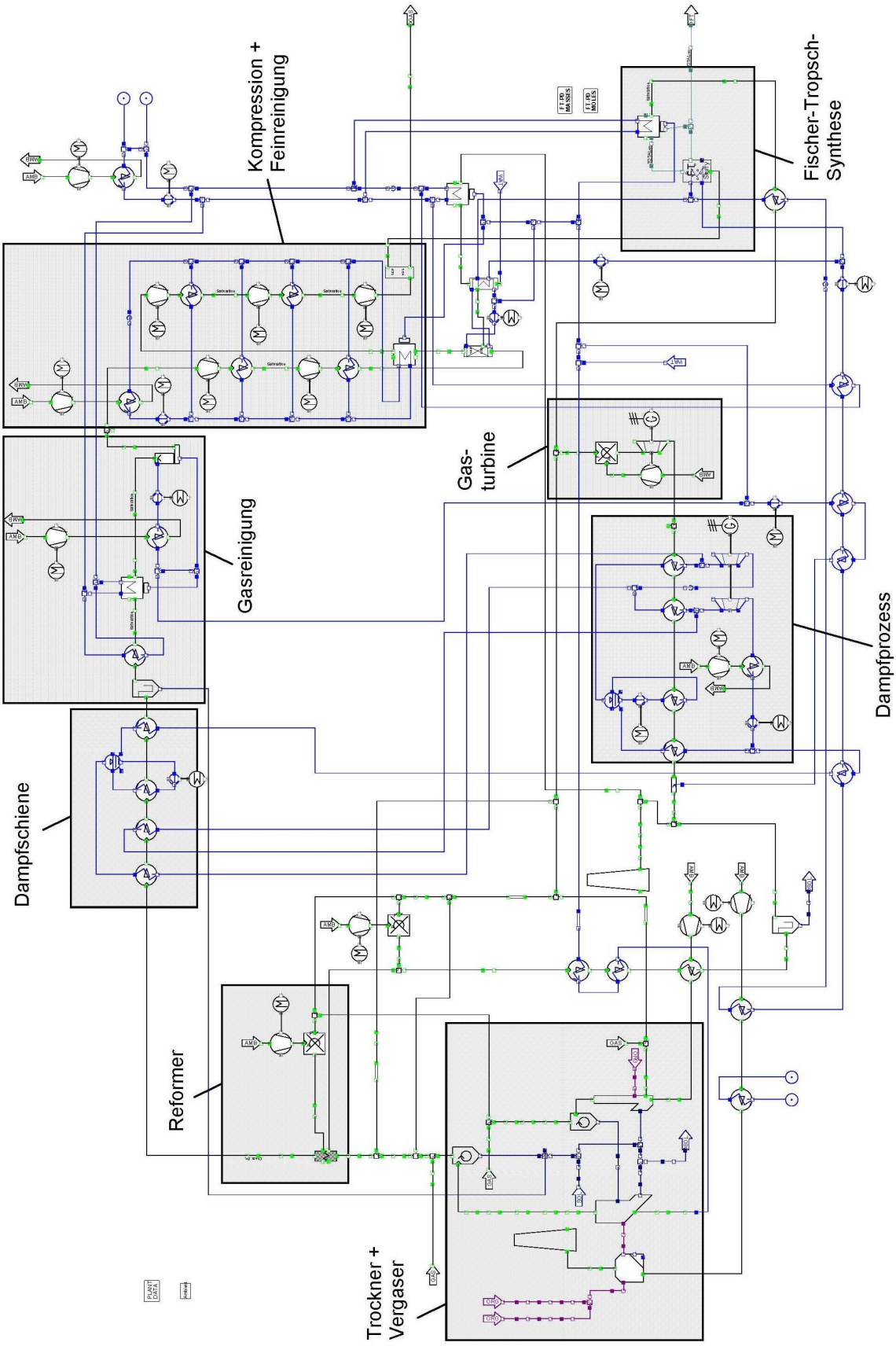


Abb. 3-3 IPSEpro Fließbild des 500-MW-Konzepts

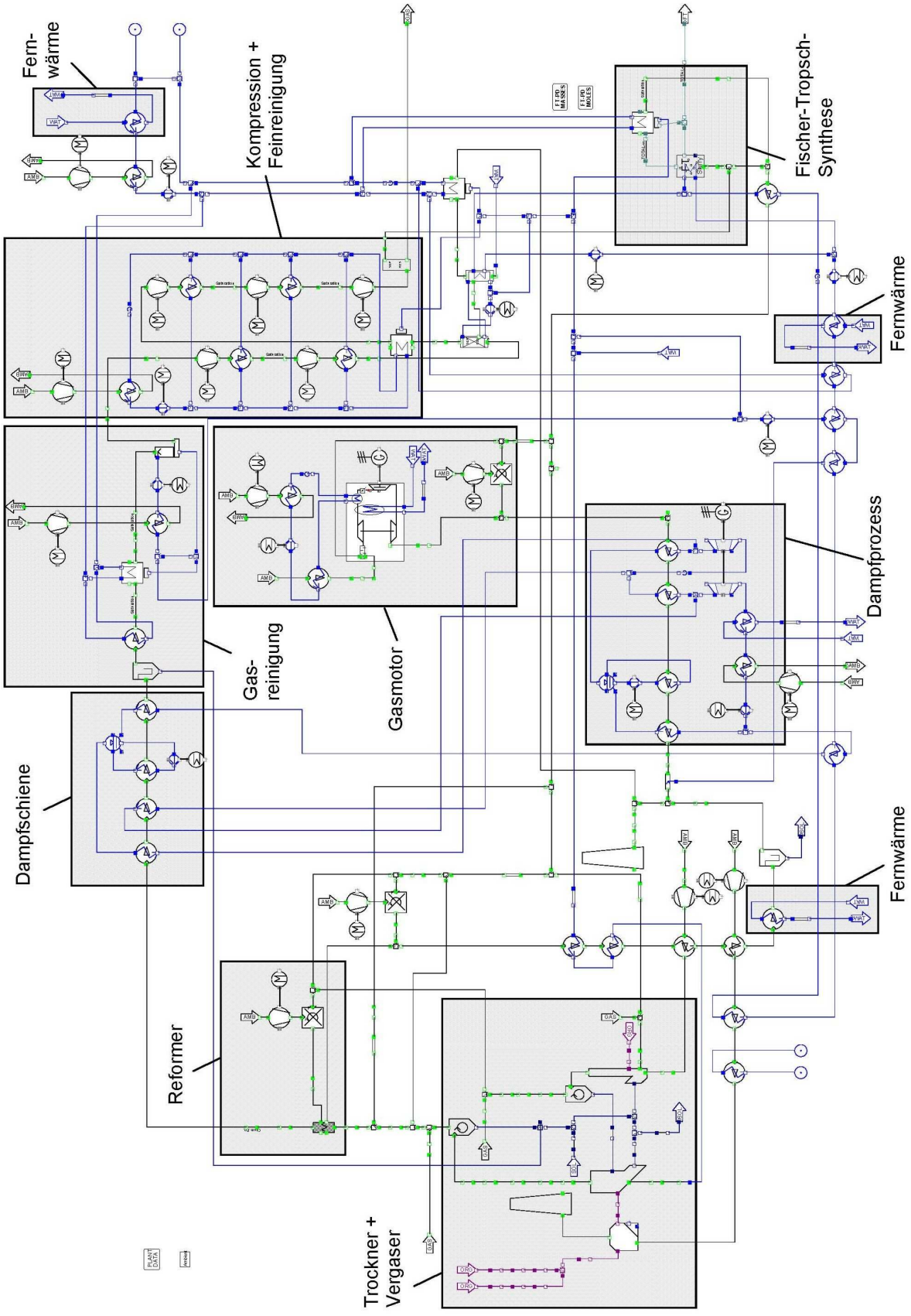


Abb. 3-4 IPSEpro Fließbild des 100 MW-Konzepts

3.1.2 Ergebnisse der Simulationen

3.1.2.1 Massenbilanz

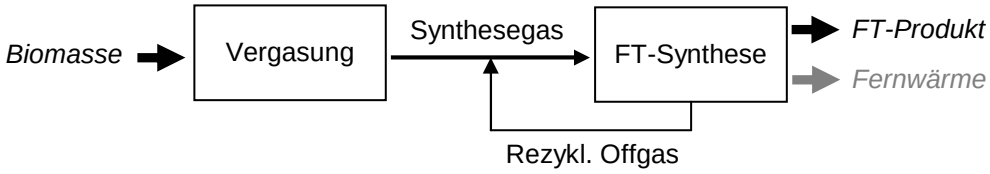


Abb. 3-5 Schema für die Massenbilanz des Fischer-Tropsch-Konzepts

Das in Abb. 3-5 abgebildete Schema zeigt die für die Erstellung der Massenbilanz der Fischer-Tropsch Szenarien wichtigen Teile. Dem aus der Vergasung stammenden Synthesegas wird das rezyklierte (also nicht anderweitig verbrauchte) Offgas beigemischt und anschließend im FT-Reaktor zu flüssigem (und gasförmigem) Produkt synthetisiert. Für die Auswertung der Massenbilanz ist die ausgekuppelte Fernwärme nicht relevant und deshalb in grau dargestellt.

Produktverteilung

Da für die Erstellung der Massenbilanz die Produktverteilung von großer Wichtigkeit ist, wird an dieser Stelle genauer darauf eingegangen.
Die Reaktionen der Fischer-Tropsch Synthese weisen grundsätzlich eine geringe Selektivität auf. Das gewonnene Produkt besitzt daher eine breite Verteilung: Von gasförmigem Produkt über Benzin und Diesel bis hin zu langkettigen Kohlenwasserstoffen. Die in Abb. 3-6 dargestellte Massen-Produktverteilung ergibt sich entsprechend der in Kapitel 2.2.6.4 beschriebenen ASF-Verteilung, wobei für die in der vorliegenden Arbeit behandelten Berechnungen ein Kettenwachstumskoeffizient $\alpha = 0{,}85$ angenommen wurde.

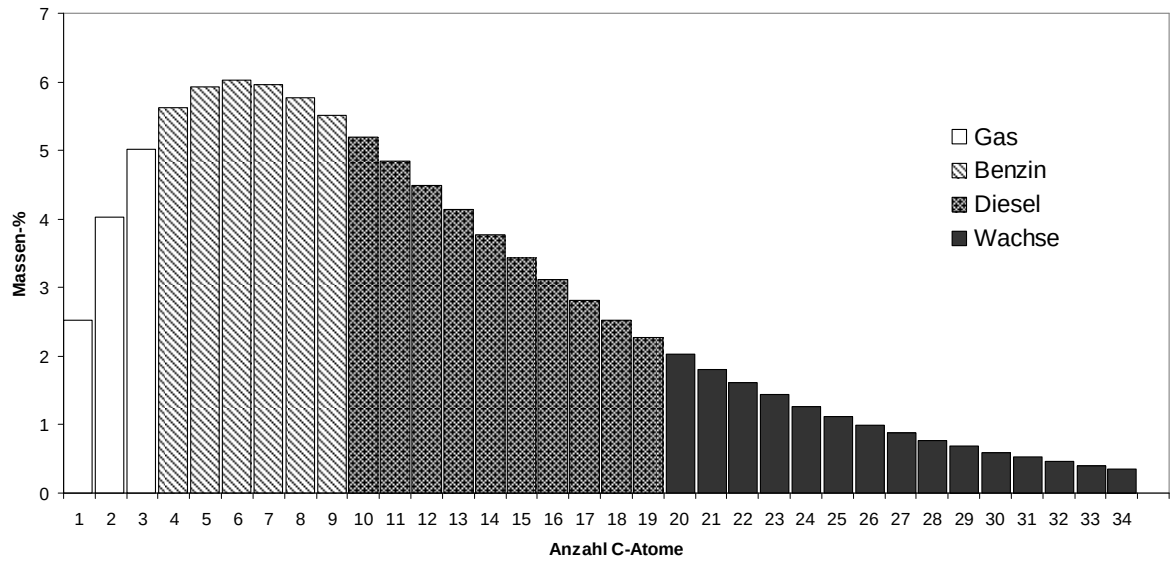


Abb. 3-6 ASF-Produktverteilung mit α=0,85

Die Unterteilung des Gesamtproduktes erfolgte gemäß der üblichen Siedebereiche der Fraktionen. Im Sinne einer besseren Überschaubarkeit wurden diese Grenzen beim jeweilig nächstliegenden ganzzahligen C-Atom gezogen und Überschneidungen zwischen den Fraktionen vernachlässigt. Tab. 3-2 gibt einen Überblick über die Siedebereiche und Massenanteile des FT-Gesamtprodukts. Für die weiterführenden Berechnungen bezieht sich die Bezeichnung FT-Produkt auf die flüssigen Anteile des FT-Gesamtprodukts, da die gasförmigen Anteile zum Offgas gezählt werden und den Prozess nicht verlassen.

Tab. 3-2 Massenanteile im FT-Produkt

Fraktion	Siedebereich	Kettenlänge	Anteil FT-Gesamtprodukt	Anteil FT-Produkt (flüssig)
Gas	0℃ - 20℃	C1 – C3	11,57 m%	0,00 m%
Benzin	20℃ - 170℃	C4 - C9	34,81 m%	39,37 m%
Diesel	170℃ - 320℃	C10 – C19	36,61 m%	41,40 m%
Wachse	> 320℃	C20 – C35	17,01 m%	19,23 m%

Ergebnisse

Tab. 3-3 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen für die vier untersuchten Szenarien. Aufgrund des unterschiedlich hohen Wassergehalts der beiden Biomassemischungen ergeben sich bei gleich bleibendem thermischem Input unterschiedliche Werte für den notwendigen Eintrag an frischer (feuchter) Biomasse. Der Anteil an rezykliertem Offgas im Synthesegas ist eher gering und bewegt sich zwischen 7 und 11 m%. Daraus resultierten annähernd gleich bleibende Massenströme an Fischer-Tropsch-Produkt von 23 bis 24,5 t/h.

Tab. 3-3 Massenbilanz der vier FT-Szenarien

Konzept Biomassemischung		500-MW Konventionell	500-MW Ambitioniert	5x100-MW Konventionell	5x100-MW Ambitioniert
Biomasse (feucht)	[t/h]	199,5	167,4	200	167
Biomasse (trocken)	[t/h]	109,7	108,8	109,7	108,8
Synthesegas (inkl. rezykliertes Offgas)	[t/h]	83,8	81,4	79,6	79,5
Offgas	[t/h]	25,4	25,3	24,6	24,7
Offgas rezykliert	[t/h]	6,8	9,2	5,3	6,7
FT-Produkt	[t/h]	24,5	23,6	23,0	23,0
prozentueller Anteil FT-Produkt bezogen auf feuchte Biomasse (m%)	[m%]	12,3	14,1	11,5	13,8

3.1.2.2 Energiebilanz

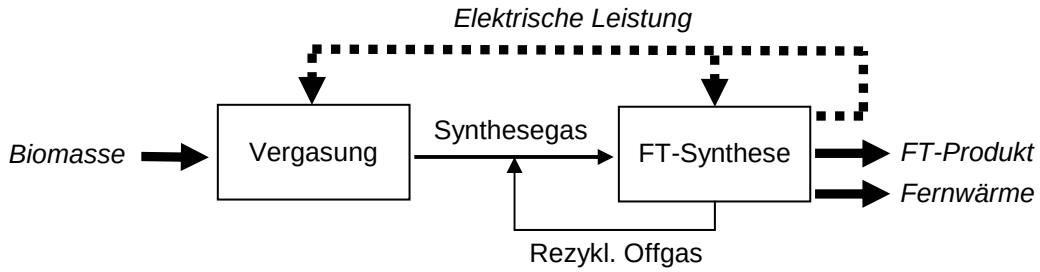


Abb. 3-7 Schema für die Energiebilanz des Fischer-Tropsch-Konzepts

In Abb. 3-7 sind die für die Erstellung der Energiebilanz wichtigen Teile der FT-Konzepte dargestellt. Neben den in die Massenbilanz eingerechneten Stoffströmen wird auch die Leistung der Fernwärme berücksichtigt.

Biomasse

Für die Bestimmung der thermischen Leistung der Biomasse ist die Berechnung des Heizwertes notwendig. Eine gute und relativ einfache Möglich stellt die Näherungsformel nach Boie in Gleichung (3.1) dar. Dabei handelt es sich um eine empirische Formel, welche sich in der Praxis gut bewährt hat. C, H, S, N und O beziehen sich hier auf die Elementarzusammensetzung in m% der Trockenmasse, das Ergebnis entspricht dem unteren Heizwert in der Einheit MJ/kg.

$$H_{u(trocken)} = 34{,}8 \cdot C + 93{,}9 \cdot H + 10{,}5 \cdot S + 6{,}3 \cdot N - 10{,}8 \cdot O \qquad (3.1)$$

Die Berechnung des Heizwerts der feuchten Biomasse erfolgt mit der Formel (3.2), wobei w den Wassergehalt darstellt und in der Konstante 2,44 die Verdampfungsenthalpie des Wassers berücksichtigt ist. Die Ergebnisse haben wieder die Einheit MJ/kg und sind in Tab. 3-4 zusammengefasst.

$$H_{u(feucht)} = H_{u(trocken)}(1-w) - 2{,}44 \cdot w \tag{3.2}$$

Tab. 3-4 Berechnete Heizwerte der Biomassemischungen

Biomassemischung		Konventionell	Ambitioniert
$H_{u(feucht)}$	[MJ/kg]	9,02	10,75
$H_{u(trocken)}$	[MJ/kg]	18,40	17,85

Die folgenden Gleichungen (3.3) und (3.4) dienen abschließend der Berechnung der thermischen Leistung der zugeführten Biomasse.

$$P_{Biomasse(trocken)} = \dot{m}_{Biomasse(trocken)} \cdot H_{u(trocken)} = \dot{m}_{Biomasse(feucht)} \cdot (1-w) \cdot H_{u(trocken)} \tag{3.3}$$

$$P_{Biomasse(feucht)} = \dot{m}_{Biomasse(feucht)} \cdot H_{u(feucht)} \tag{3.4}$$

Fischer-Tropsch-Produkt

Für die in Gleichung (3.5) angegebene Berechnung der Leistung des Fischer-Tropsch-Produkts wird ein Heizwert verwendet welcher mit Hilfe der Produktverteilung und Literaturwerte für Alkane bestimmt werden kann und einen Wert von 43,99 MJ/kg aufweist.

$$P_{FT-Produkt} = \dot{m}_{FT-PRodukt} \cdot H_{u,FT-Produkt} \tag{3.5}$$

Strom

Für die Erzeugung von elektrischem Strom dient wie bereits oben erwähnt eine Kombination von Dampfprozess + Gasturbine (500-MW-Konzept) sowie eine Kombination von Dampfprozess + Gasmotor (100-MW-Konzept). Die entsprechenden Leistungsdaten sind in Tab. 3-5 zusammengefasst, und wurden den in IPSEpro verwendeten Anlagenkomponenten entnommen. Da der produzierte elektrische Strom für die Deckung des Eigenverbrauchs herangezogen wird und die Konzepte so gerechnet wurden, dass kein zusätzlicher Strom ausgekuppelt wird, entspricht der Eigenverbrauch der Summe der produzierten elektrischen Leistung. Auffallend ist der hohe Anteil an elektrischer Leistung von ca. 60 % der für die

Kompression des Synthesegases benötigt wird, ein Charakteristikum der Fischer-Tropsch-Druck-Synthese und Wermutstropfen bei der Realisierung von Großanlagen.

Tab. 3-5 Übersicht Elektrische Leistung

Konzept		500-MW	500-MW	5x100-MW	5x100-MW
Biomassemischung		Konventionell	Ambitioniert	Konventionell	Ambitioniert
Dampfprozess	[MW]	28,3	27,2	25,3	24,4
Gasturbine	[MW]	15,2	13,5	-	-
Gasmotor	[MW]	-	-	18,1	16,1
Summe el. Leistung	[MW]	43,4	40,6	43,4	40,5
Eigenverbrauch	[MW]	43,4	40,6	43,4	40,5
davon Kompression Synthesegas	[MW]	25,4	24,8	24,5	24,4

Fernwärme

Eine Nutzung der im Prozess anfallenden Fernwärme wurde nur beim 100-MW-Konzept vorgesehen, da diese vor allem in einem System dezentraler, kleinerer Anlagen sinnvoll erscheint während die bei der Großanlage produzierte Fernwärme möglicherweise schwer abzusetzen ist. Der höhere Leistungswert bei der ambitionierten Biomassemischung lässt sich auf den geringeren Wassergehalt des Einsatzstoffs zurückführen. Der geringere Trocknungsaufwand führt somit zu einer größeren Menge an Energie die für die Auskopplung von Fernwärme nutzbar gemacht werden kann.

Tab. 3-6 Übersicht Fernwärme

Konzept		500-MW	500-MW	5x100-MW	5x100-MW
Biomassemischung		Konventionell	Ambitioniert	Konventionell	Ambitioniert
Fernwärme	[MW]	-	-	16,2	48,9

Wirkungsgrade

Der energetische Gesamtwirkungsgrad kann als Verhältnis der nutzbaren Leistung zur eingesetzten Leistung definiert werden. Beim Bruttowirkungsgrad (3.7) setzt sich die nutzbare Leistung additiv aus den Anteilen des FT-Produkts, der Fernwärme und der elektrischen Leistung (Strom) zusammen. Da der Strom jedoch in den behandelten Konzepten zur Deckung des Eigenbedarfs produziert wird, kann beim Nettowirkungsgrad (3.8) nur FT-Produkt und Fernwärme berücksichtigt werden. Der Nettowirkungsgrad liegt somit immer unter dem Bruttowirkungsgrad.

$$\eta = \frac{P_{Nutz}}{P_{Input}} \tag{3.6}$$

$$\eta_{brutto} = \frac{P_{FT-Produkt} + P_{Fernwärme} + P_{Strom}}{P_{Biomasse}} \quad (3.7)$$

$$\eta_{netto} = \frac{P_{FT-Produkt} + P_{Fernwärme}}{P_{Biomasse}} \quad (3.8)$$

Tab. 3-7 zeigt zusammenfassend die Leistungen von Biomasse und Produkten sowie die Wirkungsgrade für die untersuchten Szenarien. Da beim 500-MW-Konzept keine Produktion von Fernwärme vorgesehen wurde und der Strom zur Deckung des Eigenbedarfs herangezogen wird, ergibt sich der Nettogesamtwirkungsgrad hier ausschließlich durch die Leistung des FT-Produkts.

Tab. 3-7 Energiebilanz und Wirkungsgrade der vier FT-Szenarien

Konzept Biomassemischung		500-MW Konventionell	500-MW Ambitioniert	5x100-MW Konventionell	5x100-MW Ambitioniert
Biomasse (feucht)	[MW]	500	500	500	500
Biomasse (trocken)	[MW]	561	540	500	540
FT-Produkt	[MW]	299,9	288,4	282,5	282,0
Strom	[MW]	43,4	40,6	43,4	40,5
Fernwärme	[MW]	0	0	16,0	49,0
Gesamtwirkungsgrad brutto	%	66,7	65,8	68,5	74,2
Gesamtwirkungsgrad netto	%	60,0	57,7	59,8	66,1

3.1.3 Aufbereitung des Fischer-Tropsch Rohprodukts

Das bei der Fischer-Tropsch Synthese gewonnene flüssige Produkt kann nicht direkt als Treibstoff eingesetzt werden, daher ist in diesem Zusammenhang auch oft die Rede von „Rohprodukt“. Für die Verwendung des Produkts als Treibstoff ist eine Rohprodukt-Aufbereitung notwendig, die folgende Schritte umfassen sollte:

- Auftrennung der Fraktionen (Benzin, Diesel, Wachse) nach Siedebereich
- Anpassung der Qualität der Treibstoffe an entsprechende Standards
- Erhöhung der Ausbeute durch Aufarbeitung der Wachs-Fraktion

Die Qualität des Treibstoffs wird erstens durch die Einhaltung gesetzlicher Grenzwerte bezüglich Inhaltsstoffe und Emissionswerte gewährleistet und zweitens durch Kennzahlen wie die Klopffestigkeit bei Benzin (Oktanzahl) und die Zündwilligkeit bei Diesel (Cetanzahl) beschrieben. Durch die Aufbereitung des Rohprodukts sollen die Treibstoffe den üblichen Qualitätsstandards angepasst werden. Die im Rohprodukt enthaltene Wachsfraktion besteht aus Kohlenwasserstoffen höherer Kettenlänge. Diese können mit Hilfe von Cracktechnologien teilweise in kürzerkettige Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden und

somit die Ausbeute an flüssigen Treibstoffen erhöht werden. Dafür bieten sich zwei Technologien an, die im Folgenden kurz dargestellt sind:

- Hydrocracking
- Fluid Catalytic Cracking

3.1.3.1 Aufbereitung mittels Hydrocracking

Das flüssige Fischer-Tropsch Rohprodukt wird zunächst mittels Destillation in seine Fraktionen aufgetrennt, welche anschließend weiter aufgearbeitet werden. Da die Benzinfraktion der Fischer-Tropsch Synthese eine niedrige Oktanzahl (ROZ ca. 40, Quelle: [72]) besitzt und nicht direkt als Kraftstoff eingesetzt werden kann, wird hier die Bezeichnung Naphta verwendet. Dieses Naphta kann mittels Isomerisierung in höheroktaniges Benzin umgewandelt werden, wobei auch ein Teil zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen reagiert. Die Dieselfraktion weist aufgrund des hohen Anteils an geradkettigen Alkanen eine sehr hohe Qualität auf und kann grundsätzlich direkt als Treibstoff verwendet werden.
Beim Hydrocracking wird der Einsatzstoff unter Zugabe von Wasserstoff bei hohen Drücken in kürzerkettige Kohlenwasserstoffe gespalten. Da die Produkte praktisch frei von Aromaten und Olefinen sind, eignet sich Hydrocracken vor allem für die Herstellung von Dieselkraftstoff, da dieser somit über eine hohe Cetanzahl verfügt. Das anfallende Naphta weist aus demselben Grund eine relativ niedrige Qualität auf, weshalb es wie das Naphta aus der FT-Synthese der Isomerisierung zugeführt werden muss. Kerosin, welches den größten Anteil des Crackproduktes ausmacht, bietet sich als Mischkomponente für den Dieselkraftstoff an. Erstens liegt der Siedeschnitt von Kerosin teilweise im Bereich der Dieselfraktion, zweitens entstehen beim Hydrocracking hauptsächlich gesättigte Verbindungen welche sich für die Verbesserung der Dieselqualität anbieten. Da sich nicht der gesamte Einsatzstoff in leichtere Produkte umsetzen lässt, fällt auch Rückstand an. Dieser könnte sowohl thermisch als auch anderweitig verwendet werden.
Abb. 3-8 gibt einen Überblick über das Konzept zur Aufarbeitung des FT-Rohprodukts mittels Hydrocracking.

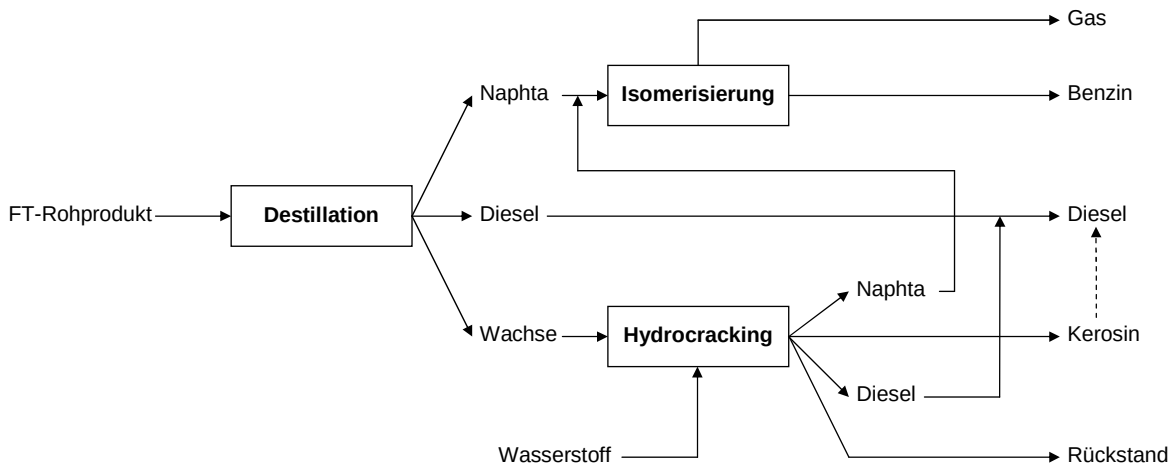


Abb. 3-8 Aufarbeitung des Rohprodukts mittels Hydrocracking

Bei der Verwendung von Hydrocracking als Aufarbeitung der Wachse wird Wasserstoff als Betriebsmittel benötigt. Bislang gibt es erst wenige Anhaltspunkte für den tatsächlichen Verbrauch an Wasserstoff bei Fischer-Tropsch-Wachsen. Literaturstellen sprechen von 2,5 bis 10 m% Wasserstoffverbrauch bezogen auf den Einsatzstoff [73, 74].

Tab. 3-8 Zusammensetzung des Crackprodukts sowie des Gesamtprodukts nach der Aufbereitung mittels Hydrocracking

Crackprodukt			Gesamtprodukt		
Fraktion	Siedebereich	Anteil [75]	Fraktion	Siedebereich	Anteil
Naphta	20 – 170 ℃	11,8 m%	Gas	0 – 20 ℃	2,1 m%
Kerosin	150 – 200 ℃	38,5 m%	Benzin	20 – 170 ℃	39 ,6 m%
Diesel	170 – 320 ℃	2,3 m%	Diesel	150 – 320 ℃	49, 2 m%
Rückstand	320 ℃ +	47,4 m %	Rückstand	320 ℃ +	9, 1 m%

Wie in Tab. 3-8 ersichtlich, bewirkt die Aufbereitung vor allem eine Erhöhung der Dieselfraktion von 41,4 auf 49,2 m%, was auf die Beimischung des Kerosins zurückzuführen ist. Der Benzinanteil bleibt quasi unverändert. Der langkettige Rückstand wird von 19,2 auf 9,1 m% halbiert (vgl. Tab. 3-2). Die Möglichkeit von einer weiteren Reduzierung des Rückstandes und der damit einhergehende Erhöhung der Ausbeute wäre im Rahmen zukünftiger Forschungsarbeiten zu klären.

3.1.3.2 Aufbereitung mittels Fluid Catalytic Cracking

Das Konzept zur Aufbereitung des Fischer-Tropsch-Rohprodukts (Abb. 3-9) mittels Fluid Catalytic Cracking ist im Aufbau grundsätzlich ähnlich wie das oben beschriebene Konzept mittels Hydrocracking. Die Hauptprodukte von FCC sind Benzin und auch gasförmige Kohlenwasserstoffe. Hinsichtlich der Benzinqualität von mittels FCC gecracktem FT-Wachsen sind bislang keine brauchbaren Daten verfügbar. Da die Wachse jedoch ein

geradkettiger gesättigter Einsatzstoff sind, wird von einer eher mittelmäßigen Qualität auszugehen sein. Für eine hohe Kraftstoffqualität wäre im Einsatz ein höherer Anteil an ungesättigten Substanzen notwendig. Als Mischkomponente für isomerisiertes Benzin könnte das Benzin jedoch durchaus geeignet sein.
Das LCO aus FCC-Anlagen, welches als Mitteldestillat denselben Siedeschnitt wie Dieselkraftstoff aufweist, wird normalerweise, aufgrund seiner niedrigen Zündwilligkeit, Heizöl beigemischt. Hier könnte das LCO jedoch wegen der geradkettigen Alkane im Einsatzstoff einen brauchbaren Dieselkraftstoff darstellen. Mit 0,9 m% am Gesamtprodukt besitzt es aber nur eine geringe Bedeutung.

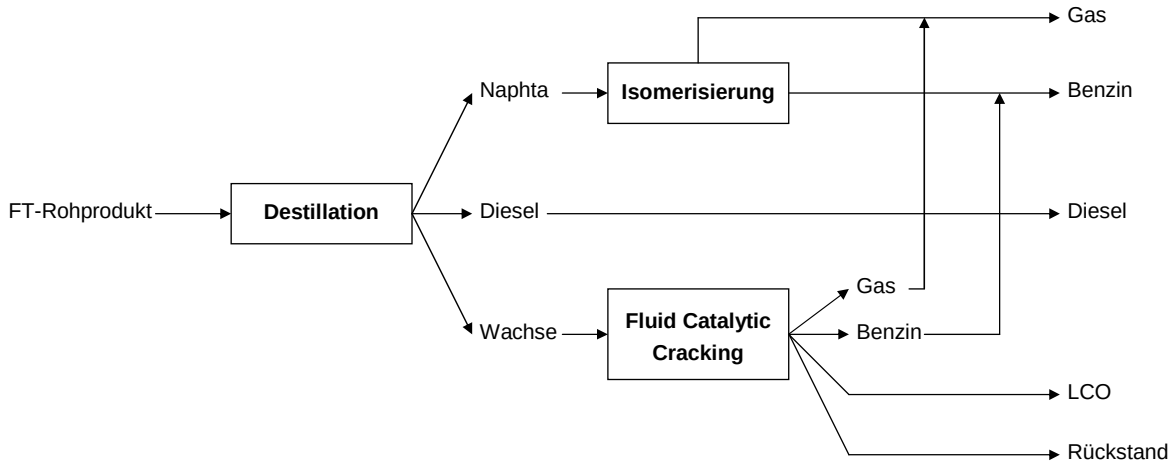


Abb. 3-9 Aufarbeitung des Rohprodukts mittels FCC

Wie in Tab. 3-9 ersichtlich, findet bei der Aufarbeitung mittels FCC eine Verschiebung des Produktspektrums in Richtung leichter siedender Fraktionen, wie Benzin und gasförmige Kohlenwasserstoffe statt, während der Dieselanteil unverändert bleibt (vgl. Tab. 3-2).

Tab. 3-9 Zusammensetzung des Crackprodukts sowie des Gesamtprodukts nach der Aufbereitung mittels FCC

Crackprodukt			Gesamtprodukt		
Fraktion	Siedebereich	Anteil [57], gemittelt	Fraktion	Siedebereich	Anteil
Gas	0 – 20 ℃	20,8	Gas	0 – 20 ℃	6,0
Benzin	150 – 200 ℃	61,2	Benzin	20 – 170 ℃	49,2
LCO	170 – 320 ℃	4,6	Diesel	150 – 320 ℃	41,4
Rückstand	320 ℃ +	11,1	LCO	150 – 320 ℃	0,9
Koks		Rest	Rückstand	320 ℃ +	2,1

Ein Vorteil in der Verwendung von FCC als Wachsaufbereitung liegt darin, dass kein teures Betriebsmittel wie Wasserstoff benötigt wird. Außerdem können mit Hilfe von FCC neben Diesel auch höherwertige Ottokraftstoffe hergestellt werden.

Das katalytische Cracken von Fischer-Tropsch-Wachsen stellt eine interessante Aufgabenstellung für zukünftige Untersuchungen an der Pilotanlage des Instituts für Verfahrenstechnik dar. Aufgrund der kontinuierlichen Betriebsweise der Anlage könnten Daten gewonnen werden, mit welchen die in Großanlagen erzielbaren Leistungen besser abgeschätzt werden können. Außerdem können weitere Aufschlüsse hinsichtlich der Kraftstoffqualitäten ermöglicht werden.

3.2 Fluid Catalytic Cracking

Der Schwerpunkt der in den folgenden Kapiteln beschriebenen Crackversuche lag in der Untersuchung von alternativen, biogenen Einsatzstoffen. Dazu zählen klassische pflanzliche Bioöle wie Raps-, Soja- und Palmöl, sowie Jatrophaöl, Altspeiseöle, Tierfett und Pyrolyseöle. Neben einer kurzen Beschreibung des Produktspektrums und der Auswertesystematik sollen an dieser Stelle die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten zusammengefasst werden. Genauere Beschreibungen der einzelnen Projekte finden sich in den erwähnten Literaturstellen. In weiterer Folge ist ein großtechnisches Modell für Fluid Catalytic Cracking beschrieben, wofür auch Massen- und Energiebilanzen erstellt wurden.
Wie bereits einleitend erwähnt, basieren die in den folgenden Kapiteln angeführten Ergebnisse auf Versuchsreihen mit der am Institut entwickelten FCC-Technikumsanlage. Auf eine Simulation mittels IPSEpro wurde verzichtet, da aufgrund der Komplexität der Stoffe (neben Alkanen enthält das FCC-Produkt auch Aromaten, ungesättigte und isomere Verbindungen) keine brauchbaren Ergebnisse erzielt worden wären. Außerdem stellen die Versuchsergebnisse durchaus hilfreiche und belastbare Daten für die in weiterer Folge erstellten Massen- und Energiebilanzen sowie für die ökonomische Abschätzung dar.

3.2.1 Ergebnisse der Crackversuche mit der Technikumsanlage

3.2.1.1 Auswertungsmethodik und Produktspektrum

Versuchsanlagenaufbau und Produktspektrum

In Abb. 3-10 ist der gesamte Versuchanlagenaufbau der FCC-Technikumsanlage inklusive der für die Auswertung notwendigen Peripherie dargestellt.

Das während des Crackprozesses entstandene Produktgas (vgl. Kapitel 2.3.6 über den Aufbau der Technikumsanlage) wird mittels einer mehrstufigen Kondensation in eine bei Raumtemperatur flüssige und eine gasförmige Fraktion aufgetrennt. Mit Hilfe von Gaschromatographen können die beiden Fraktionen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung analysiert werden.
Die Analyse des flüssigen, organischen Produkts erfolgt mittels Simulierter Destillation, wobei der Siedeverlauf und somit der Anteil an Benzin, LCO und Rückstand der Flüssigkeit bestimmt wird. Zusätzlich fällt beim Cracken von biogenen Einsatzstoffen auch Wasser als flüssiges Produkt an, welches aus den in den Triglyceriden eingelagerten Sauerstoffatomen gebildet wird und für die Versuchsauswertung gravimetrisch bestimmt wird.
Das gasförmige Produkt wird mittels Gaschromatographie auf seine Zusammensetzung hin analysiert. Die Hauptbestandteile sind gasförmige Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan, Ethylen, Propan, Propylen sowie verschiedene Butane und Butene. Daneben enthält das Gas auch noch Anteile von Inertgasen aus den Fluidisierungen sowie kleinere Mengen an

C_5- und C_6-Kohlenwasserstoffen. Letztere lassen sich auf eine unvollständige Kondensation zurückführen und werden in der Auswertung der Benzinfraktion zugerechnet. Für die weitere großtechnische Verwendung sind vor allem Ethylen und Propylen (bzw. Ethen und Propen) wichtig, da diese wertvolle Grundstoffe für die chemische Synthese darstellen und z.B. in der Kunststoffindustrie als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Polymeren dienen.
Beim Cracken von sauerstoffhältigen Triglyceriden entstehen auch im gasförmigen Produkt Gase, die Sauerstoff enthalten, wie Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Im Vergleich zur Masse an gebildetem Wasser machen diese jedoch nur ca. ein Zehntel aus.
Als dritte Fraktion kann mit Koks die feste Fraktion angesehen werden. Dieser entsteht, wie bereits erklärt, während des Crackprozesses und lagert sich in den Poren des Katalysators ab. Da der Koks kontinuierlich im Regenerator abgebrannt wird, ist eine direkte Bestimmung nicht möglich, er kann jedoch über die Zusammensetzung des Regeneratorabgases indirekt berechnet werden.
Auf weitere Ausführungen hinsichtlich der Auswertesystematik und der entsprechenden Berechnungen der FCC-Technikumsanlage wurde in dieser Arbeit verzichtet. Reichhold [63], Fimberger [69] und Schablitzky [54] haben sich intensiv mit der Thematik befasst.

Abb. 3-10 zeigt den Versuchsanlagenaufbau inklusive der für die Auswertung wichtigen Peripherieteile.

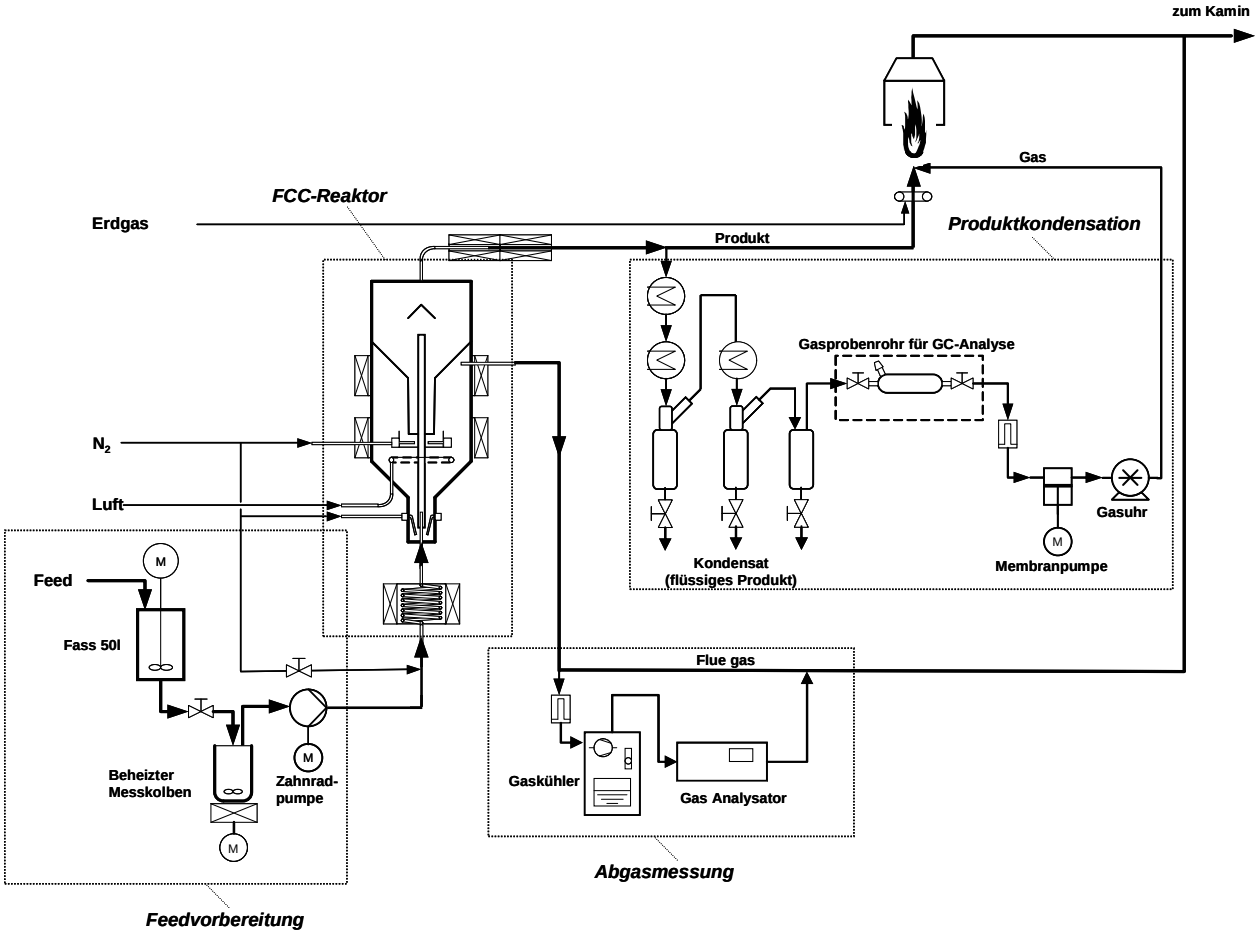


Abb. 3-10 Versuchsanlagenaufbau mit Peripherie

Die folgende Abb. 3-11 gibt einen Überblick über das Produktspektrum, sowie die Einteilung in gasförmige, flüssige und feste Fraktion.

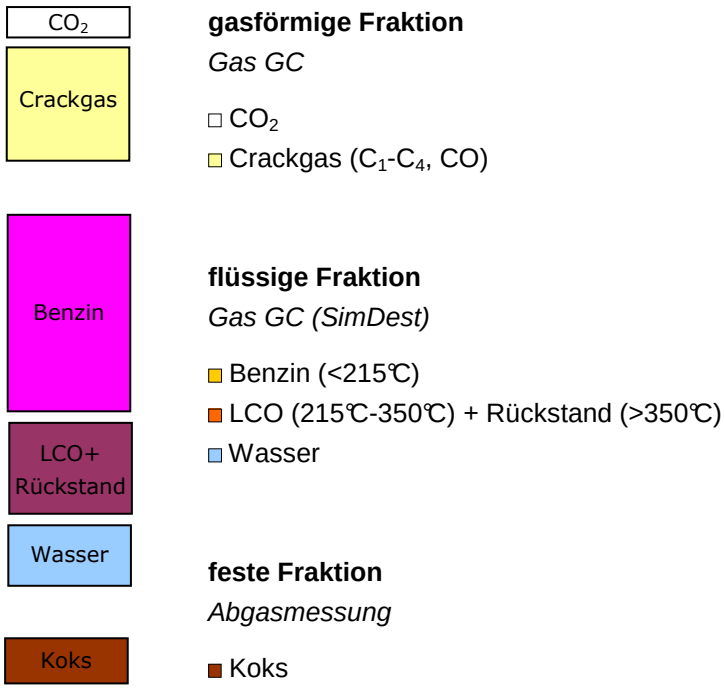


Abb. 3-11 Produktspektrum FCC

Konversionsrate

Eine wichtige, aus der Raffinerietechnik stammende Kenngröße, stellt die Konversionsrate laut Gleichung (3.9) dar. Dabei handelt es sich um die Summe der Massen von Crackgas und Benzin bezogen auf die eingesetzte Feedmenge. Die Konversionsrate ist somit ein Maß für den Anteil an erwünschten Produkten der aus dem Einsatzstoff gewonnen werden kann.

$$K = \frac{m_{Benzin} + m_{Gas}}{m_{Feed}} \tag{3.9}$$

Standardversuchsbedingungen

Die in der Folge beschriebenen Versuche mit verschiedenen biogenen Einsatzstoffen sollten – um vergleichbare Ergebnisse zu liefern – an einen Standardbetriebspunkt angepasst werden der möglichst den Prozessbedingungen der Großanlage in der Raffinerie Schwechat entsprechen sollte. Dazu wurde zunächst in einem so genannten „Base-Case“ hydriertes Vakuumgasöl (der klassische Einsatzstoff für FCC-Anlagen) in der Pilotanlage bei einer Risertemperatur von 550℃ getestet und das entsprechende Produktspektrum bestimmt. Diese Werte dienten in weiterer Folge als Referenzpunkt für die alternativen Einsatzstoffe.

Der Base-Case-Versuch wurde zwischen den einzelnen Versuchsreihen wiederholt um die ordnungsgemäße Funktion der Technikumsanlage sowie des Katalysators zu überprüfen.

3.2.1.2 Pflanzliche Bioöle

Für die Untersuchungen wurden die drei weltweit am meisten produzierten pflanzlichen Bioöle ausgewählt: Rapsöl (oft auch Rüböl), Sojaöl und Palmöl (vgl. Abb. 3-12). Die verwendeten Proben stammten von der Firma Henry Lamotte GmbH und wurden im raffinierten Zustand bezogen, was bedeutet, dass die Öle nach der Pressung entschleimt, entsäuert, entfärbt und desodoriert wurden.

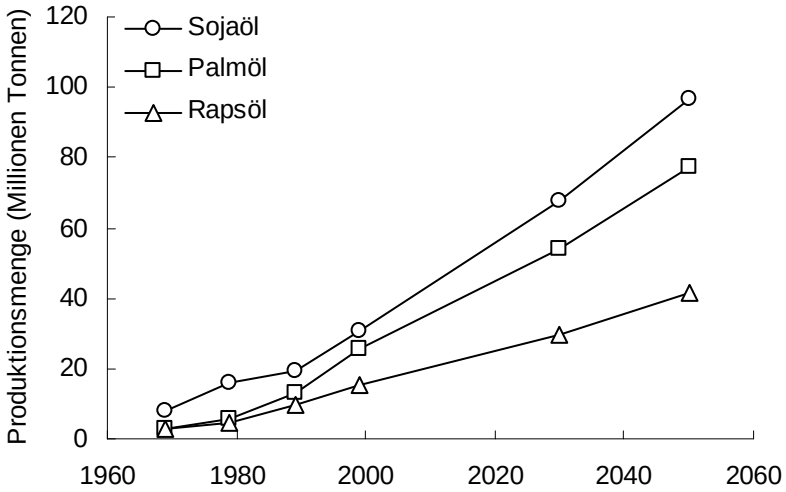


Abb. 3-12 Weltweite Produktionsmengen der untersuchten Bioöle [76]

Die praktische Vorgehensweise bei der Durchführung der Versuche wurde entsprechend gewählt, dass zunächst mit Hilfe des von der Raffinerie Schwechat zur Verfügung gestellten Vakuumgasöls zunächst ein Standardbetriebspunkt (Base-Case) festgelegt und ausgewertet wurde. Anschließend wurden in eigenen Versuchsreihen die jeweiligen Bioöle in Schritten von 20 m% dem VGO zugemischt bis zuletzt reines Bioöl eingesetzt wurde. Dabei wurde die Auswirkung auf den Crackprozess beobachtet und die Veränderungen im Produktspektrum untersucht. Genauere Beschreibungen über die einzelnen Versuchsprogramme finden sich bei Schönberger [55], Schablitzky [54], Gonzalez-Osende [65] und Bartel [66].

Tab. 3-10 Eigenschaften des untersuchten VGO und der Bioöle

Anteil [m%]		VGO	Rapsöl	Sojaöl	Palmöl
gesättigte Fettsäuren		-	7,4	15,3	50,1
einfach ungesättigte Fettsäuren		-	64,4	25,7	39,9
mehrfach ungesättigte Fettsäuren		-	28,2	59,0	10,0
Palmitinsäure	(C16:0)	-	4,7	11,1	43,7
Stearinsäure	(C18:0)	-	1,7	3,1	4,4
Ölsäure	(C18:1)	-	62,0	25,4	39,5
Gadoleinsäure	(C20:1)	-	1,9	0,2	0,2
Linolsäure	(C18:2)	-	20,3	53,5	9,8
Linolensäure	(C18:3)	-	7,9	5,5	0,1
Sauerstoff		-	10,9	11,0	11,3
Kohlenstoff		87,1	77,4	77,5	76,7
Wasserstoff		12,8	11,6	11,5	12,0
Dichte (80℃) [g/cm³]		0,845	0,887	0,889	0,875
Kinematische Viskosität [mm²/s]		13,85 (70℃) 6,58 (100℃)	10,5 (80℃)	11,5 (80℃)	9,7 (80℃)
Aggregatzustand bei Raumtemperatur		fest	flüssig	flüssig	fest

Abb. 3-13 zeigt die Produktspektren der Versuche mit Bioölen im Vergleich mit den Ergebnissen die mit Vakuumgasöl erzielt wurden.

Dabei wird ersichtlich, dass mit Bioölen etwas geringere Konversionsraten, die sich im Bereich von 62 bis 68 m% bewegen, erzielt werden. Da der Benzinanteil nahezu unverändert bei 40 m% bleibt, lässt sich der Konversionsrückgang auf die geringeren Gasanteile zurückführen. Eine Erklärung für den Rückgang des Gasanteils und somit der Gesamtkonversion liegt im Sauerstoffgehalt der Triglyceride. Entsprechend Tab. 3-10 sind in den Bioölen ca. 11 m% Sauerstoff enthalten, welcher nicht in Kohlenwasserstoffe konvertierbar ist. Bei Palmöl lässt sich beinahe der gesamte Konversionsrückgang auf diese Weise erklären. Bei den beiden anderen Bioölen dürften Effekte aufgrund der Fettsäurezusammensetzung dazu führen, dass ein höherer Anteil an LCO+Rückstand gebildet wird und somit der Gasanteil stärker zurückgeht. Der Koksanteil bleibt beim Cracken von Bioölen nahezu konstant bei ca. 5 m%.

Die Ergebnisse zeigen außerdem, dass durch katalytisches Cracken der größte Teil des Sauerstoffs in Wasser umgewandelt wird, während der Anteil an Kohlendoxid mit ca. 0,5 % sehr gering bleibt.

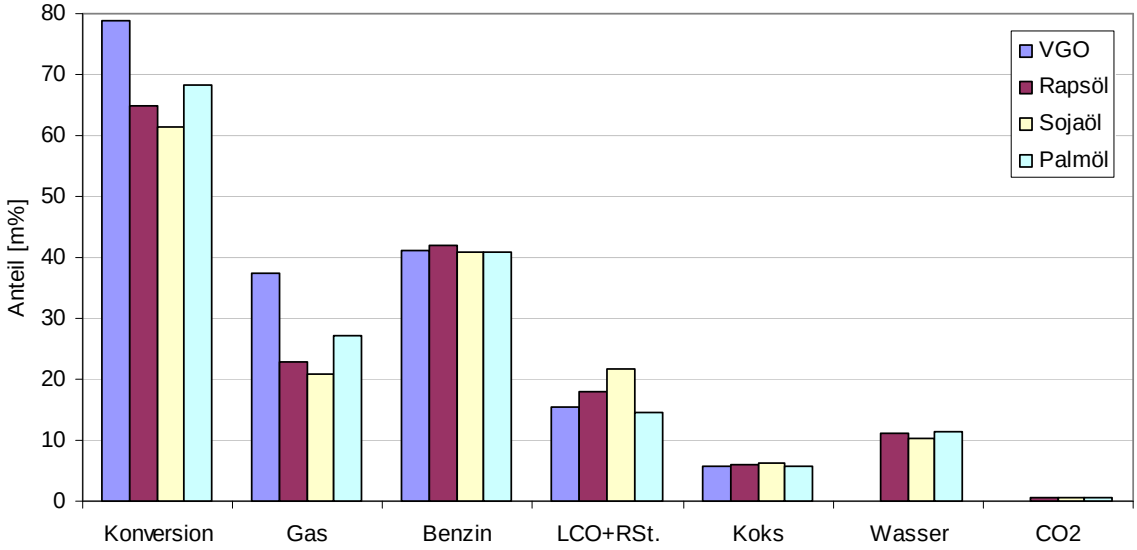


Abb. 3-13 Produktspektrum der untersuchten Bioöle

Bei der Durchführung der Versuchsreihen konnte auch festgestellt werden, dass die Veränderungen im Produktspektrum entsprechend der Bioöl-Beimischung annähernd linear verlaufen [77]. Außerdem konnten keine wesentlichen Auswirkungen auf den Crackprozess festgestellt werden.

Zur Untersuchung der Benzinqualität wurde das Benzin zunächst mittels Destillation vom flüssigen Produkt abgetrennt und anschließend mit Hilfe eines Treibstoff-Analysegeräts (IROX 2000 der Firma Grabner Instruments) analysiert. Das Gerät wendet dabei ein mid-FTIR-Spektrometer an und ermöglicht unter anderem eine schnelle Abschätzung der Oktanzahl, der Oxidationsstabilität sowie der wichtigsten Produktgruppen. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tab. 3-11 zusammengefasst.

Tab. 3-11 Ergebnisse der Treibstoffanalyse mittels IROX 2000

Anteil [m%]	VGO	Rapsöl	Sojaöl	Palmöl
Höhersiedende Komponenten	0,6	0,7	1,0	0,7
Aromaten	54,0	63,7	60,5	53,3
Polynaphthene	0,2	0,3	0,4	0,1
Olefinische Naphthene	4,5	8,7	9,1	5,9
Naphthene	6,4	3,5	4,3	5,0
Iso-Olefine	12,7	12,4	7,9	8,2
n-Olefine	7,0	4,6	3,1	3,2
Iso-Paraffine	12,4	3,8	9,3	17,4
n-Paraffine	2,2	2,4	4,4	6,1
ROZ [-]	98,4	100,2	99,7	100,6
MOZ [-]	85,9	86,0	85,6	85,5
Oxidationsstabilität [min]	180	540	438	649

Wie in Tab. 3-11 dargestellt, führt der Einsatz von pflanzlichen Bioölen zu einer Erhöhung der Oktanzahlen, wobei der Anstieg vor allem bei der Research-Oktanzahl (ROZ) bemerkbar ist, während der Wert der Motor-Oktanzahl (MOZ) annähernd gleich bleibt. Die Oxidationsstabilität des aus den Bioölen produzierten Benzins weist einen um ein Vielfaches höheren Wert auf, als das Benzin aus Vakuumgasöl. Hinsichtlich dieses Kriteriums erfüllt das Benzin aus Bioölen ohne Zugabe von Additiven die gesetzliche Vorschrift von 360 min.
Der Anteil an Aromaten im Benzin steigt beim Einsatz von Rapsöl und Sojaöl, weswegen das derzeit gültige gesetzliche Maximum (nach DIN EN 228) von 35 vol% Aromatenanteil überschritten wird. Durch seine hohe Qualität würde sich das produzierte Benzin aber, ähnlich wie der aus VGO hergestellte Treibstoff, als Mischkomponente zur Herstellung von handelsüblichen Ottokraftstoffen anbieten.

Tab. 3-12 Gaszusammensetzung der Versuche mit pflanzlichen Bioöle

Anteil gasbezogen [m%]	VGO	Rapsöl	Sojaöl	Palmöl
Methan	3,0	3,6	3,9	2,2
Ethan	1,8	2,7	3,4	1,9
Ethylen	**5,0**	**7,1**	**8,3**	**5,6**
Propan	5,3	4,0	3,4	3,0
Propylen	**38,8**	**42,7**	**42,7**	**43,3**
iso-Butan	12,8	4,4	2,4	6,7
1-Buten + Isobuten	16,4	18,7	18,9	19,6
1,3-Butadien	0,2	1,3	1,5	1,5
n-Butan	3,0	0,4	0,5	0,4
trans 2-Buten	8,0	8,9	8,7	9,3
cis 2-Buten	5,8	6,2	6,3	6,7

Bei den Crackversuchen mit Bioölen weist die Gaszusammensetzung sowohl bei Propylen als auch bei Ethylen höhere Anteile auf als beim Einsatz von VGO (Tab. 3-12). Aufgrund des Rückganges der gasförmigen Fraktion (Abb. 3-13) ist jedoch auch ein leichter Rückgang der absoluten Menge der beiden Gase bezogen auf den Einsatzstoff festzustellen.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass pflanzliche Bioöle sehr gut geeignet sind, den klassischen Einsatzstoff Vakuumgasöl in FCC-Anlagen zu substituieren. Palmöl lieferte hinsichtlich der Konversionsrate die besten Ergebnisse.
Bartel [66] stellte einen Zusammenhang zwischen dem Anteil an ungesättigten Fettsäuren im Einsatzstoff und der Konversionsrate fest. In weiteren Versuchsreihen konnte diese Hypothese bestätigt werden: Öle mit einem hohen Anteil an gesättigten Fettsäuren lieferten höhere Konversionsraten als Öle, die mehr ungesättigte Fettsäuren beinhalteten.

Auch nach ca. 100 Betriebstunden war keine Deaktivierung des verwendeten Katalysators beobachtbar, weswegen sich eine Schädigung durch den Einsatz von raffinierten, pflanzlichen Bioölen somit mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließen lässt.
Katalytisches Cracken von pflanzlichen Bioölen stellt somit eine interessante, alternative Technologie zur Herstellung von hochqualitativen Ottokraftstoffen aus regenerativen

Einsatzstoffen dar. Als nächster weiterführender Schritt ist an dieser Stelle die Überprüfung der Wirtschaftlichkeit sowie der großtechnischen Realisierung in einer Demonstrationsanlage größerer Dimension zu nennen.

In eigenen Versuchsreihen wurden auch unraffiniertes (also nicht aufbereitetes) Raps- und Sojaöl, bis zu einer Zumischung von 20 m% zu Vakuumgasöl, getestet, wobei ebenfalls gute Ergebnisse erzielt wurden. Details hierzu finden sich bei Schönberger [55]. Der Einsatz von unraffinierten Ölen kann aus ökonomischer Sicht interessant sein und müsste bei entsprechenden Vorhaben noch genauer untersucht werden.

3.2.1.3 Altspeiseöle, Tierfett

Der Einsatz von pflanzlichen Ölen zur Produktion von Kraftstoffen führt immer wieder – auch in den Medien – zur Diskussion, ob Lebensmittel bzw. Ausgangstoffe für die Herstellung von Lebensmittel für eine derartige Verwendung herangezogen werden sollen bzw. dürfen. In Zeiten knapper werdender Ressourcen scheint diese Kritik durchaus Berechtigung zu haben. Eine Möglichkeit sich der ethischen Diskussion um den Einsatz von pflanzlichen Bioölen zur Kraftstoffherstellung zu entziehen, ist die Verwendung von Reststoffen wie Altspeisölen bzw. von Tierfetten. Diese Stoffe bieten darüber hinaus den Vorteil, dass sie meist zu günstigeren Preisen als frische Öle am Markt erhältlich sind.

Im Rahmen der beschriebenen Versuchsserie wurden Altspeiseöl sowie Tierfett der Kategorie III auf ihre Eignung als Einsatzstoff für katalytisches Cracken getestet. Der Ausdruck Kategorie III kennzeichnet in diesem Zusammenhang ein Tierfett mit hoher Qualität welches ohne Risikostoffe wie Rinderhirn oder Rückenmark hergestellt wird.

Da für Altspeiseöl und Tierfett keine Analysen hinsichtlich ihrer Fettsäurezusammensetzung vorlagen, wurden für die Charakterisierung der beiden Einsatzstoffe Fettkennzahlen bestimmt aus welchen sich Informationen über den Aufbau der Triglyceride berechnen ließen. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tab. 3-13 zusammengefasst, eine genaue Beschreibung der Bestimmungen und Umrechnungen findet sich bei Weinert [78].

Tab. 3-13 charakterisierende Kennzahlen von Altspeiseöl und Tierfett sowie von Raps- und Sojaöl

	Einheit	Altspeisöl	Tierfett Kat. II	Tierfett Kat. III	Rapsöl	Rapsöl	Sojaöl	Sojaöl
Quelle		experim.	experim.	experim.	experim.	Literatur	experim.	Literatur
Verseifungszahl	mg/g	199	155	191	207	n.V.	207	n.V.
Iodzahl	g/100g	86	57	62	122	n.V.	131	n.V.
M_{TG}	g/mol	845,8	1085,9	881,2	913,1	882,0	821,1	874,4
M_{FS}	g/mol	269,3	349,3	281,1	258,4	281,3	261,0	278,8
Unsättigungsgrad	-	2,9	2,5	2,2	3,9	3,9	4,2	4,5
mittl. Doppelbindungen	-	1,0	0,8	0,7	1,3	1,3	1,4	1,5
mittl. Kettenlänge	-	17,1	22,7	17,9	16,3	18,0	16,5	17,8
Unsättigungsanteil	-	5,6 %	3,6 %	4,0 %	8,0 %	7,3 %	8,6 %	8,4 %

Die Verseifungszahl ein Maß für die mittlere Molmasse eines Fettes. Je geringer die Verseifungszahl, desto größer ist die mittlere Kettenlänge der beteiligten Fettsäuren. Die zweite Kennzahl, die Iodzahl gibt Aufschluss über die Anzahl der Doppelbindungen in einem Fett oder Öl. Sie ist umso größer, je höher der Unsättigungsgrad der Probe ist.
Aus den beiden Fettkennzahlen lassen sich die mittlere Molmasse des Triglycerids (M_{TG}) bzw. der Fettsäuren (M_{FS}) berechnen. Der Unsättigungsgrad gibt die Zahl der Doppelbindungen pro Molekül an, die Ausdrücke mittlere Doppelbindungen und mittlere Kettenlänge beziehen sich auf die einzelnen Fettsäuren. Der Unsättigungsanteil ist das Verhältnis von Doppelbindungen zu Kettenlänge.

Abb. 3-14 zeigt die Ergebnisse der Crackversuche mit Altspeiseöl und Tierfett anhand des erhaltenen Produktspektrums, im Vergleich mit Vakuumgasöl. Dabei zeigen sich ähnliche Resultate, wie beim Cracken der pflanzlichen Bioöle: Die Gesamtkonversion weist geringere Werte auf, wobei der Rückgang vor allem auf den niedrigeren Gasanteil entfällt. Der Benzinanteil bleibt relativ konstant, wobei bei Altspeiseöl etwas höhere und bei Tierfett etwas niedrigere Werte als bei Vakuumgasöl erzielt wurden. Die LCO+Rückstandsfraktion bleibt nahezu unverändert und hinsichtlich Koks ist ein Anstieg vor allem beim Einsatz von Tierfett beobachtbar. Der Wasseranteil beträgt bei beiden Einsatzstoffen um die 12 m% was sich – wie bei den pflanzlichen Ölen – auf den in den Triglyceriden eingelagerten Sauerstoff zurückführen lässt.

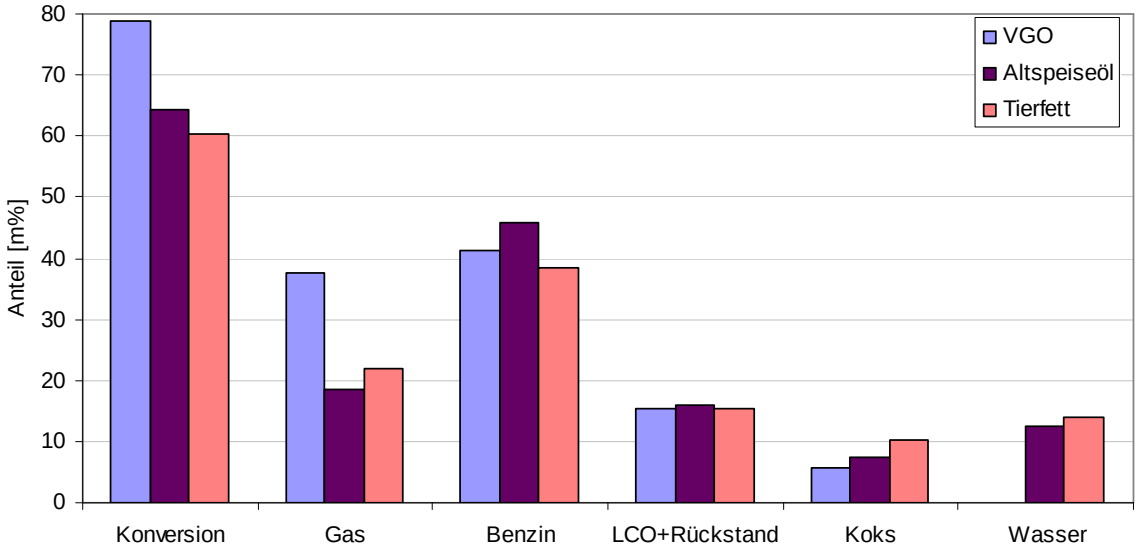


Abb. 3-14 Produktspektrum von Altspeiseöl und Tierfett

Ebenfalls sehr ähnliche Ergebnisse wie bei den Versuchen mit pflanzlichen Bioölen wurden bei der Gaszusammensetzung erzielt Abb. 3-14. Der Anteil der beiden wichtigsten Gase Propylen und Ethylen liegt beim Einsatz von Altspeiseöl und Tierfett deutlich höher als bei Vakuumgasöl. Ähnlich wie bei den Bioölen ist jedoch aufgrund der geringeren Gasmenge auch hier ein absoluter Rückgang an Propylen und Ethylen zu verzeichnen

Tab. 3-14 Gaszusammensetzung der Versuche mit Altspeiseöl und Tierfett

Anteil gasbezogen [m%]	VGO	Altspeiseöl	Tierfett
Methan	3,0	4,1	2,7
Ethan	1,8	2,5	2,0
Ethylen	**5,0**	**6,6**	**6,1**
Propan	5,3	3,6	4,0
Propylen	**38,8**	**44,8**	**43,1**
iso-Butan	12,8	5,9	6,2
1-Buten + Isobuten	16,4	10,2	18,5
1,3-Butadien	0,2	8,3	0,2
n-Butan	3,0	1,0	1,9
trans 2-Buten	8,0	5,5	8,9
cis 2-Buten	5,8	7,5	6,4

3.2.1.4 Rapsschrot-Pyrolyseöl

Unter Pyrolyse wird die thermo-chemische Zersetzung von organischen Verbindungen durch das Aufbrechen der Makromoleküle bei hohen Temperaturen verstanden. Durch diie Anwendung der Pyrolyse bei lignocellulosehaltiger Biomasse (Holz, Stroh, etc.) kann das feste Ausgangsmaterial zu einem großen Teil in gasförmige und flüssige Pyrolyseprodukte (Pyrolyseöl) umgewandelt werden. Ein Teil des Ausgangstoffs bleibt zurück und bildet so genannten Pyrolysekoks. In der Regel erfolgt die Pyrolyse unter Sauerstoffabschluss wobei jedoch bei der Verwendung von Biomasse aufgrund ihres Sauerstoffgehalts auch Oxidationsreaktionen auftreten.
Abb. 3-15 zeigt am Beispiel von Holz die Anteile der Pyrolyseprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur.

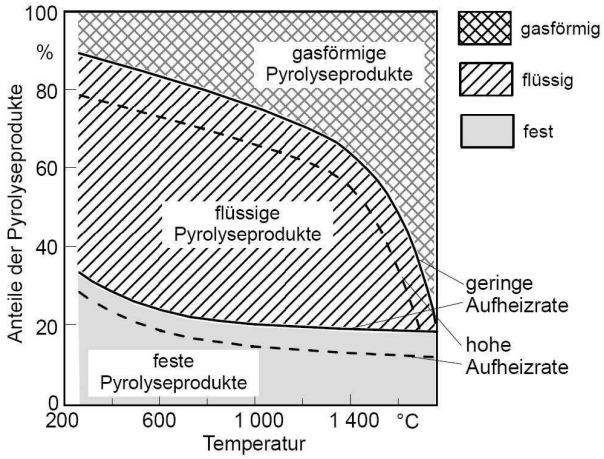


Abb. 3-15 Produkte der thermo-chemischen Umwandlung am Beispiel von Holz [31]

Bei dem verwendeten Einsatzstoff handelte es sich um Rapsschrot-Pyrolyseöl. Dieses wurde mittels Pyrolyse bei 350℃ aus luftgetrocknetem Rapsschrot, dem Rückstand bei der Rapsölpressung, hergestellt. Zusätzlich wurde das Öl während der Pyrolyse katalytisch vorbehandelt, wodurch es in seinen Eigenschaften deutlich von normalen Pyrolyseölen abweicht. So besaß das untersuchte Rapsschrot-Pyrolyseöl mit 0,84 g/cm³ eine geringere Dichte als die normalerweise übliche Dichte von über 1 g/cm³. Auch die Viskosität des eingesetzten Öles war niedriger als von normalen Pyrolyseölen. Eine Analyse mittels Simulierter Destillation (SimDest) hat ergeben, dass bereits 54 Vol% des Einsatzstoffs dem Siedebereich unter 215℃ zugeordnet werden können (Abb. 3-16).
Das Öl wurde von der OMV AG zur Verfügung gestellt. Leider waren keine genaueren Angaben über die Zusammensetzung und die Herstellung darüber verfügbar.

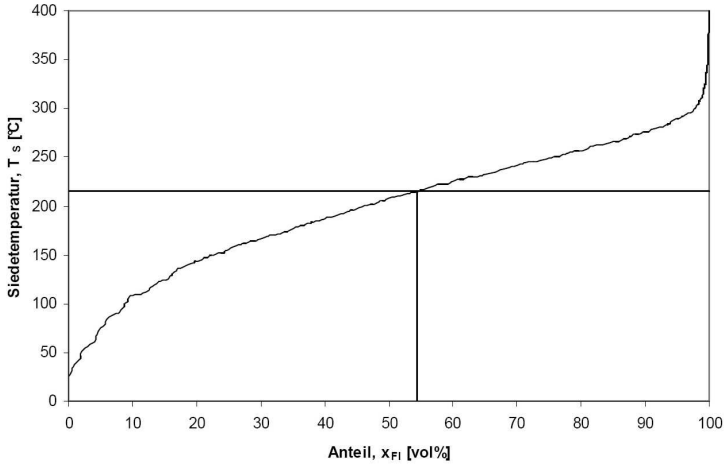


Abb. 3-16 Siedeverlauf des verwendeten Rapsschrot-Pyrolyseöls

In Abb. 3-17 ist das erhaltene Produktspektrum als Resultat der Crackversuche von Rapsschrot-Pyrolyseöl dargestellt. Auffallend ist dabei die hohe Konversionsrate von über 70 m%, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, dass bereits vor dem Cracken ein großer Teil des Einsatzstoffs im Bereich der Benzinfraktion vorlag.
Der Wasseranteil fällt – im Vergleich zu den vorher beschriebenen Bioölen - relativ gering aus, was möglicherweise auf einen niedrigen Anteil an Sauerstoffverbindungen im Einsatzstoff zurückzuführen ist.

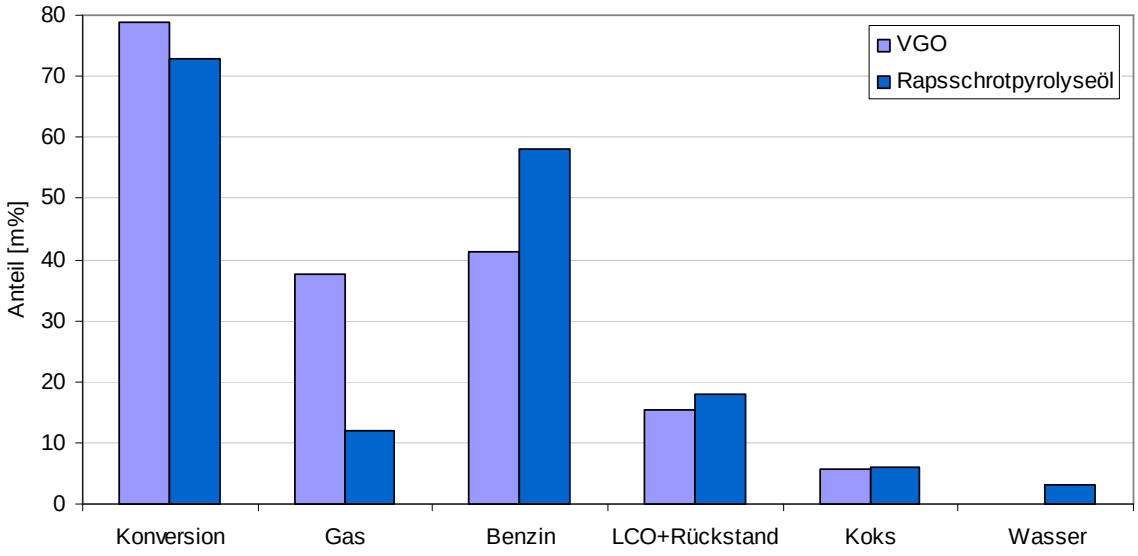


Abb. 3-17 Produktspektrum von Rapsschrot-Pyrolyseöl im Vergleich mit VGO

Tab. 3-15 zeigt die Zusammensetzung des gasförmigen Produkts, wobei auffallend ist, dass im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Einsatzstoffen beim verwendeten Pyrolyseöl der Anteil an Propylen leicht zurückgeht. Ethylen steigt hingegen auf circa den doppelten Wert.

Tab. 3-15 Gaszusammensetzung der Versuche mit Rapsschrot-Pyrolyseöl

Anteil gasbezogen [m%]	VGO	RSPO
Methan	3,0	11,3
Ethan	1,8	6,0
Ethylen	**5,0**	**9,9**
Propan	5,3	4,6
Propylen	**38,8**	**35,3**
iso-Butan	12,8	2,9
1-Buten + Isobuten	16,4	8,8
1,3-Butadien	0,2	4,7
n-Butan	3,0	7,6
trans 2-Buten	8,0	4,6
cis 2-Buten	5,8	4,1

Die durchgeführten Versuche sollten die prinzipielle Einsatzfähigkeit des Rapsschrot-Pyrolyseöls in Crackanlagen zeigen, was zweifelsfrei gelungen ist. Wie weit sich die dabei gewonnenen Ergebnisse als repräsentative Grundlagen für das Cracken von Pyrolyseöl eignen, wird in weiterführenden Versuchen mit normalen unbehandelten Pyrolyseölen zu klären sein.

3.2.1.5 Jatrophaöl

Obwohl Jatrophaöl sowie die in Kap 3.2.1.2 beschriebenen Einsatzstoffe als pflanzliches Bioöl angesehen werden kann, wird es in der vorliegenden Arbeit aufgrund seiner außergewöhnlichen Stellung in einem eigenen Kapitel beschrieben.

Die in weiterer Folge vereinfacht Jatropha-Pflanze genannte Pflanze trägt den wissenschaftlichen Namen Jatropha Curcas L., gehört zur Familie der Wolfsmilchgewächse und wird im Deutschen auch oft als Purgiernuss bezeichnet. Ursprünglich stammt die Jatropha-Pflanze aus Amerika, wird aber heute in einem breiten Gürtel um die Erde in vielen tropischen und subtropischen Gebieten, wie Indien, Malaysia, Afrika und Australien angebaut (Abb. 3-18).
Vor einigen Jahren noch so gut wie unbekannt und vor allem kleinräumig für den Eigenbedarf kultiviert, betrug die weltweite Anbaufläche der Pflanze im Jahr 2008 bereits 900 000 Hektar. Schätzungen gehen davon aus, dass aufgrund des steigenden Interesses Jatrophaöl für die Herstellung von Biokraftstoffen zu verwenden, die Anbaufläche bis zum Jahr 2015 rasend schnell auf rund 13 Millionen Hektar anwachsen wird [79].

Abb. 3-18 Globale Verbreitung von Jatropha curcas und Ölpalme [80]

Aufgrund ihrer hohen ökologischen Anpassungsfähigkeit gedeiht die Pflanze in verschiedensten Klimaregionen. Einzig ihre Kälteempfindlichkeit macht den Anbau von Jatropha in den gemäßigten bzw. kühlen Regionen der Erde unmöglich.
Die Wurzeln der Pflanze stabilisieren die Erde und verhindern Erosion, wodurch auch verödetes und anderweitig unbrauchbares Land regeneriert werden kann. Das eigentliche Wertprodukt der Pflanze (Jatropha ist für Mensch und Tier ungenießbar) das Jatrophaöl wird aus den Kernen (Samen) gewonnen. Diese enthalten einen – je nach Region und Anbaubedingungen unterschiedlichen – Ölgehalt von 30 bis 50 %, wobei trockenes Klima den Ölgehalt positiv beeinflusst.
Die hohe Widerstandsfähigkeit der Jatropha-Pflanze wird unter anderem dadurch gekennzeichnet, dass sie dreijährige Dürreperioden übersteht ohne ihre Blätter zu verlieren [81].

Für die Bestimmung der Fettsäurezusammensetzung des Jatrophaöls wurde eine Analyse mittels Gaschromatographie durchgeführt, nähere Informationen dazu finden sich bei Schumi [82].
Tab. 3-16 zeigt die grundlegenden Eigenschaften sowie die Fettsäurezusammensetzung des verwendeten Jatrophaöls im Vergleich zu den Bereichen die sich aus Literaturwerten ergeben. Auffallend ist dabei, dass das Öl zum Großteil aus nur 4 Fettsäuren bestehen. Die große Bandbreite der Literaturwerte, lässt sich auf die Tatsache zurückführen, dass die Fettsäurezusammensetzung stark von der Anbauregion und den damit einhergehenden unterschiedlichen Anbaubedingungen abhängt.
Beim Anteil der Stearinsäure liegt das verwendete Öl an der oberen Grenze der Literaturwerte, ansonsten liegen die Werte im jeweiligen Bereich der Literaturwerte. Im Vergleich mit anderen Pflanzlichen Bioölen (Tab. 3-10) fällt auf, dass der Anteil an gesättigten Fettsäuren mit 23,2 % zwar nicht so hoch wie bei Palmöl (50,1 %) aber deutlich höher als bei Rapsöl (7,4 %) und Sojaöl (15,3 %) liegt.

Tab. 3-16 Eigenschaften und Fettsäurezusammensetzung der verwendeten Jatrophaöls

Anteil [m%]		Literaturwerte [82]	Jatrophaöl
gesättigte Fettsäuren		15,6 – 26,0	23,2
einfach ungesättigte Fettsäuren		28,7 – 44,8	40,4
mehrfach ungesättigte Fettsäuren		31,4 – 52,2	36,4
Palmitinsäure	(C16:0)	12,8 – 17,0	14,2
Stearinsäure	(C18:0)	2,8 – 9,0	9,0
Ölsäure	(C18:1)	28,7 – 44,8	40,4
Linolsäure	(C18:2)	31,4 – 52,2	36,4
andere		0 – 1,9	-
Sauerstoff		n.V.	11,0
Kohlenstoff		n.V.	77,3
Wasserstoff		n.V.	11,7
Dichte (80°C) [g/cm³]		0,86 – 0,93	0,87
Kinematische Viskosität [mm²/s]		n.V.	10,5 (80°C)
Aggregatzustand bei Raumtemperatur		flüssig	flüssig

In Abb. 3-19 ist das Produktspektrum, welches bei den Crackversuchen von Jatrophaöl erhalten wurde, im Vergleich mit den anderen untersuchten pflanzlichen Bioölen sowie Vakuumgasöl dargestellt. Hinsichtlich des Produktspektrums wurden mit Jatrophaöl sehr ähnliche Ergebnisse wie bei den restlichen Pflanzenölen erzielt. Bei der Gesamtkonversion liegt es etwas hinter Palmöl, ebenso beim Gasanteil, bei Benzin konnte die zweit-höchste Konversion nach Rapsöl erzielt werden.

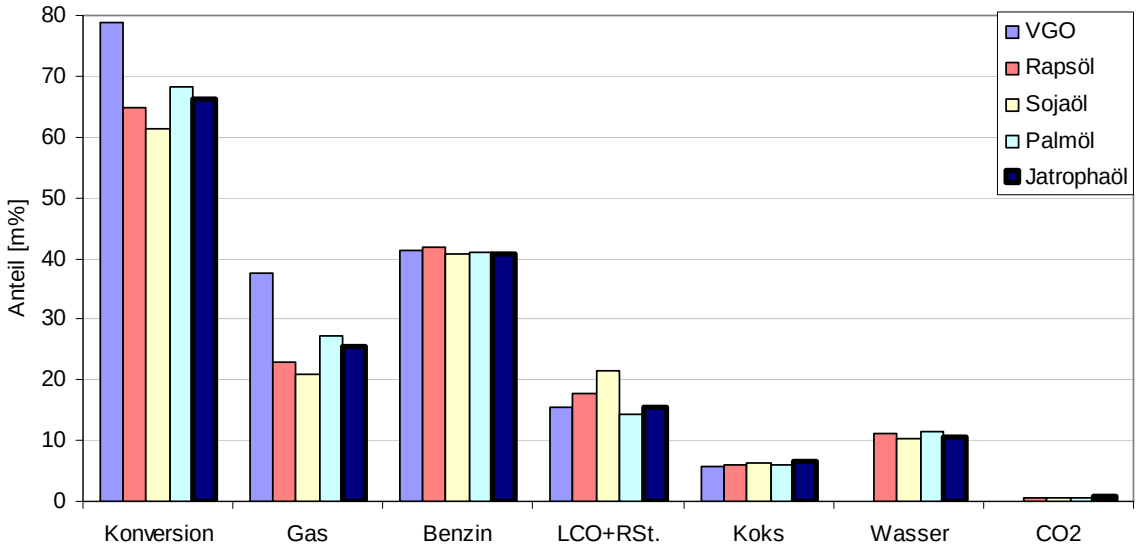


Abb. 3-19 Produktspektrum von Jatrophaöl im Vergleich mit anderen Versuchsergebnissen

Tab. 3-17 zeigt die Zusammensetzung des gasförmigen Produkts der Crackversuche mit Jatrophaöl bei 550℃. Bei der Versuchsreihe mit Jat rophaöl konnte aufgrund der Verbesserung der Auswertemethodik des Gaschromatographen erstmals der Anteil an Kohlenmonoxid bestimmt werden, welcher mit 11 m% einen nicht unwesentlichen Anteil des gasförmigen Produktes ausmacht.

Tab. 3-17 Gaszusammensetzung der Versuche mit Jatrophaöl bei 550℃

Anteil gasbezogen [m%]	VGO	Jatrophaöl
Kohlenmonoxid	n.V.	11,0
Methan	3,0	2,8
Ethan	1,8	3,2
Ethylen	**5,0**	**6,1**
Propan	5,3	4,5
Propylen	**38,8**	**36,0**
iso-Butan	12,8	9,5
1-Buten + Isobuten	16,4	13,3
1,3-Butadien	0,2	0,1
n-Butan	3,0	1,7
trans 2-Buten	8,0	7,0
cis 2-Buten	5,8	4,8

Abb. 3-20 zeigt die Verteilung des aus den Triglyceriden stammenden Sauerstoffs im Produktsspektrum. Der Großteil (83 %) entfällt dabei auf die Bildung des Wassers im flüssigen Produkt. Aus einem kleineren Teil (12 %) bildet sich Kohlenmonoxid, während Kohlendioxid mit ca. 4 % einen eher unbedeutenden Anteil ausmacht. Analysen der OMV haben ergeben, dass Sauerstoffverbindungen im flüssigen organischen Produkt unter den jeweiligen Nachweisgrenzen (von ca. 0,1 %) liegen.

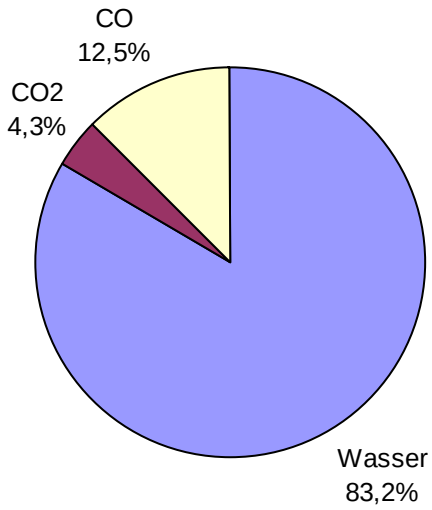


Abb. 3-20 Verteilung des Sauerstoffs im Produkt

Im Rahmen des Versuchsprogramms mit Jatrophaöl wurden auch Variationen der Risermitteltemperatur sowie des Feedeingangstromes durchgeführt.
Bei der Variation der Risermitteltemperatur von ca. 500 ℃ auf 590 ℃, wurde unter anderem beobachtet, dass mit höherer Temperatur der Crackgasanteil bei gleich bleibendem Benzinanteil leicht ansteigt, was sich auch in höheren Konversionsraten ausdrückt.
Die Erhöhung der Feedeingangstromes führte zu einer Verringerung des Katalysator/Öl-Verhältnisses wodurch der Benzinanteil des Produktes leicht anstieg. Der Einfluss des Feedeingangstromes fiel jedoch deutlich geringer aus, als der der Risermitteltemperatur.
Eine detaillierte Beschreibung der Variationsversuche sowie deren Ergebnisse findet sich bei Schumi [82].

3.2.1.6 Vergleich der Ergebnisse

Wie bereits erwähnt wurde während der Versuchsreihen die Beobachtung gemacht, dass neben der Anzahl an Sauerstoffatomen auch der Anteil an ungesättigten Doppelbindungen im Einsatzstoff einen Einfluss auf die Konversionsrate haben könnte.
Die in Abb. 3-21 dargestellte Grafik zeigt den Zusammenhang zwischen der Gesamtkonversion, ihrer beiden Bestandteile Gas und Benzin, und dem Unsättigungsanteil des jeweiligen Einsatzstoffs. Letzterer definiert sich dabei als das Verhältnis von mittlerer Doppelbindungsanzahl zu mittlerer Kettenlänge. Vakuumgasöl, welches keine Fettsäuren beinhaltet ist am linken Rand des Diagramms aufgetragen, Sojaöl, das Öl mit dem höchsten Anteil an ungesättigten Fettsäuren am rechten Rand.

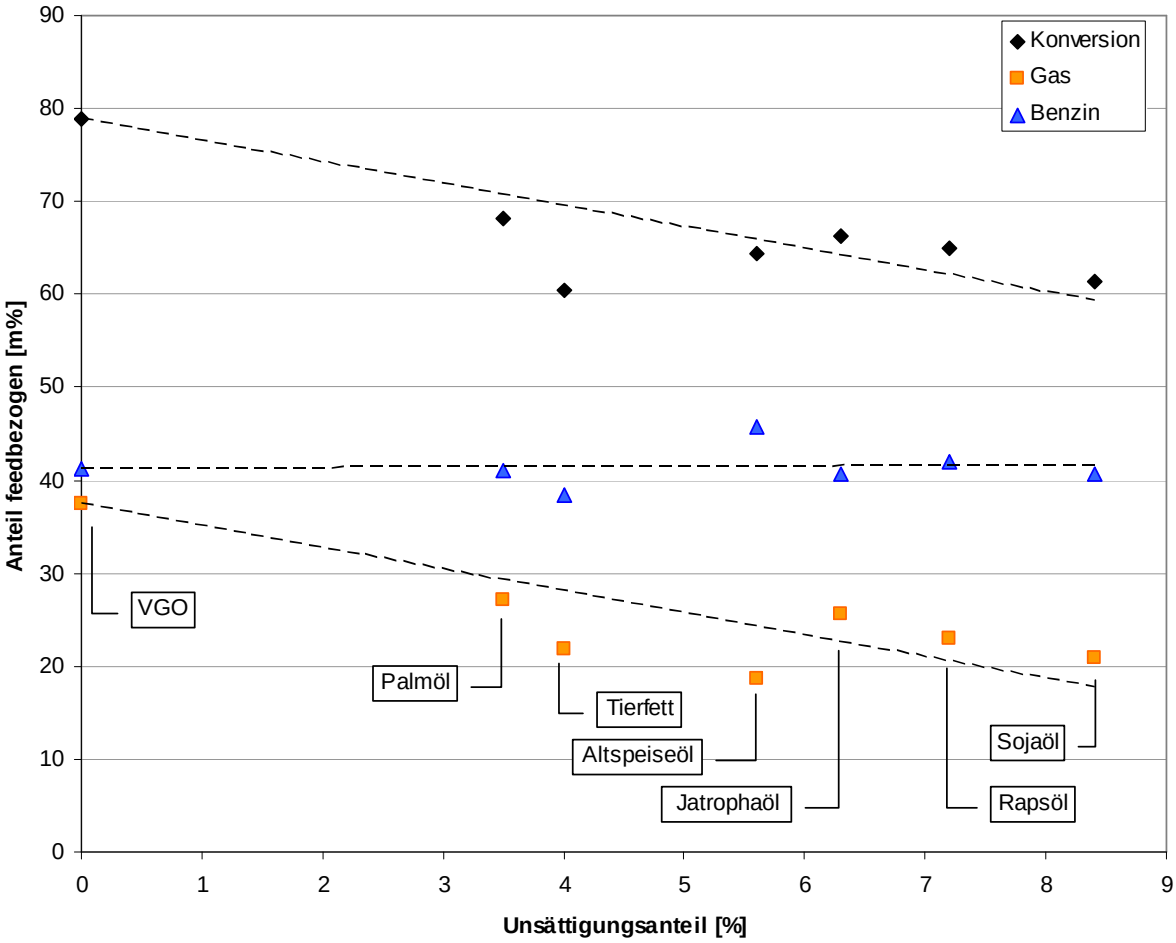


Abb. 3-21 Produktspektrum von Jatrophaöl im Vergleich mit anderen Versuchsergebnissen

Neben den guten Trends, die durch den getroffenen Zusammenhang gezogen werden können, ist vor allem der Abfall der Konversion, sowie des Gasanteils mit zunehmendem Unsättigungsanteil auffallend. Der Benzinanteil blieb bei den verschiedenen Einsatzstoffen nahezu unverändert, was sich in einem geraden Verlauf in der Grafik äußert. Abweichungen von der Ausgleichsgeraden sind bei Tierfett zu beobachten, was sich entweder auf Unsicherheiten in der Auswertung, aufgrund der geringen Anzahl an Versuchen, oder auf Verunreinigungen im Einsatzstoff zurückführen lässt. Geringe Abweichungen sind auch beim Altspeiseöl feststellbar, was in einer Verschiebung des Gasanteils in Richtung Benzin beruht. Eine mögliche Erklärung liegt auch in der Tatsache, dass bei Tierfett und Altspeiseöl keine genauen Analysen über die Fettsäurezusammensetzungen vorlagen und in der Berechnung des Unsättigungsanteils über die umständliche experimentelle Bestimmung der Fettkennzahlen eine schwer einschätzbare Unsicherheit liegt.
Insgesamt kann jedoch festgestellt werden, dass der Zusammenhang zwischen dem Unsättigungsanteil der Fettsäuren und den Anteilen an Gas und Benzin eindeutig gegeben ist und diese Annahmen in weiteren Experimenten und theoretischen Überlegungen genauer evaluiert werden sollte.

3.2.2 Modellierung des Prozesses

3.2.2.1 Massenbilanz

Für die Berechnung der Massenbilanz wurde als Einsatzstoff Rapsöl herangezogen, da dieses das in Mitteleuropa am häufigsten angebaute pflanzliche Bioöl ist und ausreichend Daten hinsichtlich seiner Eigenschaften zur Verfügung stehen. Um eine Vergleichbarkeit mit den beschriebenen Fischer-Tropsch-Konzepten zu erreichen, wurde als Größenordnung eine thermische Leistung von 500 MW_{th} Rohstoffeintrag gewählt, was einem Input von ca. 49 Tonnen Rapsöl pro Stunde entspricht (Heizwert Rapsöl = 36,72 MJ/kg).
Bei der Bestimmung der Massenbilanz für Fluid Catalytic Cracking wurde im Gegensatz zu Fischer-Tropsch nur ein Konzept herangezogen, dessen Schema in Abb. 3-22 dargestellt ist. Auf eine Unterteilung in mehrere kleinere Anlagen wurde verzichtet, da sich hier identische Resultate ergeben würden.

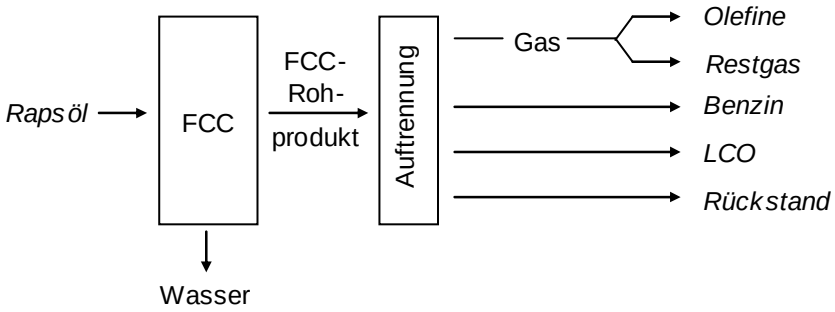


Abb. 3-22 Schema für Massenbilanz des FCC-Konzepts

Aus dem eingesetzten Rapsöl wird mittels FCC Wasser und FCC-Produkt (Rohprodukt) gewonnen, welches in weiterer Folge in sein entsprechendes Produktspektrum aufgetrennt wird. Aufgrund seines geringen Anteils kann die Bildung von CO_2 vernachlässigt werden. Der während der Crackreaktionen gebildete Koks wird in der FCC-Anlage abgebrannt und verlässt das System als Abgas. Vom gasförmigen Produkt wurden die beiden Bestandteile Ethylen und Propylen, welche wichtige Olefine für eine mögliche weitere Verwendung sind, eigens angeführt. Beim flüssigen Produkt erfolgte die Auftrennung gemäß den Siedebereichen in Benzin, LCO und Rückstand. Die Daten der Massenbilanz sind in Tab. 3-18 zusammengefasst.

Im Gegensatz zu Fischer-Tropsch bezieht sich die erstellte Bilanz nicht nur auf das Rohprodukt, sondern auf die gesamte Produktverteilung, da auf Daten aus den entsprechenden Versuchsreihen mit der FCC-Pilotanlage zurückgegriffen werden konnte, die auch mehrfach experimentell bestätigt wurden. Erschwerend für die Berechnung der Bilanz war jedoch, dass zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine Daten aus Großanlagen zum Cracken von biogenen Einsatzstoffen zur Verfügung stehen. Im vorliegenden Konzept konnten daher

zusätzliche Einflussfaktoren wie z.B. Eigenenergiebedarf, Betriebsmittelverbrauch oder Abgasströme nicht eingerechnet werden.

Tab. 3-18 Massenbilanz des FCC-Konzepts

	Massenstrom		Anteil feedbezogen	
Rohstoffeintrag	49,02	t/h	100,00	%
Wasser	5,45	t/h	11,11	%
Koks	2,99	t/h	6,09	%
FCC-Rohprodukt	40,59	t/h	82,80	%
Gas	11,23	t/h	22,90	%
davon Propylen	4,71	t/h	9,60	%
davon Ethylen	0,78	t/h	1,60	%
Benzin	20,58	t/h	41,99	%
LCO	7,02	t/h	14,33	%
Rückstand	5,45	t/h	3,58	%

Für die vorliegende Massenbilanz sowie für die in weiterer Folge darauf aufbauenden Berechnungen (Energiebilanz, Ökonomische Abschätzungen, etc.) wurden – wie bereits erwähnt – experimentelle Daten herangezogen, welche aus Versuchen mit einem von der OMV zur Verfügung gestellten kommerziellen FCC-Katalysator stammen. Dabei muss erwähnt werden, dass der verwendete Katalysator (so wie die meisten gebräuchlichen) FCC-Katalysatoren auf eine Maximierung der Gasausbeute ausgelegt ist, da für Erdölraffinerien in der Regel eine hohe Produktionsrate an gasförmigen Kohlenwasserstoffen (wie z.B. den Olefinen Ethylen und Propylen) wirtschaftlicher ist. Für eine hohe Benzinausbeute, wie sie bei Anlagenkonzepten für die Produktion von flüssigen Treibstoffen aus biogenen Einsatzstoffen erstrebenswert ist, wäre der Einsatz von speziellen dafür optimierten FCC-Katalysatoren von Vorteil.

Weiters besteht auch die Möglichkeit einer Rezyklierung des Rückstandes und somit einer neuerlichen Zufuhr zum Crackprozess, wie es in FCC-Großanlagen durchaus üblich ist. Auf diese Weise wäre es möglich die Produktausbeute zu erhöhen. Da im konkreten Fall der Rückstand nur ca. 4 m% ausmacht, wäre der Effekt jedoch nicht besonders groß.

3.2.2.2 Energiebilanz

Die Erstellung der Energiebilanz erfolgte aufbauend auf den Daten und Annahmen die bei der Massenbilanz im vorangegangenen Kapitel getroffen wurden. Die nach der Auftrennung des FCC-Rohprodukts gewonnenen Produkte wurden entsprechend ihrer geeigneten Einsatzmöglichkeiten in Sekundärprodukte (Strom, Fernwärme) umgewandelt oder direkt als Wertprodukt (Olefine, Benzin, Heizöl) gezählt. Einen Überblick gibt das Schema in Abb. 3-23.
Da sowohl für die olefinischen Kohlenwasserstoffe als auch für LCO jeweils zwei verschiedene Verwendungsmöglichkeiten existieren, die sich auf die Energiebilanz bzw. auf den Gesamtwirkungsgrad auswirken, wurden vier verschiedene Konzepte berechnet (Tab. 3-19).

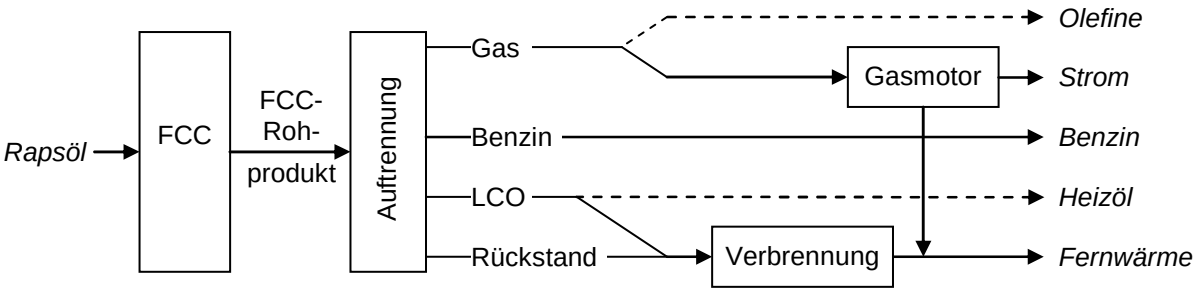


Abb. 3-23 Schema für Energiebilanz der FCC-Konzepte

Tab. 3-19 FCC-Konzepte zur Berechnung der Energiebilanz

Konzept	Nutzung LCO		Nutzung Olefine	
	Fernwärme	Heizöl	Verstromung	Abtrennung
FCC-A	X	-	X	-
FCC-B	-	X	X	-
FCC-C	X	-	-	X
FCC-D	-	X	-	X

Für die Berechnung der Energiebilanzen sind außerdem die Heizwerte der Produkte und des Einsatzstoffs sowie die Wirkungsgrade der verwendeten Anlagenkomponenten wie Gasmotor und Verbrennung nötig. Die entsprechenden Daten sind in Tab. 3-20 aufgelistet. Für die Berechnung des Heizwertes des Gases, von Propylen sowie von Ethylen wurde auf Literaturdaten zurückgegriffen. Die Heizwerte von Benzin, LCO und des Rückstandes stammen aus der experimentellen Bestimmung mittels Bombenkalorimeters, welche am Institut für Verfahrenstechnik durchgeführt wurde [83].

Tab. 3-20 Daten für die Berechnung der Energiebilanz

Heizwerte (unterer Heizwert, LHV)		
Rapsöl	36,72	MJ/kg
Gas (inkl. Olefine)	41,97	MJ/kg
Propylen	45,72	MJ/kg
Ethylen	47,16	MJ/kg
Benzin	42,10	MJ/kg
LCO	41,82	MJ/kg
Rückstand	33,01	MJ/kg
Wirkungsgrade		
elektrischer Wirkungsgrad Gasmotor	40	%
thermischer Wirkungsgrad Gasmotor	45	%
thermischer Wirkungsgrad Verbrennung	92	%

Tab. 3-21 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen. Dabei werden zunächst der Wirkungsgrad des Rohprodukts (inkl. der Aufteilung in seine einzelnen Komponenten) und danach die Ergebnisse der vier untersuchten FCC-Konzepte (A bis D) aufgelistet. Die Leistungen der einzelnen Produkte sind sowohl in MW als auch in Prozent bezogen auf den Rohstoffeintrag mit einer Leistung von 500 MW angegeben. Die Summe der prozentuellen Leistungsanteile kann dabei als Gesamtwirkungsgrad des jeweiligen Konzepts interpretiert werden.
Der höchste Anteil des Rohprodukts entfällt mit 48% auf das produzierte Benzin, gefolgt vom Gas mit ca. 26 % wobei in etwa die Hälfte den enthaltenen Olefine zuzuschreiben ist.
Insgesamt liegen die Gesamtwirkungsgrade der Konzepte zwischen 88 und 92 % und sind damit - im Vergleich zu den Fischer-Tropsch-Konzepten – relativ hoch, wobei jedoch bei einer großtechnischen Ausführung mit zusätzlichen Abschlägen zu rechnen ist, da der Eigenverbrauch der Anlagenkonzepte nicht berücksichtigt werden konnte. Aus diesem Grund konnte auch keine Unterscheidung zwischen Brutto- und Nettowirkungsgrad, wie bei den FT-Konzepten gemacht werden. Der höchste Wert für den Gesamtwirkungsgrad wurde bei Konzept D erreicht, wo die drei Wertprodukte (Benzin + Olefine + Heizöl) direkt anfallen und am wenigsten Umwandlungsschritte mit entsprechender Leistungsminderung notwendig sind. Analog dazu ist der geringste Gesamtwirkungsgrad bei Konzept A zu verzeichnen, da hier sowohl LCO als auch die Olefine in entsprechende Sekundärprodukte wie Fernwärme bzw. Strom umgewandelt werden.

Tab. 3-21 Energiebilanz der FCC-Konzepte

	Massenstrom		Anteil feedbezogen	
Rohstoffeintrag	500	MW	100,00	%
FCC-Rohprodukt	469,26	MW	93,9	%
Gas	130,88	MW	26,2	%
davon Propylen	59,76	MW	12,0	%
davon Ethylen	10,27	MW	2,1	%
Benzin	240,69	MW	48,1	%
LCO	81,59	MW	16,3	%
Rückstand	16,10	MW	3,2	%
Konzept FCC-A				
Strom	52,35	MW	10,5	%
Benzin	240,69	MW	48,1	%
Fernwärme	148,77	MW	29,8	%
Summe	441,82	MW	88,4	%
Konzept FCC-B				
Strom	52,35	MW	10,5	%
Benzin	240,69	MW	48,1	%
LCO (Heizöl)	81,59	MW	16,3	%
Fernwärme	73,71	MW	14,7	%
Summe	448,38	MW	89,7	%
Konzept FCC-C				
Strom	24,34	MW	4,9	%
Olefine	10,04	MW	14,0	%
Benzin	240,69	MW	48,1	%
Fernwärme	117,26	MW	23,5	%
Summe	452,32	MW	90,5	%
Konzept FCC-D				
Strom	24,34	MW	4,9	%
Olefine	70,04	MW	14,0	%
Benzin	240,69	MW	48,1	%
Heizöl	81,59	MW	16,3	%
Fernwärme	42,19	MW	8,4	%
Summe	458,85	MW	91,8	%

Hinsichtlich der Erstellung der Energiebilanzen für die vorgeschlagenen FCC-Konzepte können ähnliche Aussagen wie bei der Massenbilanz in Kapitel 3.2.2.1 gemacht werden. Als hilfreich haben sich dabei die Ergebnisse aus den Versuchsreihen mit der Pilotanlage erwiesen, da diese belastbare Daten hinsichtlich der Produktverteilung lieferten. Darüber hinaus konnten die gewonnenen flüssigen Proben für Analysen wie die Bestimmung des Heizwertes von Benzin, LCO und Rückstand herangezogen werden. Als nachteilig ist zu erwähnen, dass für die Nutzung von pflanzlichen Bioölen in FCC-Anlagen keine

Erfahrungswerte und Daten aus Großanlagen verfügbar sind und daher kaum Informationen über Gesamtkonzepte sowie Energieverbrauch zur Verfügung standen.

Trotz der erwähnten Einschränkungen zeigen die Ergebnisse, dass mit den ausgewählten FCC-Konzepten tendenziell höhere Wirkungsgrade als mit Fischer-Tropsch (vgl. Kapitel 3.1.2.2) erzielt werden können. Der Hauptgrund dafür liegt unter Umständen darin, dass pflanzliches Bioöl als Einsatzstoff (im Gegensatz zu holzartiger Biomasse) in seiner Grundstruktur bereits eine große Ähnlichkeit mit dem Hauptprodukt Benzin sowie mit Heizöl aufweist. Es sind daher keine energieintensiven Konversionsschritte, wie bei der Kombination Vergasung + FT-Synthese notwendig, in dem der Einsatzstoff zunächst in seine elementaren Bausteine aufgespalten und anschließend in der Synthese wieder zusammengesetzt wird.

3.3 Ökonomische Abschätzungen

3.3.1 Fischer-Tropsch

Die in den folgenden Kapiteln beschriebene ökonomische Abschätzung der Fischer-Tropsch-Konzepte, wurde nach folgender grundlegender Vorgehensweise durchgeführt: Zunächst sollten die Investitionsvolumina der einzelnen FT-Konzepte abgeschätzt werden. Danach wurden die jeweiligen Betriebskosten berechnet, wobei sich das Investitionsvolumen über die Kreditrückzahlungen niederschlägt. Mit Hilfe der Betriebskosten sowie dem Erlös der verschiedenen Wertprodukte lassen sich schließlich die Gestehungs- bzw. Produktionskosten des flüssigen FT-Treibstoffs abschätzen.

3.3.1.1 Investitionsvolumen

Bei der Bestimmung des Investitionsvolumens wurden die Anlagenkonzepte zunächst in Bereiche untergliedert, für welche Daten aus 50-MW-Vergasungskonzepten verfügbar waren. Die entsprechenden Kosten wurden anschließend gemäß Gleichung (3.10) mit Hilfe des jeweiligen Skalierungsfaktor β („economy of scale“) auf größere Konzepte umgerechnet. Aufgrund des großen Sprungs von 50 auf 500 MW erfolgte die Berechnung bei diesen Konzepten zunächst von 50 MW auf 250 MW entsprechend Gleichung (3.10), und darauf folgend mit einer linearen Umrechnung von 250 MW auf 500 MW.

$$\frac{K_B}{K_A} = \left(\frac{M_B}{M_A} \right)^{\beta} \tag{3.10}$$

K_B… Investitionskosten für Komponente mit Basisgröße B
K_A… Investitionskosten für Komponente mit Basisgröße A
M_B… Basisgröße B
M_A… Basisgröße A
β …. Skalierungsfakor

Die in Tab. 3-22 aufgezählten Werte zeigen die berechneten Investitionskosten der einzelnen Anlagenkomponenten des 500-MW- und des 5x100MW-Konzepts. Die Basiskosten, die sich aus der Summe der einzelnen Komponenten ergeben, dienen als Grundlage zur Berechnung von diversen Zusatzkosten wie Immobilien, Bauarbeiten, Engineering und Unvorhergesehem von 37% [84]. Mit diesen aufgeschlagen Kosten lässt sich schließlich das Gesamtinvestitionsvolumen abschätzen.
Wie zu erwarten ergeben sich beim 5x100-MW-Konzept um ca. 25% höhere Kosten als für das 500-MW-Konzept. Auffallend ist, dass während der Bereich der Stromproduktion (Gasturbine/-motor, Dampfprozess) eine eher untergeordnete Rolle spielt, die höchsten Kosten für Synthesegas-/Rauchgasreinigung und Abhitzestrecken anfallen.

Da für beide Konzepte eine einzige, zentrale Rohproduktaufbereitung angenommen wurde, ergeben sich hier identische Werte. Beim 5x100-MW-Konzept wird das FT-Rohprodukt also in allen 5 Anlagen gesammelt und anschließend zu einer zentralen Rohproduktaufbereitung transportiert.

Tab. 3-22 Berechnung des Investitionsvolumen der FT-Konzepte in Mio. EUR

FT-Konzept		500-MW	5x100-MW
Brennstoffaufbereitung / Lagerung		30,7	46,2
Trockner		9,4	11,0
Vergaser		36,5	46,6
Synthese- und Rauchgasreinigung; Abhitzestrecken		72,4	88,0
Feingasreinigung		47,4	57,8
Kompression		38,7	43,5
FT-Synthese		35,2	39,6
Gasturbine		4,0	-
Gasmotor		-	18,4
Dampfprozess		7,1	10,2
Rohproduktaufbereitung		45,0	45,0
Summe Basiskosten		326,8	407,0
Gebäude, Grundstücke, Bauvorbereitungen	2 %	6,5	8,1
Bauarbeiten	10 %	32,7	40,7
Engineerung	15 %	49,0	61,0
Unvorhergesehenes	10 %	32,7	40,7
Gesamtinvestitionsvolumen		447,7	557,6

Abb. 3-24 zeigt den Vergleich der berechneten Investitionsvolumina der beiden FT-Konzepte mit aus der Literatur [84 - 86] stammenden Daten für Vergasungskonzepte inklusive Fischer-Tropsch-Synthese. Im Sinne einer besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten dafür inflationsbereinigt (4% jährlich) sowie an die Brennstoffzufuhr (500 MW) angepasst.
Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass sich die berechneten Investitionsvolumina in der selben Größenordung wie die aus der Literatur stammenden Daten bewegen.

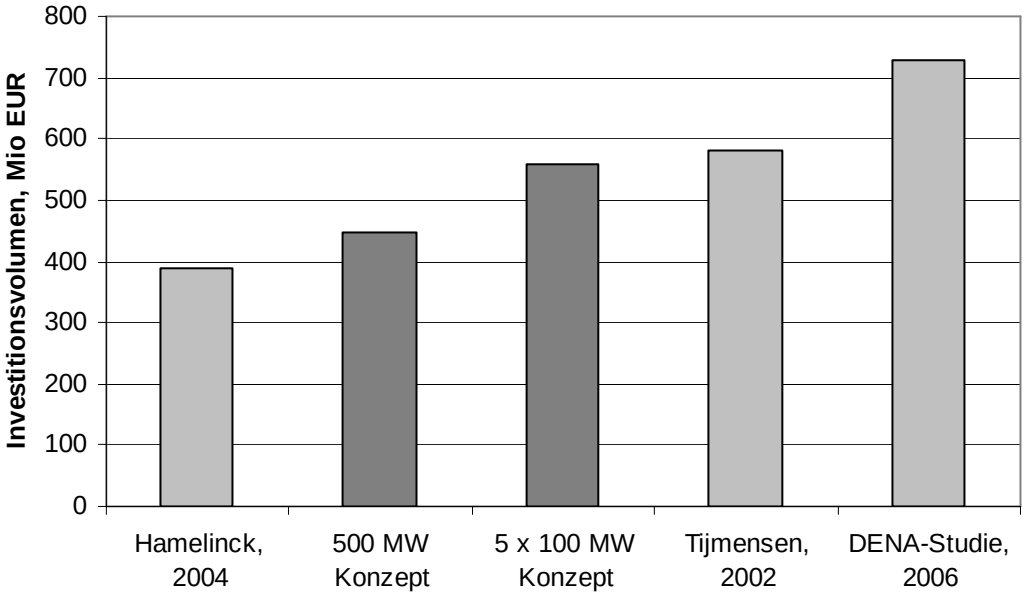


Abb. 3-24 Vergleich des Investitionsvolumen mit Angaben aus Literatur

3.3.1.2 Betriebskosten

Brennstoffkosten

Tab. 3-23 Brennstoffkosten der FT-Konzepte

Konzept	Biomassemischung	Preis EUR/$t_{trocken}$	Brennstoffkosten Mio. EUR/Jahr
500-MW	Konventionell	118,8	104,3
	Ambitioniert	197,5	172,1
5x100-MW	Konventionell	105,0	92,0
	Ambitioniert	189,5	165,0

Bei den in Tab. 3-23 angegebenen Werte handelt es sich um die Preise, die für die verschiedenen Biomassemischungen bei den beiden FT-Konzepten in EUR / Tonne trockener Biomasse anfallen. Über die benötigte Jahresmenge wurden die Daten in Brennstoffkosten pro Jahr umgerechnet.
Auffallend ist erstens, dass die ambitionierte Mischung wesentlich teurer ist, was zunächst überraschend wirkt, aber darauf zurückzuführen ist, dass sich die Brennstoffpreise auf die aktuelle Marktsituation beziehen und alternative Brennstoffe aus Kurzumtriebsplantagen noch nicht in großen Mengen verfügbar und somit dementsprechend hochpreisig sind.

Zweitens zeigt sich, dass die Rohstoffpreise beim 5x100-MW-Konzept etwas niedriger ausfallen, was sich darauf zurückführen lässt, dass dezentrale Anlagen zu einem geringeren Transportweg führen.

Kreditrückzahlung

Die jährlichen Kosten für die Kreditrückzahlung berechnen sich als Produkt des in Kapitel 3.3.1.1 angegeben Investitionsvolumen und dem so genannten Kapitalwiedergewinnungsfaktor KWF. Dieser Faktor ist eine Funktion von Fremdkapitalzinssatz und Laufzeit des Kredits, dessen Berechnung in Gleichung (3.11) angeführt ist.

$$KWF = \frac{(1+i)^n \cdot i}{(1+i)^n - 1} \tag{3.11}$$

i… Zinssatz
n… Nutzungsdauer

Bei der angenommenen Nutzungsdauer von 15 Jahren und einem Zinssatz von 9,4 % ergibt sich ein Kapitalwiedergewinnungsfaktor von KWF = 0,127 und somit jährliche Kreditrückzahlungen für das 500-MW-Konzept von EUR 56.859.277.- und für das 5x100-MW-Konzept von EUR 70.816.915.-

Betriebsmittelkosten

Darunter fallen Kosten für Verbrauchsmaterialien, wie Frischwasser, Bettmaterial, Stickstoff, Synthesekatalysator, ZnO, K_2CO_3, $CaCO_3$ sowie die Miete für die Flüssigstickstoffanlagen. Der größte Teil entfällt dabei auf den Synthesekatalysator (ca. 70%) sowie auf das Bettmaterial im Vergaser (ca. 18 %).
Die Summe der Betriebsmittelkosten für die einzelnen Konzepte sind in Tab. 3-24 angegeben.

Personalkosten

Die Personalkosten berechnen sich als das Produkt der Anzahl an Personen, die für den Betrieb notwendig sind (Anlagenfahrer + Ingenieure) und den Jahreskosten die pro Person anfallen. Für den Betrieb des 500-MW-Konzepts wurden 32 Personen angenommen, für das 5x100MW-Konzept 5 mal 20 also 100 Personen. Mit Personalkosten von 50.000.- pro Jahr und Person ergeben sich somit Personalosten von EUR 1.600.000.- für das 500-MW-Konzept und EUR 5.000.000.- für das 5x100-MW-Konzept.

Reststoffentsorgungskosten+ Wartungskosten

In den FT-Konzepten fallen auch Entsorgungskosten für die anfallende Flugasche an, diese spielen ökonomisch jedoch eine untergeordnete Rolle.
Die Wartungskosten wurden auf 1,5 % des Investitionsvolumens geschätzt und machen somit ca. 3,5 % der gesamten Betriebskosten aus.

Strombezugskosten

Da die FT-Konzepte – wie in Kap 3.1.1 beschrieben – so ausgelegt sind, dass der produzierte Strom zur Deckung des Eigenbedarfs herangezogen wird, fallen grundsätzlich keine zusätzlichen Strombezugskosten an.
In der weiteren Folge der Ökonomischen Abschätzungen wurde jedoch auch ein Szenario gerechnet, in welchem der produzierte Strom als Ökostrom verkauft wird um eine höhere Wertschöpfung des Prozesses zu erreichen. In diesen Fällen muss der fehlende Strom aus dem Netz bezogen werden, wobei spezifische Strombezugskosten von 4 Cent/kWh angenommen wurden.

Summe der Betriebskosten

Tab. 3-24 Betriebskosten der FT-Konzepte in Mio. EUR

FT-Konzept Biomassemischung	500-MW Konventionell	500-MW Ambitioniert	5x100-MW Konventionell	5x100-MW Ambitioniert
Brennstoffkosten	104,3	172,0	92,2	165,0
Kreditrückzahlung	56,9	56,9	70,8	70,8
Betriebsmittelkosten	10,2	12,1	11,3	12,4
Personalkosten	1,6	1,6	5,0	5,0
Wartungskosten	6,7	6,7	8,9	8,9
Reststoffentsorgungskosten	1,4	2,3	1,4	2,3
Strombezugskosten	13,9	13,1	13,9	13,0
Gesamtkosten	194,0	264,6	203,5	277,5

Bei der Summe der Betriebskosten (Tab. 3-24) entfällt der größte Anteil mit 45 bis 65 % auf die Brennstoffkosten, wobei – wie bereits erwähnt – die Wahl der Biomassemischung starken Einfluss hat. An zweiter Stelle rangieren die Kosten für die Kreditrückzahlung, die je nach Konzept zwischen 21 und 35 % der Gesamtkosten ausmachen. Logischerweise fallen bei den Kleinanlagen aufgrund der höheren Investitionssummen auch höhere Kreditrückzahlungen an. Unter den restlichen Betriebskosten sind noch die Betriebmittelkosten zu nennen, welche bei ca. 5 % liegen. Alle anderen Positionen spielen wirtschaftlich eine untergeordnete Rolle.

3.3.1.3 Gestehungskosten des Treibstoffs

Für die Bestimmung der Gestehungskosten des produzierten Treibstoffs wurden drei Szenarien durchgerechnet, die sich durch den Verkauf von Ökostrom sowie von Fernwärme unterscheiden.
Die Berechnungsmethodik wurde bei allen Szenarien so gewählt, dass die Gesamterlöse, also die Summe der Erlöse des Verkaufs von Ökostrom, der Fernwärme sowie des flüssigen Fischer-Tropsch-Produkts die Betriebskosten ausgleichen. Über den Erlös des FT-Produkts lassen sich somit die Gestehungskosten des Kraftstoffs in EUR pro Liter bestimmen. Zur Umrechnung der Menge an FT-Rohprodukt in tatsächlichen Kraftstoff wurden eine Ausbeute von 93 m% des Rohprodukts, sowie eine Dichte des Kraftstoffs von 0,78 kg/l angenommen.

An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass die in Folge berechneten Kraftstoffpreise als Gestehungs- bzw. Produktionskosten und nicht als gewinnbringender Verkaufspreis aufzufassen sind. Da weder Steuern noch sonstige vorgeschriebene Abgaben berücksichtigt wurden, dienen die Werte in erster Linie als Richtwerte bzw. als Vergleichswerte zur ökonomischen Beurteilung der verschiedenen Konzepte.

Szenario FT-1: Gestehungskosten mit Ökostromverkauf

Tab. 3-25 zeigt die Ergebnisse der Berechnung bei Berücksichtigung des Verkaufs von Ökostrom. In diesem Fall fallen die Betriebskosten etwas höher aus als bei den anderen Szenarien, da Strom aus dem Netz zugekauft werden muss. Auf der anderen Seite stellt der Erlös aus dem Ökostromverkauf einen nicht geringen Anteil am Gesamterlös dar, weshalb in diesem Szenario die geringsten Gestehungskosten für die Herstellung von FT-Kraftstoffen anfallen.
Die Berechnungen für den Erlös des Ökostroms beziehen sich auf einen Einspeisetarif von 11,1 Cent pro kWh für die 500-MW-Konzepte bzw. 13,4 Cent pro kWh für die 5x100-MW-Konzepte [87]. Da dieser Einspeisetarif stark von den jeweils gegenwärtigen politischen Rahmenbedingungen abhängt, können sehr schnell Änderungen auftreten, was bei einer detaillierteren wirtschaftlichen Planung zu berücksichtigen ist.
Beim Vergleich der Konzepte untereinander fällt auf, dass sich die Biomassemischung auf Grund der unterschiedlichen Rohstoffpreise auf die Betriebskosten niederschlägt und letztendlich einen starken Einfluss auf die Gestehungskosten des Kraftstoffs hat. Weiters zeigt sich, dass auch bei den Kleinanlagen in den 5x100-MW-Konzepten höhere Kraftstoffkosten anfallen, was hauptsächlich auf das größere Investitionsvolumen zurückzuführen ist. Der Erlös aus dem Verkauf der Fernwärme kann hier kaum zu einer Senkung der Gestehungskosten beitragen.

Tab. 3-25 Gestehungskosten mit Ökostromverkauf (Szenario FT-1)

FT-Konzept Biomassemischung		500-MW Konventionell	500-MW Ambitioniert	5x100-MW Konventionell	5x100-MW Ambitioniert
Investitionsvolumen	Mio. EUR	447,7	447,7	557,5	557,5
Betriebskosten	Mio. EUR / a	194,9	264,5	203,5	277,5
Erlös Ökostrom	Mio. EUR / a	38,6	36,1	46,5	43,4
Erlös Fernwärme	Mio. EUR / a	0,0	0,0	1,3	3,9
Erlös FT-Produkt	Mio. EUR / a	156,3	228,5	155,7	230,1
Gesamterlös	Mio. EUR / a	194,9	264,6	203,5	277,5
FT-Rohprodukt	Mio. t/a	196,4	188,8	185,1	184,5
Erzeugter Kraftstoff	Mio. l / a	234,1	225,1	220,7	219,9
Kosten d. Kraftstoffs	**EUR / l**	**0,67**	**1,01**	**0,71**	**1,05**

Szenario FT-2: Gestehungskosten ohne Ökostromverkauf

In diesem Szenario (Ergebnisse in Tab. 3-26) wurde der Verkauf von Ökostrom nicht berücksichtigt und der erzeugte Strom zur Nutzung des Eigenbedarfs herangezogen, wodurch sich auch geringere Betriebskosten ergeben. Bei den 500-MW-Konzepten, wo keine Fernwärmeauskopplung vorgesehen ist, ergibt sich somit die Kostendeckung ausschließlich durch den Erlös der Kraftstoffe.
Die Kraftstoffkosten dieses Szenarios - verglichen mit den Ergebnissen aus Tab. 3-25 - liegen um 10 bis 14 Cent pro Liter höher. Der Verkauf von Ökostrom ist also aus wirtschaftlicher Sicht sinnvoll, wobei das genaue Einsparungspotential wie bereits erwähnt vom konkreten Einspeisetarif abhängt.

Tab. 3-26 Gestehungskosten ohne Ökostromverkauf (Szenario FT-2)

FT-Konzept Biomassemischung		500-MW Konventionell	500-MW Ambitioniert	5x100-MW Konventionell	5x100-MW Ambitioniert
Investitionsvolumen	Mio. EUR	447,7	447,7	557,5	557,5
Betriebskosten	Mio. EUR / a	181,0	251,5	189,6	264,5
Erlös Ökostrom	Mio. EUR / a	0,0	0,0	0,0	0,0
Erlös Fernwärme	Mio. EUR / a	0,0	0,0	1,3	3,9
Erlös FT-Produkt	Mio. EUR / a	181,0	251,5	188,3	260,6
Gesamterlös	Mio. EUR / a	181,0	251,5	189,6	264,5
FT-Rohprodukt	Mio. t/a	196,4	188,8	185,1	184,5
Erzeugter Kraftstoff	Mio. l / a	234,1	225,1	220,7	219,9
Kosten d. Kraftstoffs	**EUR / l**	**0,77**	**1,12**	**0,85**	**1,18**

Szenario FT-3: Gestehungskosten ohne Ökostromverkauf und ohne Fernwärmeverkauf

In diesem letzten Szenario wurde neben dem Ökostrom auch auf den Verkauf von Fernwärme verzichtet, wodurch bei allen vier Konzepten die Betriebskosten ausschließlich durch den Erlös der Kraftstoffe gedeckt werden müssen. Während bei den beiden 500-MW-Konzepten keine Änderungen gegenüber dem vorherigen Szenario entstehen, ergeben sich bei den 5x100-MW-Konzepten um ca. 2 Cent pro Liter höhere Kraftstoffkosten.
Dieses Ergebnis stützt die vorhin getätigte Vermutung, dass sich der Verkauf von Fernwärme aufgrund der geringen Kostendeckung nur in einem beschränkten Ausmaß rentiert und bei Fischer-Tropsch-Anlagen die keine Polygeneration-Konzepte darstellen, sondern auf eine Maximierung der Treibstoffausbeute ausgelegt sind, aus ökonomischer Sicht darauf verzichtet werden kann.

Tab. 3-27 Gestehungskosten ohne Ökostromverkauf und ohne Fernwärme (Szenario FT-3)

FT-Konzept Biomassemischung		500-MW Konventionell	500-MW Ambitioniert	5x100-MW Konventionell	5x100 -MW Ambitioniert
Investitionsvolumen	Mio. EUR	447,7	447,7	557,5	557,5
Betriebskosten	Mio. EUR / a	181,0	251,5	189,6	264,5
Erlös Ökostrom	Mio. EUR / a	0,0	0,0	0,0	0,0
Erlös Fernwärme	Mio. EUR / a	0,0	0,0	0,0	0,0
Erlös FT-Produkt	Mio. EUR / a	181,0	251,5	189,6	264,5
Gesamterlös	Mio. EUR / a	181,0	251,5	189,6	264,5
FT-Rohprodukt	Mio. t/a	196,4	188,8	185,1	184,5
Erzeugter Kraftstoff	Mio. l / a	234,1	225,1	220,7	219,9
Kosten d. Kraftstoffs	**EUR / l**	**0,77**	**1,12**	**0,86**	**1,20**

3.3.2 Fluid Catalytic Cracking

Im Sinne einer guten Vergleichbarkeit erfolgte die wirtschaftliche Abschätzung der FCC-Konzepte (inklusive der Berechnung der Gestehungskosten der hergestellten Kraftstoffe) möglichst analog zu den Fischer-Tropsch-Konzepten. So wurde zunächst das Investitionsvolumen für die unterschiedlichen Konzepte abgeschätzt, woraus aufbauend die Betriebskosten bestimmt wurden. Als Endergebnis folgt die Berechnung der Gestehungskosten des produzierten Treibstoffs.
Die Wirtschaftlichkeitsberechnung gestaltete sich jedoch um einiges schwieriger als bei Fischer-Tropsch, da weniger Daten von vergleichbaren Großanlagen verfügbar waren (weder aus der Literatur noch aus realen Anlagen, wie z.B. in Güssing).

Für die wirtschaftlichen Abschätzungen wurden entsprechend Kapitel 3.2.2.2 die FCC-Konzepte A, B, C, D herangezogen, die sich hinsichtlich der Verwendung von LCO sowie der gasförmigen Olefine unterscheiden.
Die Konzepte wurden analog dem 500-MW-Konzept bei Fischer-Tropsch für eine FCC-Großanlage mit einem thermischen Rohstoffeintrag von 500 MW gerechnet, wobei Rapsöl als Einsatzstoff verwendet wird. Diese Leistung entspricht ein Einsatzstrom vom ca. 50 Tonnen pro Stunde, was bei 8000 jährlichen Betriebsstunden einem Rapsölbedarf von 400 000 Tonnen pro Jahr entspricht.
Auf eine Berechnung von kleineren Anlagen analog dem 5x100-MW-Konzept wurde verzichtet, da die verfügbaren Daten von Großanlagen in der Raffinerietechnik stammen und sich nur mit großen Unsicherheiten auf Kleinanlagen umlegen lassen.

3.3.2.1 Investitionsvolumen

Die Berechnung des Investitionsvolumens (Tab. 3-28) erfolgte gemäß der von Gary und Handwerk [43] für Raffinerieanlagen vorgeschlagenen Vorgehensweise, da davon ausgegangen wurde, dass sich der Einsatz von pflanzlichen Bioölen nur unwesentlich auf den Aufbau und Betrieb einer FCC-Anlage auswirkt.
Bei den Konzepten C und D ist aufgrund der Abtrennung der gasförmigen Olefine eine Einrichtung zur Gastrennung notwendig. Diese kostenintensive Anlagenkomponente schlägt sich hier deutlich auf die Investitionskosten nieder.

Im Vergleich zu Fischer-Tropsch ergeben sich beim Investitionsvolumen um ein Vielfaches geringere Summen, was einerseits darauf zurückzuführen sein dürfte, dass die Errichtung von Katalytischen Crackanlagen heute als Stand der Technik angesehen werden kann und viele entsprechende Anlagen seit Jahrzehnten weltweit in Anwendung sind. Andererseits gestaltet sich auch der Aufbau der FCC-Konzepte einfacher, da vor dem Konversionsschritt kein Vergasungsschritt inklusive aufwendiger Gasreinigung notwendig ist.

Tab. 3-28 Berechnung des Investitionsvolumen der FCC-Konzepte in Mio. EUR

FCC-Konzept	A, B	C, D
Katalytischer Cracker	31,6	31,6
Gasmotor	9,1	9,1
Gastrennung	-	8,4
Lagerräume und –tanks	13,2	13,2
Dampfsystem	0,9	0,9
Kühlwassersystem	0,3	0,3
Summe Basiskosten A	55,1	63,4
Infrastruktur	50%	50%
Summe Basiskosten B	82,6	95,1
Grundstücke, Verbrauchsmaterialien, etc.	4%	4%
Summe Basiskosten C	85,9	98,3
Lokalitätsfaktor	1,3	1,3
Summe Basiskosten D	111,7	128,6
Sicherheit	30%	30%
Gesamtinvestitionsvolumen	145,2	167,2

3.3.2.2 Betriebskosten

Auch bei der Berechnung der Betriebskosten wurde versucht, möglichst analog wie bei den Fischer-Tropsch-Konzepten vorzugehen.

Die Rohstoffkosten für Rapsöl unterliegen traditionell relativ hohen Schwankungen, für die weiteren Berechnungen wurde der Anfang des Jahres 2010 geltende Großhandelspreis von 640 EUR pro Tonne festgelegt.
Die Kosten für die Kreditrückzahlung wurden analog der Wirtschaftlichkeitsabschätzung der Fischer-Tropsch-Konzepte mit einer Kreditlaufzeit von 15 Jahren und einem Fremdkapitalzinssatz von 9,4% berechnet. Die genaue Berechnungsmethodik findet sich in Kapitel 3.3.1.2.
Als Betriebsmittel werden bei den FCC-Konzepten vor allem Katalysator, Dampf, Strom, Kühlwasser und Zusatzbrennstoff benötigt. Dabei entfällt auf den Katalysator mit 8% ein vergleichsweise geringer Anteil, die größten Kosten entstehen durch den Bedarf an Zusatzbrennstoff (38%) und Kühlwasser (31%). Insgesamt sind die Betriebsmittelkosten im Vergleich zu den Rohstoffkosten jedoch kaum bedeutsam.
Für die Berechnung der Personalkosten wurden für die Konzepte A und B fünf Schichten mit je 4 Personen, bei den Konzepten C und D (aufgrund der Gastrennanlangen) je 5 Personen gerechnet. Daraus ergeben sich jährliche Personalkosten von EUR 1.000.000.- bzw. EUR 1.250.000.-

Die Wartungskosten wurden wie bei Fischer-Tropsch auf 1,5 % des Gesamtinvestitionsvolumens geschätzt.

Tab. 3-29 Betriebskosten der FCC-Konzepte in Mio. EUR

FCC-Konzept	A, B	C, D
Rohstoffkosten	250,9	250,9
Kreditrückzahlung	18,4	20,0
Betriebsmittelkosten	9,0	9,0
Personalkosten	1,0	1,3
Wartungskosten	2,2	2,4
Gesamtkosten	281,5	283,5

Tab. 3-29 zeigt die aufgegliederten Betriebskosten für die FCC-Konzepte sowie die Gesamtkosten. Aufgrund des höheren Investitionsvolumens bzw. des Aufwands für die Gastrennung bei den Konzepten C und D ergeben sich hier geringfügig höhere Betriebskosten. Dieser Unterschied spielt jedoch aufgrund des sehr hohen Anteils der Rohstoffkosten an den Gesamtkosten kaum eine Rolle.

3.3.2.3 Gestehungskosten

Tab. 3-30 Gestehungskosten der FCC-Kraftstoffe

FCC-Konzept		A	B	C	D
Investitionsvolumen	Mio. EUR	145,2	145,2	167,2	167,2
Betriebskosten	Mio. EUR / a	281,5	281,5	283,5	283,5
Erlös Ökostrom	Mio. EUR / a	46,5	46,5	21,6	21,6
Erlös Fernwärme	Mio. EUR / a	23,8	11,8	18,8	6,8
Erlös Olefine	Mio. EUR / a	0	0	29,2	29,2
Erlös FCC-Kraftstoff	Mio. EUR / a	211,3	223,3	214,0	226,0
Gesamterlös	Mio. EUR / a	281,5	281,5	283,5	283,5
Erzeugter FCC-Kraftstoff	Mio. l / a	219,5	287,1	219,5	287,1
Kosten d. Kraftstoffs	**EUR / l**	**0,96**	**0,78**	**0,97**	**0,79**

Tab. 3-30 zeigt die Berechnung der Gestehungskosten des flüssigen Kraftstoffs der vier FCC-Konzepte. Neben dem Erlös durch Ökostromverkauf (11,1 Cent/kWh), sowie durch Fernwärme (2 Cent/kWh) ist hier als eigener Punkt der Erlös der durch den Verkauf der gasförmigen Olefine Ethylen und Propylen (665 EUR/t) erzielt wird, angeführt. Der Erlös

durch den Verkauf des hergestellten Kraftstoffs, muss so hoch sein, dass dadurch die Betriebskosten gedeckt sind. Auf diese Weise lassen sich über die die Menge an produziertem Kraftstoff die notwendigen Preise berechnen.
Bei den Konzepten B und D wurde das im FCC-Prozess anfallende LCO als Heizöl gewertet und dem FCC-Kraftstoff zugeordnet. Dieser Schritt ist aus wirtschaftlicher (nicht technischer) Sicht vertretbar, da die Differenzen der Verbraucherpreise von Benzin und Heizöl hauptsächlich aufgrund der unterschiedlichen Besteuerung zustande kommen, die Produktionskosten aber in der Regel sehr ähnlich sind.
Bei der Interpretation der Gestehungskosten des FCC-Kraftstoffs gelten dieselben Einschränkungen wie bei Fischer-Tropsch. Die berechneten Kosten dienen als Richtwert bzw. als Vergleichswert unterschiedlicher Konzepte und dürfen aufgrund der ungeklärten steuerlichen Situation nicht ohne weiteres mit gegenwärtig üblichen Marktpreisen verglichen werden.

Insgesamt scheinen bei allen vier Konzepten Gestehungskosten von ca. 1 Euro pro Liter oder darunter erreichbar.
Es zeigt sich, dass der Verkauf von LCO als Heizölkomponente (A und D) zu einer deutlichen Verringerung des Kraftstoffpreises führt, da somit eine deutlich höhere Wertschöpfung erzielt werden kann, was den geringeren Fernwärmeerlös mehr als kompensiert.
Der Vergleich der Konzepte A mit C und B mit D zeigt außerdem, dass Abtrennung und Verkauf der gasförmigen Olefine unter den getroffenen Voraussetzungen nicht wirtschaftlich sind. Die zusätzlichen Erlöse durch den Verkauf rechtfertigen zwar die leicht gestiegenen Betriebskosten, die niedrigeren Einnahmen beim Ökostromverkauf können jedoch nicht ausgeglichen werden. Bei der Änderung der wirtschaftlichen Rahmenbedingungen (z.B. Veränderung des Ökostromeinspeisetarifs oder des Marktpreises der Olefine) kann diese Schlussfolgerung allerdings schnell ungültig und eine Auftrennung des Produktgases wirtschaftlich werden.
Abschließend gilt noch anzumerken, dass der Rohstoffpreis des verwendeten Einsatzstoffs (hier Rapsöl) den mit Abstand größten Einflussfaktor auf die Gestehungskosten darstellt. Der ausreichenden Verfügbarkeit des Rohstoffs zu einem annehmbaren Preis ist somit für eine wirtschaftliche Realisierbarkeit eines der FCC-Konzepte größte Bedeutung beizumessen.

3.4 Vergleich der Technologien

3.4.1 Qualität und Einsatzbereich der Kraftstoffe

Die Anforderungen an Kraftstoffe sind für Benzin in der DIN EN 228 [88] und für Diesel in der DIN EN 590 [89] geregelt. Wie bereits früher erwähnt, ist hinsichtlich der Kraftstoffqualität für Benzin die Oktanzahl (OZ), welche ein Maß für die Klopffestigkeit ist, und für Diesel die Cetanzahl (CZ), durch welche die Zündwilligkeit des Kraftstoffs beschrieben wird, ausschlaggebend. Darüber hinaus werden in den genannten Normen auch andere Anforderungen an den jeweiligen Kraftstoff (wie Schwefelgehalt, Oxidationsstabilität, Gesamtaromaten- und Benzolgehalt, etc.) in Form von Grenzwerten geregelt. In diesem Kapitel beschränkt sich die Beurteilung der Qualität jedoch auf Oktan- und Cetanzahl.
Grundsätzlich erfolgt die Bestimmung der jeweiligen Kennzahlen in einem Prüfmotor, in dem der getestete Kraftstoff mit einem Gemisch aus Reinsubstanzen verglichen wird. So gibt der Zahlenwert der Oktanzahl an, wie viel Volumen-Prozent von Isooktan (OZ = 100) in einer Mischung mit n-Heptan (OZ = 0) die gleiche Klopffestigkeit aufweisen wie der zu untersuchende Ottokraftstoff. Bei der Cetanzahl ist die Vorgehensweise analog, wobei als Mischkomponenten n-Hexadecan (Cetan, CZ = 100) und 1-Methylnaphthalin (CZ = 0) oder Heptamethylnonan (CZ = 15) zur Anwendung kommen. Da die erzielten Ergebnisse von den Bedingungen im Prüfmotor abhängen, kann zwischen mehreren Oktanzahlen unterschieden werden. Durchgesetzt haben sich hier vor allem die Research-Oktanzahl (ROZ) und die bei höheren Belastungen gemessene Motor-Oktanzahl (MOZ), die somit immer niedrigere Werte als die ROZ aufweist. Die aufwendigen Prüfmotorentests können heute teilweise durch moderne Analyseverfahren, mit welchen die Ergebnisse schneller und kostengünstiger erzielbar sind, ersetzt werden.
Zum gegenwärtigen Zeitpunkt wird in den Normen für Benzin eine Research-Oktanzahl von mindestens 95 sowie eine Motor-Oktanzahl von mindestens 85 und für Diesel eine Cetanzahl von mindestens 51 vorgeschrieben. Tab. 3-31 zeigt die zu erwartende Oktan- und Cetanzahl der Kraftstoffe, die mittels Fischer-Tropsch und FCC gewonnen werden können.

Tab. 3-31 Vergleich der Motorkennzahlen der flüssigen Produkte

Technologie	Kennzahl	Min.	FT	FCC	Quelle
Benzin	Research-Oktanzahl (ROZ) Motor-Oktanzahl (MOZ)	95 85	40 n.V.	98 – 102 85 – 88	FT: [72] FCC: Eigene Analyse
Diesel bzw. LCO	Cetanzahl (CN)	51	70	20 - 30	FT: [13] FCC: [90], [91]

Beim über FCC hergestellten Benzin zeigt sich, dass hinsichtlich der Oktanzahl keine weiteren Aufarbeitungsschritte mehr nötig sind, da sowohl ROZ und MOZ bei allen untersuchten Ölen über den Mindestanforderungen liegen. Das produzierte LCO verfügt jedoch nur über eine – deutlich unter der für Dieselkraftstoffe vorgeschriebenen – Cetanzahl

von 51 und kann daher ohne weitere Aufarbeitung nur als Heizöl bzw. Zusatzbrennstoff eingesetzt werden.
Bei Fischer-Tropsch verhält es sich bezüglich der Kraftstoffqualitäten genau umgekehrt: So weist der Diesel mit einer Cetanzahl von 70 eine hervorragende Kraftstoffqualität auf, FT-Benzin hingegen besitzt mit einer ROZ von 40 eine zu niedrige Oktanzahl um direkt als Kraftstoff eingesetzt werden zu können. Wie bereits in Kap 3.1.3 beschrieben, ist hier ein Aufarbeitungskonzept mit Maßnahmen zur Verbesserung der Oktanzahlen notwendig.

Der direkte Vergleich der Kraftstoffqualitäten bestätigt die in früheren Kapiteln getroffene Annahme, dass sich FCC für die Herstellung von hochqualitativem Ottokraftstoff und Fischer-Tropsch von ausgezeichnetem Dieselkraftstoff eignet. Aufgrund dieser Tatsache scheint sich eine Kombination der beiden Technologien zur Bedienung der Nachfrage nach einer größeren Kraftstoffauswahl anzubieten.

3.4.2 Gestehungskosten

Für den besseren Vergleich der beiden Technologien hinsichtlich ihrer Gestehungskosten (in EUR pro Liter) wurden die jeweiligen 500-MW-Konzepte herangezogen. Wie in Abb. 3-25 dargestellt, wurden die Ergebnisse der Fischer-Tropsch-Konzepte entsprechend der verwendeten Biomassemischung in Konventionell (K) und Ambitioniert (A) unterteilt.

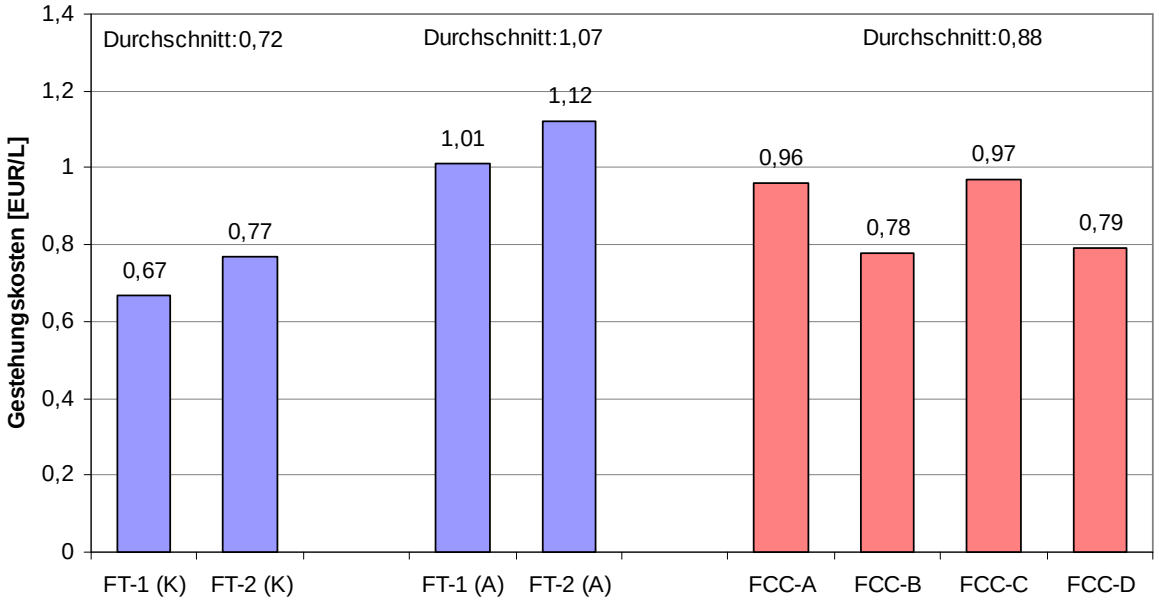


Abb. 3-25 Vergleich der Gestehungskosten

Der Vergleich mit den vier FCC-Konzepten zeigt, dass die Kraftstoffkosten die mittels FCC erreichbar sind, ca. in der Mitte der Kosten bei den Fischer-Tropsch-Konzepten liegen.

Dieses Ergebnis zeigt, dass mit beiden Technologien Treibstoffpreise in der gleichen Größenordnung erreicht werden können, jedoch muss angemerkt werden, dass sich die Preise der FCC-Konzepte auf einen relativ niedrigen Rohstoffpreis (640 EUR/t Rapsöl) beziehen und bei höheren Ölpreisen auch mit höheren Gestehungskosten gerechnet werden muss.

3.4.3 Hektarerträge und -ausbeuten

Während die für Fischer-Tropsch verwendete holzartige Biomasse in der Regel mittels Holzeinschlägen aus beforsteten Flächen stammt, wird der bei FCC untersuchte Einsatzstoff Rapsöl aus landwirtschaftlich verwendeten Anbauflächen gewonnen.
In Tab. 3-32 sind die durchschnittlich zu erwartenden Hektarerträge der beiden Rohstoffe Holz und Rapsöl, sowie die über die Massenbilanzen (Kraftstoffausbeuten) berechneten Mengen an Kraftstoff die mit der entsprechenden Technologie pro Hektar produziert werden können angegeben. Da die Angaben hinsichtlich des Hektarertrags von Holz und Rapsöl von einer Vielzahl von Faktoren (Klima, Boden, Düngung, Höhenlage, Saatgut/Holzart) abhängen, können die Angaben je nach Quelle aus der Literatur stark variieren. Für die Berechnung von Fischer-Tropsch wurde von einem durchschnittlichen Holzeinschlag von 9 fm/ha [92] ausgegangen, wodurch sich bei einem Wassergehalt von 60 % und einer Dichte von 790 kg/m³ ein Ertrag an Trockenmasse von 2,86 t/ha ergibt. Bei Rapsöl wurde ein durchschnittlicher Hektarertrag von 1,44 t/ha [93] angenommen.

Tab. 3-32 Vergleich der jährlichen Hektarerträge

Technologie		Fischer-Tropsch	FCC
Rohstoff		Holz (trocken)	Rapsöl
Kraftstoff		fl. FT-Produkt	Benzin
Hektarertrag d. Rohstoffs	t/ha	2,86	1,44
Kraftstoffausbeute	kg/kg	0,22	0,42
Kraftstoff je Hektar	l/ha	861,92	806,21
Energieertag je Hektar	GJ/ha	28,04	26,85
Liter Kraftstoff je kg Rohstoff	l/kg	0,30	0,56

Die Ergebnisse zeigen, dass mit beiden Technologien trotz des unterschiedlichen Rohstoffertrags ähnliche Ausbeuten an Kraftstoff pro Hektar erzielbar sind. Auch bei der Umrechnung der Kraftstoffmenge auf den jeweiligen Energiegehalt ergeben sich ähnliche Ergebnisse, wobei leicht höhere Werte bei Fischer-Tropsch festzustellen sind. Berücksichtigt man jedoch die bereits in Kapitel 3.2.2.1 getroffene Aussage, dass mit speziellen FCC-

Katalysatoren höhere Ausbeuten an Benzin erzielt werden können, würde sich hier noch möglicherweise eine Verschiebung ergeben.

3.5 Kombinationsmöglichkeiten

Das Ziel des vorliegenden Kapitels ist vor allem Ideen für mögliche sinnvolle Kombinationen von Fischer-Tropsch und FCC aufzuzeigen. Die Vorschläge besitzen daher auch keinen Anspruch auf tatsächliche technische bzw. wirtschaftliche Umsetzbarkeit. Diese wäre bei entsprechendem Interesse in weiterführenden Studien und experimentellen Arbeiten zu klären.

3.5.1 Erhöhung des Kraftstoffertrages von Rapsanbauflächen

Beim landwirtschaftlichen Anbau von Raps fällt neben dem Hauptprodukt Rapsöl auch Rapsschrot und das Abfallprodukt Rapsstroh an. Während Rapskuchen als Tierfutter Verwendung findet, verbleibt das Rapsstroh in der Regel als Ernterest auf dem Feld. Abb. 3-26 zeigt den Herstellungsprozess von Rapsöl inkl. den dabei anfallenden Nebenprodukten.

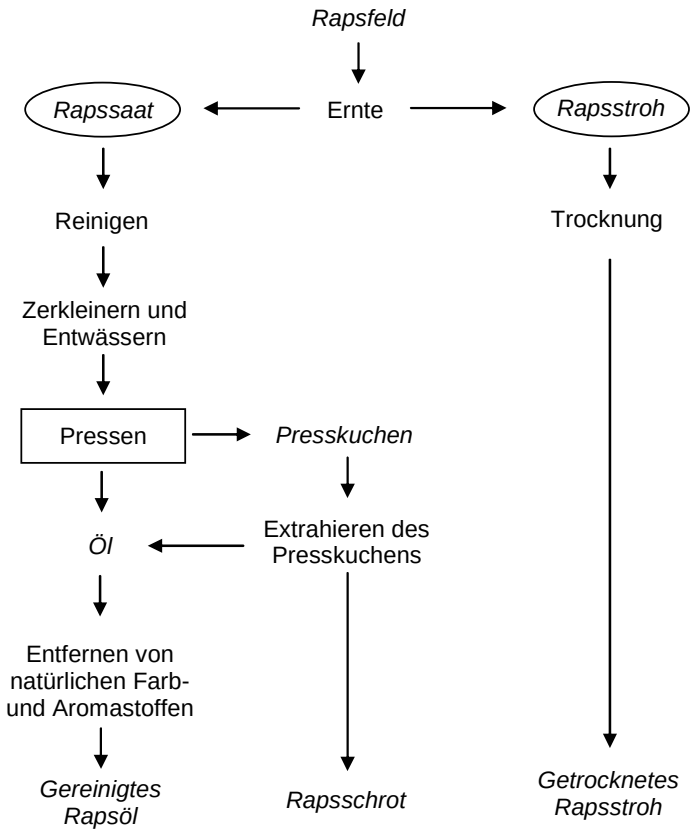


Abb. 3-26 Herstellungsschema von Rapsöl (inkl. Nebenprodukte)

Aufgrund des hohen Anteils von Rapsschrot (ca. 19 m%) und Rapsstroh (ca. 66 m%) an der Gesamternte, scheint eine energetische Nutzung zur Erhöhung des Gesamtertrages sinnvoll. Eine Möglichkeit dafür wäre der parallele Einsatz von FCC (Rapsöl) und Vergasung inkl. Fischer-Tropsch-Synthese (Rapsschrot und Rapsstroh).
Abb. 3-27 zeigt die zu erwartenden Steigerungen hinsichtlich des Kraftstoffertrags in Liter/ha und GJ/ha, wobei die Daten anhand der zur Verfügung stehenden Ausbeuten aus den Massebilanzen berechnet wurden. Der Kraftstoff definiert sich hier aus der Summe von FCC-Benzin und flüssigem FT-Produkt und wächst bei der zusätzlichen Vergasung und FT-Synthese von Rapsstroh und Rapsschrot auf über das Doppelte an.

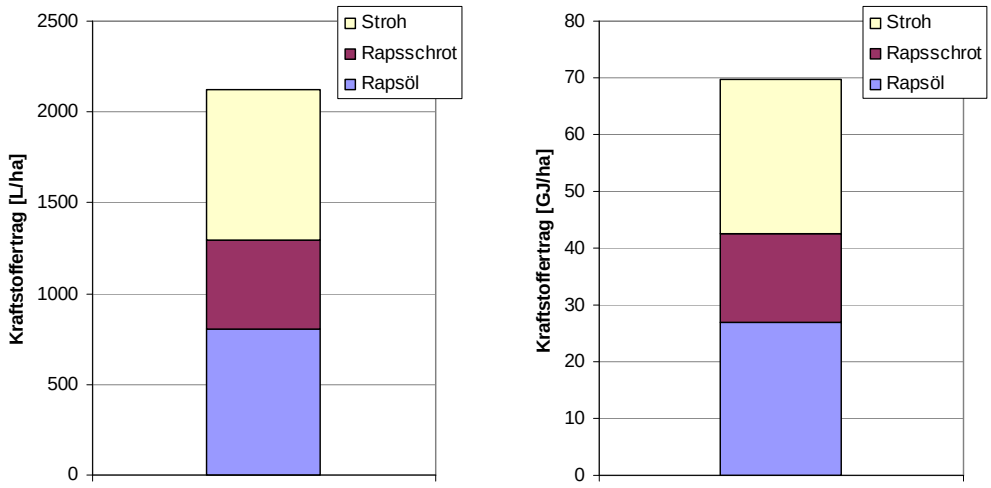


Abb. 3-27 Kraftstoffausbeute von Raps bei paralleler Nutzung von FCC und FT

Auch wenn die in Abb. 3-27 dargestellte Steigerung als grobe Berechnung bzw. Schätzung angesehen werden muss, da belastbare Versuchsdaten bislang fehlen, so ist doch das Potential erkennbar, dass bei einer parallelen Nutzung der Technologien vorhanden wäre.
Eine Hürde auf dem Weg zur Realisierbarkeit ist die Vergasung von Stroh, was technologisch auf Grund des niedrigen Ascheschmelzpunktes noch eine große Herausforderung darstellt.

3.5.2 Gesamtkonzept mit Fischer-Tropsch und FCC

Anhand des in Abb. 3-28 dargestellten Gesamtkonzepts sollen Möglichkeiten eines sinnvollen Zusammenwirkens von Fischer-Tropsch und FCC beim Einsatz verschiedener Rohstoffe veranschaulicht werden. Dazu wurden analog zum vorangegangenen Kapitel die Einsatzstoffe Holz und Raps zur Herstellung von Kraftstoffen gewählt, wobei das Konzept

auch auf andere ölhaltige Pflanzen übertragbar ist. Aufgrund der Komplexität des Konzepts sind jedoch keine Aussagen über Massenströme oder Wirkungsgrade möglich.
Während Holz den gewohnten Weg über Vergasung, Konditionierung und die Fischer-Tropsch-Synthese geht, wird das Rapsöl raffiniert und über Fluid Catalytic Cracking in die entsprechenden Produkte konvertiert. Im vorliegenden Konzept sind mehrere Schnittstellen angeführt, bei welchen ein Zusammenwirken der Technologien möglicherweise sinnvoll ist.

1) Rapschrot und Rapsstroh (bei anderen Ölpflanzen die entsprechenden holzartigen Nebenprodukte) können entweder über Pyrolyse in Pyrolyseöl umgewandelt werden, welches sich dann als Einsatzstoff für FCC eignet, oder direkt als Einsatzstoff für die Vergasung herangezogen werden (siehe Kapitel 3.5.1).

2) Das beim katalytischen Cracken von Triglyceriden gewonnene Produktgas enthält auch die Komponenten Wasserstoff und Kohlenmonoxid, wobei vor allem die Anteile von letzterem um die 10 m% (gasbezogen) betragen können. Hier wäre ein Einsatz als Synthesegas denkbar, wodurch sich eine Verkleinerung des H_2/CO-Verhältnis ergeben würde. Ob diese Verschiebung erwünscht ist bzw. ob die kostenintensive Gastrennung inklusive Gasreinigung diesbezüglich rentabel ist, müsste im Vorfeld genauer evaluiert werden.

3) Die bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallenden langkettigen Kohlenwasserstoffe (Wachse) stellen kein besonderes Wertprodukt dar, weshalb sich die Aufspaltung in kürzerkettige Produkte mittels FCC anbietet. Wie bereits in Kapitel 3.1.3.2 ausführlich erklärt, ließe sich mit diesem Schritt die Ausbeute an Kraftstoffen merkbar erhöhen.

4) Wie in Kapitel 3.4.1 angeführt, verfügt LCO über eine niedrige Cetanzahl, weshalb es nicht direkt als Dieselkraftstoff eingesetzt werden kann. Es kann jedoch möglicherweise als Mischkomponente für den hochqualitativen Fischer-Tropsch-Diesel verwendet werden, wodurch sich eine Erhöhung der Dieselproduktion ergeben würde.

Das Gesamtkonzept liefert aus holzartigen und ölförmigen biogenen Einsatzstoffen ein breites Spektrum an Produkten: Neben den wichtigsten Kraftstoffen Benzin und Diesel ist auch die Produktion von Strom und Wärme möglich. Als zusätzliche Option ist die Möglichkeit der Herstellung von Kunststoffen aus Propen und Ethen zu nennen.

An mehreren Stellen bietet das Konzept die Möglichkeit die entsprechende Produktion von Wertprodukten an die jeweiligen Anforderungen anzupassen: So kann etwa das Offgas aus der Fischer-Tropsch-Synthese zu einem gewünschten Anteil für die Stromproduktion herangezogen werden, während der Rest über Rezyklierung für eine Erhöhung der Ausbeute an flüssigem Produkt verwendet wird.
Neben dem Offgas kann auch Gas aus der FCC-Anlage der Stromproduktion dienen. Hier kann entweder das gesamte gasförmige Produkt verwendet werden, oder nur Teile, wenn CO und H_2 und/oder die Olefine abgetrennt werden.

Auch bei der Nutzung des LCO besteht theoretisch die Möglichkeit dieses – wie bereits erwähnt – als Mischkomponente für Dieselkraftstoff zu verwenden oder einer thermischen Nutzung als Heizöl bzw. direkt als Fernwärme infolge einer Verbrennung zuzuführen.

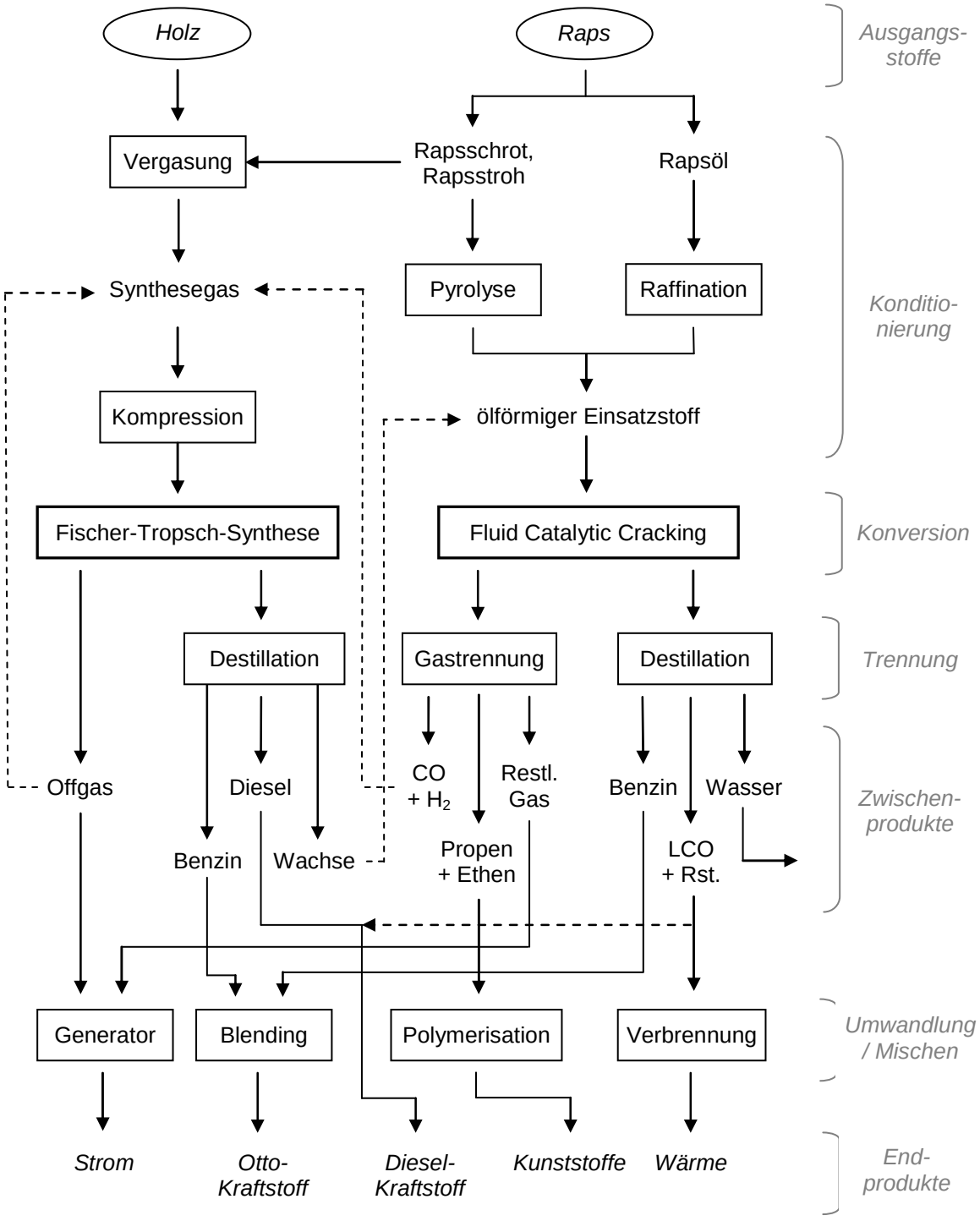


Abb. 3-28 Entwurf eines Anlagenkonzepts mit Fischer-Tropsch und FCC

3.6 Verwendung von großtechnischen Anlagen

Da es sich sowohl bei Fischer-Tropsch als auch bei FCC um bestehende Technologien handelt, die seit über 60 Jahren im großtechnischen Einsatz sind und deren Einsatzbereich – wie in der Arbeit beschrieben – auf holzartige bzw. ölförmige Biomasse erweitert werden kann, stellt sich die Frage, ob nicht auch bestehende konventionelle Großanlagen für die Verarbeitung von biogenen Rohstoffen geeignet sind.

Bei der Kohlevergasung mit anschließender Fischer-Tropsch-Synthese (wie z.B. in Südafrika angewendet) befindet sich das Abbaugebiet in der Regel in unmittelbarer Nähe zur Großanlage. Beim Einsatz von Holz findet die Rohstoffgewinnung jedoch dezentral an vielen verschiedenen Punkten statt wodurch sich längere Transportwege zum Ort der Verarbeitung ergeben. Da die Biomasse darüber hinaus über einen geringeren massenbezogenen Energieinhalt als Kohle verfügt, erscheint die Verwendung von mehreren dezentralen Anlagen als sinnvoll. (In diesem Zusammenhang kann auch das 500-MW-Konzept als dezentral angesehen werden, da mit diesem im Vergleich zu konventionellen Großanlagen mit mehreren GW Brennstoffleistung auch eine höhere Flächendeckung erzielbar wäre)
Beim großtechnischen Einsatz von Kohle für die Fischer-Tropsch-Synthese sind aus wirtschaftlichen Gründen entsprechende Anlagengrößen notwendig um konkurrenzfähige Treibstoffpreise zu erzielen. Im Gegensatz dazu ist beim Einsatz von Biomasse mit höheren Produktionskosten zu rechnen und eine entsprechende Subventionierung notwendig. Da weder in Österreich noch in der EU zum gegenwärtigen Zeitpunkt eine großtechnische Fischer-Tropsch-Synthese realisiert ist, empfiehlt sich zunächst die Entwicklung von Demonstrationsanlagen mit anschließendem Scale-Up auf wirtschaftliche Größen.
Eine weitere denkbare Möglichkeit wäre auch der parallele Einsatz von fossilen (Kohle) und biogenen Einsatzstoffen (Holz) in Großanlagen (so genanntes "Co-Processing"), wo jedoch bislang kaum Erfahrungswerte vorliegen.

Beim katalytischen Cracken erscheint der Einsatz von biogenen Ölen in bestehenden Großanlagen nicht nur denkbar sondern sogar von Vorteil, da auf diese Weise keine hohen Investitionskosten notwendig wären und entsprechende Anlagen auch in nahezu jeder Raffinerie in Europa verfügbar sind. Beim Co-Processing von biogenen Ölen und fossilen Einsatzstoffen wären beliebige Mischungsverhältnisse möglich. In der Regel ist jedoch mit großem Widerstand der jeweiligen Unternehmen zu rechnen, da die Risiken des Co-Prozessing (insbesondere die langfristigen Auswirkungen auf bestehende Anlagen) noch nicht hinreichend bekannt sind. Eine weitere Hürde stellt die derzeitige rechtliche Situation dar, nach welcher mittels Co-Processing hergestellte Treibstoffe aus biogenen Quellen nicht als solche im Sinne der Biotreibstoffrichtlinie anerkannt werden.
Ähnlich wie bei Fischer-Tropsch ist auch bei der der Verwendung von biogenen Ölen für FCC ein geringer Transportweg erstrebenswert. Allerdings ist aufgrund der höheren Energiedichte und der einfacheren Handhabung eine geringere Auswirkung auf die Produktionskosten zu erwarten.

4 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, zwei alternative Technologien zur Herstellung von Kraftstoffen aus biogenen Einsatzstoffen, nämlich die Fischer-Tropsch-Synthese (FT) und Fluid Catalytic Cracking (FCC), zu beschreiben und hinsichtlich mehrerer Kriterien zu untersuchen.
Bei Fischer-Tropsch stand zunächst die Modellierung von verschiedenen Konzepten für Großanlagen, die anschließend mittels Prozesssimulation berechnet wurden, im Vordergrund. Bei FCC wurden im Vorfeld ausführliche Versuchsreihen mit ölförmigen biogenen Einsatzstoffen in einer Pilotanlage durchgeführt, wobei gezeigt werden konnte, dass die Technologie durchaus geeignet ist aus biogenen Materialien Benzin herzustellen. Anhand der gewonnenen Ergebnisse konnte die Veränderung des erhaltenen Produktspektrums sowie der Einfluss auf den Crackprozess ermittelt werden. In weiterer Folge dienten die Daten auch als Basis für die weiterführenden Berechnungen.
Für beide Technologien wurden Konzepte einer großtechnischen Umsetzung entworfen, für welche auch entsprechende Massen- und Energiebilanzen aufgestellt wurden. Im Anschluss daran erfolgte eine ökonomische Evaluierung als deren Ergebnis die Abschätzung der Produktionskosten des jeweiligen Biokraftstoffs zu sehen ist, sowie der Vergleich der aus den Untersuchungen gewonnenen Ergebnisse.

Die Fischer-Tropsch-Synthese stellt in Kombination mit der Biomasse-Vergasung eine der vielversprechendsten Technologien zur Herstellung von synthetischen biogenen Kraftstoffen dar. Die unter Kontakt mit einem Katalysator ablaufende Reaktion verwendet dabei als Ausgangstoff das aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid bestehende Synthesegas und führt zu einem aus vorwiegend Alkanen bestehenden Produkt mit einem breiten Spektrum mit Kettenlängen von C_1 bis über C_{35}. Aufgrund des hohen Anteils an unverzweigten geradkettigen Kohlenwasserstoffen verfügt der bei der Fischer-Tropsch-Synthese hergestellte Diesel über eine hohe Qualität.
Für die weiteren Berechnungen wurden Konzepte inklusive Biomasse-Vergasung, Rauchgasreinigung, FT-Synthese und Stromproduktion entwickelt. Als Größenordnung wurde ein Brennstoffeintrag von 500 MW_{th} festgelegt, wobei einmal eine einzelne Großanlage und einmal fünf kleinere Anlagen mit je 100 MW_{th} gewählt wurden. Die Konzepte, welche auf eine maximale Kraftstoffproduktion mit den Nebenprodukten Strom und Fernwärme ausgelegt waren, sollten mit zwei verschiedenen Biomassemischungen berechnet werden. Mit Hilfe des Prozesssimulations-Programms IPSEpro wurden anschließend die Daten für die Erstellung von Massen- und Energiebilanz der einzelnen Konzepte berechnet.
Die Ergebnisse der Simulationen zeigten, dass sich die Konzepte in ihrer Massebilanz sehr ähnlich sind, bei der Energiebilanz wirkt sich die bei den Kleinanlagen anfallende Fernwärme positiv auf den Wirkungsgrad aus.
Bei der nachträglichen Aufbereitung des flüssigen Fischer-Tropsch-Produkts kann vor allem durch Aufspalten der langkettigen Kohlenwasserstoffe durch Crackprozesse (Hydrocracking oder FCC) die Ausbeute an qualitativen Kraftstoffen erhöht werden.

Bei Fluid Catalytic Cracking handelt es sich um einen der wichtigsten Konversionsprozesse der Raffinerietechnik zur Herstellung von hochqualitativem Benzin und Gasen aus langkettigen Erdölprodukten. Dabei werden bei hohen Temperaturen mit Hilfe eines Katalysators die Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen des Einsatzstoffs aufgespalten. Ausführliche Versuchsreihen mit der am Institut entwickelten FCC-Pilotanlage haben gezeigt, dass auch biogene, ölförmige Stoffe wie pflanzliche Öle, Tierfette, Altspeiseöle und Pyrolyseöle in FCC-Anlagen verwendet werden können.
Neben dem Hauptprodukt Benzin entstehen dabei auch weitere Produkte wie gasförmige Kohlenwasserstoffe (z.B. Olefine), LCO, Rückstand und Koks. Die untersuchten biogenen Einsatzstoffe bestanden, mit Ausnahme des Pyrolyseöls, alle aus Triglyceriden, also Estern aus Fettsäuren und dem dreiwertigen Alkohol Glycerin. In den Versuchsreihen stellte sich heraus, dass der darin eingelagerte Sauerstoff während des Crackens vor allem zu Wasser, aber auch zu kleineren Anteilen zu CO und CO_2 reagiert und somit hauptsächlich für den beobachteten Rückgang an Produktausbeute (Konversion) verantwortlich ist. Im Rahmen von Treibstoffanalysen konnte festgestellt werden, dass die Qualität des hergestellten Benzins auch beim Einsatz von biogenen Stoffen gleich bleibend hoch und praktisch sauerstofffrei ist. Eine besondere Bedeutung kommt auch den bei FCC entstehenden Olefinen Propylen und Ethylen zu, da diese als Ausgangsmaterialien für die Polymerindustrie gelten, und die Technologie somit einen möglichen Weg darstellt aus biologischen Einsatzstoffen Kunststoffe herzustellen.
Die in den Versuchsreihen gewonnenen Daten dienten als Basis zur Erstellung von Massen- und Energiebilanz von verschiedenen Konzepten zur großtechnischen Umsetzung von FCC-Anlagen mit biogenen Einsatzstoffen. Dabei wurden verschiedene Verwendungsmöglichkeiten des LCO sowie der im Produktgas enthaltenen Olefine berücksichtigt. Es bestätigte sich die Annahme, dass auch bei einer großtechnischen Umsetzung der Technologie sowohl massen- als auch energiebezogen Benzin den größten Teil des Produkts ausmacht.

Bei der ökonomischen Evaluierung der beiden Technologien wurden zunächst die Investitions- und die Betriebskosten für die verschiedenen Konzepte abgeschätzt.
Bezüglich der Investitionskosten kann bei FCC von deutlich günstigeren Werten ausgegangen werden, da der Prozess wesentlich einfacher aufgebaut ist und heute bereits viele derartige Anlagen in Raffinerien in Betrieb sind. Im Gegensatz dazu ist bei Fischer-Tropsch eine aufwendige Biomasse-Vergasung inklusive Gasreinigung und Kompression notwendig, welche weltweit erst vereinzelt realisiert wurde. Hinsichtlich der Betriebskosten zeigte sich, dass bei beiden Technologien der überwiegende Anteil auf die Bezugkosten der jeweiligen Biomasse fällt, während die restlichen Kosten wie Kreditrückzahlung, Betriebsmittel-, Wartungs- und Personalkosten eine eher untergeordnete Rolle spielen.
In weiterer Folge wurden die Gestehungs- bzw. Produktionskosten der Treibstoffe der unterschiedlichen Konzepte berechnet, die sich daraus ergaben, dass die Summe der erzielten Erlöse aus Strom, Fernwärme und Treibstoff die Betriebskosten decken musste. Dabei zeigte sich, dass für beide Technologien Treibstoffkosten von ca. 1 EUR pro Liter durchaus realistisch sind, jedoch eine starke Abhängigkeit vom Biomassepreis gegeben ist.

Sowohl für Fischer-Tropsch als auch für FCC wurden verschiedene Szenarien gerechnet, um den Einfluss des Verkaufs der Nebenprodukte wie Strom, Fernwärme und der gasförmigen Olefine zu berücksichtigen. Dabei zeigte sich, dass der Verkauf von Elektrizität als Ökostrom bei beiden Technologien sinnvoll ist, da durch die zusätzliche Kostendeckung die Gestehungskosten der Treibstoffe fallen, wobei jedoch das Ausmaß stark vom jeweiligen Einspeisetarif abhängt. Während sich der Fernwärmeverkauf augrund der geringen Erlöse kaum auf das Ergebnis auswirkt, ist bei FCC der Verkauf der gasförmigen Olefine Ethylen und Propylen aus wirtschaftlicher Sicht interessant. Die hierbei erzielbaren Erlöse gehen jedoch auf Kosten der Stromerlöse welche sich bei den in dieser Arbeit herangezogenen Preisen in der gleichen Größenordnung bewegen.
Der Vergleich der Technologien hinsichtlich der erzielbaren Treibstoffqualität zeigte, dass mit FCC vor allem hochqualitativer Benzin hergestellt werden kann, während sich Fischer-Tropsch in erster Linie für die Produktion von synthetischem Diesel aus biologischen Einsatzstoffen eignet. Die Gestehungskosten der Treibstoffe liegen für beide Technologien im selben Bereich bei ca. 1 EUR pro Liter oder knapp darunter. Ebenso ist in etwa mit den gleichen Hektarerträgen von 800 bis 900 Litern Kraftstoff je Hektar pro Jahr zu rechnen, wenn als Berechnungsgrundlage für Fischer-Tropsch Holz aus beforsteter Waldfläche und für FCC Rapsöl aus landwirtschaftlichen Flächen herangezogen wird. Dabei ist jedoch anzumerken, dass bei FCC noch Potential zur Steigerung vorhanden wäre, wenn Katalysatoren zum Einsatz kämen, die auf eine Optimierung der Kraftstoffkonversion ausgelegt sind. Umgekehrt verfügt Fischer-Tropsch über den Vorteil, dass für die Biomassevergasung eine größere Bandbreite an Einsatzstoffen herangezogen werden kann und die Rohstoffversorgung auch in Regionen wie z.B. Gebirgsgegenden denkbar wäre, in denen sonst keine landwirtschaftliche Nutzung mehr möglich ist.

Als Abschluss der Arbeit wurden Ideen zu sinnvollen Kombinationsmöglichkeiten der beiden Technologien beschrieben. So ist z.B. eine Erhöhung des Kraftstoffertrages bei Rapsanbauflächen denkbar, wenn parallel zum Einsatz des Rapsöls in FCC-Anlagen, Rapsstroh und Rapskuchen, die als Nebenprodukte anfallen, als Rohstoffe für Biomasse-vergasungen inkl. Fischer-Tropsch-Synthese herangezogen werden. Das abschließend vorgestellte Gesamtkonzept zur energetischen Nutzung von Holz und Raps mittels Fischer-Tropsch und FCC soll vor allem die Schnittpunkte und Kombinationsmöglichkeiten der beiden Technologien veranschaulichen.

5 Anhang

5.1 Liste der verwendeten Abkürzungen

ASF	Anderson-Schulz-Flory
CFB	Circulating Fluidized Bed
CZ	Cetanzahl
DIN	Deutsches Institut für Normung
DLL	Dynamic Link Library
EN	Europäische Norm
HTFT	High Temperature Fischer-Tropsch
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FT	Fischer-Tropsch
GtL	Gas-to-Liquid
KWF	Kapitalwiedergewinnungsfaktor
LCO	Light Cycle Oil
LPG	Liquefied Petroleum Gas
LTFT	Low Temperature Fischer-Tropsch
MDK	Model Development Kit
MOZ	Motor Oktanzahl
OZ	Oktanzahl
PSE	Process Simulation Environment
RME	Rapsmethylester
ROZ	Research Oktanzahl
SimDest	Simulierte Destillation
SNG	Synthetic Natural Gas
TCC	Thermofor Catalytic Cracking
VGO	Vakuumgasöl / Vacuum gasoil
ZSM	Zeolithe Socony Mobil
m%	Massenprozent
vol%	Volumsprozent

5.2 Liste der verwendeten Formelzeichen

α	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit	-
β	Skalierungsfakor	-
η	Wirkungsgrad	-
η_{Brutto}	Bruttowirkungsgrad	-
η_{Netto}	Nettowirkungsgrad	-
$H_{u(trocken)}$	Heizwert der trockenen Biomasse	kJ/kg
$H_{u(feucht)}$	Heizwert der feuchten Biomasse	kJ/kg
$H_{u,FT\text{-}Produkt}$	Heizwert des Fischer-Tropsch-Produkts	kJ/kg
i	Index der Komponente, Zinssatz	- , %
K	Konversionsgrad	m%
K_B	Investitionskosten für Komponente mit Basisgröße B	€
K_A	Investitionskosten für Komponente mit Basisgröße A	€
M_B	Basisgröße B	-
M_A	Basisgröße A	-
m_{Benzin}	Masse des Benzins	kg
m_{Feed}	Masse des Einsatzstoffs (Feed)	kg
m_{Gas}	Masse des Gases	kg
$\dot{m}_{Biomasse(trocken)}$	Massenstrom der trockenen Biomasse	kg/s
$\dot{m}_{Biomasse(feucht)}$	Massenstrom Leistung der feuchten Biomasse	kg/s
$\dot{m}_{FT\text{-}Produkt}$	Massenstrom des Fischer-Tropsch-Produkts	kg/s
n	Kettenlänge, Nutzungsdauer	-, h
P_{Nutz}	nutzbare Leistung	W
P_{Input}	zugeführte Leistung	W
P_{Strom}	elektrische Leistung	W
$P_{Fernwärme}$	thermische Leistung (Fernwärme)	W
$P_{Biomasse(trocken)}$	thermische Leistung der trockenen Biomasse	W
$P_{Biomasse(feucht)}$	thermische Leistung der feuchten Biomasse	W
$P_{FT\text{-}Produkt}$	thermische Leistung des Fischer-Tropsch-Produkts	W
w	Wassergehalt	-
x_i	Stoffmengenanteil der Komponente i	mol%

5.3 Literaturverzeichnis

[1] British Petroleum (Hrsg.): *BP Statistical Review of World Energy June 2009*. Juni 2009.

[2] *Petroleum Marketing Annual 2008.* Energy Information Administration Office of Oil and Gas, U.S. Department of Energy, Washington DC, August 2009.

[3] IPCC (Hrsg.): Climate Change 2007 - The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fourth Assessment Report of the IPCC. Cambridge University Press, 2007.

[4] Römpp Lexikon Chemie (Römpp Online Version), Thieme Chemisty (Hrsg.), Version 3.5, Juli 2009, http://www.roempp.com/prod/index1.html.

[5] S. A. Basha, K. R. Gopal, S. Jebaraj: *A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 13, Iss. 6-7, 2009, S. 1628-1634.

[6] C. A. Cardona, O. J. Sanchez: *Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities*. Bioresource Technology, Vol. 98, Iss. 12, 2007, S. 2415-2457.

[7] F. Fischer, H. Tropsch: *Über die Herstellung synthetischer Ölgemische (Synthol) durch Aufbau aus Kohlenoxid und Wasserstoff.* Brennstoff-Chemie, 4/18, 1923, S. 276-285.

[8] *Richtlinie 2003/30/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Mai 2003 zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor* (Abl. L 123/42 vom 17.5.2003).

[9] *Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, mit der die Kraftstoffverordnung 1999 geändert wird* (BGBl. II Nr. 417/2004 vom 04.11.2004).

[10] *Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG* (ABl. EG L 140/16 vom 5. Juni 2009).

[11] O. Roelen: *Die Entdeckung der Fischer-Tropsch-Synthese*. Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie, 31/11, 1978, S. 524-529.

[12] K. H. van Heek: *Progress of coal science in the 20th century*. Fuel, Vol. 79, Iss. 1, 2000, S. 1-26.

[13] M. E . Dry: *The Fischer-Tropsch process: 1950-2000*. Catalysis Today, 71/3-4, 2002, S. 227-241.

[14] A. P. Steynberg, R.L. Espinoza, B. Jager, A.C Vosloo: *High temperature Fischer–Tropsch synthesis in commercial practice*. Applied Catalysis A: General, Vol. 186, Iss. 1-2, 4 October 1999, S. 41-54.

[15] Sasol Synfuels International (Proprietary) Limited: *unlocking the potential wealth of coal - introducing Sasol's unique coal-to-liquids technology*. Broschüre, 2005.

[16] M. E. Dry: *Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process*. Applied Catalysis A: General, 138/2, 1996, S. 319-344.

[17] M. E Dry: *High quality diesel via the Fischer-Tropsch process - a review.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77/1, 2001, S. 43-50.

[18] Cyril Knottenbelt, Mossgas: gas-*to-liquid diesel fuels—an environmentally friendly option*. Catalysis Today, Vol. 71, 2002, S. 437–445.

[19] H. Schulz, *Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis*, Applied Catalysis A: General, 186/1, 1999, S. 3-12.

[20] B. Shi B et al.: *Fischer–Tropsch synthesis: 14C labelled 1-alkene conversion using supercritical conditions with Co/Al_2O_3*. Fuel 84, 2005, S. 1093-1098.

[21] F. Martin: *Die Fischer-Tropsch-Synthese*. in K. Winnacker, E. Weingartner (Hrsg.), Chemische Technologie, Band 3, Organische Technologie I, Carl Hanser Verlag, München, 1952, S. 776-890.

[22] K. Schwister, V. Leven, M. Groteklaes, G. Duré: *Taschenbuch der Chemie*. Fachbuchverlag Leipzig, 3. Auflage, 2005.

[23] M. E. Dry: *Present and future applications of the Fischer–Tropsch process*. Applied Catalysis A: General 276, 2004, S. 1–3.

[24] R. L. Espinoza, A. P. Steynberg, B. Jager, A. C. Vosloo: *Low temperature Fischer-Tropsch synthesis from a Sasol perspective*. Applied Catalysis A: General, Vol. 186, Iss. 1-2, 1999, S. 13-26

[25] S. Fürnsinn, K. Ripfel, R. Rauch, H. Hofbauer: *Diesel aus Holz – die Fischer-Tropsch Synthese als zukunftsweisende Technologie zur Gewinnung flüssiger Brennstoffe aus Biomasse*, IEWT 2005, Wien.

[26] R. Krishna: *A Scale-up Strategy for a Commercial Scale Bubble Column Slurry Reactor for Fischer-Tropsch Synthesis*. Oil & Gas Science and Technology - Rev.IFP, 55, 2000.

[27] B. Jager, R. Espinoza: *Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis. Catalysis Today*. Vol. 23, Iss. 1, 25 January 1995, S. 17-28.

[28] H. Hofbauer, R. Rauch, S. Fürnsinn, C. Aichernig: *Energiezentrale Güssing: Energiezentrale zur Umwandlung von biogenen Roh- und Reststoffen einer Region in Wärme, Strom, BioSNG und flüssige Kraftstoffe*. Berichte aus Energie- und Umweltforschung, 79/2006, BMVIT, Wien, 2006.

[29] G. V. Schulz: *Über die Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Zusammensetzung des Reaktionsproduktes bei Makropolymerisationsvorgängen*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Akademische Verlagsgesellschaft, 30/122, 1935, S. 379-398.

[30] J. G. Brammer, A. V. Bridgwater: *Drying technologies for an integrated gasification Bioenergy plant*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 3/4, 1999, S. 243-289.

[31] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer: *Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren.* 2. neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer Verlag, Heidelberg, 2009.

[32] H. Hofbauer, R. Rauch, K. Bosch, R. Koch, C. Aichernig: *Biomass CHP Plant Güssing – a success story*. In: A.V. Bridgwater, Editor, Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, CPL Press, Newsbury, UK (2003), S. 371–383.

[33] K. Stahl, M. Neergaard: *IGCC power plant for biomass utilisation, Värnamo, Sweden.* Biomass and Bioenergy, Vol. 15, Iss. 3, 1998, S. 205-211.

[34] K. Whitty, A. Nilsson: *Experience from a high temperature, pressurized black liquor gasification pilot plant.* Proceedings of the Tappi Chemical International Recovery Conference, Tappi Press, Atlanta, 2001.

[35] M. Rudloff: *Biomass to Liquids (BTL) from the Carbo-V Process: Technology and the Latest Developments*. Proceedings of 2nd World Biomass Conference, Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome, Italy, 10-14 May, 2004.

[36] S. Fürnsinn: *Interdisziplinäre Bewertung von Prozessinnovationen - Technische und wirtschaftliche Bewertungskriterien in der chemischen Energietechnik.* Diplomarbeit, Technische Universität Wien, 2004.

[37] R. Bühler, P. Hasler: *Thermische Biomassenutzung: Technik und Realisierung*. In VDI-Berichte 1319, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1997, S. 96.

[38] H. Hofbauer, M. Kaltschmitt, D. Meier, J. Welling: *Energie aus Biomasse*. Editor M. Kaltschmitt, Springer, Berlin, 2001.

[39] S. Fürnsinn, H. Hofbauer: *Synthetische Kraftstoffe aus Biomasse: Technik, Entwicklungen, Perspektiven*. Chemie Ingenieur Technik, WILEY-VCH Verlag, 2007.

[40] T. Pröll: *Potenziale der Wirbelschichtdampfvergasung fester Biomasse – Modellierung und Simulation auf Basis der Betriebserfahrungen am Biomassekraftwerk Güssing*. Dissertation, Technische Universität Wien, 2004.

[41] S. Kaiser: *Simulation und Modellierung von Kraft-Wärme-Kopplungsverfahren auf Basis Biomassevergasung*. Dissertation, Technische Universität Wien, 2001.

[42] F. Pass: *Verarbeitung von Erdöl/Raffinerietechnik*. in Winnacker/Küchler, Chem. Technologie Band 5, Organische Technologie I, ÖMV-Sonderdruck, 4. Auflage, 1981.

[43] J. H. Gary, G. E. Handwerk, M. J. Kaiser: *Petroleum Refining: Technology and Economics*, Fifth Edition, CRC Press, 2007.

[44] William M. Burton: *Manufacture of Gasolene*. United States Patent 1049667, 1913.

[45] A. A. Avidan: *Origin, development and scope of FCC catalysis*. in: John S. Magee, Maurice M. Mitchell (Eds.), *Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology*, Vol. 76, Elsevier, 1993.

[46] P. Seidel: *Schweres Erdöl – ein alternativer Rohstoff zur Erzeugung von Treibstoffen*. Expert Verlag, 1994.

[47] C. Ramakrishnan: *Umfassende Untersuchungen zur katalytischen Konversion von Bioölen in einer vollkontinuierlichen FCC-Technikumsanlage*. Dissertation, Technische Universität Wien, 2004.

[48] L. Lee et al.: *Four-Lump Kinetic Cracking Model for Fluid Catalytic Cracking Process. The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 67, Iss. 4, 1989, S. 615 - 619.

[49] J. Ancheyta-Juárez et al.: *5-Lump kinetic model for gas oil catalytic cracking*. Applied Catalysis A: General, Vol. 177, Iss. 2, 1999, S. 227-235.

[50] R. J. Evans, T. Milne: *Molecular-beam mass-spectrometric studies of wood vapor and model compounds over a HZSM-5 catalyst*. Pyrolysis Oils from Biomass: Producing, Analyzing, Upgrading, ACS Symposium Series 376, Denver, 1988, S. 311-327.

[51] J. Diebold, J. Scahill: *Biomass to gasoline: pyrolysis vapors to aromatic gasoline with Zeolithe catalyst at atmospheric pressure*. Pyrolysis Oils from Biomass: Producing, Analyzing, Upgrading, ACS Symposium Series 376, Denver, 1988, S. 264-276.

[52] J. D. Adjaye, N.N. Bakhshi: *Catalytic Conversion of a Biomass-derived Oil to Fuels and Chemicals I: model compound studies and reaction pathways*. Biomass and Bioenergy, Vol. 8, No. 3, 1995, S.131-149.

[53] Y.K. Ong, S. Bhatia: *The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils*. Energy, Vol. 35, Iss. 1, 2010, S. 111-119.

[54] H. Schablitzky: *Katalytische Konversion pflanzlicher Öle in Kohlenwasserstoffe mittels vollkontinuierlicher FCC-Pilotanlage*. Dissertation, Technische Universität Wien, 2008.

[55] C. Schönberger: *Katalytisches Cracken von Bioölen in einer FCC-Pilotanlage mit zirkulierender Wirbelschicht*. Diplomarbeit, Technische Universität Wien, 2007.

[56] R. O. Idem, S. P. R. Katikaneni, N. N. Bakhshi: *Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: Roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution*. Fuel Processing Technology, Vol. 51, Nr. 1-2, 1997, S. 101 – 125.

[57] X. Dupain et al: *Production of clean transportation fuels and lower olefins from fischer-tropsch synthesis waxes under fluid catalytic cracking conditions: The potential of highly paraffinic feedstocks for FCC*. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 63, 2006, S. 277 – 295.

[58] J. D. Adjaye, S. P. R. Katikaneni, N. N. Bakhshi: *Catalytic conversion of a biofuel to hydrocarbons: Effect of mixtures of HZSM-5 and silica-alumina catalysts on product distribution*. Fuel Processing Technology, Vol. 48,1996, S. 115 – 143.

[59] T. L. Chew, S. Bhatia: *Catalytic processes towards the production of biofuels in a palm oil and oil palm biomass-based biorefinery*. Bioresource Technology, Vol. 99, 2008, S. 7911 – 7922.

[60] P. Tamunaidu, S. Bhatia: *Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: Optimization studies*, Bioresource Technology, Vol. 98, 2007, S. 3593 – 3601.

[61] A. A. Lappas, S. Bezergianni, I. A. Vasalos: *Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes*, Catalysis Today, Vol. 145, 2008, S. 55 – 62.

[62] H. Tian, C. Li, C. Yang, H. Shan: *Alternative processing technology for converting vegetable oils and animal fats to clean fuels and light olefins*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 16, 2008, S. 394 – 400.

[63] A. Reichhold: *Entwicklung von Reaktions/Regenerationssystemen für Adsorptions/Desorptionsprozesse und für katalytisches Cracken auf Basis von intern zirkulierenden Wirbelschichten*. Dissertation, Technische Universität Wien, 1996.

[64] P. Wlaschitz: *Recycling von Altspeiseöl: Alternativer Einsatz in einer FCC-Anlage mit zirkulierender Wirbelschicht*. Diplomarbeit, Technische Universität Wien, 2003.

[65] R. Gonzalez Osende*: Catalytic Cracking of Vacuum Gas Oil and Bio Oil in an FCC Unit with Internal CFB-Design*. Diplomarbeit, Technische Universität Wien, 2008.

[66] C. Bartel: *Experimentelle Untersuchungen zur Produktion von Benzin aus Palm- und Sojaöl in einer vollkontinuierlichen FCC – Anlage*. Diplomarbeit, Technische Universität Wien, 2008.

[67] H. Hofbauer: *Intern zirkulierende Wirbelschicht – Grundlagen und Anwendungen*. Habilitationsschrift, Technische Universität Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik,1993.

[68] A. Reichhold, H. Hofbauer, P. Krobath: *Internally Circulating Fluidized Bed as a Reaction/Regeneration System for Catalytic Cracking.* Circulating Fluidized Bed Technology Conference, Beijing, Proceedings, 1996, S. 414-419.

[69] W. Fimberger: *Entwicklung und Modellierung eines Reaktions/Regenerationssystems für katalytisches Cracken mit intern zirkulierender Wirbelschicht im Maßstab einer Technikumsanlage.* Dissertation, Technische Universität Wien, 1999.

[70] H. Hofbauer, R. Rauch, K. Bosch, R. Koch, C. Aichernig: *Biomass CHP Plant Güssing – A Success Story, Expert Meeting on Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste*, Strasbourg, Frankreich, 2002.

[71] M. Bolhàr-Nordenkampf: *Techno-economic assessment on the gasification of biomass on the large scale for heat and power production*. Dissertation, Technische Universität Wien, 2004.

[72] R. K. Bansal: *A Textbook of Organic Chemistry*. New Age International (P) Ltd., Revised Fourth Edition, 2003, S.171.

[73] S. Gamba, L. Pellegrini, V. Calemma, C. Gambaro: *Liquid fuels from Fischer–Tropsch wax hydrocracking: next term Isomer distribution*. Catalysis Today, Article in Press, 2010.

[74] Linde (Hrsg.): *Berichte aus Technik und Wissenschaft*. Achema 2000, Sonderausgabe.

[75] R. de Haan, G. Joorst, E. Mokoena, C.P. Nicolaides: *Non-sulfided nickel supported on silicated alumina as catalyst for the hydrocracking of n-hexadecane and of iron-based Fischer-Tropsch wax*. Applied Catalysis A: General, Vol. 327, Iss. 2, 2007, S. 247-254.

[76] FAO (Hrsg.): *World agriculture: towards 2015/2030: an FAO perspective*. edited by Jelle Bruinsma, London, Earthscan, 2003.

[77] P. Bielansky, A. Reichhold, C. Schönberger: *Processing of pure vegetable Oils in a continuous FCC Pilot Plant*. Fluidization XIII, Proceedings, 2010.

[78] A. Weinert: *Katalytisches Cracken Alternativer Einsatzstoffe aus Erneuerbaren Ressourcen*. Diplomarbeit, Technische Universität Wien, 2009.

[79] GEXSI (Hrsg.): *Global Market Study on Jatropha*. Final Report, London/Berlin, 2008

[80] Ohne Autor: http://www.bayercropscience.com; 29.04.2010.

[81] B. Macintyre: *Poison plant could help to cure the planet.* The Times, UK, Juli 2007.

[82] Bettina Schumi: *Untersuchung der Produktion vonBenzin aus Jatrophaöl in einer vollkontinuierlichen FCC-Anlage.* Diplomarbeit, Technische Universität Wien, 2010.

[83] Irene Escolano Edo: *Balancing and economical assessment of catalytic cracking of vegetable oils in comparison with other bio-fuel technologies*. Diplomarbeit, Technische Universität Wien, 2010.

[84] C. N. Hamelinck, et al.: *Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential*. Energy, Vol. 29, Iss. 11, 2004, S. 1743-1771.

[85] M.J.A. Tijmensen, et al: *Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification Biomass and Bioenergy*, Vol. 23, Iss. 2, 2002, S. 129-152.

[86] Deutsche Energie-Agentur GmbH dena (Hrsg.): *Biomass to Liquid – BtL Realisierungsstudie.* Zusammenfassung, Berlin, 2006.

[87] E-Control (Hrsg.): *Ökostrom sowie Energieverbrauchsentwicklung und Vorschläge zur Effizienzsteigerung*, Bericht der Energie-Control Gmbh gemäß § 25 Abs 1 Ökostromgesetz, August 2007.

[88] DIN EN 228: *Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Unverbleite Ottokraftstoffe – Anforderungen und Prüfverfahren*; Deutsche Fassung EN 228:2008. November 2008.

[89] DIN EN 590: *Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieselkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren*; Deutsche Fassung EN 590:2009. Oktober 2009.

[90] Thakkar et al.: *LCO upgrading - A Novel Approach for Greater Added Value and Improved Returns.* UOP LLC, Des Plaines, Illinois, USA, 2005.

[91] C. Laredo et al.: *High quality diesel by hydrotreating of atmospheric gas oil/light cycle oil blends*. Fuel, Vol. 83, Iss. 10, 2004, S. 1381-1389.

[92] Bayerische Landesanstalt für Wald und Forstwirtschaft: *Testbetriebsnetz 2004*. in LWF Aktuell. Ausgabe 52/2006, S. 26- 28, http://www.lwf.bayern.de/.

[93] H. Funk, R. Mohr: *Die Rapsabrechnung*. UFOP-Praxisinformation, Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen e.V., 2007.

5.4 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: FT-Festbettreaktor 14
Abb. 2-2: FT-Slurryreaktor 14
Abb. 2-3: Produktverteilung für Eisen- und Kobaltkatalysator (Massenanteil) 17
Abb. 2-4: ASF-Stoffmengenverteilung 18
Abb. 2-5: ASF-Massenverteilung 18
Abb. 2-6 Prozessstufen bei der Herstellung von FT-Kraftstoffen aus Biomasse 19
Abb. 2-7 Vergasungskonzepte in Bezug auf Vergasungsmittel 22
Abb. 2-8 Prinzip der Zweibettwirbelschicht-Dampfvergasung 23
Abb. 2-9 Vereinfachtes Fließbild des Vergasungskonzepts in Güssing 24
Abb. 2-10 Struktur von IPSEpro 29
Abb. 2-11 Übersicht über Cracktechnologien 31
Abb. 2-12 Prinzip des katalytischen Cracken 33
Abb. 2-13 Houdry-Prozess (Festbett) – der erste katalytische Crackprozess 34
Abb. 2-14 Reaktordesign von TCC 35
Abb. 2-15 ESSO Modell III 36
Abb. 2-16 UOP Stacked Unit 36
Abb. 2-17 UOP Reduced Crude Cracking Unit nach [43] 37
Abb. 2-18 Crackprodukte aus paraffinischen Erdölderivaten nach [46] 39
Abb. 2-19 4-Lump-Modell nach Lee et al. 40
Abb. 2-20 5-Lump-Modell nach Ancheyta-Juárez et al. 40
Abb. 2-21 Grundstruktur eines Triglycerids 41
Abb. 2-22 Reaktionspfade beim Cracken von Triglyceriden nach Adjaye und Bakhshi 42
Abb. 2-23 Reaktionsverlauf beim Cracken von Triglyceriden nach Ong und Bathia 43
Abb. 2-24 7-Lump Modell nach Ramakrishnan 43
Abb. 2-25 Erweitertes 7-Lump Modell für Triglyceride 44
Abb. 2-26 Beta-Käfig 45
Abb. 2-27 Zeolith-Typen 45
Abb. 2-28 Blockschema einer Raffinerie [55] 48
Abb. 2-29 Anlagenschema der FCC-Technikumsanlage 52
Abb. 3-1 Blockfließbild des 500-MW-Konzepts 54
Abb. 3-2 Blockfließbild des 100-MW-Konzepts 55
Abb. 3-3 IPSEpro Fließbild des 500-MW-Konzepts 57
Abb. 3-4 IPSEpro Fließbild des 100 MW-Konzepts 58
Abb. 3-5 Schema für die Massenbilanz des Fischer-Tropsch-Konzepts 59
Abb. 3-6 ASF-Produktverteilung mit α=0,85 60
Abb. 3-7 Schema für die Energiebilanz des Fischer-Tropsch-Konzepts 61
Abb. 3-8 Aufarbeitung des Rohprodukts mittels Hydrocracking 66
Abb. 3-9 Aufarbeitung des Rohprodukts mittels FCC 67
Abb. 3-10 Versuchsanlagenaufbau mit Peripherie 70
Abb. 3-11 Produktspektrum FCC 71
Abb. 3-12 Weltweite Produktionsmengen der untersuchten Bioöle [76] 72

Abb. 3-13 Produktspektrum der untersuchten Bioöle....74
Abb. 3-14 Produktspektrum von Altspeiseöl und Tierfett....78
Abb. 3-15 Produkte der thermo-chemischen Umwandlung am Beispiel von Holz [31]....79
Abb. 3-16 Siedeverlauf des verwendeten Rapsschrot-Pyrolyseöls....80
Abb. 3-17 Produktspektrum von Rapsschrot-Pyrolyseöl im Vergleich mit VGO....80
Abb. 3-18 Globale Verbreitung von Jatropha curcas und Ölpalme [80]....82
Abb. 3-19 Produktspektrum von Jatrophaöl im Vergleich mit anderen Versuchsergebnissen....83
Abb. 3-20 Verteilung des Sauerstoffs im Produkt....84
Abb. 3-21 Produktspektrum von Jatrophaöl im Vergleich mit anderen Versuchsergebnissen....86
Abb. 3-22 Schema für Massenbilanz des FCC-Konzepts....87
Abb. 3-23 Schema für Energiebilanz der FCC-Konzepte....89
Abb. 3-24 Vergleich des Investitionsvolumen mit Angaben aus Literatur....95
Abb. 3-25 Vergleich der Gestehungskosten....106
Abb. 3-26 Herstellungsschema von Rapsöl (inkl. Nebenprodukte)....108
Abb. 3-27 Kraftstoffausbeute von Raps bei paralleler Nutzung von FCC und FT....109
Abb. 3-28 Entwurf eines Anlagenkonzepts mit Fischer-Tropsch und FCC....111

5.5 Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1: Eigenschaften von FT-Katalysatoren 15
Tab. 2-2: Produktverteilung bei LTFT und HTFT [BQ] 16
Tab. 2-3: Verunreinigungen des Produktgases 25
Tab. 2-4: Kenndaten der FCC-Technikumsanlage 53
Tab. 3-1 Zusammensetzung der Biomassemischungen 56
Tab. 3-2 Massenanteile im FT-Produkt 60
Tab. 3-3 Massenbilanz der vier FT-Szenarien 61
Tab. 3-4 Berechnete Heizwerte der Biomassemischungen 62
Tab. 3-5 Übersicht Elektrische Leistung 63
Tab. 3-6 Übersicht Fernwärme 63
Tab. 3-7 Energiebilanz und Wirkungsgrade der vier FT-Szenarien 64
Tab. 3-8 Zusammensetzung des Crackprodukts sowie des Gesamtprodukts nach der Aufbereitung mittels Hydrocracking 66
Tab. 3-9 Zusammensetzung des Crackprodukts sowie des Gesamtprodukts nach der Aufbereitung mittels FCC 67
Tab. 3-10 Eigenschaften des untersuchten VGO und der Bioöle 73
Tab. 3-11 Ergebnisse der Treibstoffanalyse mittels IROX 2000 74
Tab. 3-12 Gaszusammensetzung der Versuche mit pflanzlichen Bioöle 75
Tab. 3-13 charakterisierende Kennzahlen von Altspeiseöl und Tierfett sowie von Raps- und Sojaöl 77
Tab. 3-14 Gaszusammensetzung der Versuche mit Altspeiseöl und Tierfett 78
Tab. 3-15 Gaszusammensetzung der Versuche mit Rapsschrot-Pyrolyseöl 81
Tab. 3-16 Eigenschaften und Fettsäurezusammensetzung der verwendeten Jatrophaöls 83
Tab. 3-17 Gaszusammensetzung der Versuche mit Jatrophaöl bei 550℃ 84
Tab. 3-18 Massenbilanz des FCC-Konzepts 88
Tab. 3-19 FCC-Konzepte zur Berechnung der Energiebilanz 89
Tab. 3-20 Daten für die Berechnung der Energiebilanz 90
Tab. 3-21 Energiebilanz der FCC-Konzepte 91
Tab. 3-22 Berechnung des Investitionsvolumen der FT-Konzepte in Mio. EUR 94
Tab. 3-23 Brennstoffkosten der FT-Konzepte 95
Tab. 3-24 Betriebskosten der FT-Konzepte in Mio. EUR 97
Tab. 3-25 Gestehungskosten mit Ökostromverkauf (Szenario FT-1) 99
Tab. 3-26 Gestehungskosten ohne Ökostromverkauf (Szenario FT-2) 99
Tab. 3-27 Gestehungskosten ohne Ökostromverkauf und ohne Fernwärme (Szenario FT-3) 100
Tab. 3-28 Berechnung des Investitionsvolumen der FCC-Konzepte in Mio. EUR 102
Tab. 3-29 Betriebskosten der FT-Konzepte in Mio. EUR 103
Tab. 3-30 Gestehungskosten der FCC-Kraftstoffe 103
Tab. 3-31 Vergleich der Motorkennzahlen der flüssigen Produkte 105
Tab. 3-32 Vergleich der Hektarerträge 107

LEBENSLAUF

Name	**Dipl.-Ing. Christoph SCHÖNBERGER**
Nationalität	Österreich
Geburtsdatum, -ort	23. September 1980, Vöcklabruck
Religionsbekenntnis	röm.-kath.
Familienstand	ledig
Adresse	Rüstorf 6, 4690 Schwanenstadt, Oberösterreich
Kontakt	c.schoenberger@gmx.at
	+43 (676) 500 10 92

Ausbildung

2007 – 2010	Doktoratsstudium am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der TU Wien Dissertationstitel: *Fischer Tropsch und Fluid Catalytic Cracking – zwei alternative Technologien zur Herstellung von flüssigen Kraftstoffen aus Biomasse* Voraussichtlicher Abschluss des Studiums im Juli 2010
März 2007	Studienabschluss der Verfahrenstechnik (Studienrichtung Chemieingenieurwesen) an der TU Wien mit Auszeichnung
2000 – 2007	Studium der Verfahrenstechnik (Studienrichtung Chemieingenieurwesen) an der TU Wien Diplomarbeitstitel: *Katalytisches Cracken von Bioölen in einer FCC-Pilotanlage mit zirkulierender Wirbelschicht*
1999 – 2000	Präsenzdienst in Linz
Juni 1999	AHS-Matura
1991 – 1999	BG/BRG Gmunden

Berufserfahrung

2007 – 2010	Anstellung als Projektassistent an der TU Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften, Fachbereich Chemische Verfahrenstechnik und Wirbelschichttechnik Arbeitsgruppe Wirbelschichtsysteme und Raffinerietechnik
Sommer 2002 – 2005	Ferialarbeit bei Nycomed Linz GmbH, Oberösterreich
Sommer 2000, 2001	Ferialarbeit bei Spitz GmbH, Attnang-Puchheim, Oberösterreich

Wien, April 2010

Unterschrift