



Diplomarbeit

Thermisches Cracken von Pflanzenölen in einer Pilotanlage mit Reaktor-Regenerator-Prinzip

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-
Ingenieurs am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische
Biowissenschaften E166

unter der Leitung von
Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Alexander Reichhold

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Daniel Danner
Hauptstraße 8
D-76835 Roschbach
Matr.Nr. 1229473

Kurzfassung

Gegenstand, der hier vorgestellten Arbeit, ist die Produktion eines im Vergleich zum katalytischen Cracken erhöhten Dieselkraftstoffanteils durch reines thermisches Cracken von pflanzlichen Ölen mit einer Anlage nach Regenerator- und Reaktorprinzip mit intern zirkulierender Wirbelschicht. Die Diplomarbeit wurde am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der Technischen Universität Wien erstellt.

Es wurden die Schüttguteigenschaften sowie grundlegende strömungsmechanische Eigenschaften des Bettmaterials Quarzsand untersucht und die Anlage an die Erfordernisse des Schüttguts adaptiert.

Für einen Vergleich zwischen thermischen und katalytischen Cracken wurde vorerst unhydriertes Vakuumgasöl thermisch gecrackt und mit Messdaten aus dem katalytischen Cracken verglichen. Dabei wurde beim thermischen Cracken eine deutlich geringere Ausbeute erzielt.

Danach wurden bei gleichen Betriebsbedingungen verschiedene pflanzliche Öle als Einsatzstoffe verwendet. Es kamen Rapsöl, Sojaöl und Palmöl zum Einsatz. Rapsöl erzielte die höchste Dieselausbeute. Mit dem Sojaöl konnte ein höherer Gasanteil produziert werden. Beim Cracken von Palmöl kam es zur Ausbildung von festen Bestandteilen beim Kondensieren. Dadurch kam es zu Problemen in der Interpretation der Ergebnisse.

Schlagwörter: Thermisches Cracken, Quarzsand, Diplomarbeit, Raffinerie, pflanzliches Öl, Biodiesel

Abstract

A production of an increased diesel fuel yield with thermal cracking of vegetable oil compared with catalytic cracking is being presented. This thesis was conducted at Institute of Chemical Engineering at the Vienna University of Technology.

For that purpose, silica sand was applied as bed material for thermal cracking. The fluid mechanics behaviour of silica sand has been investigated and the plant was adapted. For a comparison between catalytic and thermal cracking non-hydrogenated VGO was thermal cracked and the data were compared with previous test data from catalytic cracking. A significantly lower total fuel yield was obtained by thermal cracking.

Furthermore, the vegetable oils were cracked and compared at the same parameter settings. Rape seed, soybean and Palm oil were selected as feedstock. Rape seed oil achieved a higher diesel fuel yield. More gases could be produced with soybean oil. With palm oil it was very difficult to collect data because of formation of solids in the coupling system during the condensing.

Keywords: thermal cracking, silica sand, diplom thesis, refinery, vegetable oil, bio diesel

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	II
Abstract	III
Inhaltsverzeichnis.....	IV
1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen.....	3
2.1 Pflanzenöle als Kraftstoff.....	3
2.1.1 Herstellungsverfahren von Biodiesel	4
2.1.2 Biodiesel als Kraftstoff.....	5
2.2 Grundlagen zur Wirbelschicht	6
2.2.1 Wirbelschicht.....	6
2.2.2 Allgemeine Gleichungen in einer Wirbelschicht.....	8
2.2.2.1 Berechnung des Druckverlusts im Festbett	8
2.2.2.2 Berechnung des Druckverlusts in der Wirbelschicht	10
2.2.2.3 Berechnung des Lockerungspunkts	11
2.2.3 Graphische Bestimmung des Lockerungspunkts	12
2.2.4 Schwebegeschwindigkeit	13
2.2.5 Charakterisierung der Partikeleigenschaften.....	15
2.3 Thermisches Cracken	16
2.3.1 Reaktionsmechanismen beim thermischen Cracken.....	17
2.3.2 Beim Cracken entstehende Alkene.....	18
2.4 Grundlagen der Analyse.....	19
2.4.1 Gaschromatographie (GC)	19
2.4.1.1 Detektoren	20
2.4.2 Flüssigchromatographie	20
2.4.2.1 Simulated Distillation	20
2.4.2.2 Infrarotspektroskopie (IR)	21
2.4.2.3 Fourier-Transform-Infrarot Spektroskopie.....	21
2.4.2.4 Nichtdispersives Infrarotspektroskopie (NDIR).....	23
3 Material und Methoden.....	24
3.1 Versuchsanlage	24
3.1.1 Anlagenbeschreibung	24
3.1.2 Funktionsbeschreibung.....	24
3.2 Verwendete Einsatzstoffe	25

3.2.1	Quarzsand und Katalysatoren	25
3.2.1.1	Bestimmung des statischen Schüttwinkels	26
3.2.1.2	Bestimmung der Schüttdichte.....	26
3.2.2	Feed	26
3.3	Analyse und Auswertung	28
3.3.1	Lump-Modell	28
3.3.2	Flüssiganalyse	29
3.3.2.1	Destillation der Versuchsproben	29
3.3.2.2	IROX 2000	29
3.3.2.3	IROX Diesel	29
3.3.3	Gasanalyse.....	29
3.3.4	Partikelgrößenanalyse	30
3.3.4.1	Kennwerte von Partikelgrößenverteilungen	30
3.3.4.2	Statische Bildanalyse.....	30
3.3.4.3	Bestimmung der spezifischen Oberfläche und des Sauterdurchmessers	31
3.3.5	Bestimmung der Umlaufrate	34
3.3.6	Berechnung der Schwebegeschwindigkeit im Riser	35
4	Versuche und Ergebnisse	37
4.1	Fluidmechanische Untersuchungen	37
4.1.1	Schüttguteigenschaften verschiedener Katalysatoren und Quarzsand	37
4.1.2	Einfluss der Bodenfluidisierung auf den Partikeleinzug ins Riserrohr	37
4.1.3	Umlaufratenmessung mit Quarzsand	38
4.1.4	Einfluss auf Bodentemperaturdifferenz.....	40
4.1.5	Varianz der Boden- und Kühler Temperatur	41
4.1.6	Bestimmung des Lockerungspunktes im Regenerator und Kühler	42
4.1.7	Schwebegeschwindigkeit im Regenerator bei 620 °C	44
4.2	Versuchsergebnisse der Crack-Versuche.....	45
4.2.1	Vergleich thermisch und katalytisches Cracken	45
4.2.2	Ergebnisse vom thermisches Cracken.....	47
4.2.2.1	Gasanalyse	49
4.2.2.2	Benzinanalyse.....	50
4.2.2.3	Dieselanalyse	50
4.2.2.4	Sauerstoffanalyse.....	51
4.2.2.5	Thermisches Cracken mit Palmöl.....	52
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	53
6	Literaturverzeichnis	55
	Formelzeichen.....	57
	Abkürzungsverzeichnis.....	60

Abbildungsverzeichnis	61
Tabellenverzeichnis	63

1 Einleitung

Ein Blick von oben auf unsere Erde bietet bei Nacht eine faszinierende Lichtvielfalt. Aus dem Weltall betrachtet zeigt das Bild einerseits ganz natürliche Spektakel wie die Polarlichter über Grönland oder das Meeresleuchten in der japanischen See. Andererseits zeigt es, durch die urbanen gelbleuchtenden Lichtemissionen, unsere Bevölkerungszentren, mittendrin sieht man das rote Leuchten vom Abfackeln der Begleitgase großer Erdölförderstellen. Auch die violetten Brandrodungen in Südamerika sind deutlich zu erkennen. Riesige Mengen an Energie werden ohne Nutzen in Wärme umgewandelt.



Abbildung 1: Satellitenbild der Lichtemissionen bei Nacht [1]

Die Population soll ihren Höhepunkt bei zehn Milliarden Menschen erleben [2]. Angesichts des Bevölkerungswachstums und der damit verbundenen Zunahme am Energieverbrauch stellt sich die Frage, wie der Energiebedarf in Zukunft gedeckt werden kann. Nicht nur das Wachstum, auch die erhoffte Steigerung des Wohlstands aller Menschen können längerfristig zu Engpässen führen. Regenerative Energieressourcen spielen heute eine so wichtige Rolle wie nie zuvor. Deswegen sind Energieträger aus nachwachsenden Rohstoffen sehr gefragt und viele Forscher versuchen, die aus nachwachsenden Rohstoffen produzierten Güter wettbewerbstauglich zu machen. Ihr Ziel ist es, die

Menschheit nur durch regenerative Energiequellen versorgen zu können, ohne einen Rückschritt in der vorhandenen Energieversorgung hinnehmen zu müssen. Bis es soweit kommen kann, müssen die nachwachsenden Ressourcen an die petrochemischen Ressourcen angepasst werden. Zum Beispiel müssen die Biokraftstoffe an die standardisierten Verbrennungsmotoren adaptiert werden.

Gerade Biodieselmotoren sorgen bei modernen Dieselmotoren für Probleme. In den marktbestimmenden Common-Rail Motoren sind interne Ablagerungen an den Injektoren die häufigste Ursache für Motorleistungsverluste, erhöhte Schadstoffemissionen bis hin zu Totschäden durch Schmierstoffmangel. Gerade aromatische Kohlenwasserstoffverbindungen, bilden aufgrund ihrer geringen Oxidationsstabilität, solche Ablagerungen [3].

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde eine Versuchsanlage mit Regenerator- und Reaktionsprinzip für thermische Crackversuche an die fluidmechanischen Eigenschaften des Bettmaterials adaptiert. Als Bettmaterial wurde Quarzsand verwendet. Des Weiteren wurde, um gute Vergleichswerte zwischen thermischen und katalytischen Cracken zu erhalten, unhydriertes Vakuumgasöl thermisch gecrackt und mit älteren Ergebnissen aus katalytischen Crackversuchen verglichen. Weiter wurden verschiedene pflanzliche Öle als Einsatzstoffe mit der Anlage gecrackt und analysiert, um Potentialunterschiede zwischen den Ölen zu erkennen. Ziel war es Biodiesel hinsichtlich seiner Qualität und Quantität zu optimieren.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der verwendeten Stoffe beschrieben und die mit der Arbeit in Verbindung stehenden Begriffe erläutert.

2.1 Pflanzenöle als Kraftstoff

Den Hauptbestandteil in Pflanzenölen bildet das Triglycerid, ein dreifacher Ester des Glycerins mit verschiedenen Fettsäuren. Fettsäuren sind eine besondere Klasse der Carbonsäuren und unterscheiden sich durch die Anzahl an Kohlenstoff-Atomen (Kettenlänge) und durch die möglichen Doppelbindungen. Fettsäuren ohne Doppelbindung zwischen den Kohlenstoff-Atomen werden gesättigte Fettsäuren genannt. Ungesättigte Fettsäuren besitzen eine Doppelbindung; mehrfach ungesättigte Fettsäuren zwei oder mehrere Doppelbindungen. In folgender Abbildung ist das Triglycerid dargestellt.

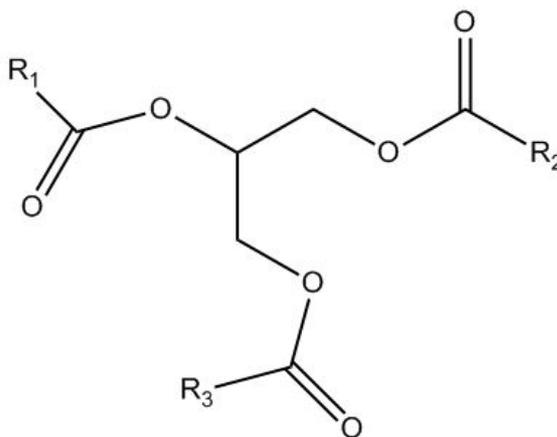


Abbildung 2: Triglycerid; Die Fettsäuren sind als R_1 - R_3 gekennzeichnet

Je nach Kettenlänge, Anzahl der Doppelbindungen sowie deren Position, haben Fettsäuren unterschiedliche Eigenschaften. Mit zunehmender Zahl von Kohlenstoff-Atomen steigt der Schmelzpunkt der Fettsäure an. Ungesättigte Fettsäuren erhöhen den Pourpoint (Temperatur bei dem die Flüssigkeit bei Abkühlung gerade stockt) und haben gute Schmiereigenschaften. Allerdings verschlechtern ungesättigte Fettsäuren die Oxidations- und thermische Beständigkeit.

Das regenerativ gewonnene Öl sollte nicht direkt als Kraftstoff verwendet werden, da die erhöhte Viskosität und die verstärkte Verkokungsgefahr in den Einspritzdüsen ein Problem darstellen. Naturbelassene Pflanzenöle können in modifizierten Verbrennungsmotoren benutzt werden. Dazu müssen jedoch Zerstäubungssysteme verfeinert, Verbrennungsräume vergrößert und Verbrennungstemperaturen erhöht werden [4]. Um

pflanzliche Öle als Kraftstoff in konventionellen Dieselmotoren verwenden zu können, werden die Öle chemisch verändert. Dieses Herstellungsverfahren wird in Kapitel 2.1.1 beschrieben.

In folgender Tabelle ist eine Übersicht von den Eigenschaften und Zusammensetzungen von Rapsöl, Sojaöl und Palmöl dargestellt. Zwischen den Ölen gibt es erhebliche Unterschiede zwischen den Anteilen der gesättigten, ungesättigten und mehrfach ungesättigten Verbindungen.

Tabelle 1: Vergleich zwischen Rapsöl, Sojaöl und Palmöl [5] [6]

Eigenschaft	Einheit	Rapsöl	Sojaöl	Palmöl
Dichte (80 °C)	[kg/dm ³]	0,887	0,889	0,875
Viskosität (80 °C)	[mm ² /s]	10,5	11,5	9,7
Siedepunkt	[°C]	< 350	< 350	< 350
Aggregatzustand (25 °C)	[-]	Flüssig	Flüssig	Fest
Sauerstoffanteil	[m-%]	10,9	11,0	11,3
Gesättigte Verbindungen	[m-%]	7,0	14,0	46,0
Einfach ungesättigte Verbindungen	[m-%]	66,0	24,0	46,0
Mehrfach ungesättigte Verbindungen	[m-%]	27,0	62,0	8,0
C 16 : 0 Palmitinsäure	[m-%]	1,0-5,0	8,0-13,5	41,0-46,0
C 18 : 0 Stearinsäure	[m-%]	1,0-4,0	2,0-5,4	2,0-5,4
C 18 : 1 Ölsäure	[m-%]	50,0-65,0	17,0-30,0	37,0-42,0
C 18 : 2 Linolsäure	[m-%]	15,0-30,0	48,0-59,0	8,0-12,0
C 18 : 3 Linolensäure	[m-%]	5,0-13,0	4,5-11,0	0,0,0,1
C 20 : 1 Eicosensäure	[m-%]	1,0-3,0	0,0-0,2	0,0-0,2

2.1.1 Herstellungsverfahren von Biodiesel

Das häufigste Verfahren zur Herstellung von Biodiesel ist die Umesterung der Pflanzenöle zum Fettsäuremethylester (FAME). FAME das als Kraftstoff verwendet wird, wird als Biodiesel bezeichnet. Beim Herstellungsverfahren wird das Triglycerid mit Alkohol und mit Hilfe eines Katalysators zu Diglycerid, Monoglycerid und weiter zum Glycerin umgewandelt. Die Katalysatoren verbessern die Ausbeute und die Reaktionsgeschwindigkeit.

Folgende Abbildung zeigt die schrittweise Umesterung [6].

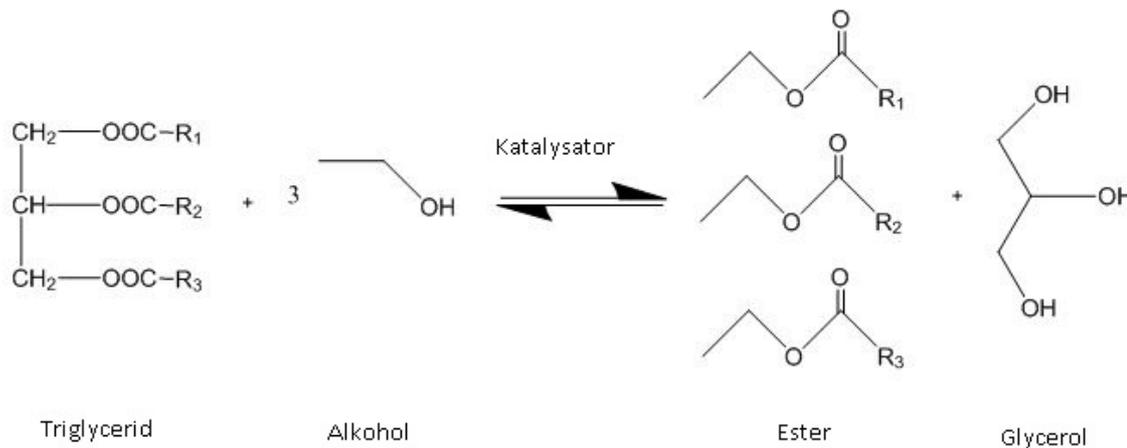


Abbildung 3: Herstellung von Fettsäuremethylester

Das Verfahren ist einfach und die Ausbeute hoch. Als Nebenprodukt entsteht Glycerin, welches nach der Abtrennung veräußert werden kann.

2.1.2 Biodiesel als Kraftstoff

Die Dieselmotornorm DIN 590:2009 lässt aktuell einen FAME-Anteil von bis zu 7 vol-% zu. In Österreich ist durch die Substitutionspflicht (in Deutschland durch das Biokraftstoffquotengesetz) die Mineralölindustrie gezwungen einen bestimmten Anteil an Biokraftstoffen in Verkehr zu bringen. Premiumdiesel enthalten in der Regel nur einen geringen bis keinen Anteil an Biodiesel. Durch den bereits gebundenen Sauerstoff erniedrigt sich der Heizwert des Biodiesels gegenüber Kraftstoffen reiner Kohlenwasserstoffe, da sie bereits zum Teil oxidiert sind. Folgende Tabelle veranschaulicht den FAME-Gehalt zweier handelsüblicher Diesel.

Tabelle 2: Vergleich Standarddiesel und Premiumdiesel; Daten aus IROX Diesel

Produkt	Total Aromatics	Polyaromatics	Cetane number	Cetane index	Cetane improver	FAME	Dichte
	[vol-%]	[vol-%]	[-]	[-]	[ppm]	[vol-%]	[kg/dm ³]
Premiumdiesel	15,9	4,4	56,0	48,3	1831,7	0,0	0,827
Standarddiesel	23,0	5,5	53,9	50,4	413,5	6,8	0,833

Vor der Verwendung von Biodiesel raten die Automobilhersteller sich vorab über die Freigabe zu informieren, da es sonst zu mehreren Problemen im Fahrzeug kommen könnte. Biodiesel hat lösungsmittelähnliche Eigenschaften, wodurch Dichtungen und Lacke angegriffen werden können. Kraftstoffrückstände können zum notwendigen Austausch des Kraftstofffilters führen. Dazu kommt eine schlechte Lagerbeständigkeit. Es kommt zu ungewollten Veränderungen des Kraftstoffs bei langen Lagerungszeiten [4] [7]. Weiters haben sie eine höhere Viskosität als klassische Petrodiesel. Dadurch kann

es wie bei reinen Pflanzenölen zu schlechten Zerstäubungen im Einspritzsystem kommen. Der Cloudpoint und der Pourpoint sind höher und tragen zu schlechten Kaltstarteigenschaften bei.

Folgende Tabelle veranschaulicht weitere Unterschiede zwischen den klassischen Dieselmotorkraftstoffen, den reinen Pflanzenölen und den Biodieselmotorkraftstoffen. Diese Tabelle verdeutlicht, dass durch die Umesterung der pflanzlichen Öle die Eigenschaften des Rapsölmethylesters (RME) nahe den Eigenschaften des Dieselmotorkraftstoffes sind. Hingegen sich die Eigenschaften des Rapsöls deutlich von denen des Diesels unterscheiden.

Tabelle 3: Vergleich Diesel, Rapsöl und RME [5]

Kraftstoffeigenschaften		Dieselmotorkraftstoff	Rapsöl, roh	Rapsölmethylester
Cetan-Zahl		>50	≈ 44	52–56
Heizwert (20 °C) [MJ/dm ³]		35,7	33,7	32,6
Heizwert (20 °C) [MJ/kg]		42,7	36,7	37,1
Mindestluftmasse [kg Luft/kg Kraftstoff]		14,57	12,43	12,53
Dichte (ρ) [kg/dm ³ , 15 °C]		0,84	0,916	0,882
Kin. Viskosität (20 °C) [mm ² /s]		4–5,5	75	6–8
Siedeverlauf bei	250 °C [Vol.-%]	38–54	Zersetzung	0
	350 °C [Vol.-%]	92–96		95

Biodiesel und Petrodiesel unterscheiden sich in ihren Umweltwirkungen. Die CO₂-Bilanz liegt zu Gunsten der Biodieselmotorkraftstoffe, jedoch fallen bei ihnen die NO_x-Emission höher aus. Biodiesel enthalten keinen oder nur einen geringen Anteil an Schwefel wodurch weniger zur Luftverschmutzung beigetragen wird. Beim Anbau der ölhaltigen Pflanzen kommen größere Mengen Düngemittel zum Einsatz, die eine Belastung für Grundwasser und Flüsse darstellen können. Deswegen ist je nach Herkunft des Rohstoffes der ökologische Vorteil von Biodiesel nicht ganz so groß [5].

2.2 Grundlagen zur Wirbelschicht

2.2.1 Wirbelschicht

Eine Wirbelschicht ist eine Schüttung aus Feststoffpartikeln, die von unten nach oben von einem gasförmigen oder flüssigen Fluid durchströmt und in einem „fluidisierendem Zustand“ gehalten wird. Die Feststoffschüttung verhält sich dabei ähnlich wie eine Flüssigkeit. Der Punkt, an dem das System vom Festbett zur Wirbelschicht übergeht, ist abhängig von der Anströmgeschwindigkeit des Mediums sowie Größe, Form und Dichte der Partikel. Dieser Punkt wird als Lockerungspunkt bezeichnet. Für die Wirbel-

schicht wird vorausgesetzt, dass die Partikeldichte ρ_P größer als die des fluidisierenden Stoffes ρ_F ist ($\rho_F < \rho_P$). In folgender Abbildung sind die verschiedenen Wirbelschichtzustände gegeben. Die Leerrohrgeschwindigkeit nimmt von links nach rechts zu.

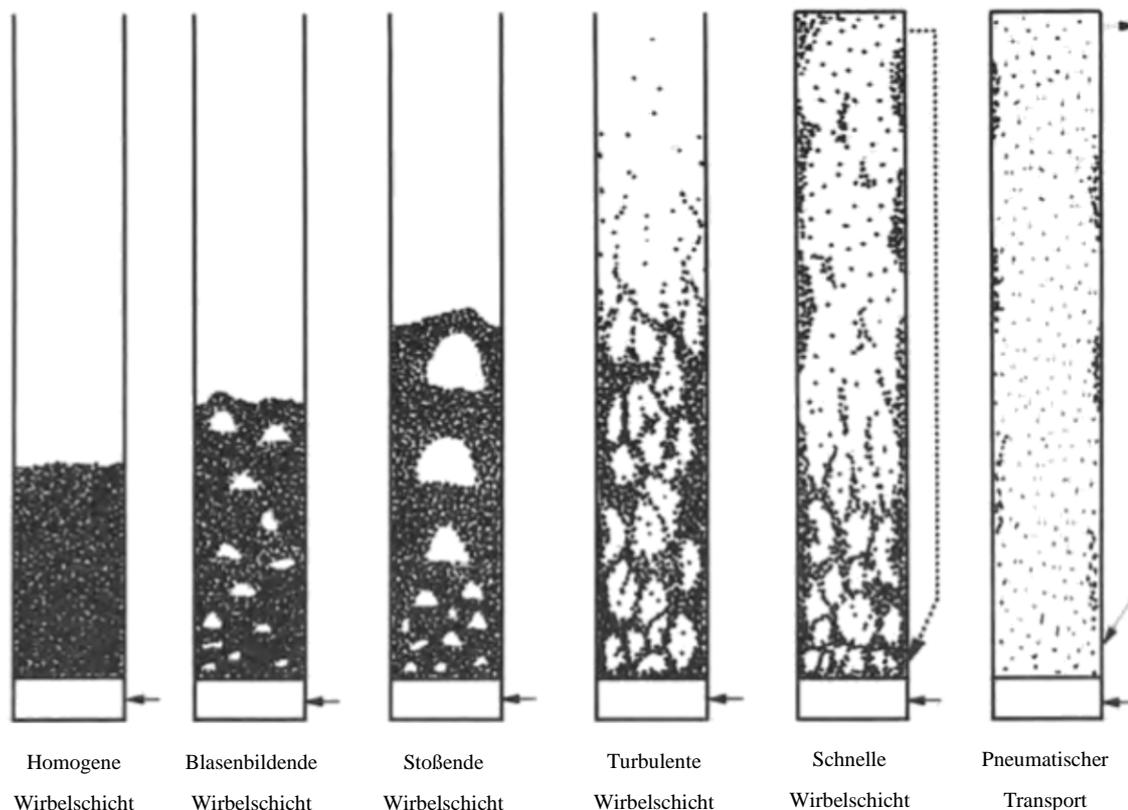


Abbildung 4: Strömungsformen in der Wirbelschicht [8]

Bei geringen Fluidgeschwindigkeiten stellt sich ein Festbett ein. Am Lockerungspunkt kommt es dann durch eine Partikelbewegung zur Ausdehnung des Festbetts. Durch weiteres Erhöhen der Fluidgeschwindigkeit dehnt sich die Wirbelschicht weiter aus. Es kommt zur blasenbildenden Wirbelschicht. Wird die Geschwindigkeit weiter erhöht, kann es auch zu Feststoffstrahlenbildung kommen. Dabei vereinen sich die Gasblasen. Bei weiterer Erhöhung der Fluidgeschwindigkeit kommt es zum pneumatischen Transport. Die Partikel werden dabei ausgetragen. Der Arbeitsbereich einer Wirbelschicht liegt zwischen der Lockerungs- und der Schwebegeschwindigkeit bzw. Austragsgeschwindigkeit.

Durch Erhöhung der Anströmgeschwindigkeit kommt es zum Anstieg des Druckverlustes im Festbett bis zum Erreichen des Lockerungspunktes. Ist die Lockerungsgeschwindigkeit erreicht, bleibt der Druckverlust, trotz weiteren Anstiegs der Anströmgeschwindigkeit, in der Wirbelschicht konstant. Dies ist ein besonderes Charakteristikum von Wirbelschichtsystemen. Nach Erreichen der Schwebegeschwindigkeit steigt der Druckverlust rasch an und es kommt zum Austrag von Partikeln aus dem Wirbelschichtsystem. In folgendem Druck-Geschwindigkeits-Diagramm wird der Druckver-

Druckverlustverlauf in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit dargestellt. u_L ist die Lockerungsgeschwindigkeit und u_S ist die Schwebegeschwindigkeit.

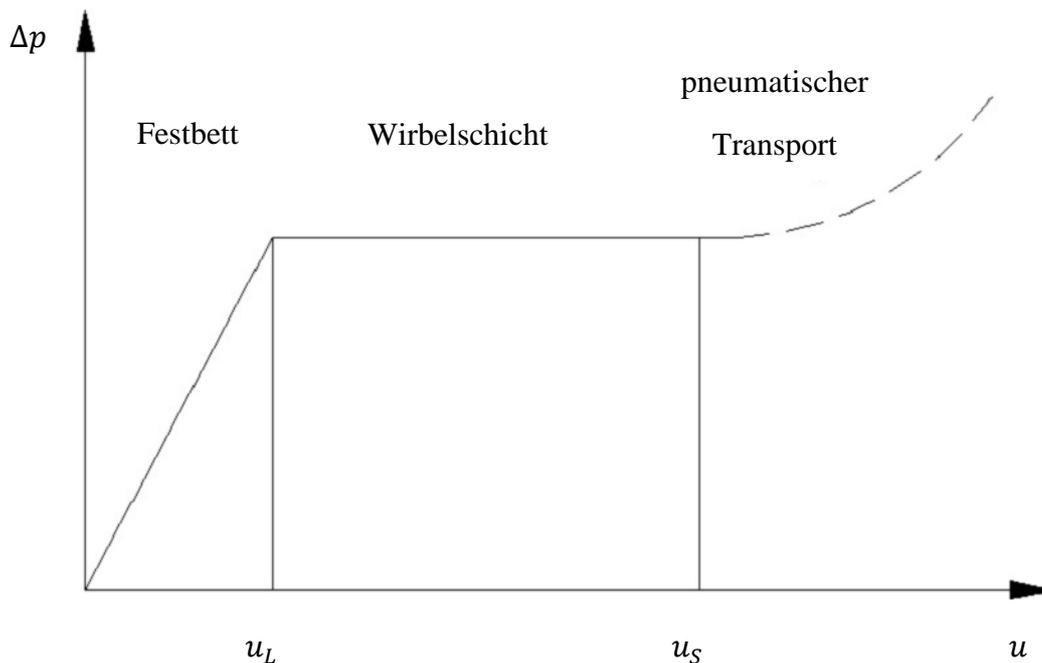


Abbildung 5: Druck-Geschwindigkeits-Diagramm

2.2.2 Allgemeine Gleichungen in einer Wirbelschicht

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Gleichungen zur Berechnung des Druckverlusts einer Schüttung und einer Wirbelschicht dargestellt.

2.2.2.1 Berechnung des Druckverlusts im Festbett

Der Druckverlust Δp_s einer durchströmten Schüttung errechnet sich allgemein durch folgende Gleichung:

$$\Delta p_s = \lambda(Re) \cdot \frac{H'}{D_h} \cdot \frac{\rho_f}{2} \cdot u_\varepsilon^2 \quad (1)$$

In (1) ist λ der Reibungsbeiwert und abhängig von Reynolds; H' ist die tatsächliche Strömungslänge.

Der hydraulische Durchmesser D_h ist wie folgt definiert:

$$D_h = \frac{4 \cdot A_\varepsilon}{u_\varepsilon} \cong \frac{4 \cdot V_H}{S} \quad (2)$$

Das Hohlraumvolumen V_H und die Oberfläche S sind in folgenden Formeln angegeben.

$$V_H = \varepsilon \cdot V \quad (3)$$

$$S = S_V \cdot V_P = S_V \cdot (1 - \varepsilon) \cdot V \quad (4)$$

S_V ist die volumenspezifische Oberfläche und V_P ist das Partikelvolumen. ε ist die Porosität.

(2), (3) und (4) in (1) eingesetzt wird Gleichung (5) erhalten womit sich der Druckverlust einer Schüttung bestimmen lässt.

$$\Delta p_s = \lambda(Re) \cdot \mu \cdot H \cdot \frac{S_V \cdot (1 - \varepsilon)}{4 \cdot \varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_f}{2} \cdot u^2 \quad (5)$$

Da der Reibungsbeiwert von der Reynoldszahl abhängig ist, werden der laminare und der turbulente Bereich einzeln betrachtet.

2.2.2.1.1 Laminare Durchströmung

Für hydraulische Reynoldszahlen ≤ 1 gilt folgender Zusammenhang

$$\lambda = \frac{64}{Re_h} \quad (6)$$

in

$$Re_h = \frac{u_\varepsilon \cdot D_h \cdot \rho_f}{\eta_f} \quad (7)$$

zusammengefasst ergibt:

$$\lambda = \frac{64 \cdot \eta_f \cdot \varepsilon}{u \cdot D_h \cdot \rho_f} \quad (8)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2) bis (8) in Gleichung (1) kann die Carman-Kozeny-Gleichung formuliert werden, die für laminare Strömungen gilt.

$$\Delta p_s = 2 \cdot \mu \cdot \frac{S_V^2 \cdot (1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \eta_f \cdot H \cdot u \quad (9)$$

2.2.2.1.2 Turbulente Durchströmung

Bei $Re_h \leq 10^4$ gilt die obere Gleichung nicht mehr. Die volumenspezifische Oberfläche S_V kann durch den mittleren Sauterdurchmesser \bar{x}_{Sa} ersetzt werden, wenn die Partikelgrößenverteilung bekannt ist. Es folgt dadurch mit:

$$S_V = \frac{6}{\bar{x}_{Sa}} \quad (10)$$

$$\Delta p_s = \frac{3}{4} \cdot \mu \cdot \lambda(Re) \cdot H \cdot \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_f \cdot u^2}{\bar{x}_{Sa}} \quad (11)$$

Und mit Hilfe der Ergun Gleichung

$$\frac{3}{4} \cdot \mu \cdot \lambda(Re) = 150 \frac{(1-\varepsilon)}{Re} + 1,75 \quad (12)$$

ergibt sich folgende Gleichung:

$$\Delta p_s = 150 \cdot H \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\eta_f \cdot u}{\bar{x}_{Sa}^2} + 1,75 \cdot H \cdot \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_f \cdot u^2}{\bar{x}_{Sa}} \quad (13)$$

Je nach Gasgeschwindigkeit und Partikelgröße überwiegt der laminare oder der turbulente Anteil. Die Turbulenz der Strömung steigt mit der Erhöhung von u und \bar{x}_{Sa} .

2.2.2.2 Berechnung des Druckverlusts in der Wirbelschicht

Der Druckverlust einer Wirbelschicht Δp_{WS} kann durch folgende Kräftebilanz berechnet werden:

F_G ist die Gewichtskraft, ihr entgegen wirkt die Auftriebskraft F_A

$$\Delta p_{WS} \cdot A = F_G - F_A = V_P \cdot (\rho_P - \rho_f) \cdot g \quad (14)$$

$$\Delta p_{WS} = \frac{m_p \cdot g}{A} \cdot \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_P}\right) \quad (15)$$

Da für Gase $\frac{\rho_f}{\rho_P} \rightarrow 0$ gilt kann die Auftriebskraft vernachlässigt werden und es folgt:

$$\Delta p_{WS} \approx \frac{m_p \cdot g}{A} \quad (16)$$

Oder mit:

$$V_P = H_L \cdot A \cdot (1 - \varepsilon_L) \quad (17)$$

Folgt:

$$\Delta p_{WS} = H_L \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot (\rho_P - \rho_f) \cdot g \quad (18)$$

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{m_P}{\rho_P \cdot A \cdot H_L} \quad (19)$$

Dabei sind ε_L die Lockerungsporosität und H_L die Lockerungshöhe.

2.2.2.3 Berechnung des Lockerungspunkts

Der Druckverlust einer ruhenden Schüttung war durch Gleichung (13) gegeben:

$$\Delta p_s = 150 \cdot H \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\eta_f \cdot u}{\bar{x}_{Sa}^2} + 1,75 \cdot H \cdot \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_f \cdot u^2}{\bar{x}_{Sa}} \quad (13)$$

Am Lockerungspunkt gilt:

$$\Delta p_{WS} = \Delta p_s(u = u_L) \quad (20)$$

Hieraus folgt durch Einsetzen die Grundgleichung:

$$\Delta \rho \cdot g = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_L)^2}{\varepsilon_L^3} \cdot \frac{\eta_f \cdot u_L}{\bar{x}_{Sa}^2} + \frac{1,75}{\varepsilon_L^3} \cdot \frac{\rho_f \cdot u_L^2}{\bar{x}_{Sa}} \quad (21)$$

Es wird die Archimedes-Zahl Ar ,

$$Ar = \frac{\Delta \rho \cdot \bar{x}_{Sa}^3 \cdot \rho_f \cdot g}{\eta_f^2} \quad (22)$$

sowie die Reynoldszahl am Lockerungspunkt Re_L wie folgt definiert

$$Re_L = \frac{u_L \cdot \bar{x}_{Sa} \cdot \rho_f}{\eta_f} \quad (23)$$

Damit folgt aus der Grundgleichung:

$$Ar = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_L)^2}{\varepsilon_L^3} \cdot Re_L + \frac{1,75}{\varepsilon_L^3} \cdot Re_L \quad (24)$$

Nach Re_L aufgelöst:

$$Re_L = 42,9 \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot \left(\sqrt{1 + 3,11 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\varepsilon_L^3}{(1 - \varepsilon_L)^2} \cdot Ar} - 1 \right) \quad (25)$$

Die *Lockerungsgeschwindigkeit* lässt sich dann über (26) berechnen.

$$u_L = Re_L \cdot \frac{\eta_f}{\bar{x}_{Sa} \cdot \rho_f} \quad (26)$$

Zur Berechnung gibt [9] folgende Lockerungsporositäten für verschiedene Partikelmaterialien an.

Material	mittlere Teilchengröße in μm						
	20	50	70	100	200	300	400
scharfkantiger Sand $\psi = 0,67$	-	0,60	0,59	0,58	0,54	0,50	0,49
abgerundeter Sand $\psi = 0,86$	-	0,56	0,52	0,48	0,44	0,42	-
Sandmischung (rund)	-	-	0,42	0,42	0,41	-	-
Kohle- und Glaspulver	0,72	0,67	0,64	0,62	0,57	0,56	-
Anthrazit $\psi = 0,63$	-	0,62	0,61	0,60	0,56	0,53	0,51
Aktivkohle	0,74	0,72	0,71	0,69	-	-	-
Fischer-Tropsch Katalysator	-	-	-	0,58	0,56	0,55	-
Karborundum	-	0,61	0,59	0,56	0,48	-	-

Abbildung 6: Experimentelle Werte der Lockerungsporosität nach [9]

[10] hingegen gibt eine empirische Gleichung, an die durch diverse Untersuchungen bestätigt wurde. Die Archimedeszahl lässt sich über Gleichung (22) bestimmen. Gleichung (27) hat eine Gültigkeit für den gesamten Reynoldszahlenbereich von 0,001 bis 4000 und hat sich für verschiedenste Materialien und Korndurchmesser in der Praxis bewährt:

$$u_L = \frac{\eta_f}{\bar{x}_{Sa} \cdot \rho_f} \cdot \left(\sqrt{33,7^2 + 0,0408 \cdot Ar} - 33,7 \right) \quad (27)$$

2.2.3 Graphische Bestimmung des Lockerungspunkts

Der Lockerungspunkt wird in der Regel graphisch bestimmt. Dabei wird der Druckverlust der Wirbelschicht bei verschiedenen Geschwindigkeiten gemessen. In der Wirbelschicht ist der Bettdruckverlust konstant. Am Schnittpunkt zwischen der Fest-

bettkennlinie und der für die Wirbelschicht charakteristische Linie des konstanten Bett-druckverlustes kann der Lockerungspunkt und damit auch die Lockerungsgeschwindigkeit abgelesen werden. In folgendem Diagramm sind die charakteristischen Druckverlustlinien in einem Druckverlust-Geschwindigkeits-Diagramm und die Festbetthöhe, die sich durch steigende Geschwindigkeit vergrößert, dargestellt.

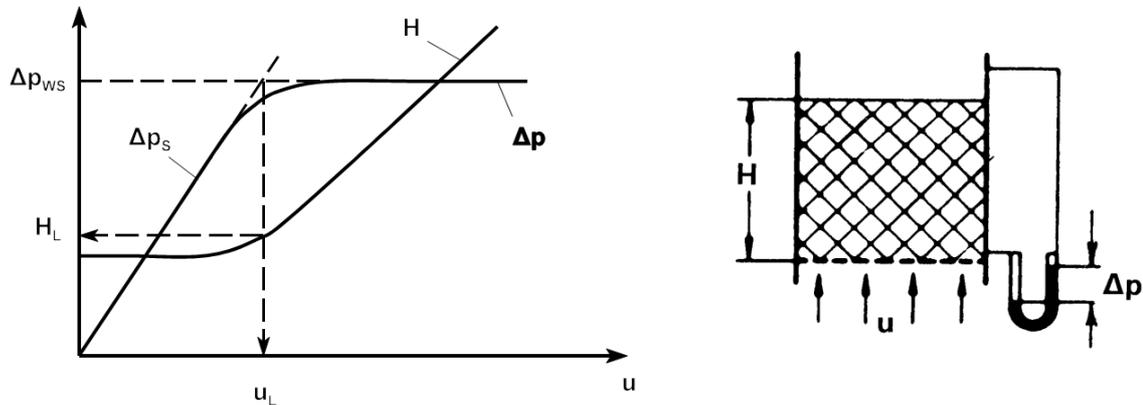


Abbildung 7: Graphische Lockerungspunkt Bestimmung [9]

In der Praxis sollte sich dem Lockerungspunkt mit höherer Geschwindigkeit angenähert werden, um die Haftkräfte im Festbett die zu einer Druckverlusterrhöhung führen, nicht berücksichtigen zu müssen. Ein experimentell ermittelter Verlauf für Quarzsand und Luft ist in Abbildung 8 gegeben.

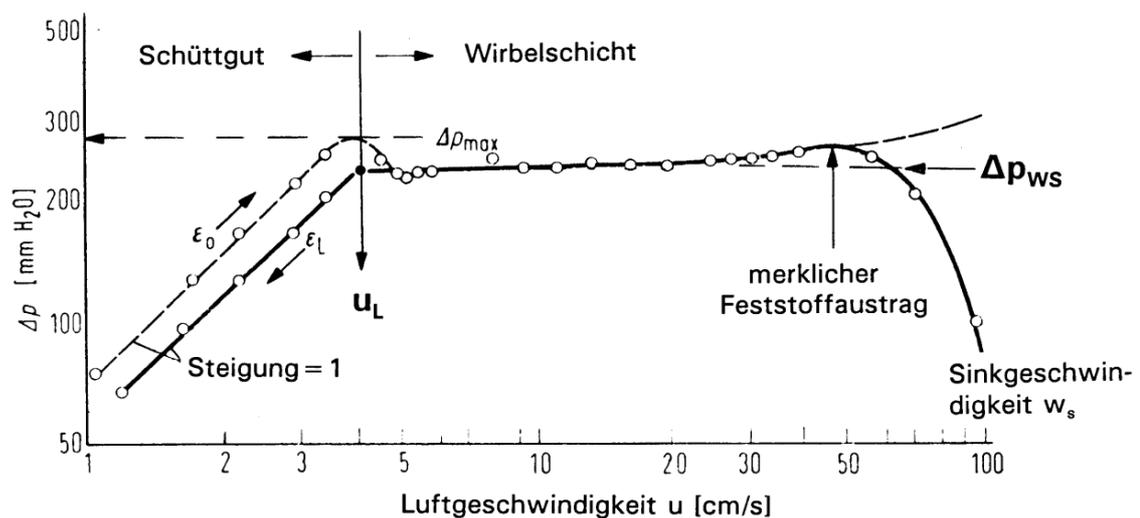


Abbildung 8: Experimentelle Werte für Quarzsand und Luft [9]

2.2.4 Schwebegeschwindigkeit

Die Schwebegeschwindigkeit entspricht der Sinkgeschwindigkeit eines einzelnen kugelförmigen Partikels. Die Beschleunigungskraft ist im Moment der Schwebegeschwindigkeit null. Für ein kugelförmiges Einzelteilchen wie in Abbildung 9 dargestellt lässt sich folgendes Kräftegleichgewicht aufstellen.

$$\text{Gewichtskraft } F_G = \text{Auftriebskraft } F_A + \text{Widerstandskraft } F_W$$

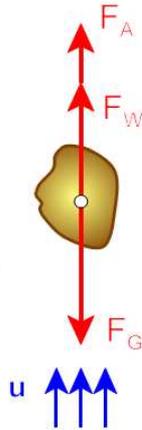


Abbildung 9: Auf ein Einzelpartikel wirkende Kräfte [9]

Durch Einsetzen des Kräftegleichgewichts folgt für die Schwebegeschwindigkeit

$$u_s = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho_f} \cdot \frac{\bar{x}_{Sa} \cdot g}{c_W}} \quad (28)$$

Der Widerstandsbeiwert c_W eine Funktion der Reynoldszahl, die wiederum, wie in Gleichung (29) zu sehen, eine Funktion der gesuchten Geschwindigkeit ist. Die Bestimmung des Widerstandsbeiwerts stellt eine der größten Herausforderungen dar. In der Praxis hat sich die Aufteilung in drei Bereiche bewährt. Die Bereiche sind der laminare Bereich ($Re < 0,2$), der turbulente Bereich ($Re > 1000$) und der Übergangsbereich ($0,2 < Re < 1000$). Im Übergangsbereich der Partikelumströmung muss die Schwebegeschwindigkeit iterativ bestimmt werden [9].

Laminarer Bereich nach Stokes:

$$c_W = \frac{24}{Re} \quad (29)$$

$$u_s = \frac{\Delta\rho \cdot \bar{x}_{Sa}^2 \cdot g}{18 \cdot \eta_f} \quad (30)$$

Turbulenter Bereich nach Martin:

$$c_W = \frac{1}{3} \cdot \left(\sqrt{\frac{72}{Re}} + 1 \right)^2 \quad (31)$$

$$u_S = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho_f} \cdot \frac{\bar{x}_{Sa} \cdot g}{0,43}} \quad (32)$$

Übergangsbereich nach Kaskas:

$$c_W = \frac{24}{Re} + \frac{4}{\sqrt{Re}} + 0,4 \quad (33)$$

$$Re = 18 \cdot \left(\sqrt{1 + \frac{1}{9} \cdot \sqrt{Ar}} - 1 \right)^2 = Re_S = \frac{u_S \cdot \bar{x} \cdot \rho_f}{\eta_f} \quad (34)$$

$$Ar = \frac{3}{4} \cdot c_W(Re) \cdot Re^2 \quad (35)$$

2.2.5 Charakterisierung der Partikeleigenschaften

Hinsichtlich der Fluidisierbarkeit der einzelnen Partikel und unter Berücksichtigung des Partikeldurchmessers und des Dichteunterschieds zwischen Partikel und Fluid lässt sich nach Geldart eine Klassifizierung der Schüttgüter in vier Gruppen durchführen.

Gruppe C: Die Fluidisierung dieser Gruppe gestaltet sich in der Praxis sehr schwierig. Die Partikel sind leicht kohäsiv und besitzen somit ausgeprägte zwischenpartikuläre Kräfte. Die Partikel neigen dazu als Pfropfen aufzusteigen. Es kann auch zur Bildung von Kanälen und Rissen im Festbett kommen, welches zu niedrigen Druckverlusten führt. Vibrationen können jedoch die Fluidisierung stabilisieren.

Gruppe A: Charakteristisch für diese Gruppe ist, dass es nach Erreichen der Lockerungsgeschwindigkeit zunächst zu einer homogenen Expansion und erst nach weiterer Erhöhung der Geschwindigkeit zur blasenbildenden Wirbelschicht kommt. Die handelsüblichen Katalysatoren im FCC-Prozess zählen zu dieser Gruppe.

Gruppe B: Zu dieser Gruppe zählen Materialien mittlerer Partikelgröße, die sofort nach der Überschreitung der Lockerungsgeschwindigkeit zur blasenbildenden Wirbelschicht übergeht. Die zwischenmolekularen Bindungskräfte der Partikel spielen hier keine Rolle mehr. Quarzsand fällt in diese Gruppe.

Gruppe D: In Gruppe D werden große Partikel zugeordnet die eher Sprudelbetten bilden. Unter anderem werden zum Beispiel Kaffeebohnen in dieser Gruppe eingeordnet.

Folgendes Diagramm zeigt die Zuordnung der Schüttgüter nach Geldart. Die gestrichelten Bereiche sind Übergangsbereichen zwischen den Gruppen.

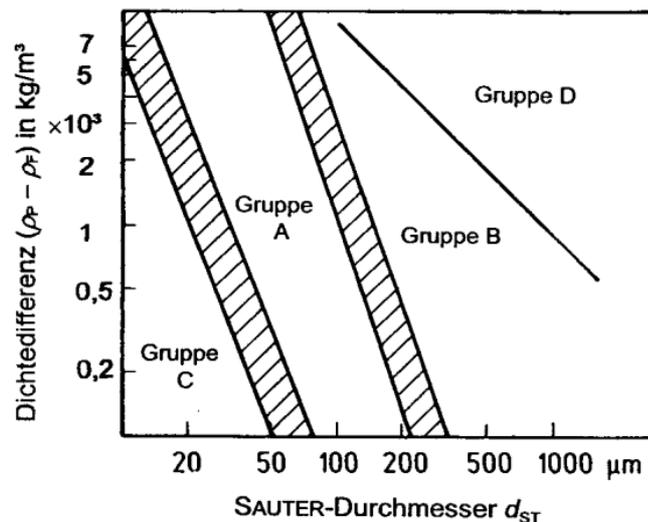


Abbildung 10: Partikelklassifikation nach Geldart [9]

2.3 Thermisches Cracken

Thermisches Cracken beschreibt in der Erdölverarbeitung die chemische Umformung von Kohlenwasserstoffen unter Einfluss von höheren Temperaturen und Ausschluss von Luftsauerstoff. Durch die Erhöhung der Temperatur kommt es zu Schwingungen an den Bindungen der Moleküle. Die Schwingungen nehmen mit steigender Temperatur zu bis die Molekülketten brechen und sich kleinere stabilere Moleküle bilden. Radikalische Reaktionsmechanismen spielen dabei eine wichtige Rolle, jedoch müssen sowohl Aufbau- als auch Abbaureaktionen berücksichtigt werden. Das eigentliche Cracken sind die Abbaureaktionen. Bei den Aufbaureaktionen kommen meist Polymerisation, Cyclisierung und Hydrierung vor. Je nach Temperatur wird beim Cracken unter folgenden Varianten unterschieden [11]:

- Tieftemperaturcracken 450 – 600 °C
- Pyrolyse (z.B. Steamcracken) 750 – 900 °C
- Hochtemperaturpyrolyse >1200 °C

Neben der Temperatur lässt sich die Ausbeute der Produkte auch durch Druck optimieren.

In der Industrie kommen folgende thermische Crackprozesse zum Einsatz:

- *Steamcracken*: Das Verfahren wird hauptsächlich eingesetzt, um Ethylen und Propylen sowie Mitteldestillate aus schweren Rückständen herzustellen. Charakteristisch für das Steamcracken sind Temperaturen zwischen 900 – 950 °C und Drücke unter fünf bar.
- *Visbreaking*: Bei diesem Prozess wird aus den schweren Rückständen Heizöl hergestellt. Beim Visbreaking wird von einem milden Cracken bei Temperaturen um 500 °C gesprochen.
- *Coking*: Es gibt zwei bedeutende Verfahren beim Coking. Beim delayed Coking-Verfahren werden die Destillationsrückstände bei ca. 490 °C und 5-15 bar zu Kraftstoffen konvertiert. Beim Fluidcoking werden Vakuurrückstände bei etwa 570 °C und 2-3 bar in einer Wirbelschicht umgewandelt.

2.3.1 Reaktionsmechanismen beim thermischen Cracken

Der Mechanismus beim thermischen Cracken ist radikalischer Natur. Bei der Spaltungsreaktion wird die Kette bevorzugt an den Rändern aufgespalten. Dadurch kommt es verstärkt zur Bildung von gasförmigen kurzkettigen Kohlenwasserstoffen. Findet allerdings das Cracken unter Druck statt, lassen sich längerkettige Kohlenwasserstoffe produzieren. Das thermische Cracken kann wie folgt ablaufen.



Abbildung 11: Spaltungsreaktion

Aus den Spaltprodukten können sich im Anschluss Olefine bilden.

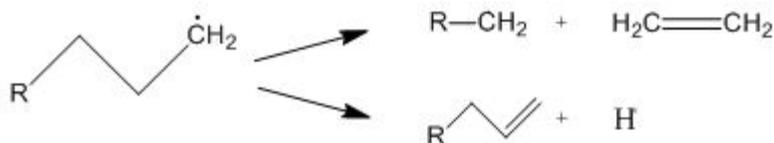


Abbildung 12: Bildung von Olefinen nach dem Cracken

Die Sättigung der radikalischen Enden können auch durch die Übertragung eines Wasserstoffradikals stattfinden.

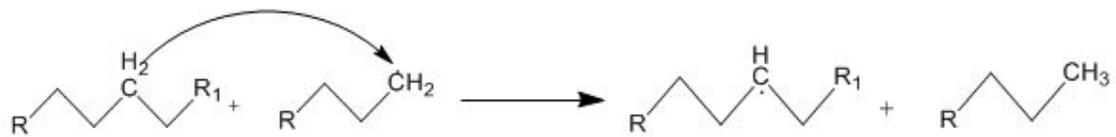


Abbildung 13 Übergang eines Wasserstoffradikals

Um in eine energetisch günstigere Position zu kommen, entstehen verzweigte Moleküle.

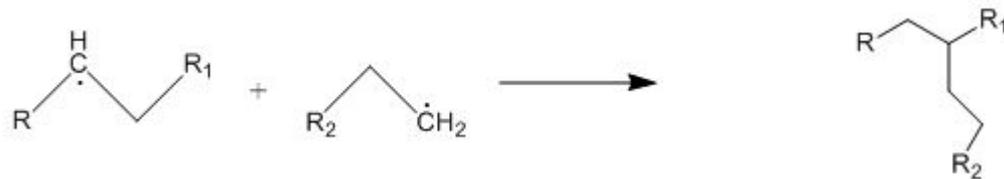


Abbildung 14: Verzweigung

Die Bildung von Ringmolekülen findet bei der Cyclisierung statt.

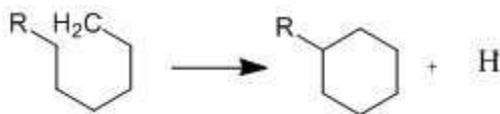


Abbildung 15: Cyclisierung

In der Petrochemie werden acyclische und cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe, die eine oder mehrere C=C-Doppelbindung im Molekül haben, unter dem Oberbegriff Olefine bezeichnet. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden nicht dazu gezählt, da die chemischen Eigenschaften unterschiedlich sind [5].

2.3.2 Beim Cracken entstehende Alkene

In der Kunststoffindustrie sind Alkene wie Butylen, Ethylen und Propylen gefragt. Durch ihre Kohlenstoffdoppelbindungen sind sie Ausgangsstoffe wichtiger chemischer Synthesen [5]. In Folge werden die Strukturen der wichtigsten Alkene dargestellt.

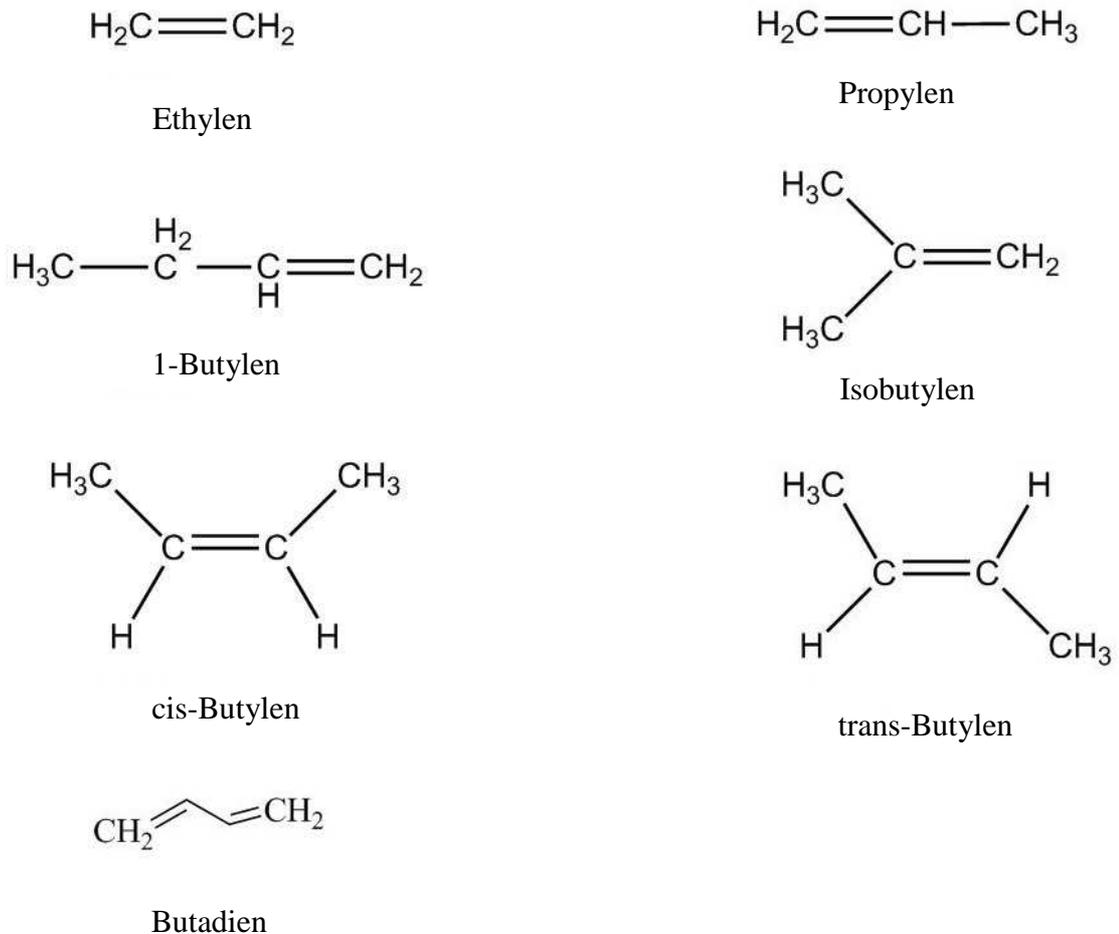


Abbildung 16: Für die Kunststoffindustrie wichtige Alkene

2.4 Grundlagen der Analyse

2.4.1 Gaschromatographie (GC)

Gaschromatographie ist ein Trennprozess mit zwei Phasen, der stationären und der mobilen Phase. Für die mobile Phase werden Trägergase wie Wasserstoff oder Helium eingesetzt. Bei Kapillar-GCs ist die stationäre Phase an der Kapillarrinnenwand angebracht. Die Aufgabe der Probe erfolgt über eine Spritze. In der Säule kommt es dann zur Trennung der einzelnen Stoffe, die unterschiedliche Verweilzeiten in der Säule haben. Am Detektor werden die Konzentrationen oder Massenströme ermittelt. Der Volumenstrom des Trägergases muss für reproduzierbare Messungen konstant gehalten werden und wird im GC gemessen. Folgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau eines GCs [12].

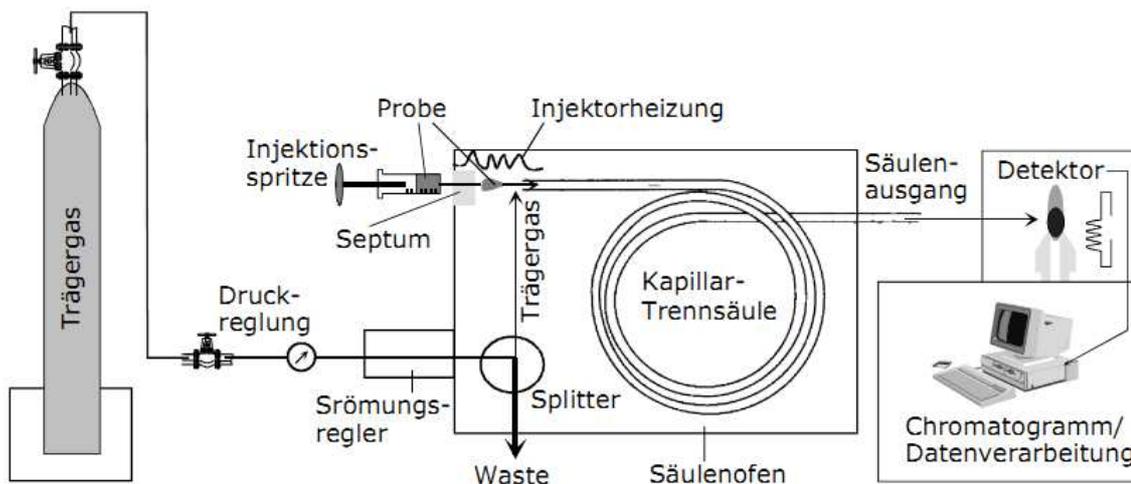


Abbildung 17: Aufbau eines Gaschromatographen

2.4.1.1 Detektoren

Bei der Gasanalyse werden unter anderem Wärmeleitfähigkeitsdetektoren WLD und Flammenionisationsdetektoren FID benutzt.

Flammenionisationsdetektor: Ein Wasserstoff-Luft Gemisch wird dem Brennraum über eine Düse (Anode) zugeführt und verbrannt. Bei der Verbrennung von reinem Wasserstoff kommt es zur Radikal-, aber nicht zur Ionenbildung. Der Grundionisationsstrom ist sehr gering. Werden der Flamme C-H- oder C-C-Bindungen zugeführt, werden auch Ionen erzeugt. Das Signal erfolgt darauf an der Sammelelektrode (Kathode). Die freiwerdenden Elektronen erzeugen an der Kathode einen messbaren Strom, der als sogenannte Peaks vom Datenschreiber erfasst wird. Das Detektorsignal ist linear proportional zur Menge des Kohlenstoffgehalts des Analyten.

Wärmeleitfähigkeitsdetektor: Spiralförmig angeordnete Hitzdrähte, die als Wheatstone'schen Brücke geschaltet sind, haben einen temperaturabhängigen Widerstand. Der Detektor hat zwei unabhängige Hitzdrähte, die simultan einmal vom Analyt und Trägergas und einmal nur vom Trägergas durchströmt werden. Dadurch wird ein messbarer Spannungsunterschied erzeugt. Als Trägergas kommt häufig Helium zum Einsatz [12].

2.4.2 Flüssigchromatographie

2.4.2.1 Simulated Distillation

Bei der Simulated Distillation (SimDist) wird mit einem Gaschromatographen (Abbildung 17) eine Destillationskolonne mit einer hohen Anzahl an Trennböden simuliert. Die Proben werden durch eine Aufheizrate des Injektors und der Säule getrennt und laufen mit Hilfe eines Trägergases durch eine apolare Kapillare bis sie in einem FID detektiert werden. Die Siedepunktzuweisung erfolgt über eine Kalibrationskurve, die aus bekannten n-Alkanen erstellt wurde. Die Retentionszeiten der Kohlenwasser-

stoffe lassen danach Rückschlüsse auf die Siedepunkte der Einzelkomponenten zu. Durch die Informationen der Retentionszeit und der Spannung lassen sich dann Siedekurven erstellen.

2.4.2.2 Infrarotspektroskopie (IR)

Infrarotstrahlung ist eine langwellige Strahlung, die Schwingungen in Molekülen anregen kann. Lichtquanten aus langwelligen Strahlungen sind energieärmer als aus kurwelligen Spektralbereichen. Je nach Wellenlänge unterscheidet man die spektroskopischen Methoden. Durch die Wechselwirkung von infraroter Strahlung mit den Molekülen kommt es zu einem angeregten Zustand der Moleküle, diese beginnen zu schwingen. Durch die Messung der absorbierten Energiemenge lassen sich funktionelle Gruppen und unterschiedliche Bindungstypen in Molekülen ermitteln [12].

2.4.2.3 Fourier-Transformierte-Infrarot Spektroskopie

Bei der FTIR Spektroskopie folgen die Informationen zum Spektrum in Form eines Interferogramms, welche über die Fourier-Transformation zum FTIR-Spektrum umgewandelt wird. Monochromatisches Licht mit einer bestimmten Wellenlänge wird über einen Strahlungsteiler in gleichen Teilen reflektiert und durchgelassen. Beide Lichtstrahlen werden über einen Spiegel reflektiert, allerdings erfolgt die Reflektion zurück zum Strahlungsteiler einmal mit einem feststehenden Spiegel und einmal mit einem beweglichen Spiegel. Durch die Selbstüberlagerung der beiden Strahlen nach der Rekombination kommt es zu einem Interferenzmuster, das detektiert wird. Durch eine Verschiebung des beweglichen Spiegels kommt es zu einem Gangunterschied. Wird die Intensität gegen die Bewegungsgeschwindigkeit aufgetragen, bildet sich ein kosinusförmiges Signal der Frequenz. Folgende Abbildungen zeigen den Aufbau eines Interferometers nach Michelson und schematisch die Umwandlung vom Interferogramm zum FTIR-Spektrum [12].

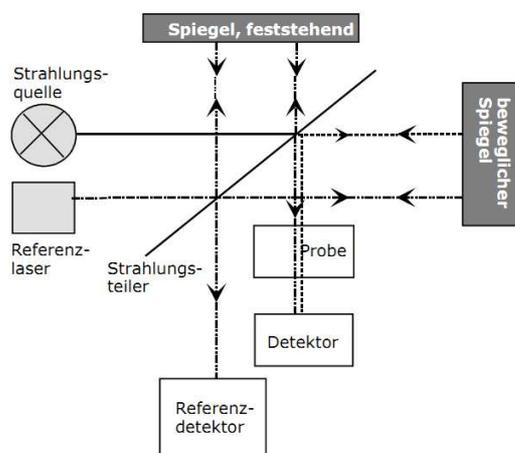


Abbildung 18: Aufbau eines FTIR Spektrometers [12]

Die Wellenzahl ist dabei das Reziprok der Wellenlänge und direkt proportional zur Frequenz der absorbierten Strahlung. Die Transmission ist der Anteil der Strahlung welcher nach dem Wechselwirken mit der Probe übrig bleibt. Es entspricht dem Strahlungsanteil, der durch die Probe bei einer bestimmten Wellenlänge durchgelassen wird. Durch Einzelprobenanalyse sind Transmission und Wellenzahl von funktionellen Gruppen bekannt und lassen sich grundsätzlich gut bestimmen.

Nichtdispersive Infrarotspektroskopie (NDIR)

Zwei Infrarotstrahler mit gleicher Energie werden auf eine optische Zelle fokussiert. Dabei muss ein Infrarotstrahl durch eine Kammer mit einem Referenzgas. Der andere Infrarotstrahl durch eine Kammer, die mit dem Probegas durchflutet wird. Die beiden Strahlen werden durch den Chopper (Lochkreisscheibe) abwechselnd unterbrochen. Während der Messung wird durch die gemessenen Gase Strahlung absorbiert, wodurch die Intensität abnimmt. Der Detektor misst den Unterschied der Intensitäten zwischen der Referenzzelle und Probenzelle. Dieser Unterschied ist proportional zur Konzentration des Probegases.

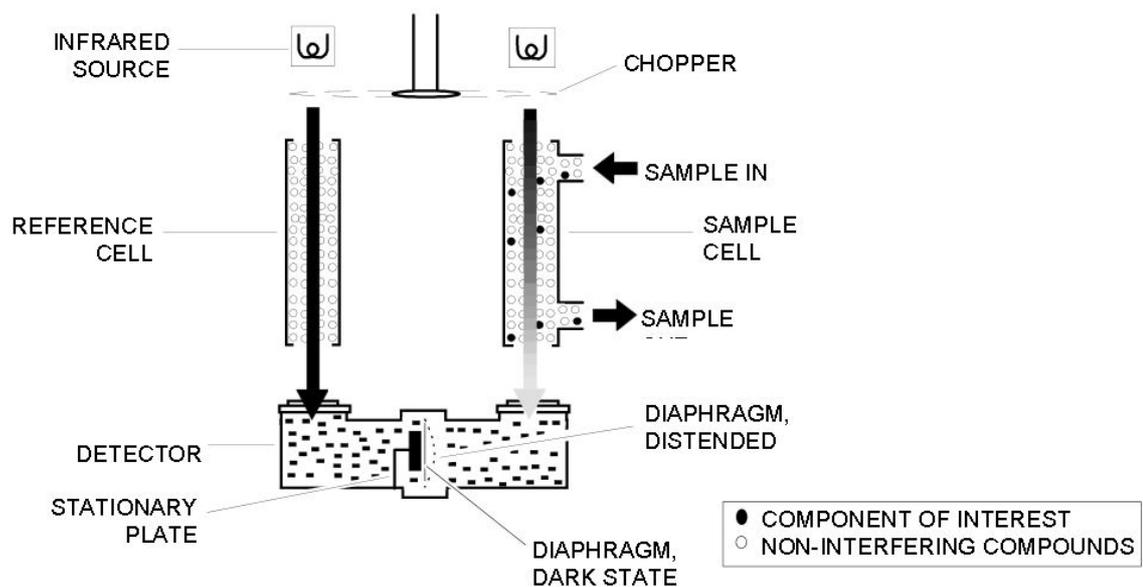


Abbildung 19: Schematischer Aufbau eines NDIR Spektrometers [13]

3 Material und Methoden

In diesem Kapitel werden die für diese Diplomarbeit verwendeten Materialien und Methoden beschrieben.

3.1 Versuchsanlage

3.1.1 Anlagenbeschreibung

Die Versuchsapparatur besteht aus zwei Bereichen:

- Reaktionsbereich
- Regenerationsbereich

Im Reaktionsbereich kommt es zum thermischen Cracken des Einsatzstoffes. Im Regenerationsbereich wird der am Partikel angelagerte Koks abgebrannt und dadurch regeneriert. Bei der Anlage handelt es sich um eine intern zirkulierende Wirbelschicht, dadurch sind Regenerator und Reaktor verbunden. Um die thermische Kopplung zu minimieren, besitzt die Apparatur einer Kühleinheit, wodurch sich die Reaktortemperatur steuern lässt. Zusätzlich sind Heizschalen im Regenerator- und Freeboardbereich installiert.

Die nach der Crackreaktion entstandenen Produkte werden über eine Leitung zu einer Fackel geleitet und dort atmosphärisch verbrannt. Über die Produktgasleitung können auch entsprechende Produktproben mit Hilfe einer Membranpumpe abgesaugt werden.

3.1.2 Funktionsbeschreibung

Der flüssige Feed wird mittels einer Zahnradpumpe gefördert und in einem Röhrenofen so vorgeheizt, dass die Eintrittstemperatur bei etwa 300 °C liegt. Bei zu heißer Rohrwandung können schon im Röhrenofen erste thermische Crackreaktionen stattfinden und gegebenenfalls im Röhrenofen durch Koksablagerungen zusetzen. Über das Feedleitrohr gelangt der Einsatzstoff mit dem heißen Quarzsand im Riser in Kontakt. Der Feed verdampft schlagartig und es kommt zu den Crackreaktionen. Aufgrund der geringen produzierten Gasmenge beim thermischen Cracken muss der Partikelumlauf mit der Riserfluidisierung aufrecht gehalten werden.

Über die Bodenfluidisierung kann ein gleichmäßiges Einziehen der Partikel in den Riser gewährleistet werden.

Die Temperatur des Sandes wird über die Regeneratortemperatur und Kühlerleistung gesteuert und wurde für diese Arbeit bei 550 °C gehalten. Die Risermitteltemperatur bildet sich aus der Risereintritts- und -austrittstemperatur. Es wurde versucht die Tem-

peraturdifferenz zwischen Ein- und Austritt so gering wie möglich zu halten um eine konstante Cracktemperatur zu sichern.

Am Riseraustritt prallt der Quarzsand auf ein Prallblech, gleichzeitig verringert sich die Gasgeschwindigkeit durch Querschnittserweiterung soweit, dass die pneumatische Förderung zum Erliegen kommt. Der Sand kommt über einen Trichter in das Rückführrohr und wird dort vom Siphon in den Regenerator gefördert. Im Regenerator werden die Koksrückstände an den Sandkörnern bei einer Mindesttemperatur von 620 °C verbrannt.

Als Fluidisierungsgas werden in Regenerator und Kühler Luft verwendet. Stickstofffluidisiert sind Boden, Siphon und Riser.

Das gecrackte Gas gelangt über die Produktgasleitung zur Fackel und wird dort abgebrannt. Die Produktgasabsaugung findet am Ende der Produktgasleitung in Nähe der Fackel mit einer Membranpumpe statt. Die abgesaugten Gase werden kondensiert und durch Gasmaus und Gaszähleruhr zur Fackel geleitet. Nach der Gasuhr können online Gasproben zu den Gasanalysatoren geleitet und gemessen werden.

3.2 Verwendete Einsatzstoffe

3.2.1 Quarzsand und Katalysatoren

Als wärmeeinbringendes inertes Material wurde für die Versuchsdurchführungen selektiv abgebauter, mehrfach gewaschener, klassierter und feuergetrockneter Quarzsand verwendet. Der Quarzsand wird von der Quarzwerke Österreich GmbH vertrieben. Der Sand hat die Partikeldichte $\rho_p = 2600 \text{ kg/m}^3$, enthält $\leq 0,01 \%$ wasserlösliches Chlorid und $\leq 0,5 \%$ CO_2 . Der berechnete Sauterdurchmesser \bar{x}_{Sa} beträgt 170,80 μm .

Im Folgenden werden Schüttwinkel und -dichte des Quarzsandes mit üblichen FCC-Katalysatoren verglichen.

Tabelle 4: Vergleich der Schüttdichte und -winkel von Quarzsand und Katalysatoren

	Schüttdichte	Schüttwinkel
	[kg / m ³]	[°]
Quarzsand	1295	34
Protagon	835	32
Nektor	904	29
Grace Inert	887	32
E-Space	904	26

Aus Tabelle 4 ist zu erkennen, dass Quarzsand die größte Schüttdichte und den größten Schüttwinkel hat. Der Schüttwinkel hängt neben der geometrischen Form der Körner

auch von der Dichte und den Adhäsionskräften zwischen den Partikeln ab. Je kleiner der Schüttwinkel, desto besser ist die Fließfähigkeit des Schüttgutes.

Der Quarzsand lässt sich in die Gruppe B nach Geldart einteilen. Damit setzt die blasenbildende Wirbelschicht direkt oberhalb der Minimalfluidisation ein. Die Katalysatoren besitzen Eigenschaften der Gruppe A nach Geldart und benötigen zur Fluidisation nur geringe Gasgeschwindigkeiten.

3.2.1.1 Bestimmung des statischen Schüttwinkels

Zur Bestimmung des Schüttwinkels wurde ein 100 ml Zylinder mit dem Schüttgut gefüllt und mit einem Lineal glatt abgestrichen. Anschließend wurde die Probe auf den abgestrichenen Zylinder fallen gelassen bis einzelne Partikel von der Schüttung heruntergefallen sind. Danach wurde mit Hilfe eines Messschiebers die Höhe des Haufens gemessen. Über folgende Formel lässt sich dann der Schüttkegel in [°] bestimmen.

$$\text{Schüttwinkel} = \arctan\left(\frac{4 \cdot \text{Schüttkegelhöhe}}{\text{Zylinderdurchmesser}}\right) \quad (36)$$

Die Bestimmung wurde drei Mal wiederholt und gemittelt angegeben.

3.2.1.2 Bestimmung der Schüttdichte

Zur Bestimmung der Schüttdichte wurde die Probe locker in einen 100 ml Zylinder gefüllt. Der Zylinder wurde vor und nach der Messung gravimetrisch bestimmt. Durch die Information des Volumens und des Gewichts kann dann die Schüttdichte in [kg/m³] durch folgende Formel angegeben werden.

$$\text{Schüttdichte} = \frac{\text{Masse [kg]}}{\text{Volumen [m}^3\text{]}} \quad (37)$$

Die Bestimmung wurde drei Mal wiederholt und gemittelt angegeben.

3.2.2 Feed

Als Feed verstehen sich die für die Untersuchungen eingesetzten Öle. Für die Versuchsreihe wurde Rapsöl, Sojaöl, Palmöl und unhydriertes Vakuumgasöl (VGO) verwendet. Für das Sojaöl lagen keine Analysen vor, deswegen wird zusätzlich auf die allgemeinen Angaben in Tabelle 1 verwiesen.

Für Rapsöl, Palmöl und für das unhydrierte VGO sind die bekannten Produktspezifikationen in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 5: Spezifikation der verwendeten Einsatzstoffe

Eigenschaft	Einheit	Unhyd. VGO	Rapsöl	Palmöl
Dichte (15 °C)	kg/m ³	925	920	920
Schwefelgehalt	m-%	0,321	-	-
Stickstoffgehalt	ppm	1643	-	-
Natriumgehalt	ppm	4,85	-	-
Vanadiumgehalt	ppm	<2	-	-
Nickelgehalt	ppm	3,1	-	-
Bromzahl	gBr/100g	4,3	-	-
Aromatengehalt	m-%	36,2	-	-
Sauerstoffgehalt	[m-%]	-	10,88	-
Gesättigte FS	[m-%]	-	7,55	49,38
Einfach ungesättigte FS	[m-%]	-	65,70	40,79
Mehrfach ungesättigte FS	[m-%]	-	26,74	9,82
C 16 : 0 Palmitinsäure	[m-%]	-	4,46	42,96
C 18 : 0 Stearinsäure	[m-%]	-	1,75	4,33
C 18 : 1 Ölsäure	[m-%]	-	60,83	39,70
C 18 : 2 Linolsäure	[m-%]	-	18,49	9,41
C 18 : 3 Linolensäure	[m-%]	-	8,00	0,15
C 20 : 1 Eicosensäure	[m-%]	-	1,19	0,18

Als unhydriertes VGO wird eine Mischung aus 80 m% VGO und 20 m% schweres Koker gasöl (HCGO) bezeichnet. Der Aggregatzustand bei Raumtemperatur ist flüssig. Der Siedeverlauf ist in folgender Abbildung illustriert.

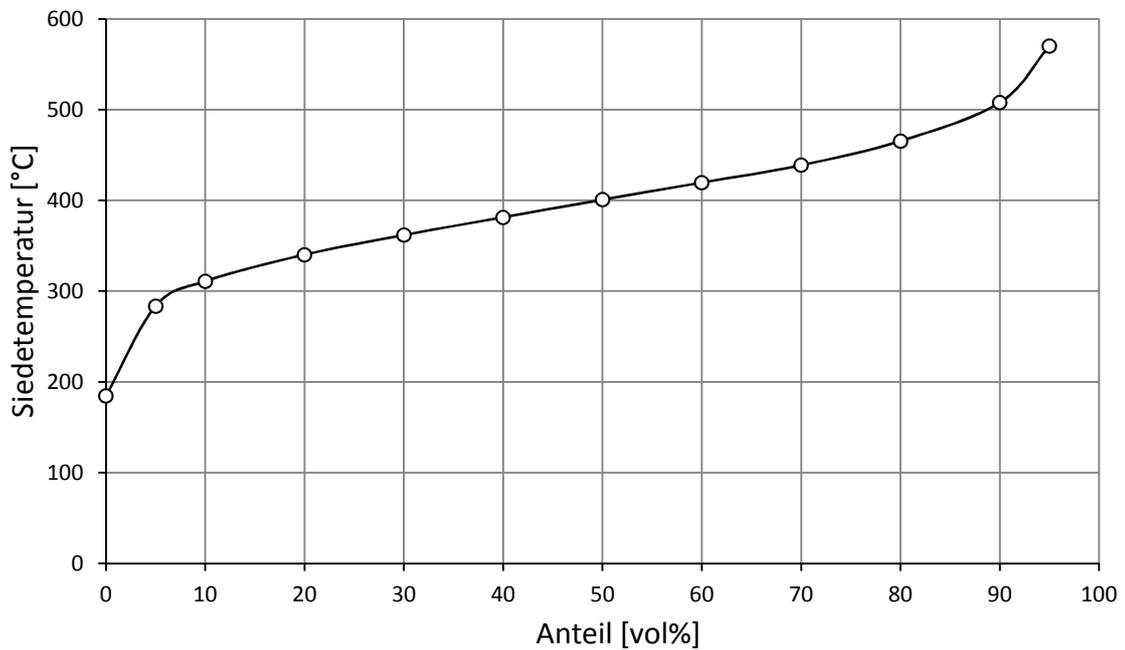


Abbildung 20: Siedeverlauf des unhydrierten Vakuums gasöls

3.3 Analyse und Auswertung

3.3.1 Lump-Modell

Zur Charakterisierung der Versuchsproben wurde folgendes Lump-Modell definiert.

Tabelle 6: Lump-Modell

Lump	Definition
Gas	C1-C4
Benzin	$T_S \leq 190 \text{ °C}$
Diesel	$190 \text{ °C} < T_S \leq 360 \text{ °C}$
Rückstand	$T_S > 360 \text{ °C}$
Kohlenoxide	CO, CO ₂
Koks	Kohlenwasserstoffe im Regenerator

3.3.2 Flüssiganalyse

Die Flüssiganalyse der gesamten Flüssigkeit wurde durch eine SimDist mit dem Shimadzu GC-17A, mit Flammenionisationsdetektor, durchgeführt. Als Trennsäule wurde eine Zebron ZB-1 Kapillare verwendet. Die Kalibrierkurve wurde für Kohlenwasserstoffe von C₅ bis C₄₀ erstellt. Die gesamte Flüssigkeit wurde in den Benzin-, Diesel- und Rückstandslump zerlegt und mit dem IROX von Grabner Instruments analysiert.

3.3.2.1 Destillation der Versuchsproben

Das abgesaugte Produkt wurde für weitere Analysen in zwei Schritten destilliert. Die Benzindestillation fand unter atmosphärischer Umgebung statt und endete bei 190 °C. Die Dieseldestillation fand unter Vakuum statt. Da die Dieselfraktion zwischen 190 °C und 360 °C geführt wurde, würde es in der Dieselvorgabe zu thermischen Crackreaktionen kommen. Deswegen wurden der Druck und damit die Siedetemperatur während der Destillation reduziert. Es wurde mit Drücken zwischen 12 und 18 mbar gearbeitet.

3.3.2.2 IROX 2000

Der IROX 2000 wird von der Firma Grabner Instruments hergestellt. Er analysiert Benzinproben mit der FTIR-Spektroskopie. Er misst dabei die Aromaten, Olefine und gesättigte Verbindungen und bestimmt mit hinterlegten Datenbanken Oktan-Zahl und Dichte. Es wurden jeweils mindestens drei Messungen durchgeführt und das arithmetische Mittel gebildet.

3.3.2.3 IROX Diesel

Der IROX Diesel wird wie der IROX 2000 von der Firma Grabner Instruments hergestellt und analysiert mit der FTIR-Spektroskopie. Der IROX Diesel misst den Aromatengehalt und bestimmt mit hinterlegten Datenbanken die Cetan-Zahl und Dichte. Für die Versuche wurden mindestens drei Messungen durchgeführt und das arithmetische Mittel gebildet.

3.3.3 Gasanalyse

Für die Produktgasanalyse wurde das in der Gasmaus befindliche Gaslump aus der Produktgasabsaugung mit Hilfe des Gaschromatographen GC-17A der Firma Shimadzu analysiert. Der GC war mit zwei Trennsäulen und zwei Detektoren ausgestattet. Gasförmige Kohlenwasserstoffe wurden in eine Varian CP-Al₂O₃/Na₂SO₄ Kolonne geleitet und mit einem FID detektiert. Das Gas N₂ wurde in eine CP CarboPLOT P7 Kolonne geleitet und über einen WLD detektiert. Die Kohlenoxide CO und CO₂ wurden nach der Produktgasabsaugung online mit dem Messgerät Fischer Rosemount NGA2000 gemessen.

Die Abgasanalyse des Regenerators wird ebenfalls online mit dem Messgerät Fischer Rosemount NGA2000 gemessen. Die Gase CO und CO₂ werden dabei über einen nichtdispersiven Infrarotsensor analysiert. Der O₂-Anteil wird über Paramagnetismus bestimmt. Die Messstrecke war mit Waschflaschen und Filtern ausgestattet, um Feststoffpartikel vom Gas zu trennen. Je nach Bedarf ließ sich die Produkt- und Abgasmessstrecke am Messgerät umstecken. Anhand der gemessenen CO-, CO₂- und O₂-Konzentrationen im Abgas ließ sich der Koksanteil berechnen.

3.3.4 Partikelgrößenanalyse

Ein Schüttgut ist ein Kollektiv aus sehr vielen und unterschiedlichen Teilchen. Um die Feinheit des Kollektivs bestimmen zu können, werden die Teilchen nach ihren vorkommenden Größen geordnet und durch die zugehörigen Mengenanteile gekennzeichnet. Die häufigsten Mengenarten sind dabei die Anzahl und die Masse, die untereinander umgerechnet werden können [9].

3.3.4.1 Kennwerte von Partikelgrößenverteilungen

Es gibt fünf Kennwerte, die eine Partikelgrößenverteilung kennzeichnen. Der *Medianwert* gibt die Partikelgröße, die unterhalb 50 % der Teilchenmenge liegt, an. Der *Modalwert* kennzeichnet die Partikelgröße bei der häufigsten Teilchenmenge. Das *arithmetische Mittel* gibt die Größe des mittleren Teilchens an. Der *modifizierte Sauterdurchmesser* ist der Kugeldurchmesser des monodispersen Stoffsystems mit gleichem Volumen und gleicher Gesamtoberfläche wie das polydisperse Stoffsystem des echten Partikelkollektivs. Der *Ergundurchmesser* gibt den Durchmesser einer Kugelschüttung an, die den gleichen Durchströmungsdruckverlust wie die reale Partikelschüttung hat [9].

3.3.4.2 Statische Bildanalyse

Um die Partikelgrößenverteilung mittels der Bildanalyse zu bestimmen, werden von dem Schüttgut Proben gezogen und je nach Korngröße, auf einen Durchlichttisch oder auf einem Mikroskop mit Kamera verteilt. Dann wird eine Fotografie oder ein Scannerbild erstellt. Jedes abgebildete Teilchen wird anschließend einzeln vermessen und nach seiner Größe einer Kornklasse zugeteilt und gezählt. Auf folgender Abbildung wird der prinzipielle Aufbau einer statischen Bildanalyse gezeigt.

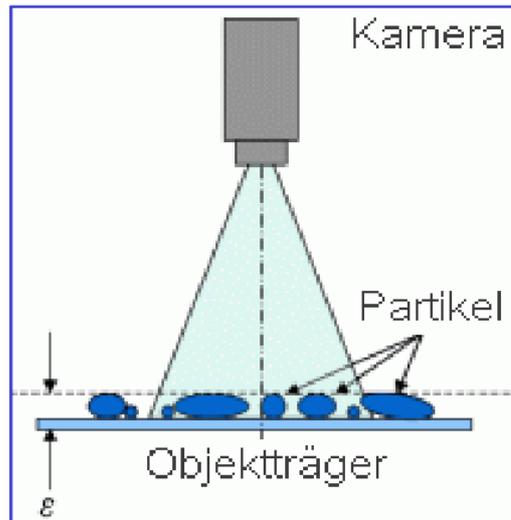


Abbildung 21: Aufbau einer statische Bildanalyse [14]

Aus der erhaltenen Anzahlverteilung lässt sich dann die spezifische Oberfläche wie folgt berechnen [9].

$$S_V = \frac{6}{\psi} \cdot \frac{\sum \bar{x}_I^2 \cdot q_0(\bar{x}_I) \cdot \Delta x_I}{\sum \bar{x}_I^3 \cdot q_0(\bar{x}_I) \cdot \Delta x_I} \quad (38)$$

Wobei gilt:

$$\Delta Q_0(x_w, x_o) = q_0(\bar{x}_I) \cdot \Delta x_I \quad (39)$$

3.3.4.3 Bestimmung der spezifischen Oberfläche und des Sauterdurchmessers

Mit der statischen Bildanalyse wurde die Anzahl der Partikel in einem Intervall gezählt. Daraus lässt sich die Anzahlverteilungskurve erstellen. In folgender Tabelle sind die Ergebnisse der Quarzsandanalyse dargestellt.

Exemplarisch werden hier die verwendeten Formeln vorgestellt.

$$Q_0 = \frac{\text{Gezählte Körner im Intervall}}{\text{Gesamtkörneranzahl}} = \frac{58}{633} = 0,92 \quad (40)$$

$$\bar{x}_i = \frac{x_{io} + x_{iu}}{2} = \frac{11,7 \mu\text{m} + 5,8 \mu\text{m}}{2} = 8,75 \quad (41)$$

$$S_V = \frac{6}{\psi} \cdot \frac{\sum \bar{x}_I^2 \cdot q_0(\bar{x}_I) \cdot \Delta x_I}{\sum \bar{x}_I^3 \cdot q_0(\bar{x}_I) \cdot \Delta x_I} = \frac{6}{0,55} \cdot \frac{23833,11 \mu\text{m}^2}{7402082,93 \mu\text{m}^3} = 0,035 \mu\text{m}^{-1} \quad (38)$$

Es gilt:

$$\Delta Q_0(x_{iu}, x_{io}) = q_0(\bar{x}_I) \cdot \Delta x_I \quad (39)$$

Der Sauterdurchmesser ist dann

$$\bar{x}_{sa} = \frac{6}{S_V} = \frac{6}{0,035} = 170,80 \mu\text{m} \quad (10)$$

In folgender Abbildung sind die Anzahlverteilungskurven dargestellt.

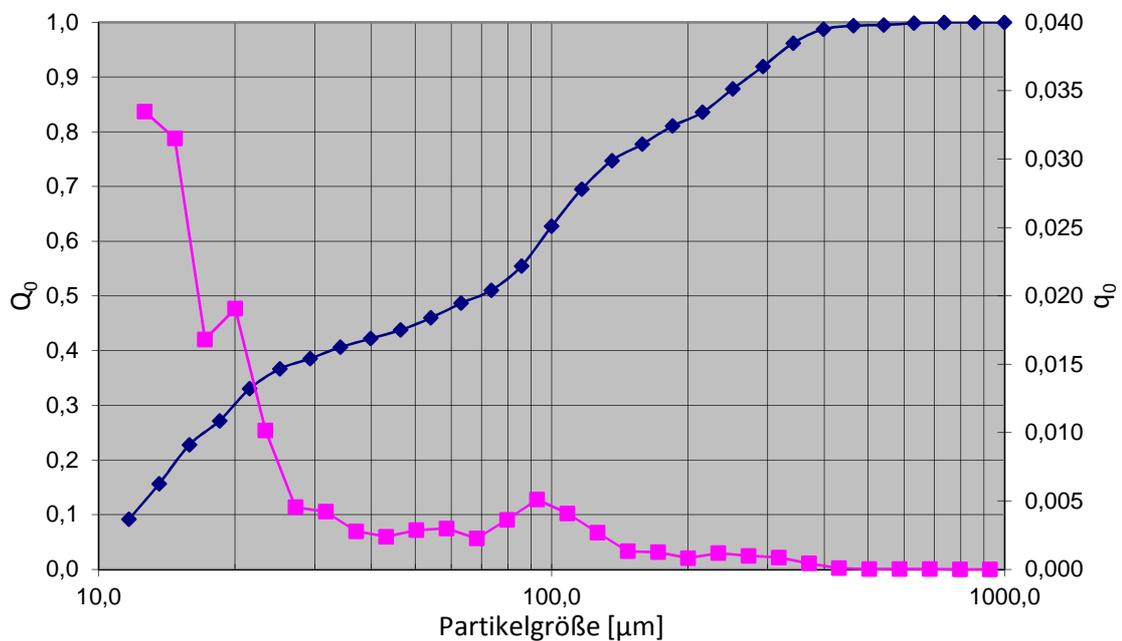


Abbildung 22: Partikelgrößensummen- Q_0 und Partikelgrößendichteverteilung q_0 von Quarzsand

Die Sphärizität ψ wurde anhand Abbildung 23 abgeschätzt. Da Quarzsand viele Ecken und Kanten aufweist, wurde eine Sphärizität von 0,55 angenommen.

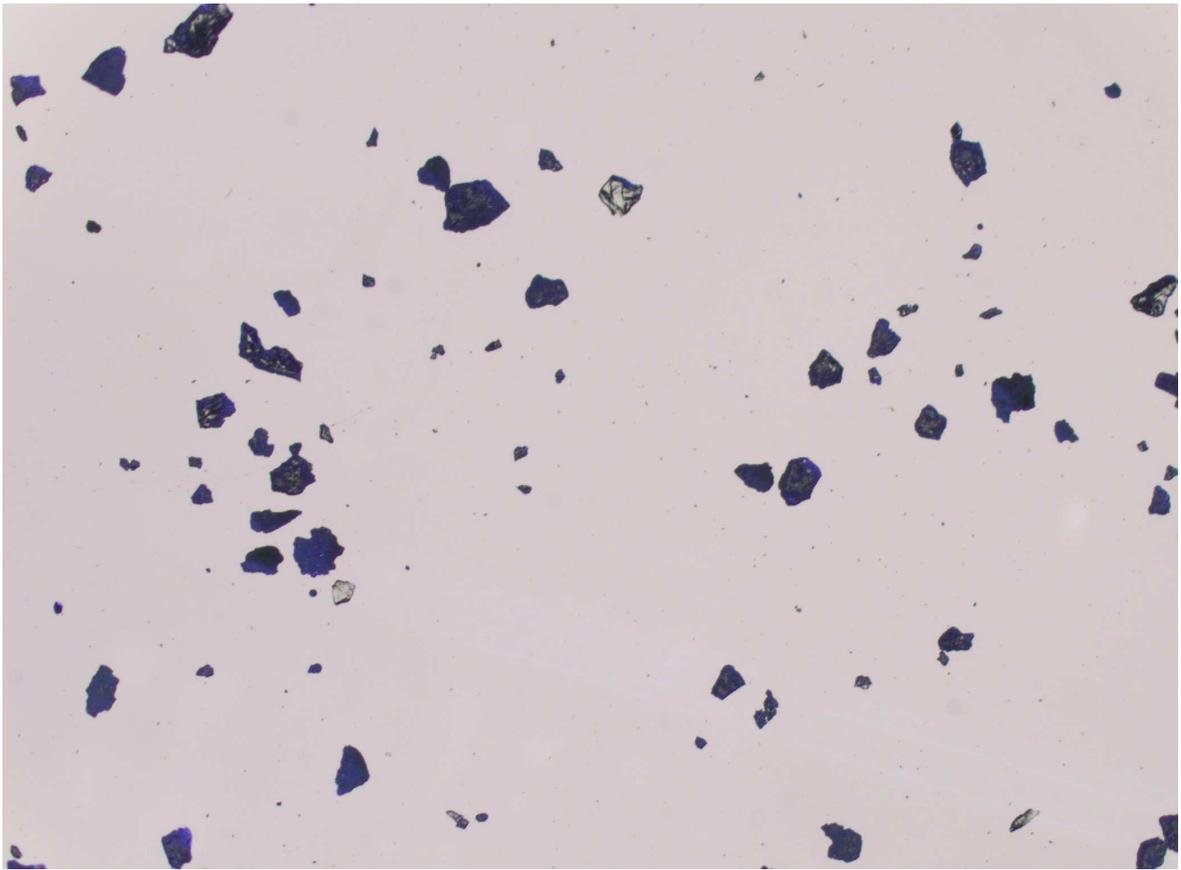


Abbildung 23: Nahaufnahme des Quarzsands

Weitere Partikeleigenschaften wurden in Kapitel 4.1.1 aufgelistet.

3.3.5 Bestimmung der Umlaufrate

Die Umlaufrate ist die Masse an Partikeln, die über eine Zeiteinheit durch das Riserrohr gefördert wird. Reichhold entwickelte eine Methode um die Umlaufrate bei intern zirkulierenden Wirbelschichten zu bestimmen [15].

Zur Ermittlung der Umlaufrate wird die Siphonfluidisierung ausgeschaltet. Die Partikel werden weiterhin vom Boden aus durch das Riserrohr transportiert und sammeln sich im Rückführrohr an. Dadurch sinkt die Füllhöhe im Regenerator und damit auch der Druckverlust der Wirbelschicht. Durch Druckmessdosen wird der Regeneratordruck kontinuierlich erfasst. Der Zusammenhang zwischen dem Druckverlust der Wirbelschicht und der Gesamtmasse der Partikel ist in Kapitel 2.2.2 erklärt.

Für die Ermittlung der Umlaufrate wird die Änderung des Druckverlustes und damit die Änderung der Masse betrachtet. Formel (16) wird nach Δm_p umgestellt.

$$\Delta(\Delta p_{ws}) \approx \frac{\Delta m_p \cdot g}{A} \xrightarrow{\text{nach } \Delta m_p \text{ umgestellt}} \Delta m_p \approx \frac{\Delta(\Delta p_{ws}) \cdot A}{g} \quad (42)$$

Der Regenerator hat eine Querschnittsfläche von $A = 0,0829 \text{ m}^2$.

Wird dann (42) in einem Zeitabschnitt Δt betrachtet, so lässt sich die Umlaufzeit wie folgt ausdrücken

$$\frac{\Delta m_p}{\Delta t} = \dot{m} \approx \frac{\Delta(\Delta p_{ws}) \cdot A}{g \cdot \Delta t} \quad (43)$$

3.3.6 Berechnung der Schwebegeschwindigkeit im Riser

Um die Schwebegeschwindigkeit von Quarzsand abzuschätzen wurde sie iterativ bestimmt. Für die Herleitung der verwendeten Formeln wird auf Kapitel 2.2.4 verwiesen. Es werden die Gleichungen für den Übergangsbereich nach Kaskas verwendet. Die Daten für die Luft kommen aus der Bertsch Stoffdatenbank für Luft. Die Dichte des Quarzsands wurde aus dem mitgeliefertem Datenblatt entnommen, der Sauterdurchmesser wurde durch in Kapitel 3.3.4.3 bestimmt. Der Riserrohrdurchmesser ist $A_{\text{Riser}} = 0,00036305 \text{ m}^2$.

Tabelle 8: Daten zur Berechnung der Schwebegeschwindigkeit bei 550 °C

Formelbuchstabe	Wert aus Lufttafel	Einheit
T	550	°C
p	1013	mbar
ρ_f	0,43	kg/m ³
ν_f	$9,0 \cdot 10^{-5}$	m ² /s
\bar{x}_{Sa}	$1,7 \cdot 10^{-4}$	m
ρ_p	2650	kg/m ³

Zur Berechnung wurde mit der Gleichung nach Kaskas im Übergangsbereich gearbeitet. In diesem Fall müssen die Geschwindigkeit und die Reynoldszahl iterativ bestimmt werden.

Startwert für die Iteration: $Re = 2$

$$c_w = \frac{24}{Re} + \frac{4}{\sqrt{Re}} + 0,4 = \frac{24}{6,5} + \frac{4}{\sqrt{6}} + 0,4 = 15,23 \quad (33)$$

$$u_s = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho_f} \cdot \frac{\bar{x}_{Sa} \cdot g}{c_w}} \quad (32)$$

$$= \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{(2650 - 0,43) \text{ kg/m}^3}{0,43 \text{ kg/m}^3} \cdot \frac{1,7 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot 9,81 \text{ m/s}^2}{15,23}} = 0,92 \text{ m/s}$$

$$Re_S = \frac{u_S \cdot \bar{x}_{Sa}}{\nu_f} = \frac{0,92 \text{ m/s} \cdot 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}}{9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}} = 1,88 \quad (34)$$

Der Vorgang (32) bis (34) wurde wiederholt bis $Re_S = Re$, dies ist bei $Re = 1,79$ der Fall. Die Schwebegeschwindigkeit vom Quarzsand liegt bei $u_S = 0,90 \text{ m/s}$.

4 Versuche und Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die aus den Versuchen erhaltenen Ergebnisse dargelegt.

4.1 Fluidmechanische Untersuchungen

Die fluidmechanischen Untersuchungen fanden ohne Feed statt. Während des Versuchsbetriebes wurden alle Messpunkte drei Mal bestimmt, um daraus das arithmetische Mittel zu bilden.

4.1.1 Schüttguteigenschaften verschiedener Katalysatoren und Quarzsand

Die Berechnung wurde in Kapitel 3.3.4.3 ausführlich durchgeführt. Hier werden die Ergebnisse für verschiedene Katalysatoren und Quarzsand zusammengefasst. Die Sphärizität wurde anhand der Bilder aus der statischen Bildanalyse abgeschätzt. Je mehr Ecken und Kanten die Partikel aufweisen, desto kleiner ist die Sphärizität. Der Modal- und Medianwert wurden aus der Anzahlverteilungssummen- und Anzahlverteilungsdichtekurve herausgelesen.

Aufgrund der Anzahlverteilung ist der Anteil an feinen Körnern groß, wodurch ein kleiner Modalwert beim Quarzsand ermittelt wurde. Bei einer Massenverteilung sind die kleinen Partikel weniger gewichtet wodurch sich der Modalwert vergrößern würde.

Tabelle 9: Modal- und Medianwert, Sauterdurchmesser und spezifische Oberfläche

Bezeichnung			Grace inert	Nektor	Protagon	E-Space	Sand
Sphärizität	ψ	[-]	0,90	0,90	0,90	0,90	0,55
Modalwert	$x_{h,0}$	μm	26,00	50,00	58,00	58,60	13,00
Medianwert	$x_{50,0}$	μm	20,00	53,00	60,00	58,00	70,00
Spez. Oberfläche	S_V	μm^{-1}	0,07	0,07	0,04	0,08	0,02
Sauterdurchmesser	\bar{x}_{Sa}	μm	85,50	91,20	138,40	73,80	170,80

Aus Tabelle 9 ist ersichtlich, dass Quarzsand den größten Sauterdurchmesser hat. Je größer der Sauterdurchmesser, desto höhere Anströmgeschwindigkeiten für blasenbildende Wirbelschichten sind notwendig. Am Modal- und Medianwert lässt sich beim Quarzsand ein breites Partikelgrößenspektrum erkennen.

4.1.2 Einfluss der Bodenfluidisierung auf den Partikeleinzug ins Riserrohr

Im Betrieb können sich Partikel an Fluidisierungsdüsen ansammeln und damit zu Ausfällen führen. Die Bodenfluidisierung besteht aus vier gegenüberliegenden Lanzen die

mit dem Fluidisierungsgas versorgt werden und über Löcher das Fluidisierungsgas in den Bodenbereich einleiten. Um auszuschließen, dass es durch Ausfälle einzelner Lanzen zu Schwankungen oder Einbrüchen der Umlauftrate kommt, wurden die Lanzen so umgebaut, dass sie einzeln mit Luft angesteuert werden konnten. Die Lanzen wurden mit einem Volumenstrommessgerät ausgestattet um eine gleichmäßige Verteilung zu gewährleisten. Dadurch konnte der Ausfall der Lanzen gezielt durchgeführt und analysiert werden.

Zur Versuchsdurchführung wurden einzelne Lanzen Stück für Stück nicht mehr mit Gas versorgt und im Anschluss daran die Umlauftrate gemessen. Der Versuch wurde mit einem Katalysator der Firma Grace durchgeführt. Die Lanzen wurden kreisum mit A, B, C, D bezeichnet, um gegenüberliegende Lanzen mit nebeneinanderliegenden Lanzen unterscheiden zu können.

Folgendes Diagramm zeigt, die ermittelten Umlaufraten bei unterschiedlichen Fluidisierungszuständen.

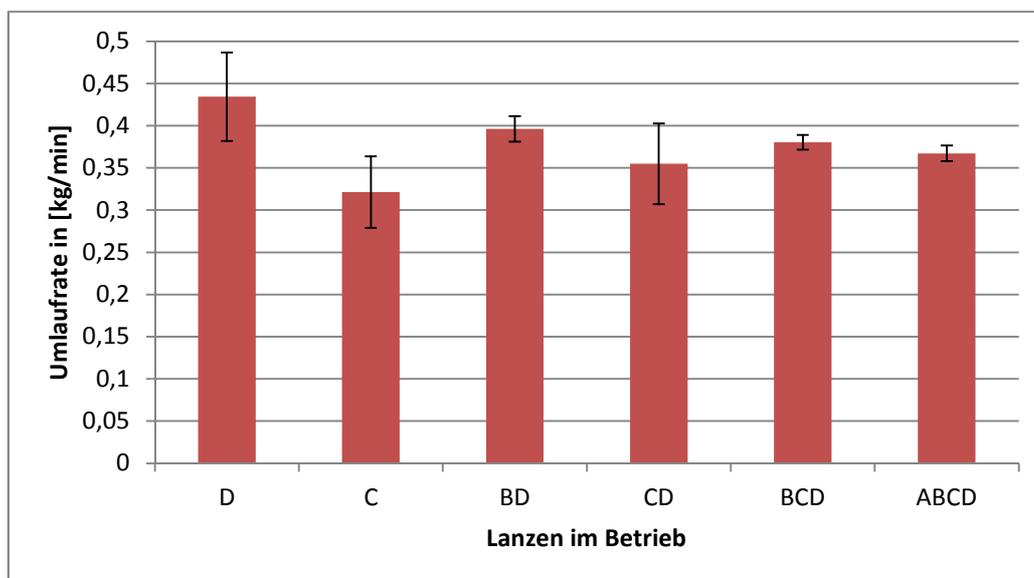


Abbildung 24: Umlauftrate mit Standardabweichung bei unterschiedlichen Bodenfluidisierungen

Abbildung 24 zeigt, dass Ausfälle an Fluidisierungsdüsen im Bodenbereich nur geringen Einfluss auf die Umlauftrate nehmen. Die Tendenz, dass die Schwankungen des Partikeleinzugs bei mehr Fluidisierungsdüsen abnehmen, ist sehr gering und vernachlässigbar. Eine zusätzliche Überwachung des Volumenstroms der einzelnen Lanzen ist nicht notwendig, da nach Ausfällen mit keinen Umlauftrateneinbrüchen zu rechnen ist.

4.1.3 Umlaufratenmessung mit Quarzsand

Vor dem ersten Versuch mit Feed, wurden die Umlaufraten bei verschiedenen Riser- und Bodenvolumenströmen mit Quarzsand ermittelt. Im Riserrohreintritt wird über zwei

gegenüberliegende Temperaturfühler die Temperatur gemessen. Die Bodenfluidisierung trägt, durch ihre Fluidisierung im Bereich zwischen Riserrohranfang und Feedeinleitrohrende, zur Beweglichkeit der Partikel im Einzugsbereich bei.

Die Versuchsanlage wurde für alle Versuche mit so viel Quarzsand gefüllt, dass bei diesen Fluidisierungseinstellungen der Bodendruck $p_{\text{Bottom}} \approx 95 \text{ mbar}$ betrug. Die Füllmenge nahm über die Zeit, aufgrund vom Austrag des Feinkornanteils, ab. Dadurch musste im Laufe der Versuche Sand nachgefüllt werden. Dies führte zu keinen Problemen im Versuchsablauf.

Durch die Luftkühlung konnte die Risermitteltemperatur \bar{T}_{Riser} um etwa $30 \text{ }^\circ\text{C}$ gesenkt werden. Die Risermitteltemperatur betrug zwischen $\bar{T}_{\text{Riser}} = 550 \text{ }^\circ\text{C} - 580 \text{ }^\circ\text{C}$. Durch eine steigende Umlaufrate ist die mittlere Verweilzeit im Kühler geringer, wodurch weniger Wärme vom Partikel auf das Kühlmedium übertragen werden kann. Da die Kühlerleistung konstant gehalten wurde, stieg die mittlere Risertemperatur an. Das Fluidisierungsgas im Riserrohr wurde auf $T_{\text{Preheat}} \approx 300 \text{ }^\circ\text{C}$ vorgewärmt, dies entsprach in etwa der Feedeintrittstemperatur während der Feedversuche.

Pro Versuchspunkt wurde immer nur eine Fluidisierung verändert. Nach der Umstellung des Volumenstroms wurde mindestens 15 min bis zur Messung gewartet, um zu gewährleisten, dass die Wirbelschichten voll ausgebildet waren und das System in einem stationären Zustand war. Die Umlaufratenmessungen erfolgten mindestens drei Mal und die berechneten Werte wurden arithmetisch gemittelt.

In folgender Abbildung ist die Umlaufrate mit Quarzsand in Abhängigkeit von Boden- und Riserfluidisierung dargestellt.

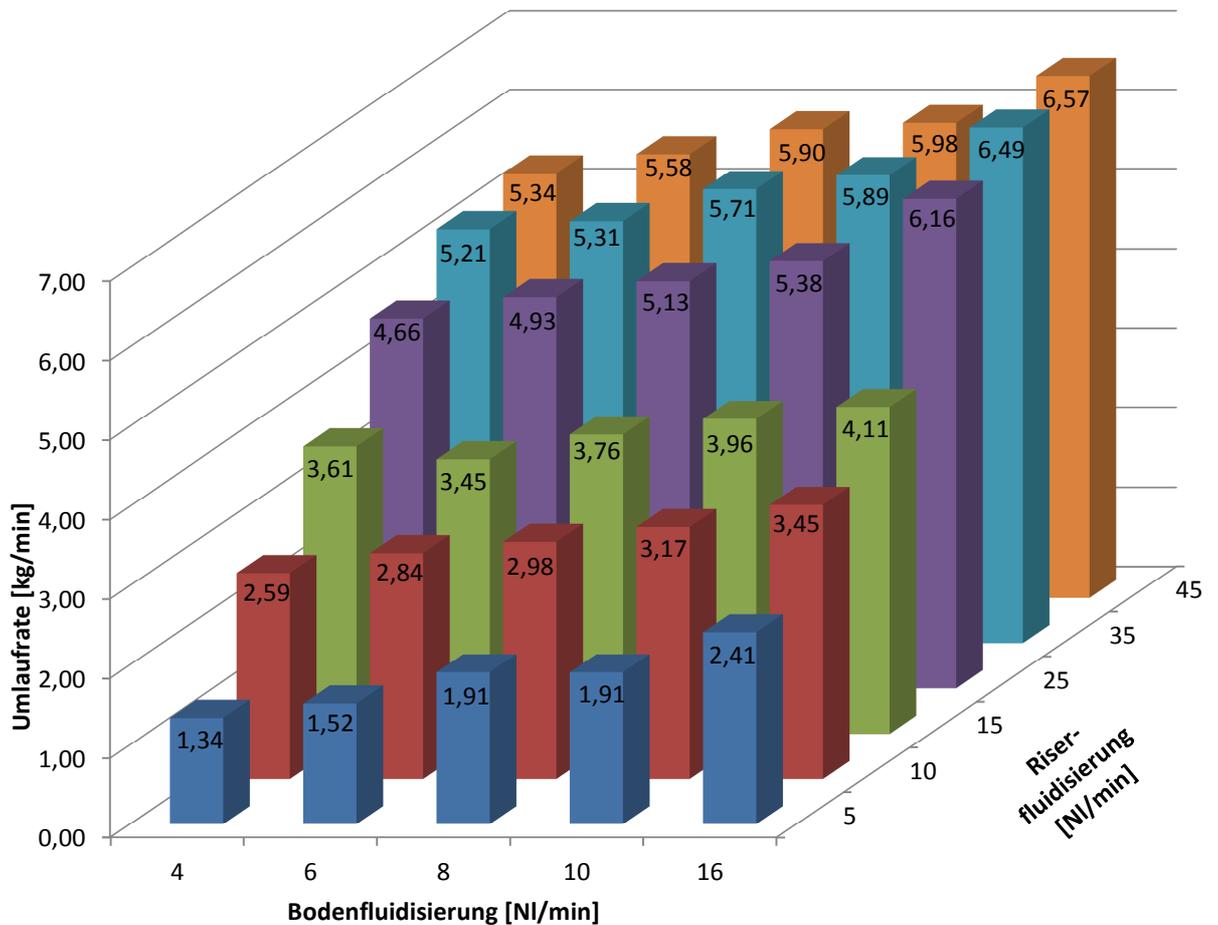


Abbildung 25: Umlaufrate in Abhängigkeit von Riser- und Bodenfluidisierung

Abbildung 25 illustriert, dass die Umlaufrate mit zunehmendem Bodenfluidisierung, als auch mit zunehmender Riserfluidisierung steigt. Die Umlaufrate ist durch beide Parameter gut regulierbar. Zwischen 5 und 25 NI/min Riserfluidisierung kommt es zu deutlichen Umlaufratensteigerungen, zwischen 25 und 45 NI/min werden die Sprünge der umlaufenden Menge immer geringer. Für die Crackversuche wurden Umlaufraten zwischen 1,5 und 3 kg/min angesteuert.

4.1.4 Einfluss auf Bodentemperaturdifferenz

Wie Eingangs in Kapitel 4.1 erwähnt wird im Risereintritt mit zwei Thermoelementen die Eintrittstemperatur gemessen. Durch eine ungleichmäßige Bodenfluidisierung kann es zu Temperaturdifferenzen an diesen Thermoelementen kommen. Um eine gleichmäßige Cracktemperatur über den Riserquerschnitt zu haben, sollte die Temperaturdifferenz gering gehalten werden. In Abbildung 26 wurde die Temperaturdifferenz in Abhängigkeit der Boden- und Riserfluidisierung aufgetragen.

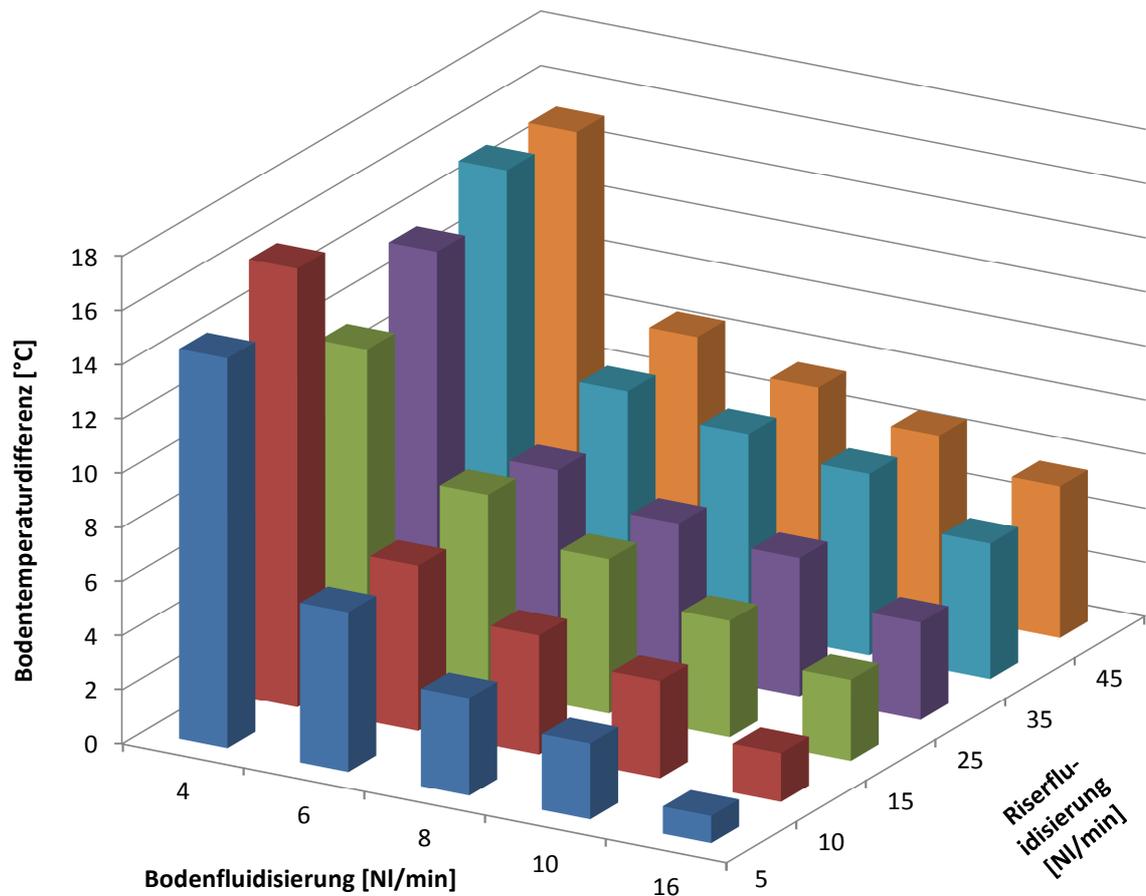


Abbildung 26: Bodentemperaturdifferenz

Um eine möglichst gleiche Temperatur im Partikelkollektiv zu erhalten muss ein Rührkesselverhalten im Boden gegeben sein. In Abbildung 26 ist deutlich zu erkennen, dass mit zunehmender Bodenfluidisierung die Temperaturdifferenz im Risereintritt sinkt. Erhöhte Temperaturunterschiede sind bei geringen Volumenströmen, durch die schlechte Durchmischung der Partikel gegeben.

4.1.5 Varianz der Boden- und Kühler Temperatur

Verdeutlicht wird diese Tendenz im vorherigen Kapitel wenn die Varianz der Boden- und Kühler Temperaturmessungen betrachtet wird. Die Varianz ist die Summe der quadrierten Abweichungen vom arithmetischen Mittelwert der Messwerte geteilt durch die Anzahl der Messwerte. Für die Berechnung wurde der Mittelwert aus der Bodentemperatur und Kühler Temperatur gebildet und daraus die Varianz errechnet. Diese Messzonen sind thermisch miteinander gekoppelt.

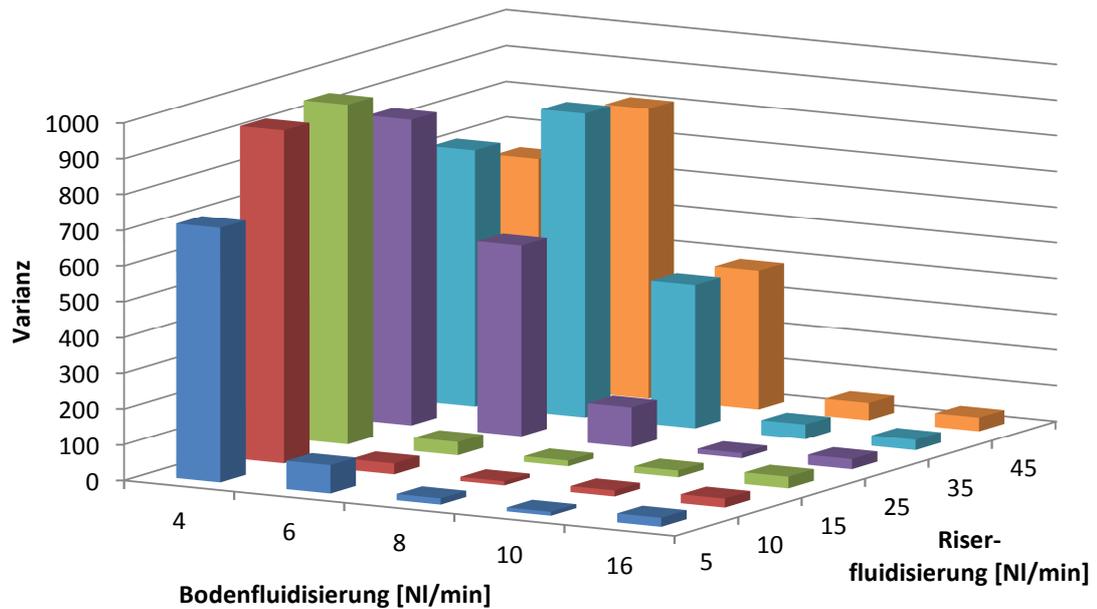


Abbildung 27: Varianz der Temperatur

Erwartungsgemäß sinken die Varianzen der Temperatur mit der Zunahme der Bodenfluidisierung. Bei zu geringen Bodenvolumenströmen kommt es zu schlechten Durchmischungen der Partikel und damit zu starken Temperaturschwankungen im Bodenbereich. Um die Varianz zu minimieren sollte der Bodenvolumenstrom bei mindestens $\dot{V}_{Boden} = 6 \text{ NL/min}$ betrieben werden.

Der Volumenstrom im Riser kann problemlos zwischen $\dot{V}_{Riser} = 5 - 10 \text{ NL/min}$ variiert werden, um eine Umlaufrate von 2 bis 5 kg/min zu erhalten. Bei weiterer Steigerung kommt es zu schlechten Durchmischungen und die Varianz steigt.

4.1.6 Bestimmung des Lockerungspunktes im Regenerator und Kühler

Um eine vollausgebildete Wirbelschicht zu gewährleisten, wurde der Lockerungspunkt im Regenerator graphisch bestimmt. Dazu wurde ein Volumenstrom eingestellt, bei dem sicher eine blasenbildende Wirbelschicht besteht. Der Lockerungspunkt lässt sich aus Abbildung 28 ablesen.

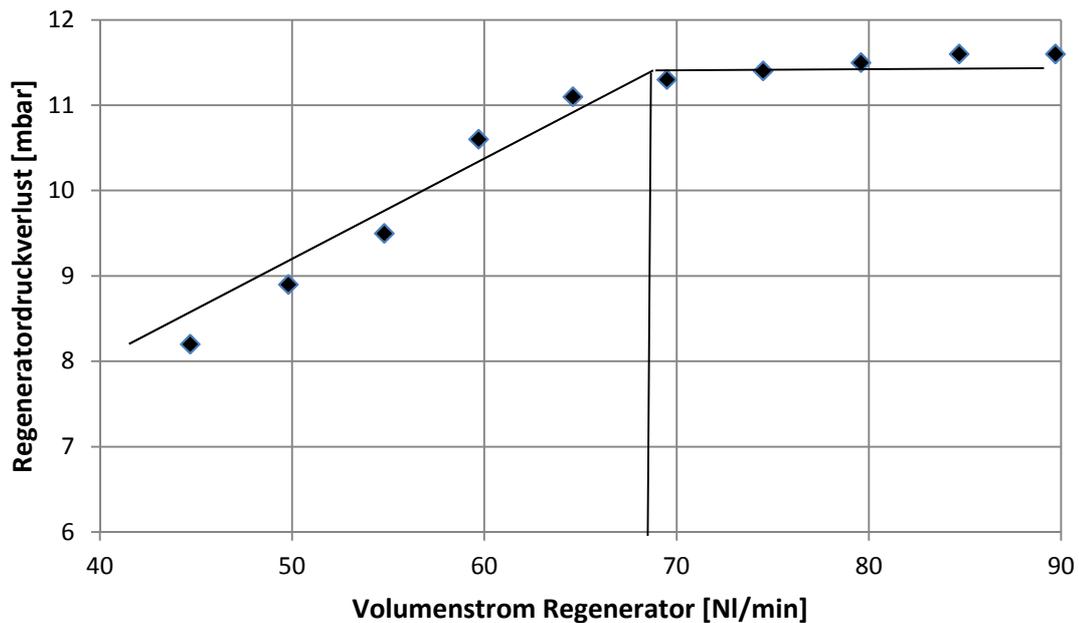


Abbildung 28: Lockerungspunktbestimmung mit Regeneratorvolumenstrom bei $T_{Reg} = 16 \text{ }^\circ\text{C}$

Der Lockerungsvolumenstrom bei $16 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt bei etwa 69 NI/min . Über die Temperatur und die Geometrie lässt sich die Lockerungspunktgeschwindigkeit dann bestimmen.

$$\dot{V}_{Reg} = A_{Reg} \cdot u_L \quad (44)$$

Um die Temperatur zu berücksichtigen kann der Volumenstrom über folgende Gleichung umgerechnet werden.

$$\dot{V}_{Reg} = \frac{\dot{V}_N \cdot (273,15 \text{ K} + T)}{273,15 \text{ K}} \quad (45)$$

Formel (45) in (44) eingesetzt und nach u_L umgestellt folgt Gleichung (46)

$$u_L = \frac{\dot{V} \cdot (273,15 \text{ K} + T)}{273,15 \text{ K} \cdot A_{Reg}} \quad (46)$$

Mit den eingesetzten Messdaten und Einheitenrechnung kann die Lockerungspunktgeschwindigkeit berechnet werden:

$$u_L = 0,015 \text{ m/s}$$

Der benötigte Volumenstrom für den Lockerungspunkt bei $620 \text{ }^\circ\text{C}$ kann dann durch umstellen der Gleichung ermittelt werden.

$$\dot{V}_{Reg,L} = 23 \text{ NI/min}$$

Der Volumenstrom am Lockerungspunkt beträgt 23 NI/min und sollte nicht unterschritten werden. Im Festbett ist keine gleichmäßige Temperaturverteilung gesichert und der Koksabbrand könnte nicht gleichmäßig erfolgen. In extremen Fällen könnte sich Koks anreichern und die Betriebsfähigkeit der Anlage beeinträchtigen.

Um eine möglichst hohe Kühlerleistung zu erhalten, muss im Kühler eine Wirbelschicht vorliegen. Die Kühlertemperatur wurde zur Ermittlung mit 500 °C angenommen.

$$\dot{V}_{\text{Kühler},L} = 27 \text{ NI/min}$$

4.1.7 Schwebegeschwindigkeit im Regenerator bei 620 °C

Neben der Lockerungsgeschwindigkeit ist auch die Schwebegeschwindigkeit im Regenerator und im Kühler von Bedeutung. Um Partikelausträge über den Kamin aus dem Regenerator zu vermeiden und Rückvermischungen der Partikel im Kühler mit den Partikeln im Regenerator zu verhindern wurde die Schwebegeschwindigkeit ermittelt.

Die Schwebegeschwindigkeit wurde wie in Kapitel 2.2.4 bestimmt. Als Partikeldurchmesser wurde $\bar{x}_{Sa} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ m}$ verwendet. Der Volumenstrom im Regenerator setzt sich zusammen aus der Regeneratorfluidisierung, der Kühlerfluidisierung und Anteilen der Bodenfluidisierung. Der Volumenstrom im Kühler setzt sich aus der Kühlerfluidisierung und den Anteilen der Bodenfluidisierung zusammen.

Tabelle 10: Schwebegeschwindigkeit und Betriebsgeschwindigkeit im Regenerator und Kühler

Rege- nerator	A [m ²]	\dot{V} [NI/min]	\dot{V} [l/min]	ν_f [m ² /s]	u_s [m/s]	u [m/s]
		$\dot{V}_{\text{Reg}} + \dot{V}_{\text{Kühler}} + \frac{1}{2}\dot{V}_{\text{Boden}}$	bei 620 °C			
	0,0829	103	336,79	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,875	0,068
Kühler	A [m ²]	\dot{V} [NI/min]	\dot{V} [l/min]	ν_f [m ² /s]	u_s [m/s]	u [m/s]
		$\dot{V}_{\text{Kühler}} + \frac{1}{2}\dot{V}_{\text{Boden}}$	bei 500 °C			
	0,0855	33	93,40	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,929	0,018

Der Regenerator kann ohne größeren Partikelaustrag mit $\dot{V}_{\text{Reg}} = 103 \text{ NI/min}$ betrieben werden. Der Kühler kann ohne Rückvermischungen bei $\dot{V}_{\text{Kühler}} = 33 \text{ NI/min}$ betrieben werden.

4.2 Versuchsergebnisse Cracken

Im Folgenden soll die Betriebsfähigkeit der Versuchsanlage unter Verwendung von Quarzsand als Bettmaterial und pflanzliche Öle nachgewiesen werden. Alle Folgenden Messdaten wurden unter stationären Betriebsbedingungen gesammelt. Für jeden Messpunkt wurden drei Produktanalysen durchgeführt und die Mittelwerte der einzelnen Ergebnisse gebildet.

In Kapitel 3.3.1 wurde das für die Auswertung zugrunde liegende Lump Modell erläutert.

4.2.1 Vergleich zwischen thermischen und katalytischen Cracken

Um einen Vergleich zwischen thermischen und katalytischen Cracken zu erhalten wurde unhydriertes VGO thermisch und katalytisch gecrackt. Die Versuche des katalytischen Crackens wurden von Hofer [8] mit einem Katalysator mit dem Handelsnamen Nektor durchgeführt.

Die eingestellten Betriebsparameter lassen sich aus folgender Tabelle entnehmen. Beim thermischen Cracken mit Quarzsand wurde eine Riserstützfluidisierung zur Aufrechterhaltung der Umlaufrate benötigt, da die produzierte Gasmenge alleine nicht ausreichte. Bei dieser Temperatur können beim thermischen Cracken nur geringere Umsetzungen als beim katalytischen Cracken erreicht werden.

Tabelle 11: Betriebsparameter thermisches und katalytisches Cracken

Einsatzstoff	\bar{T}_{Riser}	\dot{m}_{Feed}	ULR	\dot{V}_{Riser}
VGOunhydr., Quarzsand	547 °C	2,38 kg/h	2,3 kg/min	5 NI/min
VGOunhydr., Katalysator	552 °C	2,45 kg/h	0,5 kg/min	0 NI/min

In der folgenden Abbildung steht das thermische Cracken mit dem katalytischen Cracken im Vergleich.

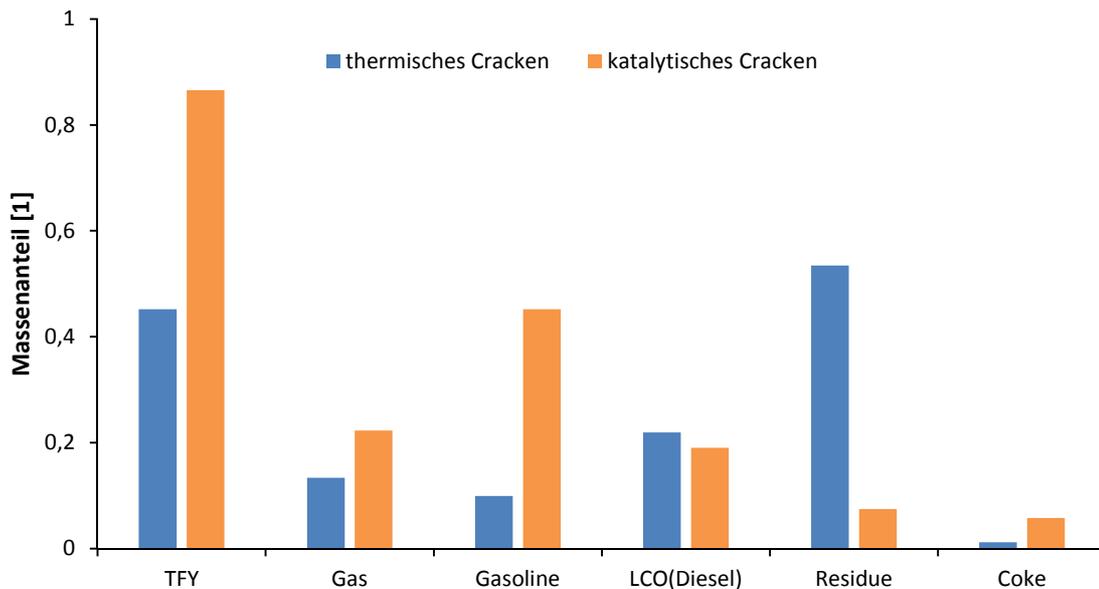


Abbildung 29: Katalytisches und thermisches Cracken

Total fuel yield (TFY) bezeichnet die gesamte Ausbeute und setzt sich aus Gas, Benzin und Diesel zusammen. Der TFY beim katalytischen Cracken ist mit 86,5 % signifikant höher als beim thermischen Cracken mit etwa 45,2 %.

Beim Betrachten der Benzinmenge werden die selektiven Eigenschaften des Katalysators besonders deutlich. Die Hälfte der katalytisch gecrackten Flüssigkeit ist Benzin. Beim thermischen Cracken liegt der Anteil bei nur etwas über 10 %. Auch die Diesel-fraktion ist beim thermischen Cracken etwas geringer.

Die Koksmenge ist unter anderem abhängig von der entstandenen Gasmenge. Da im Vakuumgasöl keine Sauerstoffverbindungen vorliegen und das Cracken unter inertisierten Bedingungen stattfinden, kommt es nicht zu Wasser- und Kohlenoxidbildungen.

Es konnte dargelegt werden, dass beim katalytischen Cracken höhere Ausbeuten und selektiv ausgewählte Produkte produziert werden können.

Die Gaszusammensetzung, in Abbildung 30 dargestellt, zeigt dass beim katalytischen Cracken weniger Ethylen als beim thermischen Cracken entsteht. Beim thermischen Cracken entstehen hauptsächlich ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit kleinen Molekülmassen, wodurch der gasbezogene Ethylenanteil größer ist als beim katalytischen Cracken. Der Anteil an Gasen die industriell weniger von Bedeutung sind, ist beim katalytischen Cracken höher.

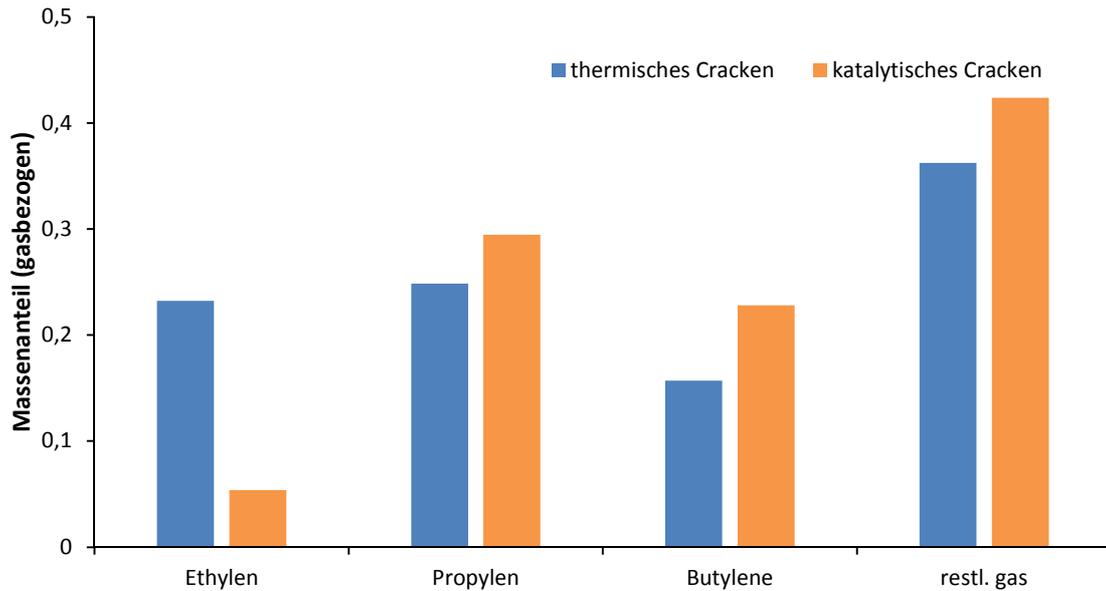


Abbildung 30: Vergleich der Gaskomponentenanteile zwischen katalytischem und thermischem Cracken (gasbezogen)

4.2.2 Ergebnisse thermisches Cracken (Soja- und Rapsöl)

In folgender Tabelle sind die Betriebsparameter für die thermischen Crackversuche dargestellt.

Tabelle 12: Betriebsparameter bei den Feedversuchen

Einsatzstoff	\bar{T}_{Riser}	\dot{m}_{Feed}	ULR	\dot{V}_{Riser}
Sojaöl, Quarzsand	559 °C	2,38 kg/h	4,2 kg/min	10 NI/min
Rapsöl, Quarzsand	552 °C	2,47 kg/h	2,5 kg/min	5 NI/min
Palmöl, Quarzsand	550 °C	2,47 kg/h	2,5 kg/min	5 NI/min

Abbildung 31 vergleicht die Zusammensetzungen der Crackprodukte der unterschiedlichen Einsatzstoffe.

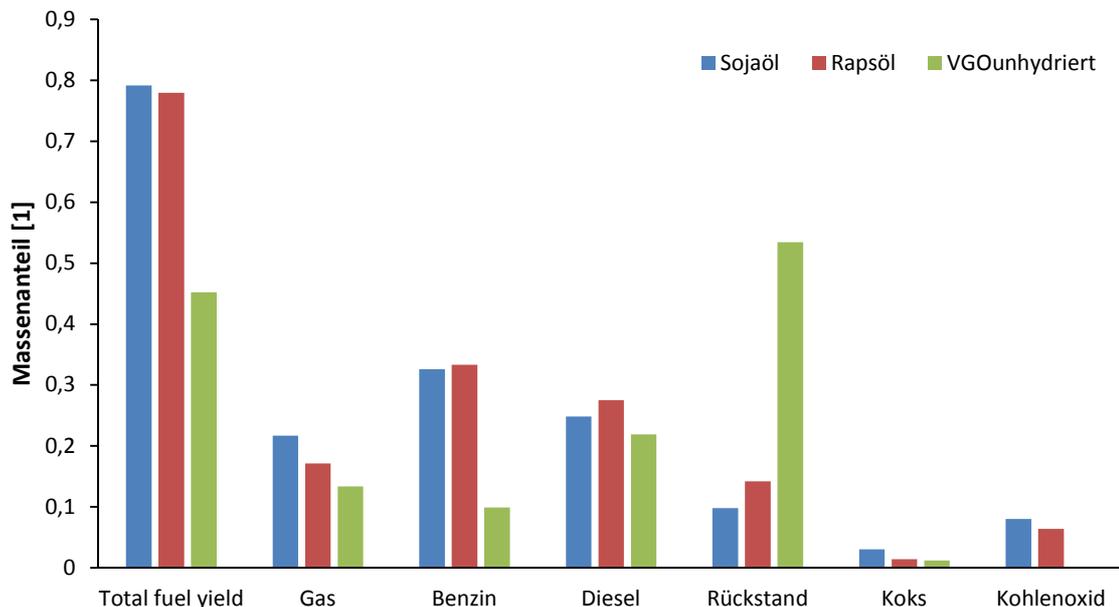


Abbildung 31: Vergleich der Produkte aus Sojaöl, Rapsöl, unhydr. VGO

Die beiden Pflanzenöle Sojaöl und Rapsöl eignen sich gut fürs thermische Cracken. Dies verdeutlicht der TFY. Der Rückstand liegt sowohl beim Sojaöl, wie auch beim Rapsöl bei unter 15 % hingegen das unhydrierte VGO nach dem Cracken noch einen Rückstand von mehr als 50 % hat. Rapsöl liefert einen höheren Anteil an Diesel als Sojaöl.

Sojaöl und Rapsöl bestehen weitgehend aus ungesättigten Fettsäuren. Eine Tendenz zeigt, dass beim Cracken von Sojaöl mehr Gaskomponenten entstanden sind und weniger Rückstand übrig blieb. Das kann am höheren Anteil mehrfach ungesättigter Fettsäuren liegen. Kohlenstoffkettenbindungen neigen dazu sich eher zu spalten wenn sie neben Kohlenstoffdoppelbindungen liegen. Dies bestätigt sich in Abbildung 31.

Das unhydrierte VGO besteht zu 36,2 % aus aromatischen Verbindungen. Der Energieeintrag beim thermischen Cracken reicht nicht aus um diese aromatischen Verbindungen zu spalten. Hauptsächlich werden von den Aromaten die Seitenketten gecrackt, die aromatischen Verbindungen finden sich dann im Rückstandslump wieder. Beim thermischen Cracken, unter atmosphärischem Druck, neigen Kohlenstoffketten dazu sich an den Rändern zu spalten. Es wird auch vom milden Cracken gesprochen. Das VGO besteht weitestgehend nur aus langen Kohlenwasserstoffketten, die auch nach dem thermischen Cracken noch in verhältnismäßig langen Kohlenstoffketten vorliegen. Die Siedepunkte dieser Komponenten liegen oberhalb der Spezifikation der Benzin- und Diesellumps.

Der Koksanteil liegt bei Sojaöl leicht höher als bei Rapsöl. Auch die erhöhten Gasmenge deutet darauf hin. Kurze Ketten benötigen vergleichsweise mehr Wasserstoffatome als längerkettige Kohlenwasserstoffe. Der Mehrbedarf an Wasserstoff spiegelt sich im Koksanteil wider. Auch die Bildung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid (Kohlenoxid) folgt aus dem Wasserstoffmangel während des Crackens. Wie bei der Koksbildung hat auch bei der Carbon oxide – Bildung Sojaöl einen höheren Anteil als Rapsöl.

4.2.2.1 Gasanalyse

Die Gaszusammensetzung ist in folgender Abbildung dargestellt.

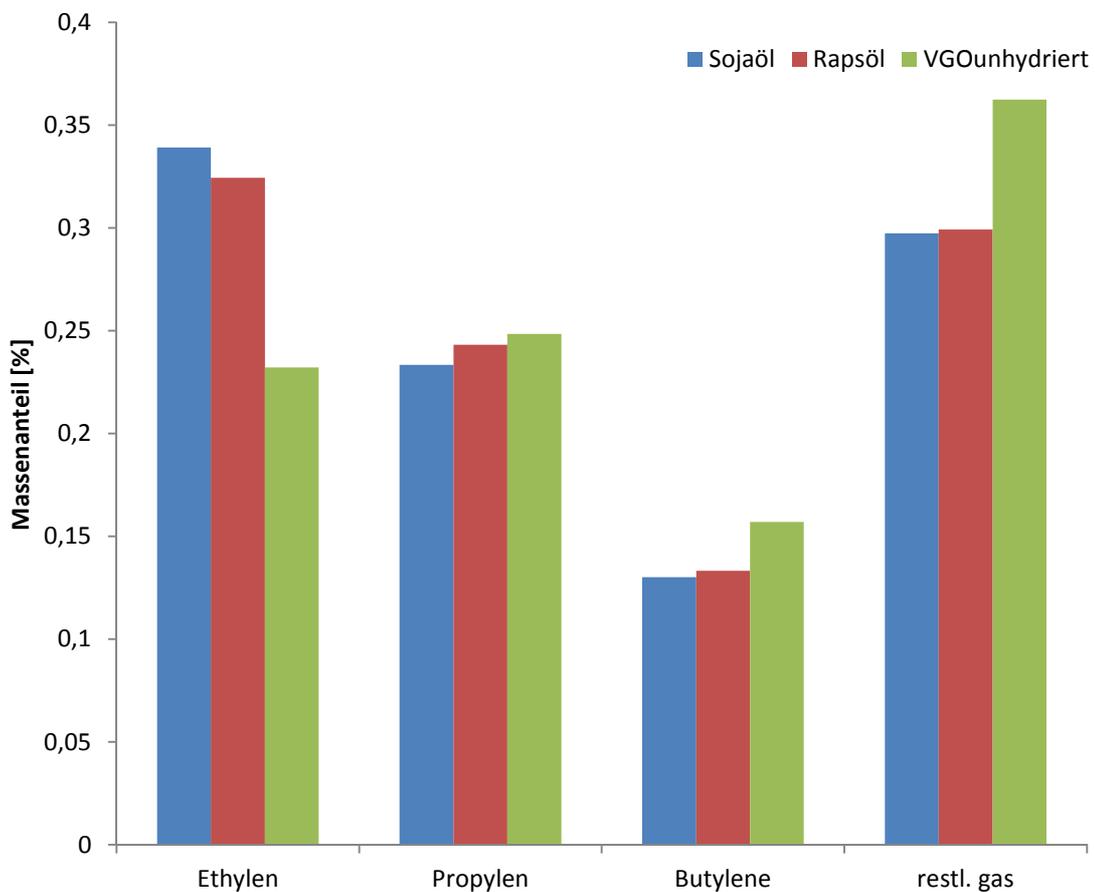


Abbildung 32: Gasbezogene Zusammensetzung Sojaöl, Rapsöl, unhydriertes VGO

Bei der gasbezogenen Zusammensetzung wurden die wirtschaftlich interessanten Komponenten betrachtet. Die Gasqualität von Sojaöl und Rapsöl ist nahezu identisch. Das VGO hat allerdings einen höheren Anteil an wirtschaftlich unbedeutenden Gasen. Die pflanzlichen Öle neigen zur Ethylenbildung.

4.2.2.2 Benzinanalyse

Die Anzahl der gesättigten Verbindungen sowie die Anteile an Olefinen und Aromaten, legen die Kraftstoffqualität fest. Aus folgender Abbildung ist die Kraftstoffqualität ersichtlich.

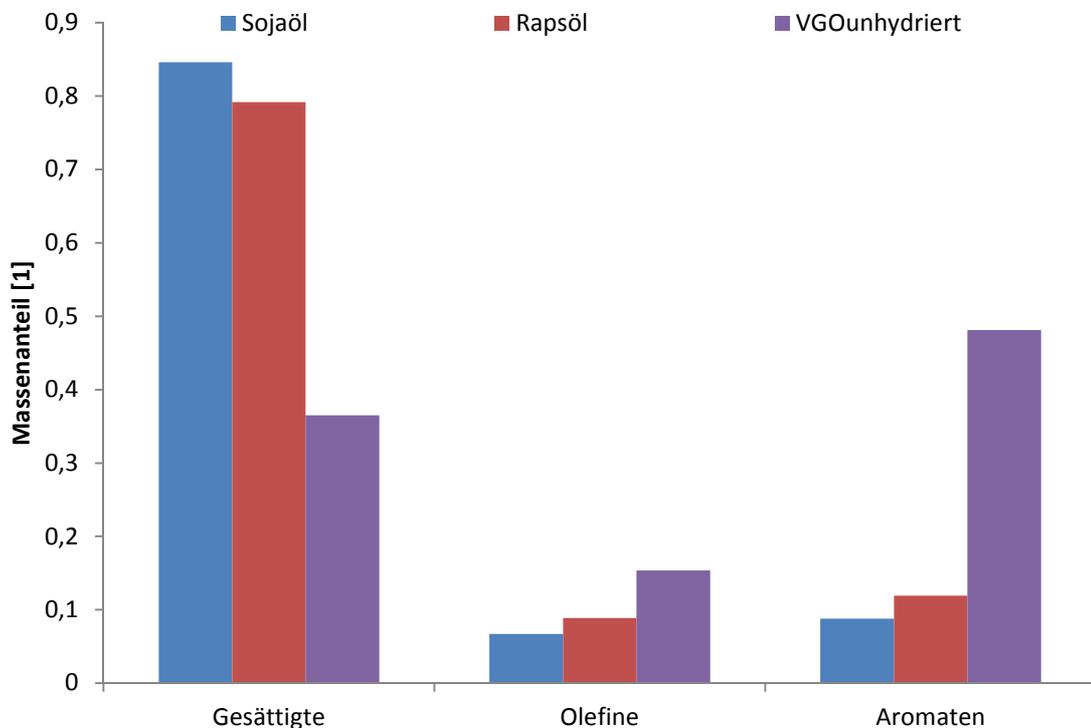


Abbildung 33: Benzinqualität der gecrackten Komponenten

Beim Vergleich der Benzinqualitäten ist ersichtlich, dass die pflanzlichen Öle einen sehr hohen Anteil gesättigter Verbindungen aufweisen (84,6 % Soja- und 79,0 % Rapsöl). Das unhydrierte VGO zum Vergleich hat weniger gesättigte Verbindungen (36,5 %). Der Olefinanteil beträgt beim Sojaöl 6,7 % und beim Rapsöl 8,9 %. Beim VGO liegt der Anteil bei 15,4 %. Die Aromaten liegen bei 8,8 % beim Soja- und 11,9 % beim Rapsöl. Aufgrund des hohen Aromatgehalts im unhydrierten VGO-Feed liegt der Aromatenanteil auch deutlich höher als bei den pflanzlichen Ölen 48,1 %.

Doppelbindungen sind in Kraftstoffen nicht erwünscht, da diese keine guten Lagerbeständigkeiten haben. Aromaten hingegen sind kloppfest. Aromatenreiches Benzin wird deshalb zur Veredelung der straight-run Benzinfraktion verwendet. Die hocharomatischen Benzine kommen üblicherweise aus dem Reformer. Hocharomatische gesättigte Benzine sind erwünscht; das Sojaöl zeigt dabei bessere Tendenzen als Rapsöl.

4.2.2.3 Dieselanalyse

Beim Diesel werden der totale Aromatenanteil und der Polyaromatenanteil betrachtet. Es wurden Dieselanalysen für Rapsöl und für das unhydrierte VGO durchgeführt; beim Sojaöl war der Diesellump so gering, dass keine Probenaufbereitung für die Dieselana-

lyse durchgeführt werden konnte. Aufgrund des hohen Aromatengehalts des unhydrierten VGO-Feeds hat das VGO einen sehr hohen Anteil an aromatischen Verbindungen. Der Aromatenanteil konnte dabei von 36,2 % auf 67,5 % erhöht werden. Der aus dem Rapsöl gewonnenen Diesel hatte einen Anteil von 29 %. Folgende Abbildung zeigt die Anteile der Aromaten.

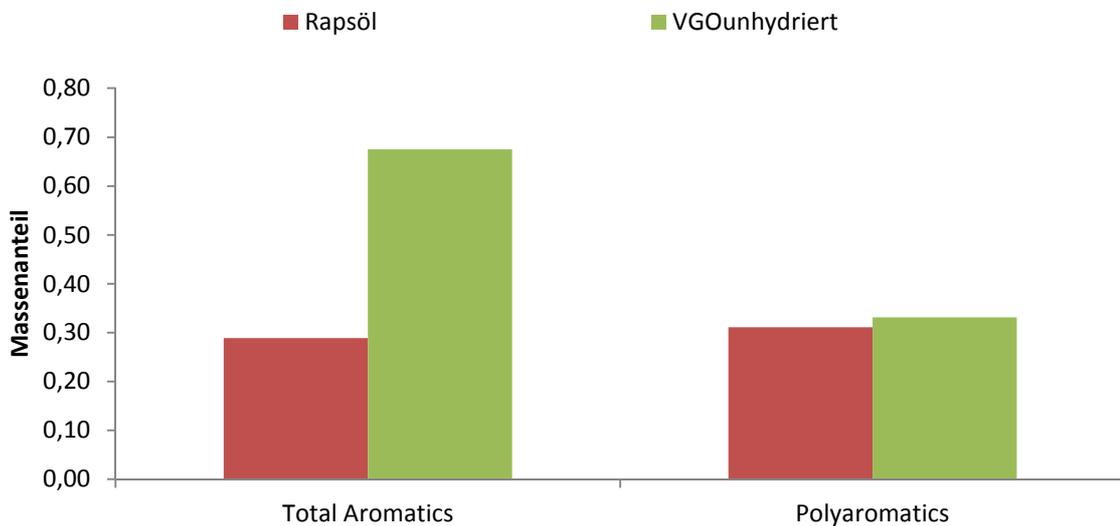


Abbildung 34: Dieselqualität der gecrackten Komponenten

4.2.2.4 Sauerstoffanalyse

Eine Sauerstoffanalyse wurde für die Lumps Diesel und Rückstand des Rapsöls erstellt. Der Sauerstoff liegt im Rapsöl als Glycerid und Säuren vor. Die Analyse wurde von der Universität Wien Mikroanalytisches Laboratorium in Zusammenarbeit mit Herrn Mag. Johannes Theiner erstellt.

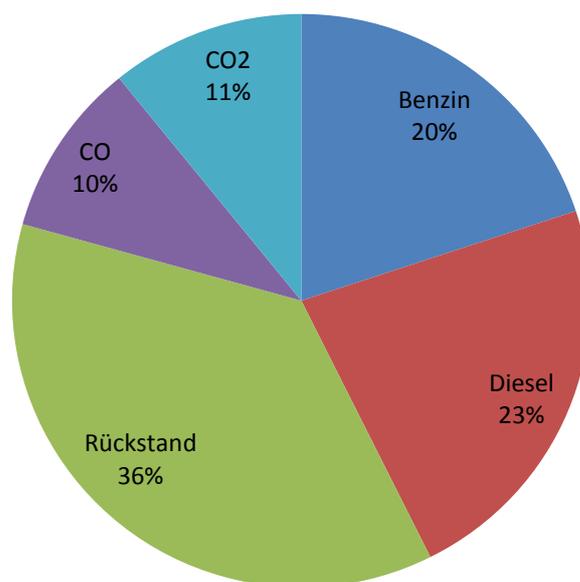


Abbildung 35: Sauerstoffanteil [m-%] (feedbezogen)

Im Rapsöl liegt der Sauerstoffanteil bei 10,88 m-%. Beim Cracken kommt es zur Bildung von CO und CO₂ die als Gas ausscheiden (21 m-%), wodurch es zu einer Senkung des Sauerstoffgehalts in der gecrackten Flüssigkeit kommt. So enthalten Benzin 20 m-% und Diesel 23 m-% des im Feed vorliegenden Sauerstoffs. Aufgrund des geringeren Heizwertes von Sauerstoffverbindungen steigt die Kraftstoffqualität mit dem Absinken des Sauerstoffgehalts.

Wird der Sauerstoffgehalt der einzelnen Lumps wie in Abbildung 36 betrachtet, ist zu erkennen, dass sich der Anteil an Sauerstoff im Benzin und Diesel (jeweils 6 m-%) beim thermischen Cracken verringert. Im Vergleich sinkt bei der Umesterung zum FAME der Sauerstoffgehalt nicht und beträgt etwa 11 m-% [16].

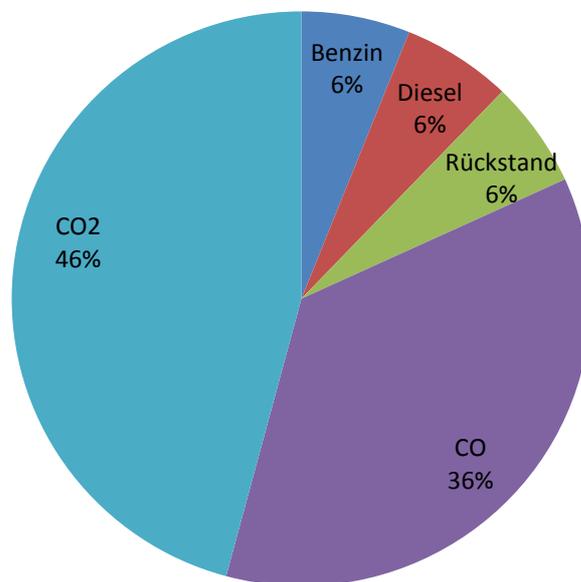


Abbildung 36: Sauerstoffanteil [m-%] (lumpbezogen)

4.2.2.5 Thermisches Cracken mit Palmöl

Aufgrund des hohen Anteils an gesättigten Fettsäuren im Palmöl wurde versucht, auch Palmöl thermisch zu cracken. Dabei gab es erhebliche Probleme beim Aufbereiten des gecrackten Öls. Beim Kondensieren der gecrackten Flüssigkeit kam es zur Bildung fester Substanzen an den kühlen Wänden der Kondensfallen. Der Hauptbestandteil des Palmöls ist die Palmitinsäure, welche eine Schmelztemperatur bei etwa 62 °C hat. Durch das relativ milde Cracken konnten diese Ketten nicht ausreichend gespalten werden und es war nicht möglich eine aussagekräftige Produktgasabsaugung durchzuführen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde eine Machbarkeitsstudie durchgeführt um aus pflanzlichen Ölen über thermisches Cracken in einer Pilotanlage mit Reaktor-Regenerator-Prinzip einen für Kraftfahrzeuge geeigneten Diesel herzustellen und dabei die Ausbeute zu maximieren. Als Einsatzstoffe wurden Sojaöl, Rapsöl, Palmöl und unhydriertes VGO verwendet.

Die fluidmechanischen Untersuchungen sollen Auskunft über den möglichen Arbeitsbereich der Anlage mit Quarzsand geben und Vergleiche mit anderen Schüttgütern zulassen. Die Crack-Versuche geben Hinweise über das erzielte Produktspektrum mit unterschiedlichen Feed-Einsatzstoffen.

Die Versuchsergebnisse der fluidmechanischen Untersuchung zeigen, dass das Betreiben der Versuchsanlage mit Quarzsand und Umlaufraten zwischen 1,5 und 3 kg/min gut realisierbar sind. Ausgeprägte Wirbelschichten in den Bereichen Boden, Kühler und Regenerator können ohne weiteres betrieben werden. Die Umlaufrate kann konstant gehalten und variiert werden. Sie ließ sich durch Variation des Riser- wie auch über des Bodenvolumenstroms einstellen. Es konnte gezeigt werden, dass Bodenvolumenströme unter 6 Nl/min vermieden werden sollte, da es sonst zu einer schlechten Vermischung des Schüttgutes im Bodenbereich und somit zu erhöhten Temperaturunterschieden kommt. Ausfälle an Fluidisierungsdüsen im Bodenbereich haben nur einen geringen Einfluss auf die Umlaufrate.

Im Rahmen der Crack-Versuche wurden unhydriertes VGO, Sojaöl, Rapsöl und Palmöl bei einer Risermitteltemperatur von 550 °C prozessiert.

Das unhydrierte VGO wurde katalytisch als auch thermisch gecrackt. Beim thermischen Cracken konnte dabei nur ein geringerer TFY erzielt werden.

Bioöle sind prinzipiell für das thermische Cracken gut geeignet. Raps- und Sojaöl hatten hohe TFYs. Für eine dieselorientierte Produktion zeigt Rapsöl gegenüber Sojaöl bessere Tendenzen. Sojaöl hat eine höhere Gasausbeute, im Besonderen beim Ethylen. Der Sauerstoffgehalt liegt mit etwa 6 % deutlich unter dem Sauerstoffgehalt von FAME.

Palmöl konnte nicht erfolgreich prozessiert werden. Aufgrund der hohen Schmelztemperaturen der Einzelstoffe war es nicht möglich, das gecrackte Palmöl auskondensieren zu lassen, ohne dass sich in den Kondensfallen nach kurzer Zeit festes Palmöl ansammelt und die gesamte Kondensationsanlage blockiert. Für thermisches Cracken ist Palmöl bei Temperaturen bis 550 °C und unter diesen Bedingungen nicht geeignet. Für weitere Untersuchungen sollten höhere Crack-Temperaturen gewählt bzw. das Probenanalysesystem angepasst werden.

Langzeitversuche sollten zur Prüfung der Beständigkeit der Betriebsanlage durchgeführt werden, um eine Aussage über die großtechnische Nutzung treffen zu können.

Diesel aus pflanzlichen Ölen über ein Wirbelschichtverfahren herzustellen, hat sich als gut realisierbar herausgestellt. Um den so gewonnenen Diesel besser charakterisieren zu können, sollten zunächst weitere Untersuchungen im Hinblick auf Lagerbeständigkeit, Verbrennungsverhalten und Fließfähigkeit durchgeführt werden. Ein direkter Vergleich zwischen dem synthetischen Esterdiesel und dem gecrackten Diesel sollte Aufschluss auf die jeweiligen Vor- und Nachteile als Kraftstoff bringen.

6 Literaturverzeichnis

- [1] S. R. L. Plass, *Status und Zukunft der Biotreibstoffe*, Frankfurt: Chemie Ingenieur Technik, 2007.
- [2] *Hans Rosling shows the best stats you've ever seen*. [Film]. USA: TED2006, 2006.
- [3] S. Crusius, *Interne Ablagerungen in Common-Rail-Injektoren: Einsatz von hydrogenated vegetable oil als alternative zum Dieselmotortreibstoff*, Uni Rostock: Chemie-Ingenieur-Technik Wiley Verlag.
- [4] M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer, *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2001.
- [5] „Römpf“, [Online]. Available: www.roempp.com/prod/. [Zugriff am 26 März 2015].
- [6] P. Bielansky, *Dissertation Alternative Feedstocks in Fluid Catalytic Cracking*, TU Wien, 2012.
- [7] F. Joos, *Technische Verbrennung*, Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2006.
- [8] G. Hofer, *Diplomarbeit: Steuerung des Katalysator/Öl-Verhältnisses einer FCC-Pilotanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht*, Wien, 2014.
- [9] W. Fritz, *Unterlagen zur Vorlesung Mechanische Verfahrenstechnik 1-3*, HS Mannheim, 2011.
- [10] H. Hofbauer, *Unterlagen zur Vorlesung Wirbelschichttechnik*, TU Wien, 2013.
- [11] S. Raseev, *Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining*, New York: Marcel Dekker, 2003.
- [12] M. Gey, *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*, Leipzig: Springer Verlag, 1998.
- [13] R. Analytical, *Manual: Non-Dispersive Infrared Analyzer Modul*, USA: Rosemount Analytical Inc., 1999.
- [14] „www.sympatec.com“, Sympatec, [Online]. Available: <https://www.sympatec.com/DE/ImageAnalysis/ImageAnalysis.html>. [Zugriff am 19.03.2015].
- [15] A. Reichhold, *Unterlagen zur Vorlesung Wirbelschichtsysteme und*

- Raffinerietechnik, TU Wien, 2014.
- [16] S. Geitmann, *Alternative Kraftstoffe*, Hydrogeit Verlag, 2010.
- [17] G. Merker und C. Schwarz, *Grundlagen der Verbrennungstechnik*, Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2009.
- [18] J. Bart, N. Palmeri und S. Cavallaro, *Biodiesel Science and Technology: From Soil to Oil*, Boca Raton: CRC Press, 2010.
- [19] „Sigma Aldrich,“ [Online]. Available:
<http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/learning-center/nomograph.html>.
[Zugriff am 24 03 2015].
- [20] M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*, Heidelberg: Springer Verlag, 2009.
- [21] *DIN EN 12047:1996-11 Feste Düngemittel - Bestimmung des statischen Schüttwinkels (ISO 8398:1989, modifiziert)*.
- [22] R. Österreich, *GC-Analyse Rapsöl*, Aschbach an der Donau, 2015.

Formelzeichen

Formelzeichen	empfohlene Einheit	Bedeutung
A	m^2	Fläche
A_{Reg}	m^2	Regeneratorquerschnitt
A_{Riser}	m^2	Riserquerschnitt
Ar	-	Archimedeszahl
c_W	-	Widerstandsbeiwert
D_h	m	hydraulischer Durchmesser
$D_{\text{Rück}}$	m	Rückführrohrdurchmesser
D_{Reg}	m	Regeneratordurchmesser
F_A	N	Auftriebskraft
F_G	N	Gewichtskraft
F_P	N	Druckkraft
F_W	N	Widerstandskraft
g	m/s^2	Gravitationskonstante
H	m	Höhe
H'	m	tatsächliche Strömungslänge
H_L	m	Lockerungshöhe
m_p	kg	Partikelmasse
\dot{m}_{Feed}	kg/s	Feedmassenstrom
\dot{m}_{Sand}	kg/s	Sandmassenstrom
Δm_p	kg	Änderung der Partikelmasse
p	$N/m^2, \text{mbar}$	Druck
Δp_s	N/m^2	Strömungsdruckverlust
Δp_{WS}	N/m^2	Wirbelschichtdruckverlust
$\Delta(\Delta p_{WS})$	N/m^2	Änderung des WS-Druckverlusts
Q_0	-	Anzahlverteilungssumme

q_0	-	Anzahlverteilungsdichte
ΔQ_0	-	Mengenanteil
Re_h	-	hydraulische Reynoldszahl
Re_L	-	Reynoldszahl am Lockerungspunkt
Re_S	-	Reynoldszahl am Schwebepunkt
S	m^2	Oberfläche
S_V	m^{-1}	volumenspezifische Oberfläche
T	$^{\circ}C$ oder K	Temperatur
T_{Raum}	$^{\circ}C$	Raumtemperatur
\bar{T}_{Riser}	$^{\circ}C$	Risermitteltemperatur
T_S	$^{\circ}C$	Siedetemperatur
Δt	s	gemessene Zeit
u	m/s	Leerraumgeschwindigkeit
u_L	m/s	Lockerungsgeschwindigkeit
u_S	m/s	Schwebegeschwindigkeit
u_{ε}	m/s	Lückengeschwindigkeit
V	m^3	Volumen
V_H	m^3	Hohlraumvolumen
V_P	m^3	Partikelvolumen
V_P	m^3	Partikelvolumen
\dot{V}	m^3/s	Volumenstrom
\dot{V}_f	m^3/s	Fluidvolumenstrom
$\dot{V}_{Kühler}$	m^3/s	Kühlervolumenstrom
\dot{V}_N	m^3/s	Normvolumenstrom
\dot{V}_{Reg}	m^3/s	Regeneratorvolumenstrom
$\dot{V}_{Reg,L}$	m^3/s	Regeneratorvolumenstrom am Lockerungspunkt
\dot{V}_{Riser}	m^3/s	Riservolumenstrom
$x_{50,0}$	m	Medianwert der Anzahlverteilung

$x_{h,0}$	m	Modalwert der Anzahlverteilung
x_{i0}	m	Intervallobergrenze
x_{iu}	m	Intervalluntergrenze
Δx_i	m	Intervallbreite
\bar{x}	m	Mittlerer Partikeldurchmesser
\bar{x}_i	m	mittlere Partikelgröße im Intervall i
\bar{x}_{Sa}	m	Sauterdurchmesser
ε	-	Schüttporosität
ε_0	-	Anfangsporosität
ε_L	-	Lockerungsporosität
λ	-	Reibungsbeiwert
μ	-	Umwegfaktor, Wandreibungsbeiwert
ν_f	m ² /s	Kinematische Zähigkeit des Fluids
ρ_f	kg/m ³	Fluiddichte
ρ_p	kg/m ³	Partikeldichte
$\Delta\rho$	kg/m ³	Dichteunterschied
ψ	-	Sphärizität

Abkürzungsverzeichnis

DIN	Deutsches Institut für Normung
FAME	Fat Acid Methyl Ester (Fettsäuremethylester)
FCC	Fluid catalytic cracking
FID	Flammenionisationsdetektor
FS	Fettsäure
FTIR	Fourier-Transformations Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatographie
HCGO	Heavy Coker Gas Oil (schweres Gasöl)
NDIR	Nichtdispersive Infrarot Spektroskopie
RME	Rapsölmethylester
SimDist	Simulated Distillation (simulierte Destillation)
TFY	Total Fuel Yield
VGO	Vakuumgasöl
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Satellitenbild der Lichtemissionen bei Nacht [1]	1
Abbildung 2: Triglycerid; Die Fettsäuren sind als R ₁ -R ₃ gekennzeichnet	3
Abbildung 3: Herstellung von Fettsäuremethylester	5
Abbildung 4: Strömungsformen in der Wirbelschicht [8]	7
Abbildung 5: Druck-Geschwindigkeits-Diagramm	8
Abbildung 6: Experimentelle Werte der Lockerungsporosität nach [9]	12
Abbildung 7: Graphische Lockerungspunkt Bestimmung [9]	13
Abbildung 8: Experimentelle Werte für Quarzsand und Luft [9]	13
Abbildung 9: Auf ein Einzelpartikel wirkende Kräfte [9]	14
Abbildung 10: Partikelklassifikation nach Geldart [9]	16
Abbildung 11: Spaltungsreaktion	17
Abbildung 12: Bildung von Olefinen nach dem Cracken	17
Abbildung 13 Übergang eines Wasserstoffradikals	18
Abbildung 14: Verzweigung	18
Abbildung 15: Cyclisierung	18
Abbildung 16: Für die Kunststoffindustrie wichtige Alkene	19
Abbildung 17: Aufbau eines Gaschromatographen	20
Abbildung 18: Aufbau eines FTIR Spektrometers [12]	21
Abbildung 19: Schematischer Aufbau eines NDIR Spektrometers [13]	23
Abbildung 20: Siedeverlauf des unhydrierten Vakuumgasöls	28
Abbildung 21: Aufbau einer statische Bildanalyse [14]	31
Abbildung 22: Partikelgrößensummen- Q ₀ und Partikelgrößendichteverteilung q ₀ von Quarzsand	33
Abbildung 23: Nahaufnahme des Quarzsands	34
Abbildung 24: Umlauftrate mit Standardabweichung bei unterschiedlichen Bodenfluidisierungen	38
Abbildung 25: Umlauftrate in Abhängigkeit von Riser- und Bodenfluidisierung	40
Abbildung 26: Bodentemperaturdifferenz	41
Abbildung 27: Varianz der Temperatur	42
Abbildung 28: Lockerungspunktbestimmung mit Regeneratorvolumenstrom bei T _{Reg} = 16 °C	43
Abbildung 29: Katalytisches und thermisches Cracken	46
Abbildung 30: Vergleich der Gaskomponentenanteile zwischen katalytischem und thermischem Cracken (gasbezogen)	47
Abbildung 31: Vergleich der Produkte aus Sojaöl, Rapsöl, unhydr. VGO	48
Abbildung 32: Gasbezogene Zusammensetzung Sojaöl, Rapsöl, unhydriertes VGO	49
Abbildung 33: Benzinqualität der gecrackten Komponenten	50
Abbildung 34: Dieselqualität der gecrackten Komponenten	51
Abbildung 35: Sauerstoffanteil [m-%] (feedbezogen)	51

Abbildung 36: Sauerstoffanteil [m-%] (lumpbezogen)	52
--	----

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich zwischen Rapsöl, Sojaöl und Palmöl [5] [6].....	4
Tabelle 2: Vergleich Standarddiesel und Premiumdiesel; Daten aus IROX Diesel	5
Tabelle 3: Vergleich Diesel, Rapsöl und RME [5]	6
Tabelle 4: Vergleich der Schüttdichte und -winkel von Quarzsand und Katalysatoren	25
Tabelle 5: Spezifikation der verwendeten Einsatzstoffe.....	27
Tabelle 6: Lump-Modell	28
Tabelle 7: Berechnungstabelle zur Bestimmung des Sauterdurchmessers (Quarzsand)	32
Tabelle 8: Daten zur Berechnung der Schwebegeschwindigkeit bei 550 °C	35
Tabelle 9: Modal- und Medianwert, Sauterdurchmesser und spezifische Oberfläche ...	37
Tabelle 10: Schwebegeschwindigkeit und Betriebsgeschwindigkeit im Regenerator und Kühler.....	44
Tabelle 11: Betriebsparameter thermisches und katalytisches Cracken	45
Tabelle 12: Betriebsparameter bei den Feedversuchen	47