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

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

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna University of Technology

D I P L O M A R B E I T

Pyrolyse von Rapsöl in einem intern zirkulierenden Wirbelschichtsystem

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

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

eingereicht an der Technischen Universität Wien

von

Tobias Trumpp
Guglgasse 8
A-1110 Wien

Wien, am 29.06.2015 ……..……..

(Tobias TRUMPP)

Danksagung

Die hier präsentierte Diplomarbeit bedeutet für mich persönlich auch den Abschluss meines Verfahrenstechnik-Studiums. Rückblickend war das Studium für mich ein besonders prägender Lebensabschnitt. Ich erinnere mich an eine schöne Zeit und habe mit vielen Kollegen zusammen die Herausforderungen des Studienplans bestritten, wobei sehr gute Freundschaften entstanden sind.

In meinem letzten Abschnitt, der Diplomarbeit, hatte ich die Gelegenheit an einer interessanten Aufgabenstellung im Bereich der Raffinerietechnik mitzuarbeiten und zu forschen. Besonderer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Ass.Prof. Dipl.Ing. Dr.techn. Alexander Reichhold für die fachliche Unterstützung, die Zeit und das sehr freundliche Arbeitsklima im Institut. Ich erinnere mich positiv an all die technischen und nichttechnischen Diskussionen und Gespräche, die den Alltag verschönerten.

Auch innerhalb der Arbeitsgruppe möchte ich mich bei den Dissertanten Marc Berchtold, Josef Fimberger und Matthias Swoboda bedanken, die meine Diplomarbeit unterstützten und jederzeit mit ihrem Fachwissen und praktischen Tipps weiterhalfen. Am Arbeitsplatz war stets ein lockeres, freundschaftliches Klima und es hat Spaß gemacht, die komplexen Herausforderungen im Team zu lösen.

Abschließend gilt der Dank denen, die die Rahmenbedingungen für die Arbeit am Institut ermöglichen und jenen, die mich bei der Diplomarbeit, aber auch sonst unterstützen.

Kurzfassung

Gegenstand der hier vorgestellten Arbeit ist eine Pyrolyse von Rapsöl in einer Pilotanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht und örtlich getrennten Reaktions- und Regenerationsbereichen. Die Anlage wird im kontinuierlichen Prozess, mit bis zu 4 kg/h Einsatzstoff betrieben. Rapsöl wird bei 450 – 600 °C durch Einbringung heißen Quarzsands thermisch gecrackt. Des Weiteren wird eine Berechnungsmethode zur Verweilzeitbestimmung und eine Verweilzeitvariation von 38 – 51 s vorgestellt. Das entstandene Pyrolyseprodukt wird hinsichtlich seiner Bestandteile untersucht. Diese werden nach Art und Siedetemperatur kategorisiert und verglichen. Zudem wird das Produkt im Hinblick auf die Eignung als Bio-Kraftstoff geprüft.

Schlagwörter: Rapsöl, Pyrolyse, Quarzsand, thermisches Cracken, zirkulierende Wirbelschicht, Verweilzeitmodell, Biokraftstoff, Triglycerid

Abstract

A pyrolysis of canola oil in a pilot plant with internally circulating fluidized bed (CFB) is being presented. The CFB medium silica sand passes designated reaction and regeneration areas. Feed oils up to 4 kg/h are processed in this continuous plant. Canola oil is exposed to thermal cracking in a temperature range between 450 and 600 °C. Furthermore a calculation method for residence time and a variation of residence time between 38 and 51 s is being presented. The pyrolysis product's composition is investigated and a classification into product lumps is being given. Pyrolysis product is also examined regarding to its application as bio fuel.

Keywords: canola oil, pyrolysis, thermal cracking, circulating fluidized bed, residence time, bio fuel, triglyceride

Inhaltsverzeichnis

Danksagung **2**

Kurzfassung **3**

Abstract **4**

Inhaltsverzeichnis **5**

1 Aufgabenstellung **8**

2 Grundlagen **9**

2.1 Hintergrund **9**

2.2 Kraftstoffe **10**

2.2.1 Kraftstoffe aus pflanzlichen Rohstoffen 10

2.2.1.1 Pflanzenölsorten 10

2.2.1.2 Chemischer Aufbau von Pflanzenölen 11

2.2.2 Großtechnische Biodieselproduktion 13

2.2.3 Vor- und Nachteile von Biodiesel 14

2.3 Pyrolyse **15**

2.3.1 Glycerinabspaltung 16

2.3.2 Decarboxylierung 17

2.3.3 Decarbonylierung 17

2.3.4 Thermisches Cracken 18

2.3.5 Veredelungsreaktionen 19

2.3.6 Einstellparameter der Pyrolyse 20

2.3.7 Referenzen zu Crackversuchen von Rapsöl 20

2.4 Grundlagen der Wirbelschicht **21**

2.4.1 Fluiddynamische Größen und dimensionslose Kennzahlen 23

2.4.2 Druckverlust in der Wirbelschicht 24

2.4.3 Lockerungsgeschwindigkeit 24

2.4.4 Schwebegeschwindigkeit 25

2.4.4.1 Laminarer Bereich 25

2.4.4.2 Übergangsbereich 26

2.4.4.3 Turbulenter Bereich 26

2.4.5 Klassifikation von Wirbelschichten 26

2.4.6 Klassifikation von Partikeln 27

3 Versuchsanlage **29**

3.1 Beschreibung der Prozess-Anlage **29**

3.1.1 Funktion der Anlagenbereiche 29

3.1.1.1 Vorwärmung und Feedzufuhr 31

3.1.1.2 Reaktor 31

3.1.1.3 Produktgastrennung 32
3.1.1.4 Regenerator 32
3.1.1.5 Wirbelschichtkühler und Bodeneinzug 32
3.1.2 Fluidisierte Zonen 33
3.1.3 Temperaturführung 33
3.2 Einsatzstoffe 34
3.2.1 Bettmaterial 34
3.2.1.1 Spezifikation 34
3.2.1.2 Partikelanalyse 35
3.2.1.3 Wirbelschicht-Eigenschaften 37
3.2.1.4 Schüttdichte und Schüttwinkel 38
3.2.2 Feed 38
3.3 Prozessgrößen in der Versuchsanlage 40
3.3.1 Feedmengenbestimmung 40
3.3.2 Sandumlaufbestimmung 40
3.4 Produktanalytik 41
3.4.1 Produktspektrum 41
3.4.2 Definition des „Total Fuel Yield“ 42
3.4.3 Probennahme in der Kondensationsanlage 42
3.4.4 Gasförmige Fraktion 44
3.4.4.1 Produktgas-Gasprobe 44
3.4.4.2 Kohlenmonoxid und Kohlendioxid 45
3.4.5 Flüssige Fraktion 46
3.4.5.1 Simulierte Destillation 46
3.4.5.2 Destillation 48
3.4.5.3 Kraftstoffanalysator 49
3.4.6 Feste Fraktion 51
3.5 Betrieb der Technikumsanlage 51
3.5.1 Sicherheitsbetrachtung 51
3.5.2 Durchführung der Versuche 52

4 Experimentelle Untersuchungen 54
4.1 Lockerungspunktbestimmung 54
4.2 Verweilzeit und Verweilzeitverteilung (Gas) 55
4.2.1 Methodik 57
4.2.2 Bestimmung der Fluidisierungsvolumenströme 58
4.2.3 Bestimmung der Produktgasvolumenströme 60
4.2.4 Bestimmung der Verweilzeit und Verweilzeitverteilung 61
4.2.5 Ergebnisse Verweilzeitvariation 65
4.2.6 Diskussion Verweilzeitvariation 68
4.2.7 Verweilzeitvariation von Idem [10] 68
4.3 Parametervariation Reaktor-Temperatur 70
4.3.1 Durchführung 70
4.3.2 Ergebnisse 70

5 Zusammenfassung und Ausblick 76

Literaturverzeichnis 77

Formelzeichen 79

Abbildungsverzeichnis 81

Tabellenverzeichnis 83

Anhang A: Kraftstoff-Spezifikation für Diesel nach DIN EN 590:2014-04 84

Anhang B: Partikelgrößenanalyse Quarzsand 85

1 Aufgabenstellung

Am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der TU Wien befindet sich eine Technikumsanlage zum Cracken von Pflanzenölen- und Raffinerieprodukten. Die Fahrweise der Anlage ist mit kontinuierlicher Feed-Zufuhr in einer Größenordnung von 2 – 4 kg/h.

Zu Beginn der Diplomarbeit stand eine Revision der Anlage an: Eine undichte Flanschdichtung musste ersetzt werden. Hierzu war eine komplette Demontage notwendig. Weitere Wartungen und Reparaturen konnten ebenso im demontierten Zustand durchgeführt werden. Zudem wurde die Anlage auf die neuen Versuche angepasst.

Bei der Wiederinbetriebnahme sollte als Wirbelschichtmedium Quarzsand eingebracht werden. Bisher wurde hierfür ein Katalysator in der Crackanlage verwendet. Der katalytisch nicht wirksame Quarzsand gilt als Neuerung und stellt im Gegensatz zu den Katalysator-Versuchen einen „Base-Case“ dar. Dieser kann als Referenzpunkt betrachtet werden, sodass zukünftig die Eigenschaften des Katalysators besser beschrieben werden können.

Zunächst sind fluiddynamische Untersuchungen ohne Feed-Einsatzstoff durchgeführt worden, um die Wirbelschicht charakterisieren zu können. Weitere Umbauten waren nötig um ausreichende Gasvolumenströme herzustellen.

Eine Partikelanalyse des Quarzsand sollte erstellt werden: Insbesondere sollte eine Korngrößenverteilung, sowie die Schüttdichte und der Schüttwinkel ermittelt werden.

Im Rahmen der Diplomarbeit war **das thermische Crackverhalten von Rapsöl** zu untersuchen. Es sollte eine Parametervariation von Temperatur und Feed-Menge dargestellt werden.

Zehn Versuchsserien mit jeweils 2 – 4 Probennahmen wurden angefertigt und dienen als Grundlage für weitergehende Analysen und Diskussionen.

Weiters sollte eine theoretische Grundlage geschaffen werden, um eine Abschätzung der Verweilzeit des Produktes in der Anlage zu ermöglichen. Dazu sind auch Gasverteilungs-Messungen im Kaltzustand durchgeführt worden.

2 Grundlagen

2.1 Hintergrund

Fossile Rohstoffe wie Erdöl und Erdgas sind seit Generationen die wichtigsten Energieträger. Die aus Erdöl-Raffinerien gewonnenen Produkte sind derzeit unentbehrlich für die chemische Industrie und den Transportsektor.

Konventionelle Kraftstoffe für Fahrzeuge, Flugzeuge und Schiffe sind auch trotz aktueller Entwicklungen im Bereich Elektromobilität und Wasserstoff nicht zu ersetzen. Die Eisenbahn kann als einziges, bedeutendes Transportmittel wirtschaftlich elektrische Antriebe nutzen, da keine Speicherung von Energie benötigt wird. Jedoch sind die Investitionskosten für die Energiebereitstellungs-Infrastruktur weitaus höher und auf Straße, Luft oder Wasser nur sehr eingeschränkt realisierbar. Es gibt derzeit keinen zu den Petro-Kraftstoffen konkurrenzfähigen, **mobilen** Energiespeicher im Hinblick auf Wirtschaftlichkeit sowie Energiedichte pro Volumen und Masse. In Tabelle 1 sind PKW-Neuzulassungen in Österreich der Jahre 2013 und 2014 aufgeführt. 98,8 % der Zulassungen sind im Jahr 2014 konventionell betriebene Fahrzeuge mit Diesel- oder Ottomotor.

Tabelle 8: Pkw-Neuzulassungen nach Kraftstoffarten bzw. Energiequelle Jänner bis Dezember 2014
Absolut, Anteile und Veränderung gegenüber Vorjahr

Kraftstoffarten bzw. Energiequelle	Jänner bis Dezember 2014	Anteil in %	Jänner bis Dezember 2013	Anteil in %	Veränderung in %
Benzin inkl. Flex-Fuel	126.503	*41,7*	134.276	*42,1*	*-5,8*
darunter Flex-Fuel	*4*	*0,0*	*60*	*0,0*	*-93,3*
Diesel	172.381	56,8	180.901	56,7	-4,7
Elektro	1.281	*0,4*	654	*0,2*	*95,9*
Erdgas	279	*0,1*	455	*0,1*	*-38,7*
Benzin/Flüssiggas (bivalent)	2	*0,0*	3	*0,0*	*-33,3*
Benzin/Erdgas (bivalent)	509	*0,2*	173	*0,1*	*194,2*
Benzin/Elektro (hybrid)	2.167	*0,7*	2.413	*0,8*	*-10,2*
darunter Plug-In	331	*15,3*	154	*6,4*	*114,9*
Diesel/Elektro (hybrid)	193	*0,1*	160	*0,1*	*20,6*
darunter Plug-In	*103*	*53,4*	*30*	*18,8*	*243,3*
Wasserstoff (Brennstoffzelle)	3	*0,0*	.	.	.
Insgesamt	**303.318**	***100,0***	**319.035**	***100,0***	***-4,9***

Q: STATISTIK AUSTRIA, Kfz-Statistik. - Rundungsdifferenzen nicht ausgeglichen.

Tabelle 1: PKW-Neuzulassungen nach Antriebsart in Österreich im Jahr 2014 [1]

Seit Jahrzehnten wird argumentiert, dass der Weltwirtschaft bald ein „Oil-Peak“ bevorsteht. Das bedeutet, dass mehr Öl gebraucht wird, als gefördert werden kann, mit daraus folgenden Versorgungs-Engpässen und signifikantem Preisanstieg. Neue Technologien (u.a. Fracking) und das Auffinden immer weiterer Förderfelder lassen vermuten, dass die fossile Energiequelle Öl/Erdgas noch lange, möglicherweise über Generationen, wirtschaftlich gefördert und genutzt werden kann.

Bei der Verbrennung wird der über viele Millionen Jahre im Erdöl gebundene Kohlenstoff in das System Atmosphäre gebracht. Seit der Industrialisierung ist der Kohlenstoffdioxid-Anteil in der Luft um 100 ppm auf ca. 390 ppm gestiegen. Das Erdklima soll besonders empfindlich auf Treibhausgase wie beispielsweise CO_2 reagieren. Der Anstieg der mittleren Erdoberflächen-Temperatur und die Häufung von extremen Wetterereignissen werden von Wissenschaftlern als Folge des CO_2-Anstiegs diskutiert.

In der Politik wird versucht, einem unkontrollierten Anstieg des CO_2 entgegenzusteuern. Einerseits soll die Energieeffizienz gefördert werden, anderseits sollen fossile Ressourcen zunehmend durch nachwachsende Rohstoffe ersetzt werden.

Bei Standard-Kraftstoffen für PKW und LKW werden heute konventionellem Kraftstoff geringe Mengen (5 – 10 %) Biokraftstoffe zugemischt. Mit steigendem Anteil der Biokraftstoffe müssen die Motoren zunehmend auf diese Kraftstoffsorte ausgerichtet werden. Die bisher hergestellten Bio-Kraftstoffe haben im Reinzustand unerwünschte Eigenschaften (vgl. Kapitel 2.2.3), die so die zulässige Beimischung begrenzen.

In der Forschungsgruppe „Fluidized Bed Systems & Refinery Technology“ unter der Leitung von Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Alexander Reichhold werden neue Prozesse untersucht, um Kraftstoffe aus regenerativen Quellen herzustellen, die eine bessere Eignung besitzen. In dieser Diplomarbeit werden die Pyrolyse von Rapsöl und die Qualität der Produkte hinsichtlich des Einsatzes als Kraftsoff untersucht.

2.2 Kraftstoffe

2.2.1 Kraftstoffe aus pflanzlichen Rohstoffen

Bei den in dieser Diplomarbeit behandelten Biomasse-Kraftstoffen handelt es sich um solche der ersten Generation. Während bei Biokraftstoffen der zweiten Generation die komplette Pflanze beim Herstellungsprozess verwendet wird, wird bei der ersten Generation lediglich ein Teilprodukt der verfügbaren Biomasse verwendet. Nutzbestandteile in der ersten Generation sind beispielsweise Pflanzenstärke (Zucker) oder –öle. Hingegen findet hier die Cellulose und das Lignin keine Verwendung bei der Kraftstoffproduktion und muss anderweitig verwertet oder als Dünger zurückgelassen werden.

Im Speziellen wird in dieser Diplomarbeit ein Verfahren dargestellt, welches aus Pflanzen gepresstes Öl als Einsatzstoff (Feed) prozessiert.

2.2.1.1 Pflanzenölsorten

Für die Kraftstoffproduktion sind im Allgemeinen alle ölbildenden Pflanzensorten von Interesse. Der Öl-Anteil in der Pflanze, der Ertrag pro Fläche und die Widerstandsfähigkeit sind die wichtigsten wirtschaftlichen Faktoren für den Anbau. Weiterhin unterscheiden sich die Öle und Fette der einzelnen Pflanzensorten in ihren Bestandteilen, sodass bei einer Kraftstoffverarbeitung jede Sorte gesondert geprüft werden muss.

Bei Raumtemperatur feste Öle werden auch (Pflanzen-) Fette genannt.

Die technisch bedeutendsten und wirtschaftlichsten Ölprodukte aus Pflanzen sind:

- Palmöl
- Sojaöl
- Rapsöl
- Sonnenblumenöl

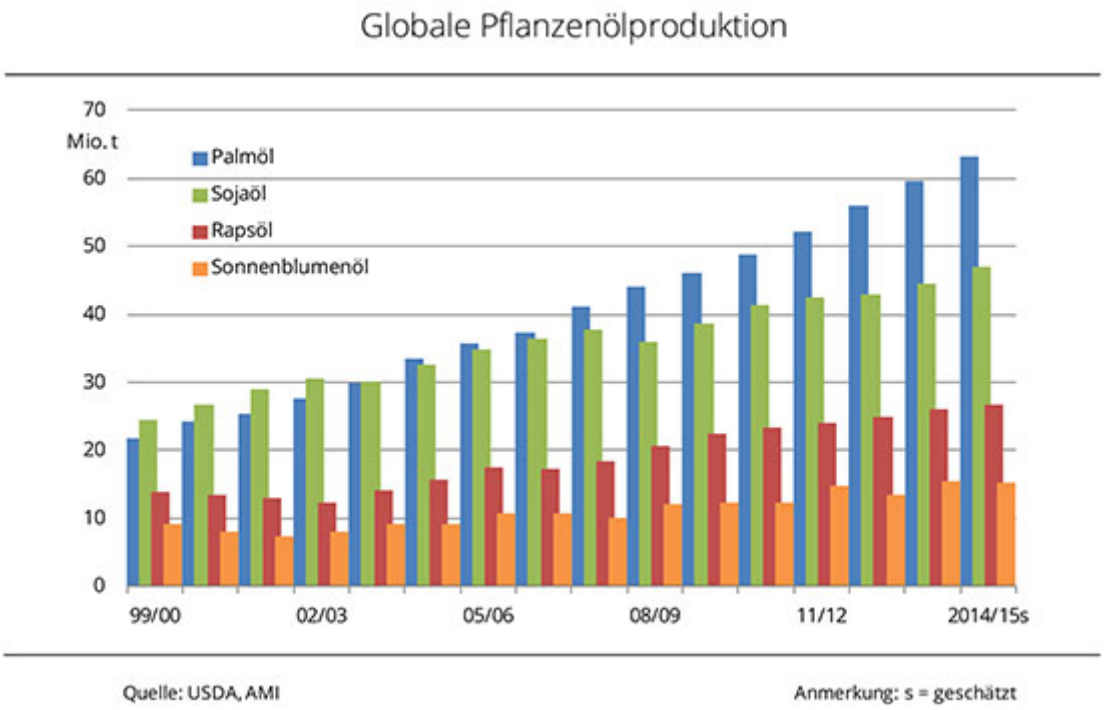

Abbildung 1: Globale Pflanzenölproduktion [2]

Im Jahr 2014 wurden weltweit 177 Millionen Tonnen Pflanzenöl produziert. Wie in Abbildung 1 ersichtlich stieg seit Jahren besonders der Anbau von Palmöl.

2.2.1.2 Chemischer Aufbau von Pflanzenölen

Pflanzenöle und Fette bestehen hauptsächlich aus einem mehrwertigen Alkohol, der mit langkettigen Fettsäuren über Esterbindungen verbunden ist. Der Alkohol ist im Wesentlichen der tertiäre Alkohol Glycerin. Deshalb wird auch die Bezeichnung Triglycerid verwendet. Die Fettsäuren sind Karbonsäuren mit einer Kohlenstoffkette von mindestens 12 C-Atomen. Werden verschiedene Pflanzenölsorten verglichen, so unterscheiden sich diese vor allem durch die darin vorkommenden Fettsäuren.

Es können gesättigte, einfach und mehrfach ungesättigte Fettsäuren vorhanden sein. Als „ungesättigt“ wird eine vorhandene Doppelbindung in der Kohlenwasserstoffkette der Fettsäure bezeichnet.

Es gibt eine vereinfachte Nomenklatur für Fettsäuren: So wird beispielsweise die Ölsäure mit 18:1 bezeichnet und entspricht einer **1-fach** ungesättigten Fettsäure mit einer Kette von **18** C-Atomen.

In Abbildung Abbildung 2 ist ein Trigylcerid, das beispielsweise so in Rapsöl vorkommen könnte, dargestellt. Die Anordnung der Säuren im Ester hat für die Pyrolyse einen unbedeutenden Einfluss, da der Fettsäureester bei Temperatureinwirkung sehr leicht aufbricht.

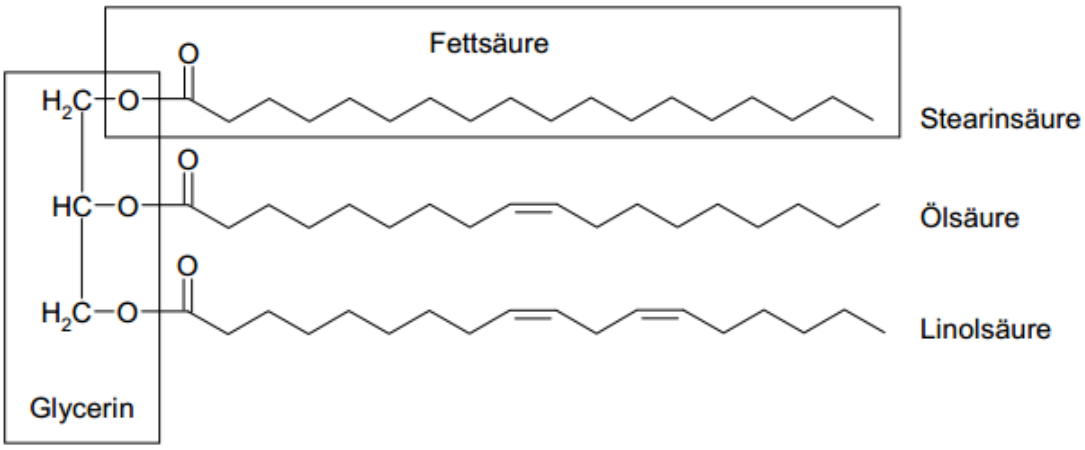

Abbildung 2: Beispiel eines Trigylcerids

In Tabelle 2 sind die im Rapsöl vorkommenden Fettsäuren nach ihrer Kettenlänge und Art der Sättigung aufgelistet. Für eine genaue Analyse der einzelnen Bestandteile des verwendeten Feed-Öls wird auf Kapitel 3.2.2 verwiesen.

Kategorie	**Fettsäureanteil [m%]**	**mögliche Fettsäuren**
16:0	1,2 – 6,0	Palmitinsäure
18:0	1 – 2,5	Stearinsäure
18:1	52 – 67	Ölsäure Vaccensäure
18:2	16 – 31	Linolsäure
18:3	6 – 14	Linolensäure
22:1	1 – 2	Erucasäure

Tabelle 2: Fettsäureanteil in Rapsöl der Sorte „Canola Oil“ [3, p. 71]

2.2.2 Großtechnische Biodieselproduktion

Biodiesel gilt als bedeutendster Biokraftstoff im Transportsektor [4].

Seine konventionelle Herstellung erfolgt nicht über Crackreaktionen, sondern wird durch Umesterung des Triglycerids durchgeführt. Ziel ist es, aus dem großen Triglycerid kleinere Bestandteile zu erzeugen, die Diesel-ähnlichere Verbrennungseigenschaften haben.

Der Einsatz von reinem Pflanzenöl als Kraftstoff weist neben schlechten Verbrennungseigenschaften vor allem Probleme bei der Lagerung auf. So kommt es zu unerwünschten Polymerisationen und Verstopfungen in den Kraftstoffdüsen und -filtern.

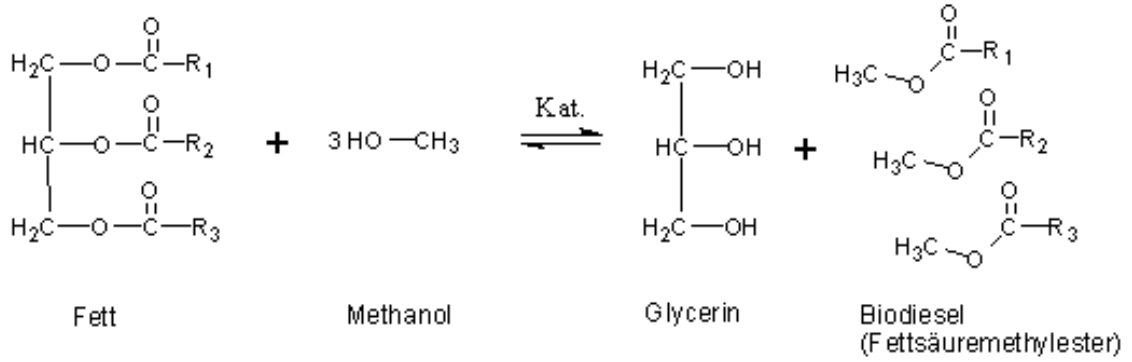

Abbildung 3: Umesterung eines Triglycerids zu Fettsäuremethylester

Die großtechnische Produktion von Biodiesel verläuft nach der Reaktionsgleichung in Abbildung 3 [3, p. 78]:

Das Ausgangsmolekül soll nicht mehr gemeinsam mit einem dreiwertigen Alkohol, über die Esterbindung der Fettsäuren, verbunden sein, sondern jeweils eine Fettsäure einzeln mit einem einwertigen Alkohol. Deshalb muss ein einwertiger Alkohol zugegeben und der dreiwertige Alkohol nach der Umesterung abgeführt werden. Als einwertiger Alkohol ist vor allem Methanol bedeutend, da es die einfachste Struktur aller Alkohole aufweist und deshalb am günstigsten hergestellt werden kann. Es werden aber auch Umesterungen mit Bioethanol oder längerkettigen Alkoholen durchgeführt.

Das Biodiesel-Produkt wird, bei Umesterung mit Methanol, Fettsäuremethylester (FAME) genannt. Je nach Einsatzöl werden auch die Bezeichnungen Rapsölmethylester (RME), Sojaölmethylester (SME) oder dergleichen verwendet.

Die Umesterung erfolgt, verglichen mit Crackreaktionen, auf einem „kalten“ Temperaturniveau von 50 – 70 °C. Dabei ist ein Katalysator erforderlich: Es kann ein basischer oder saurer Katalysator verwendet werden. Meist wird das basische Natriummethanolat verwendet. Als Vorteile der basischen Umesterung werden geringere Anforderungen an das Anlagenequipment genannt.

2.2.3 Vor- und Nachteile von Biodiesel

Maher [5] und Knothe [6] haben die Biodiesel-Kraftstoffqualität im Allgemeinen zusammengefasst.

Neben dem wichtigsten Punkt des regenerativen Anbaus hat Biodiesel folgende **technische Vorteile:**

- Gute Zündwilligkeit, quantifizierbar durch eine hohe Cetanzahl (vgl. auch Kapitel 3.4.5.3)
- Gute Schmierfähigkeit
- Geringe Emissionen bei der Verbrennung
- Niedrige Viskosität im Vergleich zu Pflanzenöl

Daneben sind aber auch einige **Nachteile** bzw. Probleme beim Umgang mit Biodiesel beschrieben:

- ca. 10 % geringerer Heizwert als konventioneller Diesel
- Stabilitätsproblem: Biodiesel altert – im Zuge dessen steigt die Viskosität
- Hoher Cold filtration plugging point (CFPP). Der CFPP beschreibt die Fließfähigkeit durch Kraftstofffilter bei kalten Temperaturen.
- Mehr Stickoxide bei der Verbrennung als bei konventionellem Diesel
- Erhöhte Anforderungen an Kraftstoffleitungen und Gefahr von Lackschäden, aufgrund der Lösungsmitteleigenschaften der FAME
- Kürzere Motor-Ölwechselintervalle: Aufgrund des hohen Siedepunkts des FAME kann dieses (wie auch langkettige unverdampfte Kohlenwasserstoffe) in den Motorölkreislauf gelangen. Dort neigt der Ester zu Polymerisationen und verursacht eine Beeinträchtigung der Schmierfähigkeit.

Hauptgrund für die Nachteile der konventionellen Bio-Kraftstoffe ist das sogenannte „Sauerstoffproblem“. Zum einen ist der gebundene Sauerstoff verantwortlich für die Lagerinstabilität und die unerwünschten Lösungsmitteleigenschaften. Zum anderen mindert Sauerstoff den Heizwert. Die Heizwertminderung lässt sich anschaulich mit nachfolgender Formel von Boie [7] erklären, die eine Heizwert-Abschätzung nach Elementaranalyse beschreibt. Hierin ist gebundener Sauerstoff negativ bewertet. Daraus lässt sich anschaulich erklären, dass Rapsöl oder RME mit ca. 11 m% O_2 einen geringeren Heizwert aufweist als konventioneller Kraftstoff.

$$H_u = 34{,}8\, m_C + 93{,}9 m_H - 10{,}8 m_O + 10{,}5 m_S + 6{,}3 m_N - 2{,}44 m_{H_2O} \qquad (2.1)$$

Folgendes Kapitel zeigt eine alternative Prozessmethode – ein Pyrolyseverfahren – zur Behandlung von Pflanzenölen. Dieses Verfahren ist Gegenstand der Experimente in der Versuchsanlage. Aus dem Pyrolyse-Produkt kann eine Fraktion abgetrennt wer-

den, welche Diesel-Eigenschaften aufweist. Ziel des Verfahrens und der Untersuchungen ist es, neben anderen wertvollen Raffinerieprodukten, einen Bio-Kraftstoff aus Pflanzenöl zu produzieren, der die genannten Nachteile der FAME nicht aufweist. Insbesondere soll bei der Pyrolyse der Sauerstoffanteil im Produkt gezielt minimiert werden.

2.3 Pyrolyse

Bei den in 2.2.2 gezeigten Herstellungsverfahren findet eine Reaktion an der Esterbindung statt. Am Kohlenwasserstoffteil der Fettsäure findet keine Reaktion statt. Die durchgeführten Versuche in dieser Diplomarbeit unterscheiden sich davon: Hier wird das Öl einer hohen Temperatur ausgesetzt, sodass auch Crack-Reaktionen am Kohlenwasserstoffteil auftreten. Das thermische Cracken unter Sauerstoffabschluss wird Pyrolyse genannt.

Vom Rapsöl zum Produkt finden verschiedene Reaktionen statt. Die wichtigsten werden hier aufgezeigt. In Abbildung 4 befindet sich das thermische Crack-Modell für Rapsöl, entwickelt von Idem et al. [8]. Wesentliche Schritte sind die Glycerinabspaltung (Pfad 1), die Decarboxylierung (Pfad 4,5), die Decarbonylierung (Pfad 3,6) und diverse thermische Crackreaktionen.

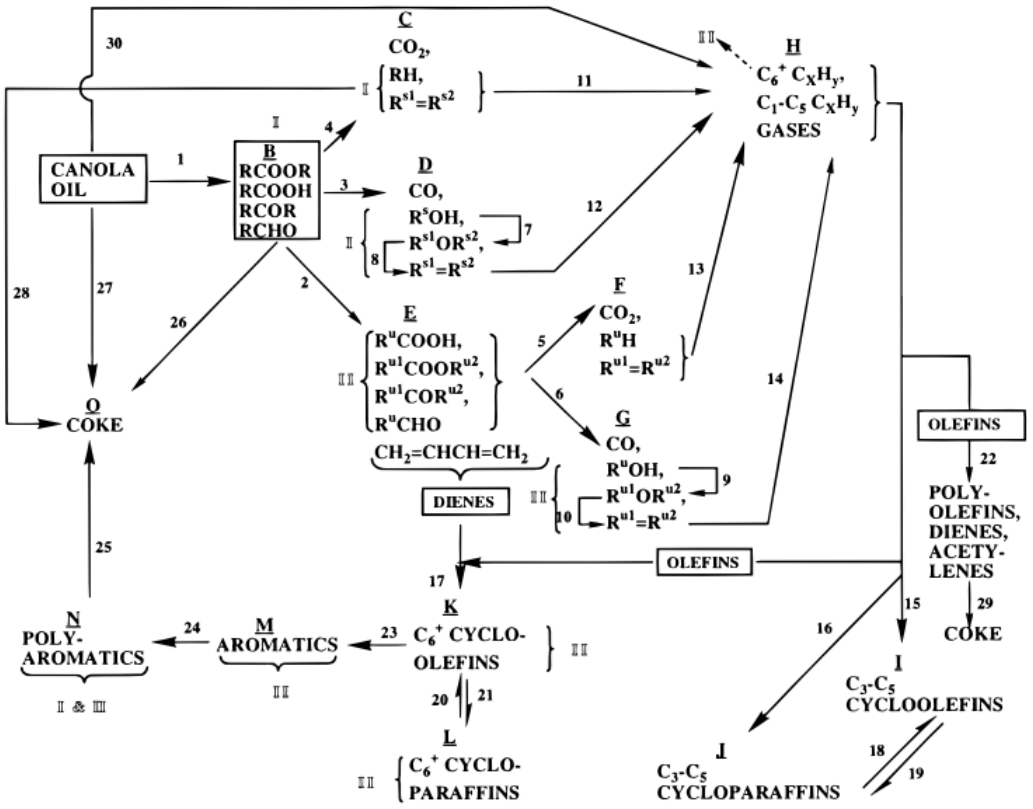

Abbildung 4: Reaktionsschema für das thermische Cracken von Rapsöl (Canola Oil) [8]

2.3.1 Glycerinabspaltung

Bei Beginn der Pyrolyse bricht das große Triglycerid-Molekül an der schwächsten Stelle. Dies ist die Esterbindung, mit der die Fettsäuren mit dem Glycerin verbunden sind. In Abbildung 5 und Abbildung 6 sind mögliche Reaktionsmechanismen für die Glycerin-Abspaltung gezeigt. Es ist anzumerken, dass hier nur ein Teil aller möglichen Reaktionspfade aufgezeigt wird. Der Vorgang der Glycerin-Abspaltung ist komplex und wird hier nicht vollständig behandelt. Es finden – wie Abbildung 4 zeigt – auch Teilabspaltungen statt oder es kommt zur Addition von bereits abgespaltenen Fettsäuren.

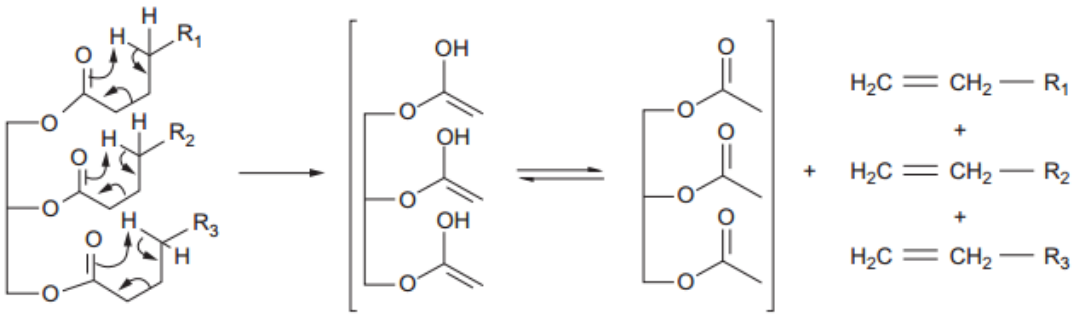

Abbildung 5: Spaltung des Trigylcerids zu Kohlenwasserstoff-Ketten mit zusätzlicher Doppelbindung [3, p. 75]

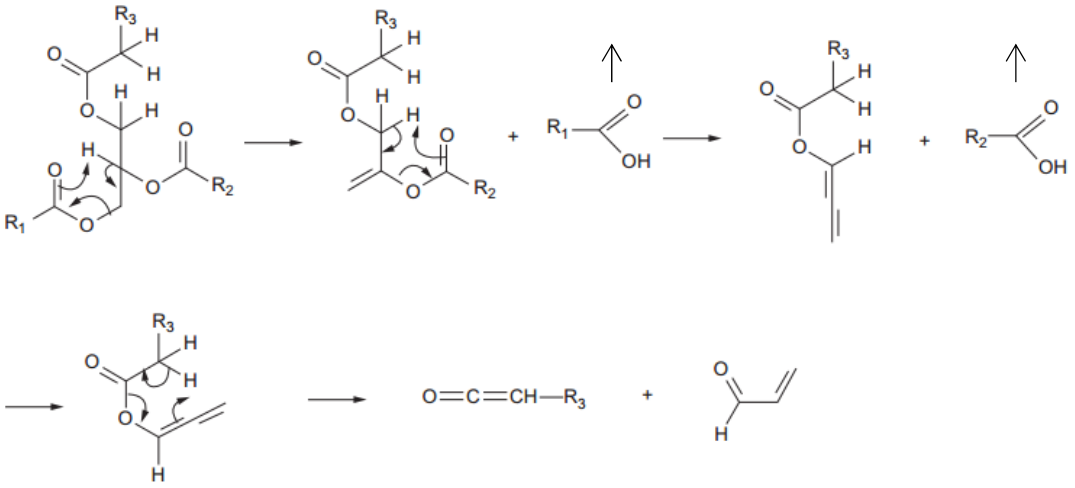

Abbildung 6: Spaltung des Trigylcerids zu Fettsäuren, einer Kohlenwasserstoffkette mit Keten-Rest und einem Acrolein-Molekül

Zusammenfassend entstehen im ersten Schritt aus dem Triglycerid die (ungecrackten) Kohlenwasserstoffketten der Fettsäuren mit neuen funktionalen Gruppen. Daneben entsteht ein Fragment aus dem Glycerin-Teil des Triglycerids. Im Abbildung 6 ist das „übriggebliebene“ Molekül beispielsweise Acrolein.

Nach der Glycerin-Abspaltung entstehen folgende Kohlenwasserstoff-Kettenreste:

- R-H paraffinische Alkane/Alkene
  (Der Rest besitzt keine funktionale Gruppe mehr)
- R-OH paraffinischer Alkohol
- R-CH=O paraffinisches Aldehyd
- R-COOH Fettsäure

Da die Sauerstoffgruppen die reaktionsfreudigsten Stellen im Molekül beschreiben, finden dort weitere Reaktionen statt. Bei Fettsäuren wird darauf detailliert in den Abschnitten 2.3.2 und 2.3.3 eingegangen.

Bei allen Kohlenwasserstoffresten können thermische Crackreaktionen auftreten (siehe Abschnitt 2.3.4)

2.3.2 Decarboxylierung

Der reaktionsfähige Säurerest des Fettsäuremoleküls spaltet bei der Decarboxylierung Kohlenstoffdioxid ab. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 7 gezeigt.

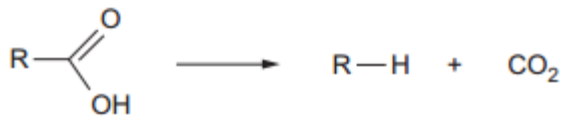

Abbildung 7: Decarboxylierungs-Pfad

Das Nebenprodukt CO_2 reagiert nicht weiter. Bei einer CO_2-Messung im Produktgas kann auf eine Decarboxylierung der Fettsäuren geschlossen werden. Da die Pyrolyse unter Sauerstoffabschluss verläuft, muss der Sauerstoff des Kohlenstoffdioxids aus der Esterbindung des Triglycerids kommen.

2.3.3 Decarbonylierung

Bei der Decarbonylierung wird aus einer Fettsäure Kohlenmonoxid und Wasser abgespalten (Abbildung 8). Durch das freie Bindungspaar entsteht ein paraffinisches Alken.

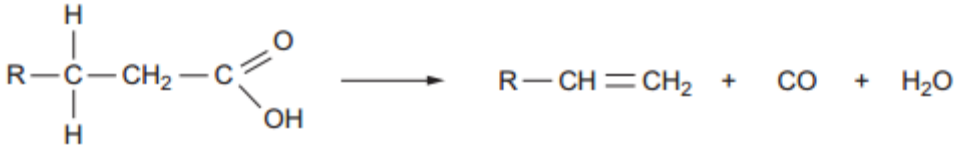

Abbildung 8: Decarbonylierungs-Pfad

Analog zum CO_2 kann auch CO im Produktgas gemessen werden und hier auf eine Decarbonylierung hinweisen.

Die Schritte Decarbonylierung und Decarboxylierung sind bei der Kraftstoffherstellung aus Bio-Ölen von besonderem Interesse: Wie bereits beschrieben, ist der wesentliche Nachteil bei regenerativen Kraftstoffen der gebundene Sauerstoff. Durch die Entstehung von CO und CO_2 bei der Pyrolyse kann leicht festgestellt werden, wie viel Sauerstoff dem Produkt entzogen wird.

2.3.4 Thermisches Cracken

Nach der Glycerinabspaltung und den Säure-Abspaltungsreaktionen sind im Wesentlichen die langen Kohlenwasserstoffketten an weiteren Reaktionen beteiligt: Die Umwandlung von langkettigen Kohlenwasserstoffen in kürzere unter Sauerstoffabschluss wird als thermisches Cracken bezeichnet. Es kommt kein Katalysator zum Einsatz. Die langkettigen Moleküle brechen bei hoher Temperatur aufgrund von Eigen-Schwingungen auf. Die Crackreaktionen sind endotherm.

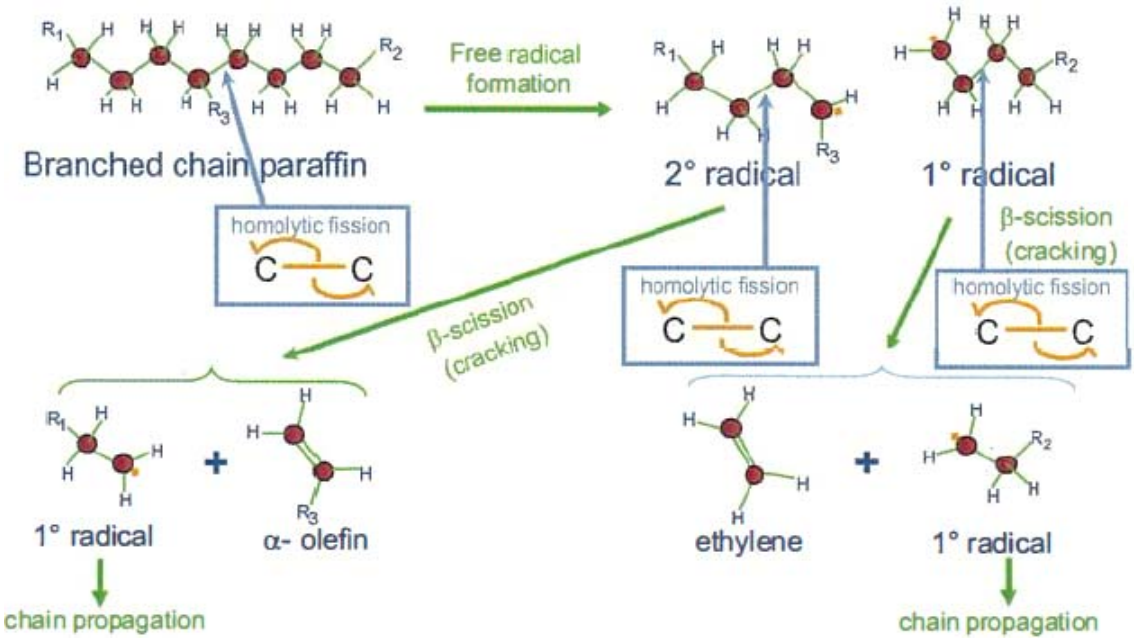

Abbildung 9: Thermisches Crackschema [9]

Abbildung 9 zeigt schematisch den thermischen Crackvorgang. Bei der Aufspaltung entstehen in Zwischenschritten Radikale. Als Endprodukt werden zum einen Alkene erhalten – zum anderen können bei Zusammenschluss zweier Radikale auch kurzkettige Alkane entstehen.

Kurzkettige Alkene (insb. Ethlyen und Propylen) sind von besonderem Interesse für die Kunststoffindustrie.

Thermisches Cracken wird beispielsweise in der Erdöl-Raffinerie bei der Heizölproduktion angewandt: Aus zähflüssigen Erdölfraktionen wird durch thermisches Cracken die Viskosität verringert. Die dazu gehörige Prozesseinheit heißt deshalb Visbreaker.

Da bei bisherigen Experimenten in der Versuchsanlage immer selektive Katalysatoren eingesetzt worden sind, soll an dieser Stelle auf den Unterschied zu bisherigen Versuchen hingewiesen werden. Bei thermischem Cracken wird im Gegensatz zu katalytischem Cracken ein höherer Anteil an kurzkettigen Kohlenwasserstoffen erwartet. Abbildung 10 zeigt einen allgemeinen Vergleich des Produktspektrums zwischen thermischem und katalytischem Cracken.

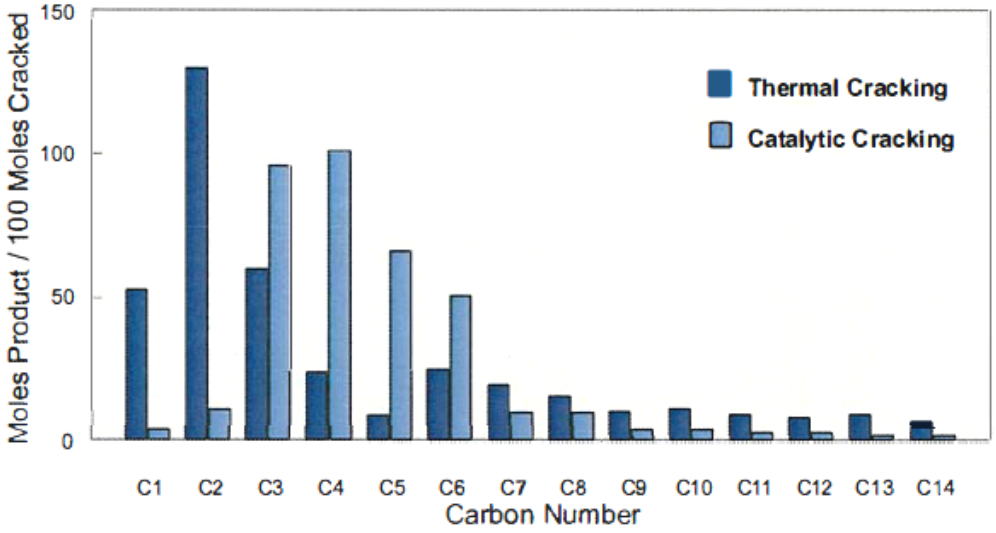

Abbildung 10: Vergleich des Produktspektrums bei thermischem und katalytischem Cracken [9]

2.3.5 Veredelungsreaktionen

Weiters finden neben den bereits gezeigten Reaktionen auch „Veredelungsreaktionen“ statt. Hinsichtlich der Kraftstoff-Qualität und -spezifikation können diese wichtige Reaktionsmechanismen beschreiben – sollen hier jedoch nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden:

- **Isomerisierung**
  Langkettige Moleküle können sich so umordnen, dass energetisch günstigere Zustände entstehen. Insbesondere entstehen aus langen, geraden Kohlenwasserstoff-Ketten Verzweigungen in den Ketten.
- **Cyclisierung**
  Es finden Ringbildungsreaktionen unter Wasserstoffabgabe statt.
- **Aromatisierung**
  Aus einem Ring wird Wasserstoff abgespalten, sodass sich ein cyclischer Kohlenwasserstoff mit konjungierten Doppelbindungen (Aromat) bildet, der sehr stabil ist.

2.3.6 Einstellparameter der Pyrolyse

Bei der Pyrolyse im Allgemeinen können folgende Prozessgrößen variiert werden:

- Reaktionstemperatur
- Verweilzeit
- Druck

Ferner können auch folgende Parameter variiert werden, die einen Einfluss auf die Pyrolyse haben:

- Strömungszustand im Reaktor
- Bettmaterial (insb. Struktur der Oberfläche)

In der Diplomarbeit wird eine Variation der zwei wichtigsten Parameter, Temperatur und Verweilzeit, durchgeführt. Die Verweilzeit beeinflusst den Strömungszustand, jedoch sind bei turbulenter Strömung im Allgemeinen kaum Gradienten in der Radialdurchmischung feststellbar.

2.3.7 Referenzen zu Crackversuchen von Rapsöl

Thermische Crackversuche mit Rapsöl sind in kleinem Maßstab schon durchgeführt worden. Idem [8] hat Versuche mit Rapsöl und unterschiedlichen Katalysatoren oder Inert-Oberflächen, Verweilzeiten und Temperaturen durchgeführt. Als Vergleichswert für Quarzsand können die Werte der Versuchsreihe „Silica“ ausgewählt werden. Der nordamerikanische Handelsname für Rapsöl ist „Canola“ (Abgeleitet ist der Name von *Canadian Low Acid Oil*).

Die Versuchsanlage von Idem ist verglichen mit der in dieser Diplomarbeit beschriebenen Anlage um zwei Größenordnungen kleiner. Die maximale Feedmenge beträgt 24,2 g/h.

Die Pyrolyse wurde bei einer Temperatur von 400 °C und 500 °C durchgeführt.

Die Raumgeschwindigkeit der Quarzsandversuche beträgt 12,1 h^{-1}, was einer Verweilzeit von 298 s entspricht. Im Leerraum sind Versuche mit einer Verweilzeit von 234 s und 1125 s durchgeführt worden.

Als Ergebnisse der von Idem durchgeführten Versuchen sind Tabellen mit Produktgas-Bestandteilen dargestellt. Es werden diverse gasförmige und flüssige Komponenten aufgelistet. Die Referenzversuche von Idem können mit den in dieser Diplomarbeit vorgestellten Versuchen verglichen werden (vgl. Kapitel 4.2.7).

Weiters sind Crack-Versuche mit unterschiedlichen inerten Oberflächen im Reaktor durchgeführt worden [10]. Es wurde Füllmaterial wie Quarzsand-Granulat, Glaswolle, Keramikplättchen mit einem Leerreaktor verglichen. Die Form der inerten Oberfläche hat nach Idem keinen signifikanten Einfluss auf das thermische Crackverhalten von Rapsöl.

2.4 Grundlagen der Wirbelschicht

Es wird ein Haufwerk aus Feststoffpartikeln von unten durch ein Fluid angeströmt. Bei einer ausreichend hohen Anströmgeschwindigkeit kommt es zu einer Auflockerung der Schüttung. Durch die Auflockerung verhält sich die Schüttung selbst wie ein Fluid, weswegen von einem *fluidized bed* (engl.) oder einer Wirbelschicht gesprochen wird.

Fluidisierungsmedien können im Allgemeinen Gase oder Flüssigkeiten sein. Hier wird ausschließlich auf gasdurchströmte Schüttungen bezogen.

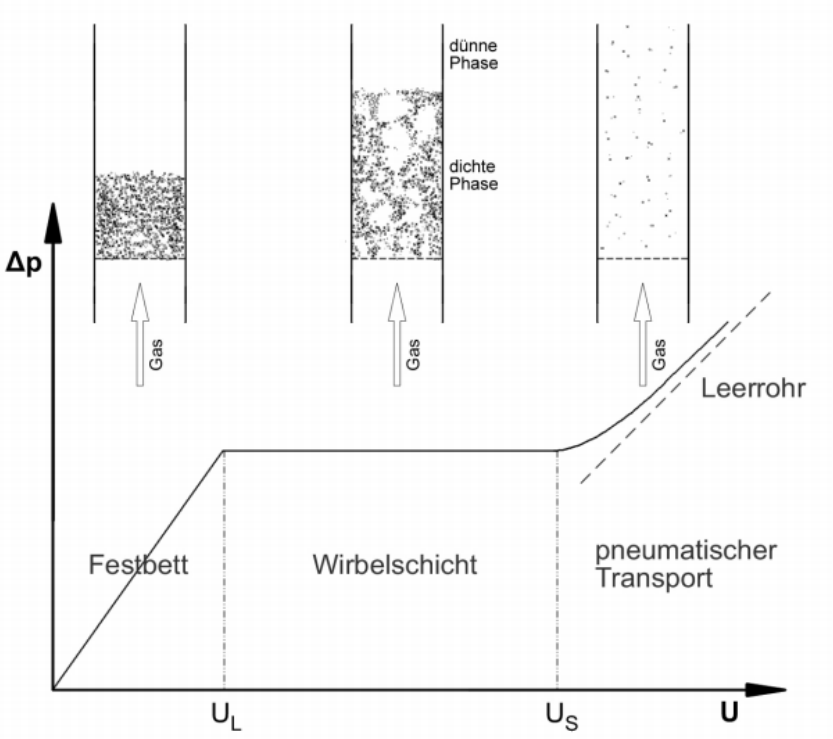

Abbildung 11: Zustandsdiagramm für durchströmte Haufwerke [11]

In Abbildung 11 wird ein typischer Verlauf des Druckverlusts des Haufwerks bei aufgeprägter Gasdurchströmung aufgezeigt. Hierin gilt als Maß für die Durchströmung die Leerrohrgeschwindigkeit U. Der Gasvolumenstrom wird auf die Querschnittsfläche der Wirbelschicht bezogen und bildet somit eine hypothetische mittlere Gasgeschwindigkeit ohne Partikel.

$$U = \frac{\dot{V}}{A} \tag{2.2}$$

In einer Partikel-Schüttung mit dem Volumen V_{Sch} gibt es ein großes Hohlraumvolumen V_L. Die Porosität ε ist der volumenmäßige Leerraumanteil.

$$\varepsilon = \frac{V_L}{V_{Sch}} \tag{2.3}$$

Bei geringen Gasvolumenströmen reicht es nicht aus, Partikel zu bewegen und zu verwirbeln. Es handelt sich hierbei um ein durchströmtes Haufwerk. Wegen der Reibung des Gases an den Einzelpartikeln auf dem Weg durch die freien Volumina entsteht ein Druckverlust Δp, der mit zunehmendem Volumenstrom steigt[1].

Ab dem Lockerungspunkt U_L kommt es zur Bildung einer Wirbelschicht. Das Gas „trägt" die Partikelschüttung. Charakteristisch ist für die Wirbelschicht, dass eine Steigerung des Gasvolumenstroms keinen weiteren Druckanstieg bewirkt. Es kommt bei einer Steigerung aber zum Anstieg des Leerraumvolumens (bzw. der Porosität), d.h. die Wirbelschicht dehnt sich nach oben hin aus. Der Druckverlust entspricht dem Gewicht der Schüttung

Bei hohen Gasvolumenströmen wird die Schwebegeschwindigkeit der Partikel überschritten. Die Partikel werden vom Gas aus der Wirbelschichtzone ausgetragen. Wird kein Feststoff nachgeführt, so handelt es sich um einen instationären Prozess. Der Druckverlust steigt im stationären Fall bei Volumenstromerhöhung weiter an, da dann Reibungsphänomene analog zur Rohrreibung auftreten, die sich proportional zum Quadrat der Strömungsgeschwindigkeit verhalten.

Wirbelschichten zeichnen sich durch einen äußerst intensiven Kontakt zwischen Gas und Feststoff aus. Durch die gegebene Konstellation wird die Energie des Druckverlusts nicht, wie bei „klassisch" durchströmten Rohren aufgrund der Gaszähigkeit, direkt in Wärme umgewandelt. Die Energie des Druckverlusts verursacht als Zwischenschritt eine mechanische Durchmischung der Partikel.

In der Wärmelehre wird bei Nusselt-Korrelationen im turbulenten Bereich ein Druckverlust-Beiwert ξ verwendet. Je höher der Druckverlust, desto höher die Nusselt-Zahl und damit auch der Wärmeübergang [12]. Bezogen auf die Wirbelschicht bewirkt, analog dazu, eine Steigerung der für den Druckverlust aufgewendeten Energie, eine höhere Durchmischung der Schüttung.

[1] Die Carman-Kozeny-Gleichung beschreibt den Druckverlust bei laminar durchströmten Haufwerken. Der Druckverlust ist proportional zum Volumenstrom.

2.4.1 Fluiddynamische Größen und dimensionslose Kennzahlen

Bei Berechnungen von Wirbelschichten werden dimensionslose Kennzahlen verwendet. Die häufig in der Fluiddynamik verwendete Reynolds-Zahl Re_L wird für die Wirbelschicht mit der Leerrohrgeschwindigkeit U, dem mittleren (Sauter-)Partikeldurchmesser d_{SV} sowie mit der Gasdichte ρ_G und der dynamischen Viskosität μ_G des Gases gebildet.

$$Re_L = \frac{U_L \cdot \rho_G \cdot d_{SV}}{\mu_G} \tag{2.4}$$

Der Sauterdurchmesser ist wie folgt definiert: Werden die tatsächlichen Volumina und Oberflächen aller Einzelteilchen in einer Partikelschüttung in Relation gesetzt, so entspricht der Sauterdurchmesser der Schüttung genau dem Durchmesser einer Einzelkugel, die dasselbe Verhältnis aufweist. Mit Formel (2.5) kann der Sauterdurchmesser gebildet werden.

$$d_{SV} = 6\frac{\sum V_{Part}}{\sum O_{Part}} \tag{2.5}$$

Wird das Einzelteilchen in einer Gasströmung betrachtet, so wird die Reynolds-Zahl Re_S verwendet: Anstatt der Leerrohrgeschwindigkeit wird die Sinkgeschwindigkeit U_S des Partikels verwendet.

$$Re_S = \frac{U_S \cdot \rho_G \cdot d_{SV}}{\mu_G} \tag{2.6}$$

Neben der Reynolds-Zahl wird die Archimedes-Zahl Ar als weitere dimensionslose Kennzahl benötigt. In der Ar-Zahl wird die Dichtedifferenz zwischen Feststoff und Gas genutzt.

$$Ar = \frac{\rho_G \cdot d_{SV} \cdot (\rho_P - \rho_G) \cdot g}{{\mu_G}^2} \tag{2.7}$$

Als Vereinfachung kann bei (drucklosen) Wirbelschichten angenommen werden:

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

2.4.2 Druckverlust in der Wirbelschicht

In der Wirbelschicht wird die Schüttung vom Gas in Schwebe gehalten. Für die Berechnung des Druckverlustes muss hier nicht auf Strömungs-Druckverlustgleichungen verwiesen werden. Der Druckverlust kann direkt mit einer globalen Kräftebilanz berechnet werden.

$$Druckverlust = Gewichtskraft - Auftriebskraft$$

$$\Delta p \cdot A = m_{Sand} \cdot g - m_{Sand} \cdot g \cdot \frac{\rho_G}{\rho_P} \tag{2.8}$$

Die Auftriebskraft kann aufgrund der geringen Gasdichte vernachlässigt werden, somit gilt:

$$\Delta p \cdot A \approx m_{Sand} \cdot g \tag{2.9}$$

2.4.3 Lockerungsgeschwindigkeit

Die Lockungsgeschwindigkeit U_L ist für einen effizienten Betrieb der Wirbelschicht von Interesse. Je weniger Gas verwendet werden kann, desto geringer sind die Kosten der Gebläse-Leistung und desto geringer ist der Partikelaustrag. Jedoch ist die Bettausdehnung geringer und es wird evtl. nicht die gewünschte Durchmischung erreicht.

Um die Lockerungsgeschwindigkeit praktisch zu bestimmen, wird der Druckverlust bei variablem Gasvolumenstrom aufgezeichnet. Es erweist sich als vorteilhaft, bei jeder Messung die Wirbelschicht zuerst komplett aufzuprägen und dann den Gasvolumenstrom zum gewünschten Messpunkt (insbesondere im Festbett) zu minimieren.

Auf theoretischem Wege kann der Lockerungspunkt mithilfe der Ergun-Gleichung abgeschätzt werden. Die Ergun-Gleichung beschreibt im Allgemeinen, halbempirisch, ein durchströmtes Haufwerk im Übergangsbereich. Darin befindet sich je ein Term für den laminaren (links) und turbulenten Bereich (rechts):

$$\frac{\Delta p}{H} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu_G \cdot U_L}{{d_{SV}}^2} + 1{,}75 \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_G \cdot {U_L}^2}{d_{SV}} \tag{2.10}$$

Es handelt sich bei Formel (2.10) bei der Auflösung nach U_L um eine quadratische Gleichung. Mittels der dimensionslosen Kennzahlen in 2.4.1 und vorangegangener

Definition der Wirbelschicht wird häufig eine nach U_L aufgelöste Näherung zur Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit verwendet:

$$U_L = \frac{\mu_G}{\rho_G \cdot d_{SV}} \left(\sqrt{33{,}7^2 + 0{,}0408 \cdot Ar} - 33{,}7 \right) \tag{2.11}$$

Gleichung (2.11) gilt für Re_L-Bereiche von 0,001 bis 4000.

2.4.4 Schwebegeschwindigkeit

Um die maximale Strömungsgeschwindigkeit zu bestimmen, bei der es zu keinem Austrag der Teilchen kommt oder um die minimale Geschwindigkeit für den pneumatischen Transport zu ermitteln, muss die Sink- bzw. Schwebegeschwindigkeit des Einzelteilchens betrachtet werden.

Die Grenze zwischen Transport und Absinken ist das Schweben. Dann gilt folgendes Kräfte-Gleichgewicht:

$$Gewichtskraft = Widerstandskraft + Auftriebskraft$$

Nach Einsetzen aller Terme und Auflösen nach U_s wird Formel (2.12) erhalten:

$$U_S = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_P - \rho_G}{\rho_G} \cdot \frac{d_{SV} \cdot g}{c_W(Re_S)}} \tag{2.12}$$

2.4.4.1 Laminarer Bereich

Bei laminaren Strömungen mit $Re_S < 0{,}2$ gilt:

$$c_W = \frac{24}{Re_S}$$

Eingesetzt in Formel (2.12) ergibt sich die Stokessche Gleichung:

$$U_S = \frac{(\rho_P - \rho_G) \cdot {d_{SV}}^2 \cdot g}{18 \cdot \mu_G} \tag{2.13}$$

2.4.4.2 Übergangsbereich

Im Übergangsbereich $0{,}2 < Re_S < 1000$ werden empirische Ansätze zur Berechnung des Widerstandbeiwerts verwendet:

$$c_W = \frac{24}{Re_S} + \frac{4}{\sqrt{Re_S}} + 0{,}4 \qquad (2.14)$$

Da in Re_S die Anströmgeschwindigkeit U_s enthalten ist, muss die Berechnung des Widerstandsbeiwerts iterativ erfolgen.

2.4.4.3 Turbulenter Bereich

Im turbulenten Bereich bleibt der Widerstandbeiwert konstant bei $c_w = 0{,}43$. Damit ergibt sich folgende Gleichung für die Schwebegeschwindigkeit.

$$U_S = 1{,}761 \cdot \sqrt{\frac{\rho_P - \rho_G}{\rho_G} \cdot d_{SV} \cdot g} \qquad (2.15)$$

2.4.5 Klassifikation von Wirbelschichten

Wirbelschichten werden wie in Abbildung 12, Zeichnungen (b) bis (g), klassifiziert. Bild (a) entspricht der Durchströmung eines Festbetts; Bild (h) beschreibt den pneumatischen Transport.

Die angestrebte Wirbelschicht ist die blasenbildende in Bild (d): Durch das Aufsteigen von Gasblasen kommt es im Bereich des Nachlaufs der Blase und beim „Zerplatzen“ der Blase an der Oberfläche zu einer sehr intensiven Durchmischung der Partikel. Wird die Wirbelschicht ausgehend von (d) mit geringerem Volumenstrom beaufschlagt, so kommt es zu einer weniger intensiven Durchmischung, bis im Grenzfall der Lockerungspunkt (b) erreicht ist. Sonderformen der Wirbelschichten sind beispielsweise in engen Behältern (e + f) oder bei hohen Fluidisierungs-Einstellungen festzustellen (g).

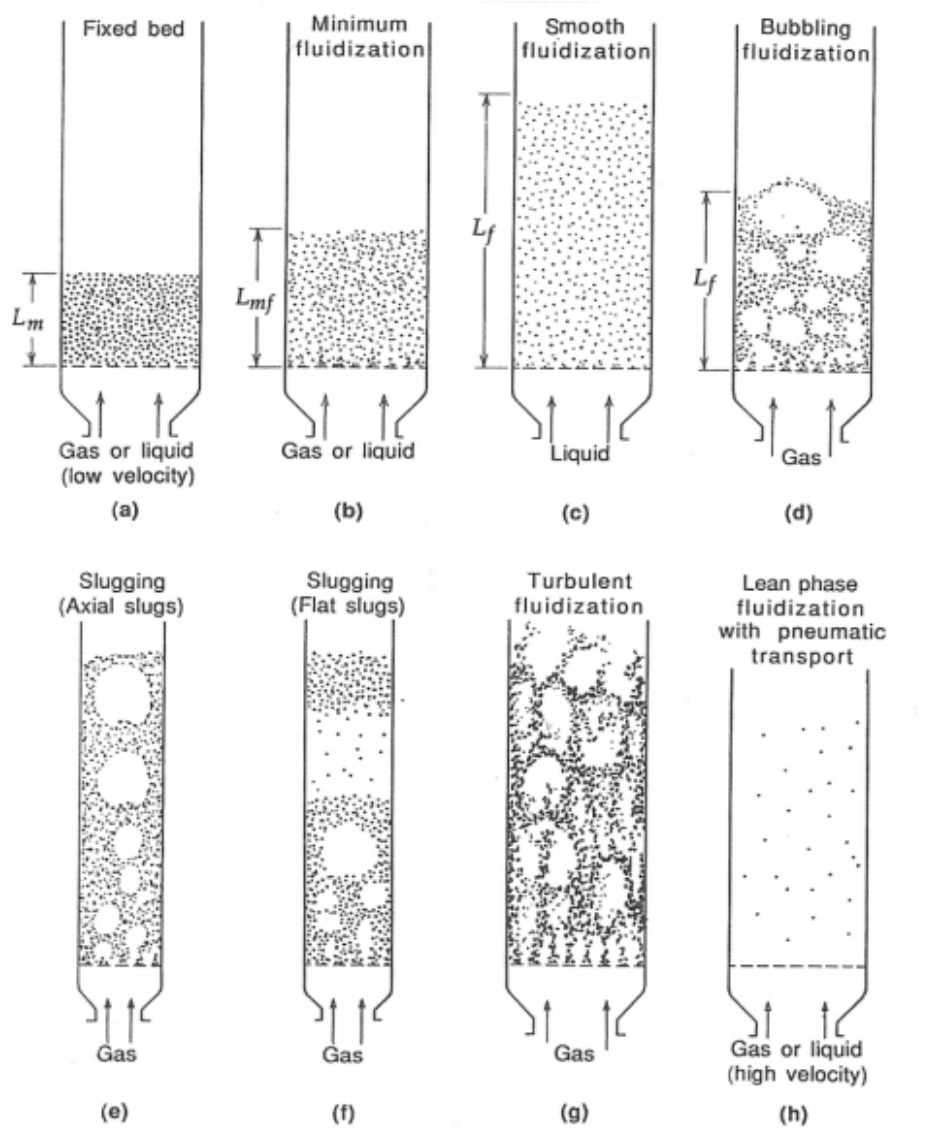

Abbildung 12: Klassifikation von durchströmten Haufwerken [11]

2.4.6 Klassifikation von Partikeln

Geltart hat verschiedene Gruppen von Schüttgütern in Hinsicht auf ihre Fluidierungseigenschaften klassifiziert. Dabei sind die Parameter der Korndurchmesser und die Dichtedifferenz zwischen Feststoff und Gas (siehe Abbildung 13). Zunächst gibt es zwei Kategorien besonders gut fluidisierbarer Teilchen:

- **Geldart-Gruppe A**
  Bei Betreiben einer Wirbelschicht am Lockerungspunkt mit zunehmendem Volumenstrom verursachen die leicht kohäsiven Teilchen der Gruppe A zunächst nur eine größere Bettausdehnung, bevor es bei weiterer Volumenstromerhöhung zur Blasenbildung kommt.

- **Geldart-Gruppe B**
  Diese Gruppe bildet sofort nach Überschreiten der Lockerungsgeschwindigkeit Blasen.

Weiters sind zu den zwei Gruppen A und B historisch zwei weitere Gruppen besonders großer und besonders kleiner Partikel hinzugefügt worden:

- **Geldart-Gruppe C**
  Diese kleinen Partikel besitzen starke Haftkräfte, wodurch sie schwer zu fluidisieren sind. Die Durchmischung ist schlecht und es kommt zu unerwünschter Pfropfen- und Kanalbildung.

- **Geldart-Gruppe D**
  Besonders dichte und/oder große Partikel sind aufgrund der sehr hohen Gasvolumenströme nicht mehr als blasenbildende Wirbelschichten ausführbar.

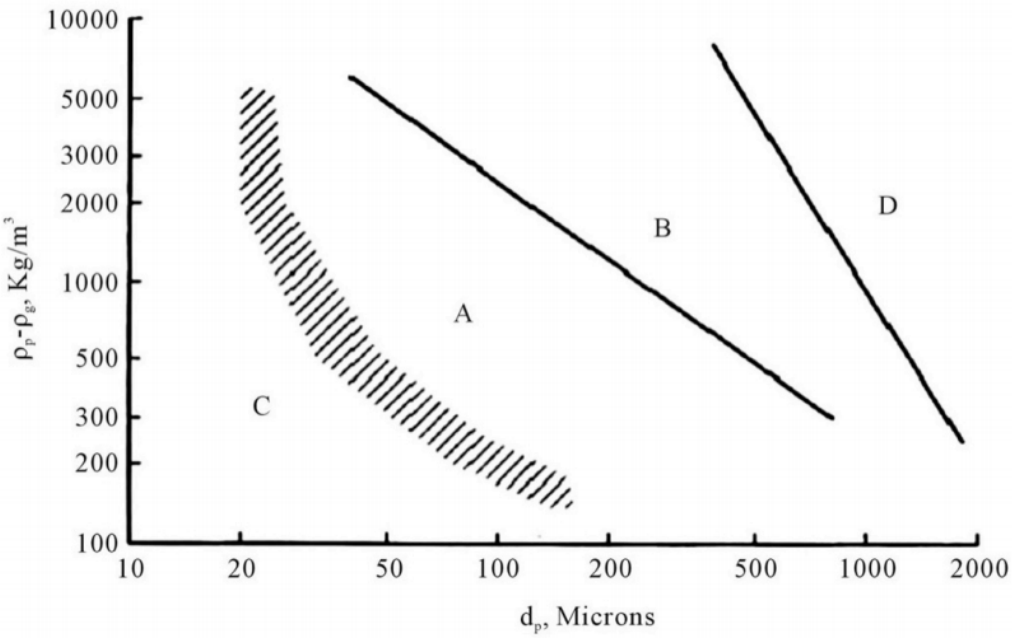

Abbildung 13: Klassifizierung von Schüttgütern nach Geldart

3 Versuchsanlage

3.1 Beschreibung der Prozess-Anlage

Zur Durchführung der Rapsöl-Pyrolyse-Experimente wird die von Bilansky [13] errichtete Crack-Anlage verwendet. Diese ist wiederum eine Neukonzeption der von Reichhold [14] entwickelten Anlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht und örtlich getrennten Reaktions- und Regenerationszonen. Die bestehende Anlage kann ohne wesentliche Umbauten genutzt werden. Insbesondere ist dadurch eine gute Vergleichbarkeit von neuen Versuchsergebnissen mit früheren Ergebnissen mit unterschiedlichen Einsatzstoffen gegeben.

3.1.1 Funktion der Anlagenbereiche

Das in Abbildung 14 dargestellte Blockdiagramm stellt systematisch das Verfahren in der Versuchsanlage dar.

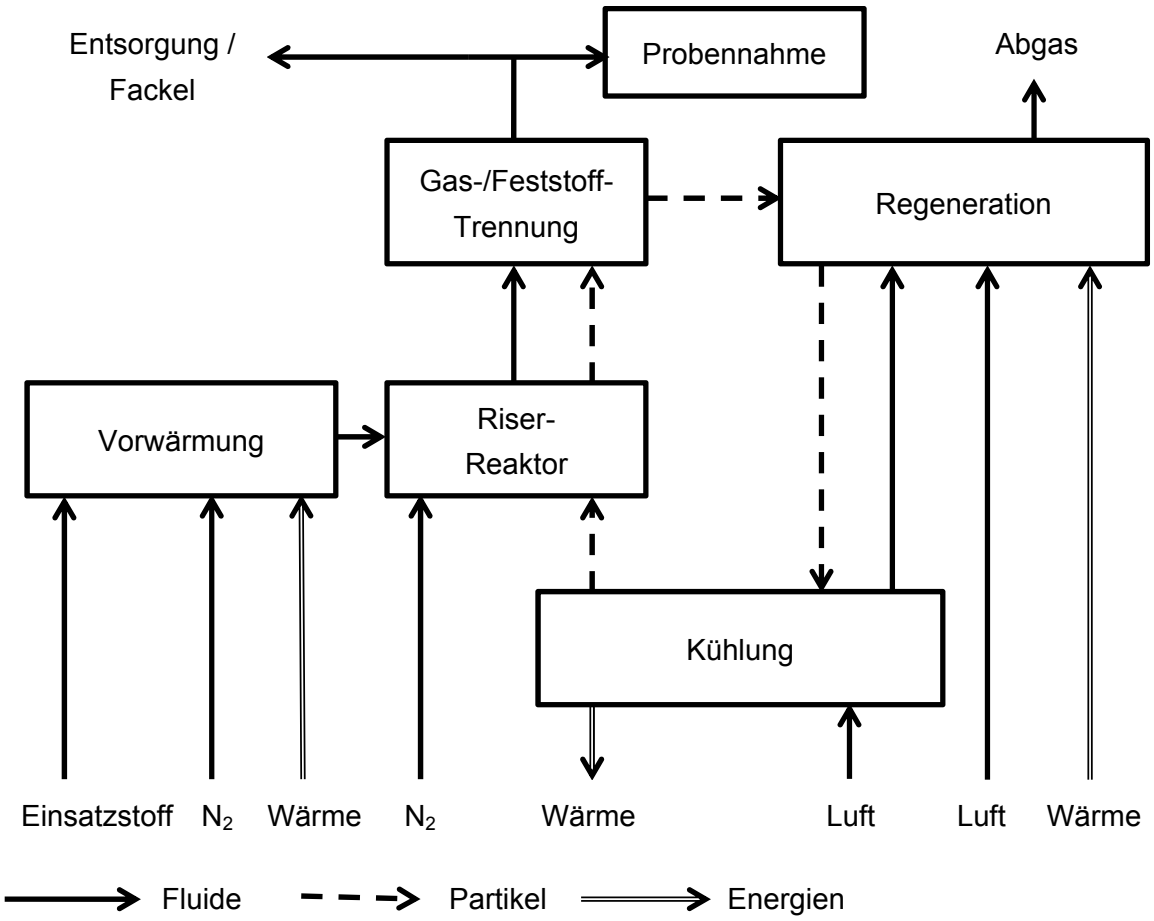

Abbildung 14: Blockschema des Anlagensystems mit Stoffen und Energien

Deutlich ersichtlich sind die räumlich getrennten Reaktions- und Regerationszonen. Die Partikel zirkulieren, während die Fluide zwischen den zwei Zonen keinen Kontakt haben.

Mithilfe der Zeichnung der Versuchsanlage in Abbildung *15* wird die anlagentechnische Umsetzung verdeutlicht.

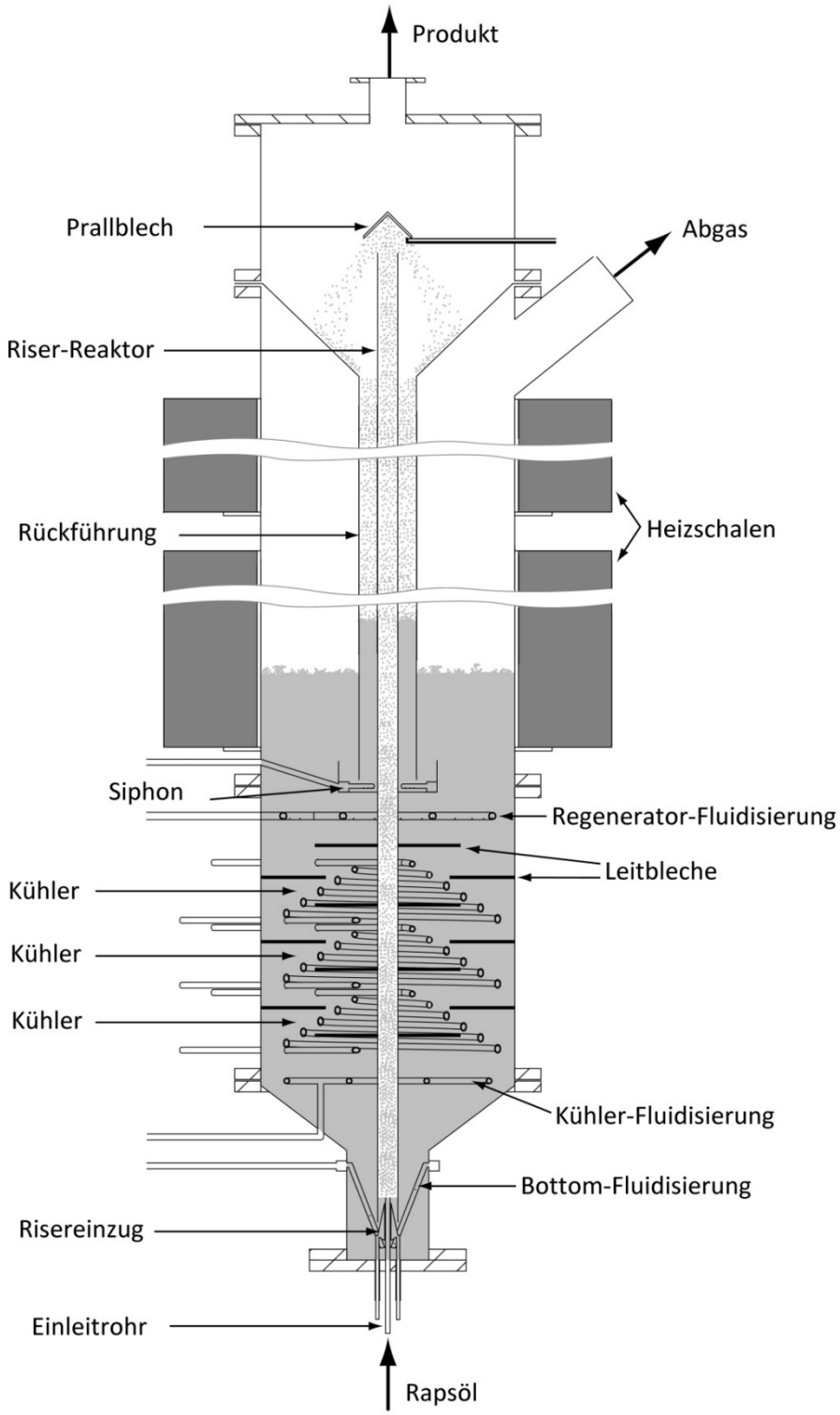

Abbildung 15*: Anlagenschema der Crackanlage*

3.1.1.1 Vorwärmung und Feedzufuhr

Der Einsatzstoff – das Rapsöl – wird außerhalb der Anlage in einem Glasgefäß vorbereitet. Beim niedrigviskosen Rapsöl reicht die Vermischung durch einen Magnetrührer.

Der Einsatzstoff kann bei Raumtemperatur gepumpt werden. Durch eine zwangsfördernde Zahnradpumpe wird das Öl in einen Vorwärmeofen geleitet. Der Ofen besteht aus einer Rohrwendel, die sich in einer isolierten, mit zwei Heizschalen umschlossenen Umgebung befindet. Die Ofenraumtemperatur wird auf 360 °C geregelt. In der Rohrwendel soll die Unterkühlung des Öls minimiert werden. Je nach Ofenaustrittstemperatur kann es hier zur Glycerin-Abspaltung und zur Verdampfung von ersten Fragmenten kommen.

Bei den durchgeführten Pflanzenölversuchen mit Quarzsand hat es sich als notwendig erwiesen, zusätzlich Stickstoff zusammen mit dem Öl durch den Vorwärmeofen zu führen, um sicherzustellen, dass bei geringer partieller Verdampfung im Ofen noch ein ausreichend hoher Gas-Volumenstrom am Reaktoreintritt für den pneumatischen Transport der Sandpartikel gewährleistet werden kann.

3.1.1.2 Reaktor

Der eigentliche Reaktor ist als Riser (-Rohrreaktor) ausgeführt, in dem das Edukt unten eingeleitet, mit dem Quarzsand in Kontakt gebracht und pneumatisch noch oben befördert wird. Der wärmere Sand stellt das für die Versuche notwendige Temperaturniveau her. Der Wärmeübergang von den wärmeren Partikeln auf das Öl ist sehr hoch. Grund hierfür ist zum einen der hohe Gas-Feststoff-Wärmeübergang in einer Wirbelschicht. Zum anderen ist der Enthalpieeintrag des Sandes wesentlich höher als der des Öls selbst. Der Sand kühlt in der Eintrittszone daher nur unwesentlich ab.

Ursprünglich ist der Riser-Reaktor konzipiert worden, um einen intensiven Kontakt der Öle mit Katalysatorpartikeln zu ermöglichen. Bei den durchgeführten Versuchen mit inertem Quarzsand hingegen ist dessen Funktion neben der intensiven Wärmeeinbringung am Reaktoreintritt die möglichst konstante Temperaturführung im kompletten Reaktorverlauf: Entstehende Reaktionswärme und von außen eingebrachte Wärme durch das Reaktionsrohr können wegen der hohen Wärmekapazität des Sandes somit nur mehr eine wesentlich geringere Temperaturänderung bewirken.

Zuletzt trägt der Quarzsand den entstehenden Koks aus dem Reaktionsrohr, sodass es an der Rohrwand zu keiner unerwünschten Koks-Ablagerung kommt. Die Verweilzeit innerhalb des Risers ist in der Größenordnung von wenigen Sekunden (im Kapitel 4.2 wird hierauf detailliert eingegangen).

Durch einen höheren Gas-Durchsatz im Reaktor (Feedmenge und Riserfluidisierung) wird im Allgemeinen auch mehr Quarzsand in den Riser eingezogen.

3.1.1.3 Produktgastrennung

Im Anschluss an den Reaktor wird der Feststoff vom Produktgas separiert. Ein nach unten gerichteter Prallteller ändert die Strömungsrichtung. Durch die große Querschnittserweiterung vom Riser-Rohr auf den oberen Produktgasbereich wird die mittlere Gasgeschwindigkeit verringert und die Sinkgeschwindigkeit der Sandpartikel unterschritten, sodass es zu einer Trennung kommt.

Das Produktgas wird über begleitbeheizte Rohre zu der Probennahmestelle geführt, auf die in Kapitel 3.4.3 weiter eingegangen wird. Über eine Fackel wird das nicht zu der Probennahmestelle geführte Produkt verbrannt.

Der abgetrennte, mit Koks beladene Sand fällt über einen Ringspalt in den „Siphon“. Dessen Niveau wird durch eine Fluidisierung und nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren, auf dem des Regenerators gehalten. Der Siphon bildet auch eine Gas-Sperre, sodass es zu keinem Gasaustausch zwischen Regenerator und Produktgasbereich kommen kann.

3.1.1.4 Regenerator

Da es im Betrieb zu Koksablagerungen auf den Sandpartikeln kommt und diese ohne Regeneration keine stationäre Fahrweise ermöglichen, wird der Koks in der äußeren Zone der Anlage verbrannt. Die notwendige Temperatur soll mindestens 620 °C betragen. Über eine elektrische, außen am Behälter anliegende Heizung wird die Regeneratortemperatur geregelt.

Die Abbrandzone wird als Wirbelschicht geführt. Über einen Düsenring wird Luft für die Wirbelschicht-Fluidisierung und der für die Verbrennung notwendige Sauerstoff in den Regenerator eingebracht.

Um den Partikelaustrag möglichst klein zu halten, ist oberhalb der Wirbelschicht ein großer Leerraum („Freeboard“) angeordnet.

Am Abgasaustritt befindet sich oberhalb des Freeboards eine Abzugsstelle für eine Gasmessung.

3.1.1.5 Wirbelschichtkühler und Bodeneinzug

Unterhalb des Regenerators ist der Wirbelschicht-Kühler. Um das für die Koksverbrennung notwendige Temperaturniveau erreichen zu können, wird viel Wärme benötigt. Die Temperatur des dem Reaktor zugeführten Sandes muss zur Einstellung gewünschter Reaktortemperaturen um bis um 200 K abgesenkt werden. Der Kühler besteht aus drei, etwa 3 m langen Rohrspiralen. Zur besseren Führung des Sandes ist eine Labyrinthführung mittels Ablenkblechen („Baffles“) realisiert. In den Kühlspiralen kann wahlweise Druckluft oder Wasser als Kühlmedium verwendet werden.

Die Funktion des untersten Bereichs der Anlage ist die Bereitstellung des Quarzsandes für den Einzug in den Riser. Durch eine Wirbelschicht im Bodenbereich wird ein

gleichmäßiger Einzug ermöglicht. Der vom Kühler kommende Quarzsand hat teilweise eine hohe lokale und zeitliche Temperaturschwankung. Durch eine ausreichende Fluidisierung wird eine Durchmischung im Bodenbereich sichergestellt, sodass Temperaturspitzen im Einzug in den Reaktor minimiert werden.

Neben dem Gasdurchsatz ist auch die Bodenfluidisierung eine wesentliche Prozessgröße, die den Quarzsandumlauf bestimmt (für quantitative Messungen wird auf Danner [15] verwiesen).

3.1.2 Fluidisierte Zonen

In der Versuchsanlage gibt es fünf begaste Zonen. Diese sind mit ihren jeweiligen Funktionen, ihrer Fluidierungsart (vgl. Kapitel 2.4) und ihrem Fluidisierungsgas in Tabelle 3 beschrieben.

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

Tabelle 3: Begaste Zonen in der Versuchsanlage

3.1.3 Temperaturführung

Das Wärmeträgermedium Quarzsand passiert während der Zirkulation in der Anlage verschiedene Temperaturzonen. Einstellbare Größen sollen die Reaktormitteltempera-

tur und die Regeneratortemperatur sein. Die zwei Stellgrößen hierzu sind die elektrische Leistung der Regenerator-Beheizung, sowie der Wärmeaustrag des Kühlers.

Die Regelung der Regeneratortemperatur funktioniert automatisch über eine Regelstrecke: Hierzu wird die Temperatur in der Regenerator-Wirbelschicht gemessen.

Die Reaktortemperatur wird über den Kühler gesteuert. Es wird wahlweise ein manuell einstellbarer Volumenstrom Wasser oder Druckluft zum Wärmeabtransport eingesetzt. Die Regelstrecke ist sehr lang: Deshalb erweist es sich als vorteilhaft, über Vorversuche und den vorherigen Versuchen Zieltemperaturen abzuschätzen.

Es ist anzumerken, dass sich etwa 100 kg Quarzsand in der Anlage befinden. Damit sind Aufheizvorgänge – trotz der hohen installierten Heizleistung – mit ca. 150 K/h sehr lange.

3.2 Einsatzstoffe

3.2.1 Bettmaterial

Als Bettmaterial für die Wirbelschicht wird „Quarzsand ME 0,1 - 0,2“ der Firma „Quarzwerke Österreich GmbH“ verwendet.

3.2.1.1 Spezifikation

In der Hersteller-Spezifikation des Quarzsands ist eine Siebanalyse (Tabelle 4), eine chemische Analyse (Tabelle 5) und die Dichte gegeben.

Korngröße	**Siebrückstand [m%]**
0,355	0
0,250	5
0,125	75
0,063	19
Durchgang	1

Tabelle 4: Quarzsand - Spezifikation: Siebanalyse

Stoff	**Summenformel**	**Anteil [m%]**
Siliziumdioxid	SiO_2	91
Aluminiumoxid	Al_2O_3	5,5
Eisen(III)-oxid	Fe_2O_3	0,3

Tabelle 5: Quarzsand - Spezifikation: Chemische Analyse

Die feststoffdichte beträgt $\rho_P = 2650\ kg/m^3$. Die Dichte einer Quarzsand-Schüttung beträgt $\rho_{Bulk} = 1500\ kg/m^3$.

3.2.1.2 Partikelanalyse

Die Siebanalyse beschreibt eine Korngrößen-**Massen**verteilung. Zusätzlich zu der Siebanalyse wird eine optische Partikelanalyse durchgeführt, um die Korngrößen-**Anzahl**verteilung zu bestimmen.

Bei Korngrößenverteilungen kann die Anzahl (Index 0), die Oberfläche (Index 2) oder das Volumen bzw. die Masse (Index 3) der Körner betrachtet werden [16]. Die Wirbelschichteigenschaften werden im Wesentlichen durch den Sauterdurchmesser (vgl. 2.4.1), in den die Oberfläche und das Volumen eingehen, bestimmt.

In Abbildung 16 ist eine Vergrößerung des Quarzsandes dargestellt: Zum einen sind die Partikel sehr „kantig“, zum anderen liegt eine breite Korngrößenverteilung vor. In Abbildung 17 ist ein FCC-Katalysator im gleichen Maßstab dargestellt, der aus einer Versuchsanalage kommt. Der industrielle Katalysator ist rund und hat einen Formfaktor nahe 1. Weiters ist die Breite der Korngrößenverteilung deutlich kleiner.

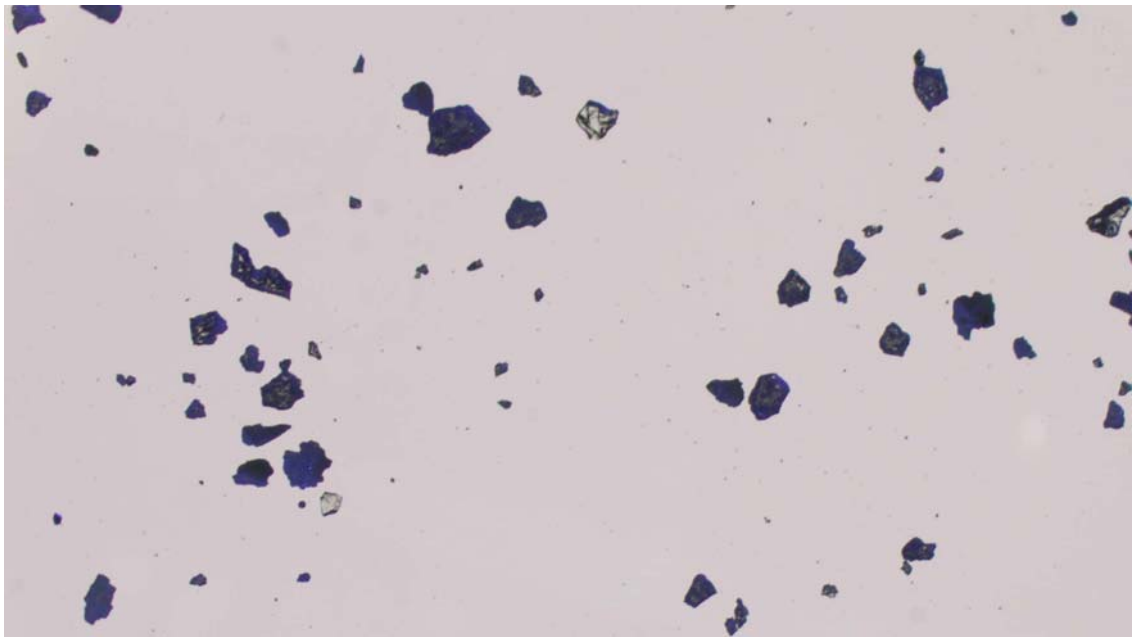

Abbildung 16: Partikelanalyse Quarzsand

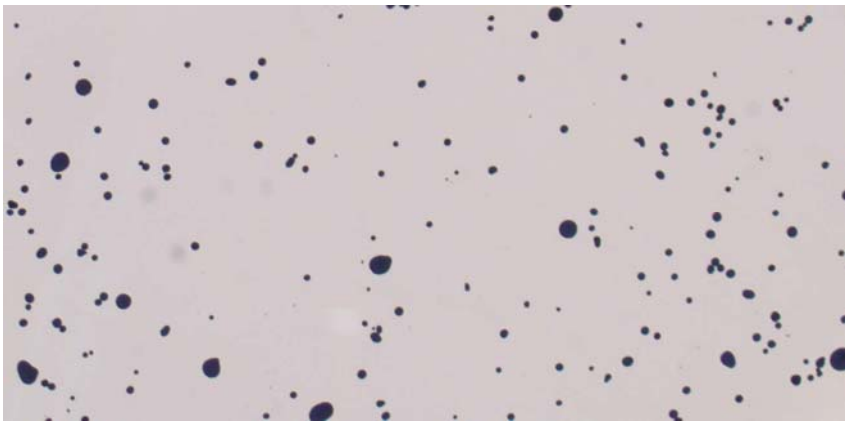

Abbildung 17: Partikelanalyse eines industriellen eingesetzten FCC-Katalysators

In Abbildung 18 ist die Korngrößen-**Anzahl**verteilung dargestellt (Die Quelldaten befinden sich in Anhang B). Aus der Analyse geht hervor, dass ca. 40 % der Teilchen kleiner als 30 µm sind. Beim Betrieb der Wirbelschicht wird der Feinanteil weitgehendst ausgetragen. Der analysierte Quarzsand ist nicht in der Anlage eingesetzt worden und erklärt deshalb den vorhanden hohen Feinanteil. Jedoch ist nicht die Anzahl der Partikel bedeutend für die Fluidisierungseigenschaften – es kommt auf deren Oberfläche und das Volumen an, womit der Feinanteil einen unbedeutenden Anteil erhält.

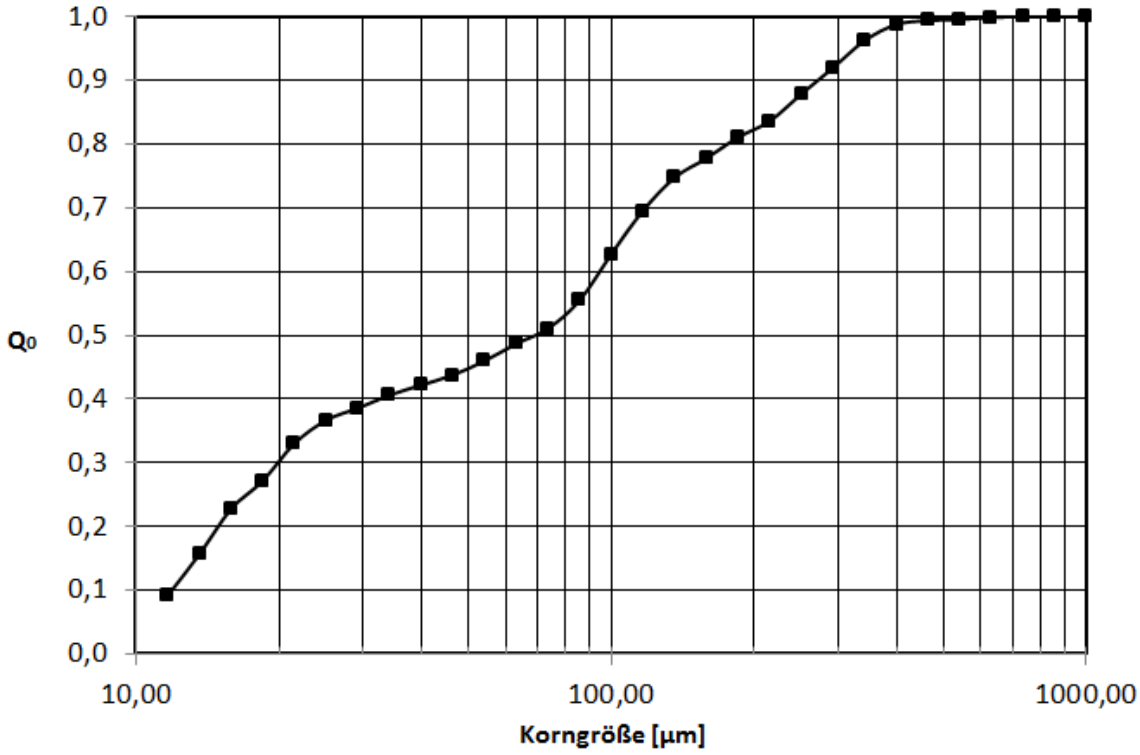

Abbildung 18: Korngrößensummenverteilung Quarzsand (Index 0)

Aus der Anzahlverteilung (Index 0) soll eine Oberflachen- (Index 2) und Volumenverteilung (Index 3) bestimmt werden. Dazu müssen die Oberfläche und das Volumen der

Einzelpartikel bestimmt werden. Näherungsweise wird dazu für jede Fraktion tabellarisch (siehe Anhang B) mit dem Formfaktor 1 das entsprechende Volumen berechnet. In Abbildung 19 ist die Volumenverteilung (durchgezogene Linie) dargestellt. Der mittere Durchmesser beträgt $d_{50} = 293\ \mu m$.

Die Siebanalyse-Spezifikation ist ebenfalls in dasselbe Diagramm (Bereich zwischen den strichlierten Linien) eingezeichet. Der Grobkornanteil ist nach der Partikelanalyse größer als in der Spezifikation beschrieben.

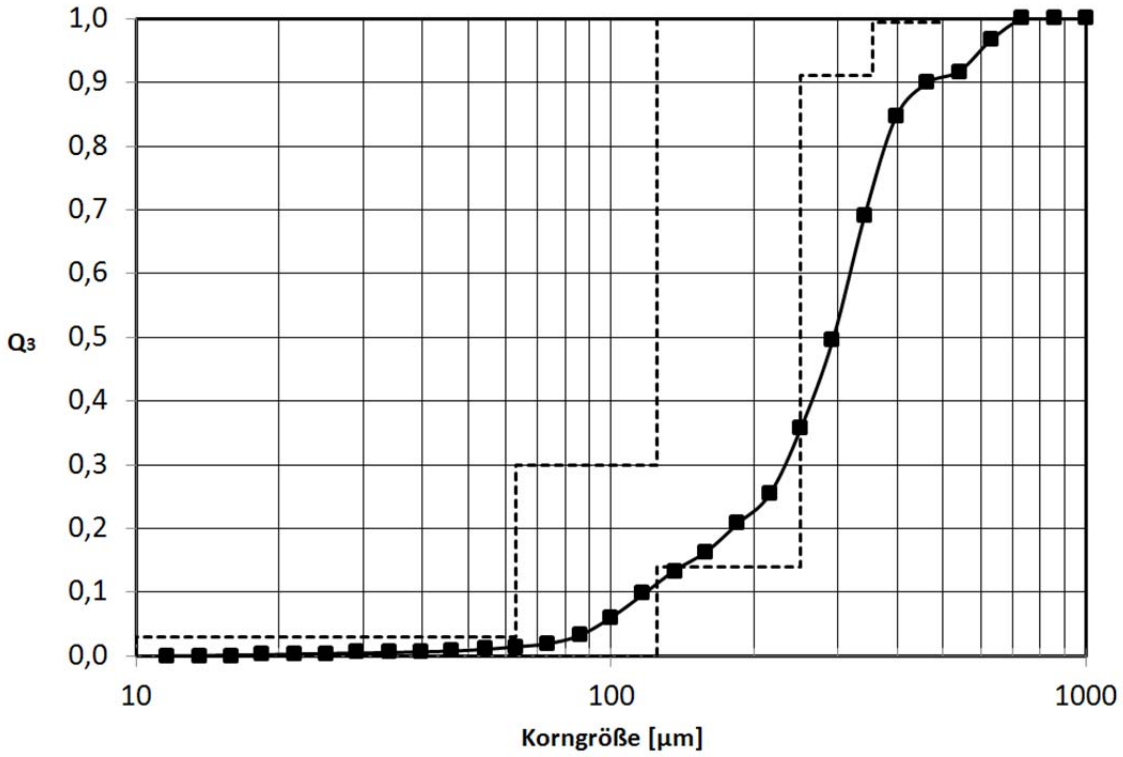

Abbildung 19: Korngrößensummenverteilung Quarzsand (Index 3)

Um den Sauterdurchmesser zu erhalten, wird das Gesamtvolumen mit der Gesamtoberfläche in Relation gesetzt (siehe Formel (2.5)).

(3.1)

3.2.1.3 Wirbelschicht-Eigenschaften

Der Lockerungspunkt des Sandes ist $0{,}0140\ m/s$. Die Bestimmung erfolgt experimentell (siehe 4.1).

Der Quarzsand ist der Geldart-Kategorie B zuzuordnen (vgl. 2.4.6).

3.2.1.4 Schüttdichte und Schüttwinkel

Die Schüttdichte wird in einem 100 ml Zylinder, unverdichtet, mit $\rho_{Bulk} = 1295\ kg/m^3$ bestimmt.

Der Schüttwinkel beträgt nach Anlehnung an DIN ISO 4324 $\alpha_{Bulk} = 34{,}4°$.

3.2.2 Feed

Das eingesetzte Rapsöl der Firma „VOG AG Linz“ hat die in Tabelle 6 beschriebene Spezifikation:

Dichte bei 20 °C	kg/m³	915
Wassergehalt	m%	< 0,1
Freie Fettsäuren[2]	m%	< 0,1
Rauchpunkt	°C	220
Lagerstabilität	Monate	12

Tabelle 6: Rapsöl-Spezifikation

Weiters sollen die verbundenen Fettsäuren im Rapsöl mittels Gaschromatographie bestimmt werden. Das Retention-Peak-Diagramm ist in Abbildung 20 dargestellt. Zusammengefasst werden die einzelnen enthaltenen Fettsäuren in Tabelle 7.

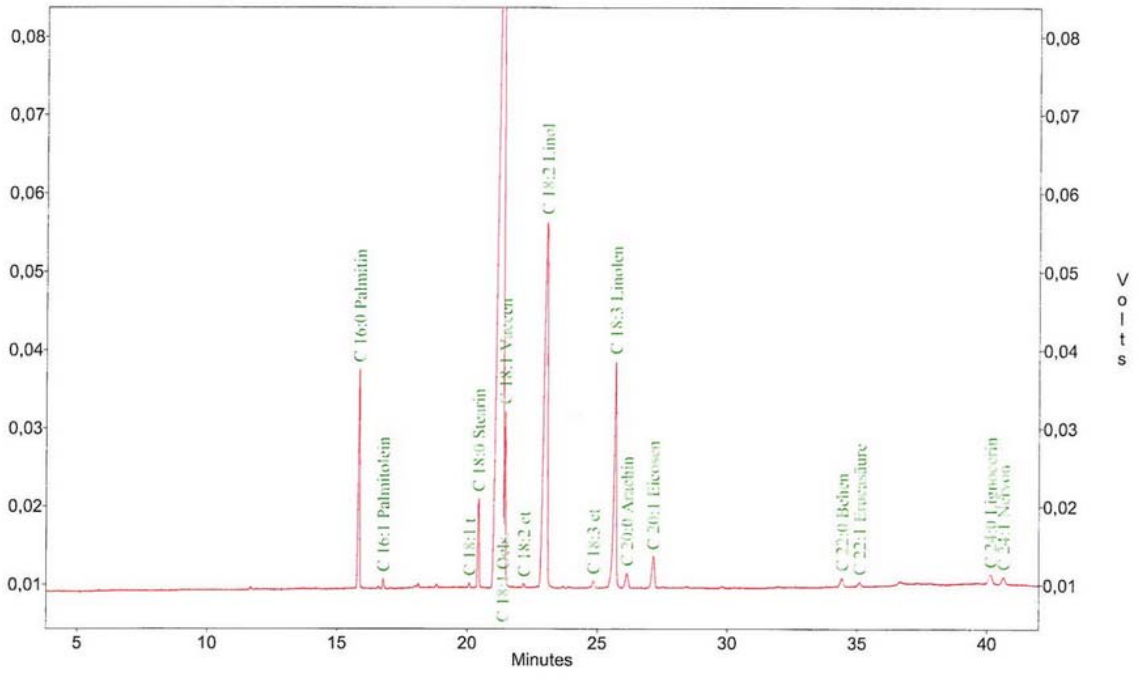

Abbildung 20: Gaschromatogramm Rapsöl

[2] bezeichnet nicht an Glycerin gebundene Fettsäuren

Fettsäure		**Anteil [m%]**
16:0	Palmitinsäure	4,46
16:1	Palmitoleinsäure	0,21
18:0	Stearinsäure	1,75
18:1	Ölsäure	60,83
18:2	Vaccensäure	2,95
18:2	Linolsäure	18,66
18:3	Linolensäure	8,00
20:0	Arachinsäure	0,58
20:1	Eicosensäure	1,19
22:0	Behensäure	0,33
22:1	Erucasäure	0,11
24:0	Lignocerinsäure	0,42
24:1	Nervonsäure	0,35

Tabelle 7: Fettsäuren im Rapsöl

Da sich gesättigte Fettsäuren bei Crackreaktionen stabiler verhalten, sollen die Säuren nach ihrer Sättigung in Tabelle 8 quantifiziert werden. Ersichtlich ist, dass der Anteil gesättigter Verbindungen mit 7,55 % sehr klein ist und daher die Eigenschaften der ungesättigten Säuren beim Crackvorgang überwiegen werden.

Fettsäure		**Anteil [m%]**
x:0	gesättigte Säuren	7,55
x:1	Einfach ungesättigte Säuren	65,70
x:2	mehrfach ungesättigte Säuren	26,74

Tabelle 8: Fettsäuren im Rapsöl nach Sättigung

3.3 Prozessgrößen in der Versuchsanlage

Neben den Prozessgrößen wie Temperatur, Druck und den Volumenströmen der Fluidisierungen, die direkt aus dem Prozessleitsystem ablesbar sind, soll die Bestimmung des Feed-Massenstroms und die interne Sandumlaufgeschwindigkeit ermittelt werden.

3.3.1 Feedmengenbestimmung

Die Zwangsförderpumpe, die das Öl ansaugt und in die Anlage fördert, kann durch Spannungseinstellung variabel gesteuert werden. In einem Vorversuch wird eine Kennlinie für den Einsatzstoff Rapsöl ermittelt, in der der Feed-Massenstrom über der eingestellten Leistung aufgetragen wird.

Die Bestimmung des Massenstroms erfolgt gravimetrisch über Differenzwiegung zwischen zwei Zeitpunkten.

3.3.2 Sandumlaufbestimmung

Die Intensität der Wärmeeinbringung kann durch den Sandumlauf ausgedrückt werden. Der Umlauf kann nicht direkt gemessen werden. Es wird ein von Reichhold [14] entwickeltes Verfahren zur Sandumlaufbestimmung verwendet:

Dazu wird der Wirbelschicht-Kreislauf für etwa eine Minute unterbrochen: Die Fluidisierung des Siphons wird angehalten. Dadurch staut sich der Quarzsand im Fallrohr an. Über den Riser wird weiter Sand gefördert und dadurch der Füllstand im Regenerator gesenkt. Durch den fallenden Füllstand wird der Differenzdruck im Regenerator kleiner. Mithilfe der in Kapitel 2.4.2 hergeleiteten Beziehung des Druckverlustes einer Wirbelschicht kann auch die Umlaufrate bestimmt werden. Hierzu wird Formel (2.9) nach der Zeit abgeleitet und umgeformt.

$$\frac{\partial \Delta p}{\partial t} \cdot A \approx \frac{\partial m_{Sand}}{\partial t} \cdot g$$

$$\dot{m}_{Sand} = \frac{\partial \Delta p}{\partial t} \cdot \frac{A}{g} \qquad (3.2)$$

Die zeitliche Änderung des Regeneratordrucks erfolgt graphisch, wie in Abbildung 21 dargestellt.

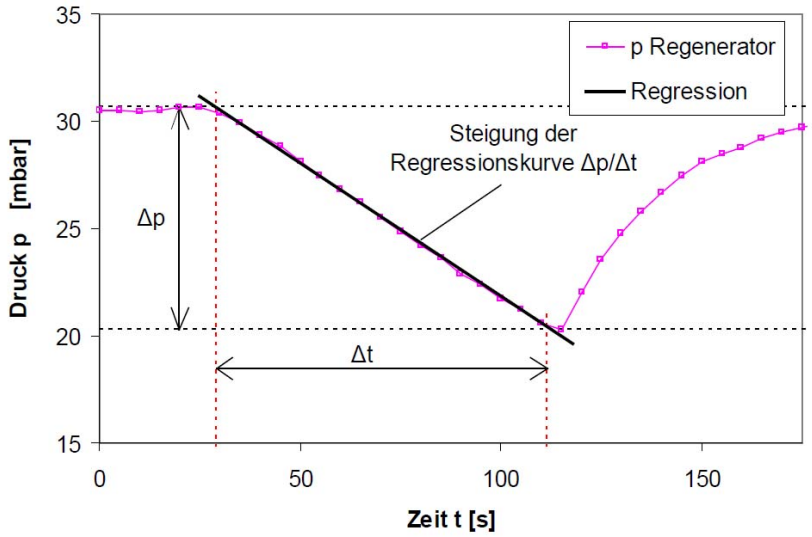

Abbildung 21: Graphische Bestimmung des Druckabfalls im Regenerator während des Anhaltens der Zirkulation [17]

Die Intensität der Wärmeeinbringung wird mit dem Quarzsand-/Öl-Verhältnis beschrieben. Dieses ist wie folgt definiert:

$$Q/O = \frac{\dot{m}_{Sand}}{\dot{m}_{Feed}} \tag{3.3}$$

3.4 Produktanalytik

3.4.1 Produktspektrum

Der Einsatzstoff Rapsöl kann chemisch hinreichend gut klassifiziert (vgl. 3.2.2) werden. Es handelt sich – wie bereits erklärt – im Wesentlichen um Triglyceride. Die einzelnen, mit Glycerin verbundenen Säuren, sind mittels Gaschromatographie genau bestimmbar. Die Anzahl der verschiedenen detektierten Säuren (>0,1 m%) im Einsatzstoff ist dreizehn, während das Produktspektrum, das durch das thermische Cracken entsteht um viele Größenordnungen breiter ist. Bei Berücksichtigung aller Isomere kann eine komplette Reinstoffanalyse mehrere Millionen verschiedener Moleküle enthalten. Die Reinstoffanalyse wird deshalb nur für kurzkettige Kohlenwasserstoffe (üblicherweise bis etwa 4 C-Atome) durchgeführt.

Jedoch würde auch eine vollständige Stoffanalyse die Aussagekraft des Crackverfahrens nicht steigern. Einfacher – und vor allem übersichtlicher – wird das Produktspektrum deshalb nach dem Lump-Modell eingeteilt. Das Produkt wird nach gemeinsamen Eigenschaften aufgeteilt und eindeutig einem Lump zugeordnet.

Es werden folgende sechs Lumps verwendet:

- **Gas-Lump**
  Als gasförmige Fraktion werden die Kohlenwasserstoffe bis zu einer Kettenlänge von 4 C-Atomen bezeichnet
- **Benzin-Lump**
  Als Benzin wird der Produktteil bezeichnet, dessen Siedepunkt unter 190 °C liegt (exkl. den bereits zugeordneten Stoffen im Gas-Lump).
- **Diesel-Lump**
  Der Siedebereich zwischen 190 °C und 360 °C wird hier als (Pyrolyse-) Diesel kategorisiert (Die Klassifizierung bedeutet nicht notwendigerweise, dass der Produktbereich direkt als Diesel-Kraftstoff verwendet werden kann).
- **Rückstand**
  Die Flüssigfraktion, die nach einer (atmosphärischen) Destillation bis 360 °C im Sumpf verbleibt, wird als Rückstand bezeichnet.
- **Koks**
  Die Kohlenstoff- und Kohlenwasserstoff-Ablagerung an den Katalysatorpartikeln werden als Koks bezeichnet.
- **Kohlenstoffoxide**
  Kohlenmonoxid und Kohlendioxid im Produktgasbereich sind dem Kohlenstoffoxid-Lump hinzu zurechnen.

In der Literatur wird häufig ein Sieben-Lump-Modell definiert. Das oben dargestellte Modell ist um den Wasser-Lump verringert, da bei den Versuchen kein Wasser im Produkt nachweisbar ist.

3.4.2 Definition des „Total Fuel Yield“

Der Total Fuel Yield bezeichnet die Ausbeute an wertvollen Produkten. Hierzu werden der Gas-, Benzin- und Diesellump gezählt.

$$TFY = \frac{m_{Gas} + m_{Diesel} + m_{Benzin}}{m_{Feed}} \qquad (3.4)$$

3.4.3 Probennahme in der Kondensationsanlage

Das Produkt verlässt den Reaktor in heißem, gasförmigem Zustand und wird über begleitbeheizte Rohre zur Fackel geführt. Um Analysen durchzuführen, muss das Produkt zunächst konditioniert und gesammelt werden.

Hierzu wird ein Teilstrom des Produktgases kurz vor der Fackel abgezogen und zur Analyse-Station geleitet. Der maximale abzuziehende Probenvolumenstrom ist begrenzt durch die Feed-Aufgabe. Bei zu großen Volumenströmen brennt die Fackel unregelmäßig und es kann zu unerwünschter Rückvermischung von Umgebungsluft in die Produktgasleitung führen.

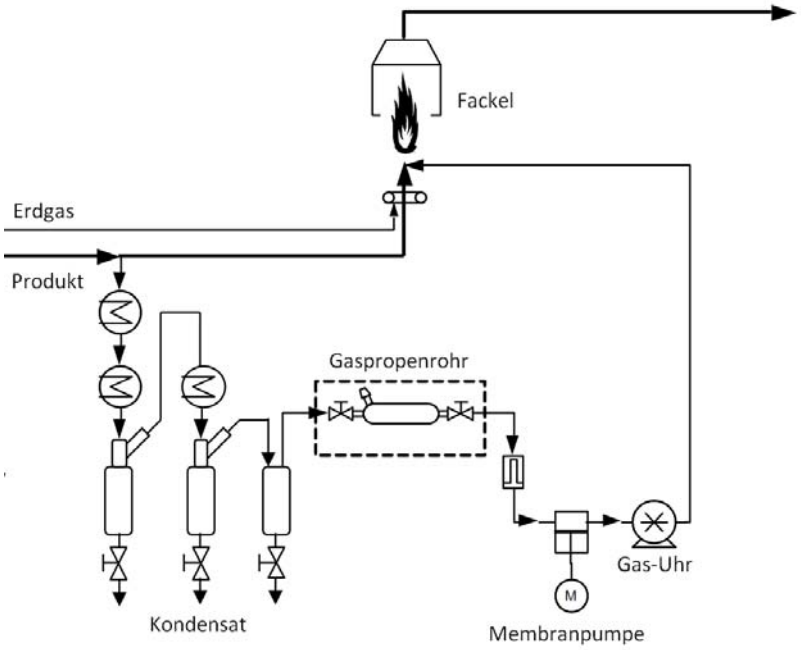

Abbildung 22: Funktionsschema Probennahme-Station

Anhand der Zeichnung in Abbildung 22 wird der Probennahmebereich erklärt:

Zunächst wird in zwei Doppelrohr-Kühlern das Produktgas im Gegenstrom abgekühlt. Erste Fraktionen kondensieren bereits und ein Aerosol tritt in die darunter liegende „Kühlfalle“. Die Kühlfalle ist ein Glas-Doppelmantelkühler mit darunter befindlichem Auffanggefäß. In der ersten Kühlfalle wird mittels Leitungswasser die Fraktion bis ca. 10 °C auskondensiert. Mithilfe eines Ethanol-Kryostaten wird in der zweiten Kühlfalle die Fraktion bis -25 °C auskondensiert. Restliche anfallende Flüssigkeit wird in einem dritten Behälter abgeschieden.

Die komplette, in den drei Behälter anfallende Flüssigkeit wird nach der Probennahme zusammengeführt, gewogen und filtriert. Danach wird diese zur Auswertung der flüssigen Fraktion (Kapitel 3.4.5) verwendet.

Im Anschluss an die Flüssigproben der Apparatur befinden sich weitere Filter. Eine Membranpumpe sorgt für den Unterdruck in der Kondensationsanlage, um das Produktgas anzusaugen. Nach der Pumpe ist ein Gasprobenrohr – für die Analyse der gasförmigen Fraktion – angeordnet. Über eine in Reihe geschaltete Gasuhr wird die Gasmenge der Probe bestimmt.

Danach wird das nicht auskondensierte Gas verbrannt oder kann zur vollständigen Bestimmung des Kohlenstoffoxid-Lumps in der gasförmigen Fraktion (CO_2 und CO) und zur Detektion von O_2 von einem Messgerät angesaugt werden.

3.4.4 Gasförmige Fraktion

3.4.4.1 Produktgas-Gasprobe

Die nicht auskondensierten Komponenten des Produktgases aus dem Gasprobenrohr werden mit einem Gas-Chromatographen – Modell Shimadzu LC17A – gemessen. Dem Gas-Lump sind nur die C1 – C4-Kohlenwasserstoffe zugeordnet. Diese können einzeln mit hoher Trennschärfe bestimmt werden. Längere Ketten werden auch detektiert – die einzelne Zuordnung wird jedoch zunehmend unschärfer.

Eine genau definierte Probemenge wird mithilfe einer Spritze in den Gaschromatographen injiziert. Mit dem Trägergas Helium wird die Probenmenge durch die Trennsäule, die sich im Inneren befindet, geleitet. Für den Injektor- und den Trennsäulenbereich gibt es ein aufprägbares Temperaturprogramm, zudem kann der Druck geregelt und ein Splitverhältnis gewählt werden. Am Ende der Trennsäule befinden sich Detektoren, die je nach dem ankommenden Stoff einen Ausschlag messen.

Durch die sehr lange, aber sehr dünne Trennsäule haben die Moleküle darin eine unterschiedlich hohe Verweilzeit. Größere Moleküle haben mehr Interaktion mit der Trennsäulenwand und benötigen eine längere Retentionszeit. Je länger die Säule ist, desto schärfer können die Stoffe getrennt werden, aber desto länger ist die Messdauer. Auch muss bei hohen Temperaturen beachten werden, dass Crackreaktionen auftreten können und die Zeit nicht beliebig lange gewählt werden darf.

Mithilfe einer Mehrkomponenten-Gasmischung, deren Retentionszeiten bekannt sind, kann der Gaschromatograph kalibriert werden.

Bei der gasförmigen Fraktion kommen zwei Detektoren mit zwei Trennsäulen zum Einsatz:

- **Wärmeleitfähigkeitsdetektor**
  Der Detektor kann die Wärmeleitfähigkeit des Gasstroms am Ende der Trennsäule messen. Mithilfe einer Wheatstone'schen Brücke wird durch Abkühlung eines temperaturabhängigen Widerstands die Wärmeleitfähigkeit bestimmt.
  Da das Trägergas und die darin transportierten Stoffe eine unterschiedliche Abkühlung bewirken, kann so die Menge quantifiziert werden. Der WLD wird zur Messung der nicht-brennbaren Stoffe CO, CO_2 und N_2 genutzt.

- **Flammenionisationsdetektor**
  Der FID verbrennt Wasserstoff mit synthetischer Luft. Der aufgetrennte Stoffstrom am Säulenende wird durch die Flamme geleitet. Werden neben dem Trägergas zusätzlich Kohlenwasserstoffe durch die Flamme geführt, so verursachen diese eine Ionisation und eine Änderung der Leitfähigkeit der Verbrennungsluft. Diese kann gemessen werden. Das Ionisationsvermögen ist etwa proportional zur Anzahl der verbrannten Kohlenstoffatome.

In Tabelle 9 sind die Eckdaten der Gaschromatographie aufgeführt.

Trennsäule	I: Varian CP-Al_2O_3/Na_2SO_4 II: CP CarboPLOT P7
Detektor	I: Flammenionisationsdetektor @ 200 °C II: Wärmeleitfähigkeitsdetektor @ 80 °C
Dimension	I: 50 m x 0,25 mm ID 4 µm df II: 27,5 m x 0,53 mm ID 25 µm df
Trägergas	Helium 7 ml/min total (constant flow)
Injektor	Splitless 50 µl @ 200 °C 160 kPa @ 1 min; 3,3 kPa/min; p_{End} = 209 kPa
Heizprogramm	50 °C @ 1 min; 10 K/min; T_{End} = 200 °C

Tabelle 9: Parameter der Gaschromatographie

3.4.4.2 Kohlenmonoxid und Kohlendioxid

Obwohl eine Gasprobe nach der Kondensationsanlage schon im Gasprobenrohr festgehalten wird, wird zudem eine direkte Messung für CO, CO_2 und O_2 durchgeführt. Es wird ein Gasanalysator der Firma Rosemount genutzt. Das Messverfahren der Gase ist

in Tabelle 10 festgehalten. Damit es zu keiner Störung durch Wasserdampf bei der IR-Messung kommt, wird dieser zuvor auskondensiert.

Gas	**Messverfahren**
Kohlenstoffdioxid	Nichtdispersives Infrarot
Kohlenstoffmonoxid	Nichtdispersives Infrarot
Sauerstoff	Paramagnetisch

Tabelle 10: Prinzip der Gasmessung

Die Sauerstoffmessung wird hier – wie bereits erwähnt – nur zur Detektion von Leckagen in der Kondensationsapparatur benutzt. Im Produktgas ist kein Sauerstoff vorhanden.

3.4.5 Flüssige Fraktion

3.4.5.1 Simulierte Destillation

Eine Siedekurve der flüssigen Probe wird mithilfe eines baugleichen Gaschromatographen LC17A durchgeführt. Beim SimDest-Verfahren werden die Retentionszeiten und deren Peakfläche, wie in 3.4.4.1, gemessen und mit den Retentionszeiten eines bekannten n-Alkan-Standards verglichen. Unter Berücksichtigung der bekannten Siedetemperaturen des Standards kann so über eine Retentionszeit-Siedetemperatur-Kalibrationsfunktion ein Siedediagramm erstellt werden.

Um einen Siedeschnitt bis 600 °C zu erhalten, muss die Säulentemperatur höher als bei der Detektion der gasförmigen Fraktion eingestellt werden. Zur Aufheizung wird ein Temperaturprogramm verwendet. Mit der eingestellten Temperaturrampe sollen zuerst niederatomige Kohlenwasserstoffe mit hoher Trennschärfe detektiert werden, bevor langkettige Kohlenwasserstoffe, die bereits in der Trennsäule cracken, zum Detektor gelangen.

Es ist zu berücksichtigen, dass sich in der Flüssigkeit nicht ausschließlich n-Alkane befinden und die simulierte Destillation daher auch von einer manuell durchgeführten Destillation abweichen kann. Bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Isomeren und besonders bei Verbindungen mit Säureresten und anderen Sauerstoffgruppen, wie in Bio-Ölen vorkommend, kann es zu Abweichungen der tatsächlichen Siedetemperatur kommen.

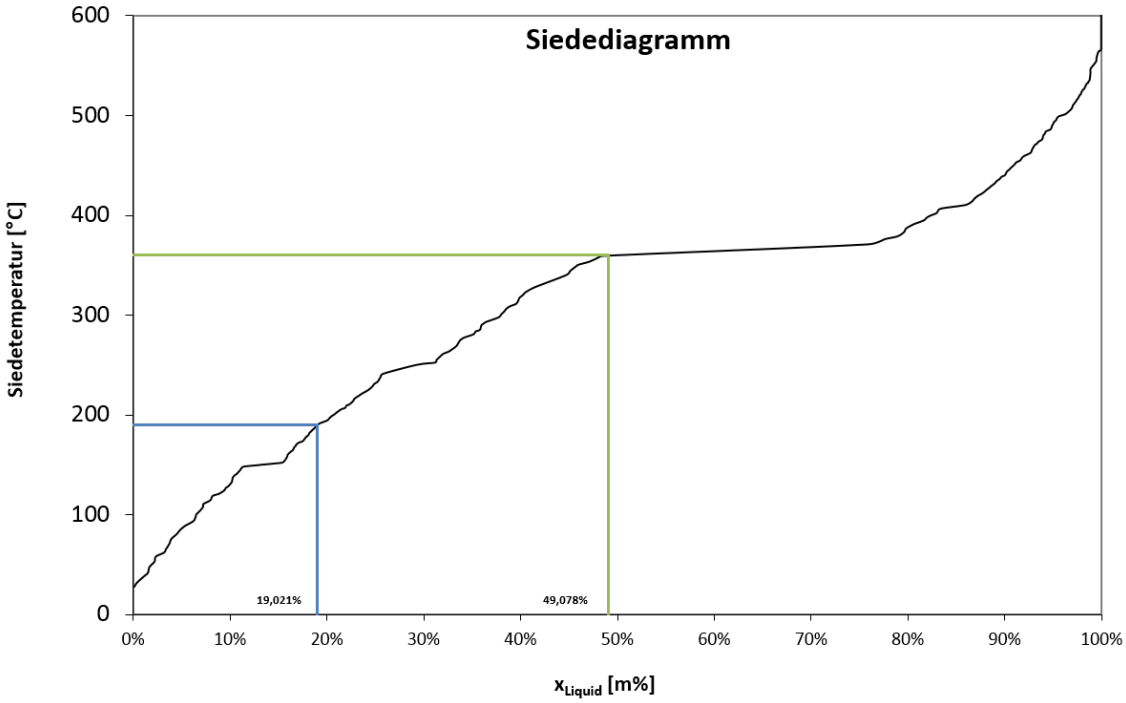

Abbildung 23: Siedediagramm von prozessiertem Rapsöl

In Abbildung 23 ist ein typisches Siedediagramm für prozessiertes Rapsöl aufgeführt. Es ist ein Plateau bei ca. 360 °C ersichtlich. Dies deutet auf nicht gecrackte Ölsäure. Verglichen mit Literaturwerten[3] für den Siedepunkt von Ölsäure bei 360 °C kann mithilfe des dargestellten Siedediagramms auf ein ausreichend aussagekräftiges SimDest-Modell auch für langkettige Fettsäuren geschlossen werden. Die SimDest wird zur Analyse von Pyrolyse- und Crackprodukten häufig verwendet und ist auch ist auch bei kurzen Kohlenwasserstoffen hinreichend genau [18].

Die Durchführung der SimDest unterscheidet sich unwesentlich von der einer Gasanalyse. Mit einer Spritze wird eine kleine Menge der gefilterten flüssigen Fraktion injiziert. Als Trägergas wird Wasserstoff genutzt. Die Detektion erfolgt analog zur Gasanalyse mit einem FID. In Tabelle 11 sind die Eckdaten der SimDest festgehalten.

[3] GESTIS Stoffdatenbank:
http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll?f=id$t=default.htm$vid=gestisdeu:sdbdeu$id=020600

Trennsäule	Zebron ZB-1
Detektor	Flammenionisationsdetektor @ 350 °C
Dimension	30 m x 0,32 mm ID 0,25 µm df
Trägergas	Wasserstoff @ 53 ml/min total (constant flow)
Injektor	Split 30:1; 1,5 µl @ 350 °C 27 kPa @ 2 min; 1,2 kPa/min @ 3:20 min; 1,5 kPa/min; p_{End} = 43 kPa
Heizprogramm	35 °C @ 2 min; 20 K/min @ 3:15 min 30 K/min; T_{End} = 350 °C

Tabelle 11: Parameter der SimDest

Benzin-, Diesel- und Rückstands-Lump können aus der Siedekurve ausgelesen werden.

3.4.5.2 Destillation

Um eine Validierung des SimDest-Ergebnisses zu erhalten, werden manuelle Destillationen der Benzin- und Diesel-Lumps durchgeführt. Zudem werden die Destillate für die Kraftstoffanalytik benötigt:

- **Benzindestillation**
  Die Destillation erfolgt atmosphärisch in einer Vigreux-Kolonne. Mit einem Heizpilz wird das Vorlagegefäß erwärmt. Am Rektifikations-Kopf wird die Temperatur gemessen und die Destillation bei Erreichen der Lump-Temperatur abgebrochen. Rückstand und Destillat werden gravimetrisch erfasst und der Produktanteil errechnet. Der verbleibende Rückstand wird weiter der Dieseldestillation zugeführt. Der enthaltene Benzin-Lump wird analysiert (siehe 3.4.5.3).

- **Dieseldestillation**
  Zur Bestimmung des Dieselgehaltes wird eine zweite Destillation durchgeführt. Das Destillat bildet den Diesel-Lump, der weitergehend mit dem Kraftstoffanalysator gemessen wird.

  Da die definierte Abbruchstemperatur 360 °C beträgt und dort bereits Crack-Reaktionen auftreten würden, wird die Destillation bei verminderter Temperatur im Vakuum durchgeführt. Eine Membranpumpe sorgt für den notwendigen Un-

terdruck. Die Äquivalenztemperatur[4] zum Abbruch der Destillation beträgt ca. 220 °C bei 20 $mbar_a$.

Flüssigkeiten unter Vakuum neigen zu starkem Siedeverzug. Bei der Benzindestillation sind Siedesteinchen ausreichend, um den Effekt zu verhindern. Da die fürs Sieden benötigten Kapillaren in der Steinoberfläche bei Unterdruck schnell ausgasen, ist die Verwendung einer Siedekapillare notwendig.

3.4.5.3 Kraftstoffanalysator

Die Destillate werden jeweils mit den entsprechenden Analysatoren gemessen:

- **Benzinanalysator**
  Nicht nur der Siedeverlauf ist bei der Benzinqualität von Interesse, vielmehr kommt es auch auf die kumulierten Eigenschaften des Vielstoffgemischs an. Wie bereits in Kapitel 3.4.1 erklärt ist es undurchführbar sämtliche Stoffe einzeln zu quantifizieren. Vielmehr sollen Stoffgruppen quantifiziert werden, die ähnliche Eigenschaften aufweisen.

  In der Spezifikation für Ottokraftstoff (Auszug aus DIN EN 228:2014-10) in Tabelle 12 werden unter anderem folgende Stoffgruppen in ihrem Mischungsanteil eingegrenzt, sowie eine Mindest-Oktanzahl festgelegt:

Olefine	vol%	< 18,0
Aromaten	vol%	< 35,0
Benzol	vol%	< 1,0
Ether (mehr als 5 C-Atome)	vol%	< 15,0 [E5] < 22,0 [E10]
Sauerstoffgehalt	m%	< 2,7 [E5] < 3,7 [E10]
ROZ	-	> 95,0

Tabelle 12: Ottokraftstoff-Spezifikation (Auszug)

  Eine für den Verbrennungsvorgang wichtige Kennzahl ist die Oktanzahl. Sie ist ein Maß für die Klopffestigkeit bei der Verbrennung im Ottomotor.

[4] Mithilfe eines Destillation-Nomogramms kann die erforderliche Abbruchstemperatur bei gegebenem Druck bestimmt werden. Zugrunde liegt die Clausius-Clapeyron-Gleichung. Da Kohlenwasserstoffe ähnliche molare Verdampfungenenthalpien aufweisen, kann diese Gleichung auch für eine Mischung von Kohlenwasserstoffen angewandt werden. Ein animiertes Online-Nomogramm ist unter folgender URL nutzbar:
http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/learning-center/nomo-assets.html

Um die Oktanzahl zu bestimmen, wird das Klopfverhalten des Kraftstoffs in einem genormten Einzylinder-Viertaktmotor gemessen. Es gibt verschiedene Rahmenbedingungen, sodass zwischen *Motor Oktanzahl* und *Research Oktanzahl* unterschieden wird.

Die Firma „Grabner Instruments“ bietet mit dem Messgerät „IROX 2000“ eine Möglichkeit mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie die Stoffgruppen zu quantifizieren und außerdem daraus eine hinreichend genaue Abschätzung für die Oktanzahl abzuleiten. Es werden zwei Infrarot-Wellenlängen-Bereiche (2,7 bis 3,3 µm und 7,4 – 12,5 µm) vermessen. Durch Vergleich mit im Gerät hinterlegten Datenbanken kann auf die enthaltenen Stoffgruppen geschlossen werden.

Der Vorteil der Messung ist eine schnelle Auswertung. Der Nachteil liegt in der ungenügenden Validierung der Ergebnisse und in der hohen Analysenmenge (ca. 10 ml), die danach verworfen werden muss. Jedoch hat sich gezeigt, dass das Messverfahren vor allem für Trendanalysen hinreichend genau ist.

- **Dieselanalysator**
  Analog zur Benzinanalyse wird der destillierte Diesel-Lump mit einem Kraftstoffanalysator gemessen. Das Messprinzip des verwendeten Analysators „IROX Diesel“ ist ähnlich wie bei der Benzinanalyse.
  Wichtige Diesel-Spezifikationen sind hierzu in Tabelle 13 dargestellt. In Anhang A befindet sich die Diesel-Spezifikation nach DIN EN 590:2014-04.

FAME	vol%	< 7,0
Polycyclische Aromaten	m%	< 8,0
Wasser	m%	< 0,200
Cetanzahl		> 51,0

Tabelle 13: Dieselspezifikation (Auszug)

Im Vergleich zur Oktanzahl stellt die Cetanzahl die Zündwilligkeit des Kraftstoffes im Dieselmotor dar. Eine möglichst hohe Cetanzahl ist gewünscht. Auf dem Markt befindliche Dieselkraftstoffe haben einen Index von 51 – 56. [19, p. 806]

3.4.6 Feste Fraktion

Das Abgas aus dem Regenerator, das vom Koksabbrand kommt, wird mit einer Gasmessung analysiert. Die Abgaszusammensetzung soll Aufschluss über die Menge des entstandenen Koks geben. Wichtige Parameter für die Verbrennungsrechnung sind die Konzentrationen an CO, CO_2 und O_2.

Es wird dasselbe Gasmessgerät wie in 3.4.4.2 verwendet. Es muss jedoch besonderer Wert auf Abscheidung von Sandpartikeln gelegt werden, da die Gasmessung oberhalb des Freeboards angeordnet ist. Deshalb werden dem Messgerät Kraftstofffilter und Gaswaschflaschen voran geschalten.

3.5 Betrieb der Technikumsanlage

3.5.1 Sicherheitsbetrachtung

Kohlenwasserstoffe bedürfen im Umgang besonderer Vorsicht. Sie sind hochentzündlich und können mit Luftsauerstoff explosionsfähige Gemische bilden. Da Sicherheit sehr ernst genommen wird und die Dimension der Versuche mit einer Feed-Aufgabe von bis zu 4 kg/h einen Labormaßstab überschreitet, sollen an dieser Stelle die wichtigsten Gefahrenstellen erwähnt werden:

- **Explosionsfähige und brennbare Gemische**
  In der Anlage sind im Betrieb alle Produktbereiche mit Stickstoff geführt. Zur Vermeidung explosionsfähiger Atmosphären muss eine ausreichende Stickstoff-Flutung vor dem Betrieb stattfinden. Im Störfall kann jedoch Luft eintreten und einen Brand verursachen. Durch schnelles Stoppen der Feed-Zufuhr beschränkt sich der maximale Abbrand auf eine Ölmenge von ca. 50 g (bei 4 kg/h und 45 s Verweilzeit).

- **Abbrand des nicht zu analysierenden Produktes**
  Damit es zu keiner Anlagerung von zusätzlichem, hochentzündlichem Material kommt, wird das Produktgas in einer Fackel kontinuierlich verbrannt. Die Funktionsweise der Fackel wird mit zusätzlicher Luftzugabe unterstützt, sodass sämtliche brennbaren Stoffe überstöchiometrisch verbrannt werden und in der Abgasführung zum Kamin keine entzündlichen Gemische entstehen können.

- **Gefährliche Gase**
  Im Produktgas befinden sich giftige und gesundheitsschädliche Stoffe. Insbesondere hat das Produktgas einen hohen Kohlenmonoxid-Anteil. Zur Detektion wird ein mobiles Gaswarngerät der Firma Dräger verwendet, das im Störfall bei Gas-Austritt Alarm gibt.

- **Sonstige Gefahren im Umgang**
  An der Anlage sind die meisten Stellen isoliert, jedoch können heiße Stellen nicht komplett vermieden werden. Die Anlage wird bei über 600 °C betrieben und es besteht Gefahr von Verbrennungen bei Kontakt mit heißen Oberflächen. Weiters werden die Beheizungen des Regenerators, des Vorwärmeofens und der Produktgasleitung elektrisch, mit 230 V~ betrieben und stellen Gefahren bei Berührung dar.

3.5.2 Durchführung der Versuche

Es soll ein Überblick auf die Versuchsdurchführung gegeben werden. Im speziellen Fall wird auf das Betriebshandbuch verwiesen.

Wichtig ist bei der Durchführung der Versuche die Ermöglichung von reproduzierbaren und vergleichbaren Experimenten:

Die Anlage soll zu jedem Experiment in den Ausgangszustand versetzt werden. Es sollen möglichst gleiche Einstellungen verwendet werden. Ein stationärer Betrieb muss abgewartet werden.

Zu jedem Messpunkt werden bei gleichen Einstellungen möglichst drei Probennahmen durchgeführt. Der zeitliche Aufwand beträgt je Messpunkt im Idealfall etwa 10 Stunden. Hiervon fallen 4 Stunden auf die Aufwärmung, 4 Stunden auf die Vorbereitung, die Einstellung der Parameter und das Warten auf stationären Betrieb. Der Rest fällt auf die drei jeweils 15 minütigen Probennahmen mit entsprechender Vorbereitungszeit. Danach findet weiter die Reinigung statt.

Zur Aufwärmung wird die Regeneratorbeheizung eingeschaltet und ein Sandumlauf eingestellt, sodass die eingetragene Enthalpie die Temperatur in der ganzen Anlage erhöht.

In der Vorbereitungsphase werden zunächst alle Temperaturen wie gefordert eingestellt. Der Wirbelschichtkühler wird in Betrieb genommen und der Sandumlauf auf den gewünschten Wert festgesetzt. Währenddessen kann der Probennahmeteil vorbereitet und eventuelle Reinigungen durchgeführt werden. Die Stickstofffluidiserung wird beim stationären Betrieb eingeschaltet; danach findet die Feed-Aufgabe statt. Verhalten sich die Temperaturen, Drücke und der Sandumlauf hinreichend stationär, so können Proben genommen werden.

Bei der Probennahme muss über die Zeit bilanziert werden. Die Membranpumpe saugt zu einer definierten Zeit das Produkt in den Probennahmebereich. Nach der Probennahme wird der Sandumlauf, wie in 3.3.2 beschrieben, gemessen. Zudem wird eine Gasmessung im Regeneratorabgas durchgeführt.

Nach den Messungen soll abschließend der Sand komplett regeneriert werden: Damit gewährleistet wird, dass sämtliche Kokspartikel verbrennen, wird die Anlage auf 700 °C aufgeheizt und für mindestens 1 Stunde auf dieser Temperatur belassen.

Die wichtigsten Betriebsparameter für die Versuche mit Rapsöl sind in Tabelle 14 dargestellt.

Feed-Vorwärmung	°C	keine
Temperatur Regenerator	°C	620 – 700
Temperatur Freeboard	°C	700
Begleitheizung Produktgasleitung	°C	450
Feedrate	kg/h	1,9 – 3,7
Reaktordruck	atm	~1
Riser-Fluidisierung	Nl/min	3 – 7
Bottom-Fluidisierung	Nl/min	10 – 12
Siphon-Fluidisierung	Nl/min	12 – 14
Regenerator-Fluidisierung	Nl/min	70
Kühler-Fluidisierung	Nl/min	30
Sandumlauf	kg/min	~2
Bettmaterial	kg	~100

Tabelle 14: Betriebsparameter für Versuche mit Rapsöl

4 Experimentelle Untersuchungen

4.1 Lockerungspunktbestimmung

Um die Eigenschaften des verwendeten Quarzsands in Hinblick auf dessen Verwendung in der Wirbelschicht zu bestimmen, wird eine Lockerungspunktbestimmung, wie in Kapitel 2.4.3 beschrieben, durchgeführt.

Diese Bestimmung ist notwendig, um in den verschiedenen Zonen die jeweils geforderte Fluidiserungsart (vgl. Kapitel 3.1.2) einstellen zu können.

Es wird eine Variation des Regenerator-Fluidisierungsstroms durchgeführt. Dabei wird der Regeneratordruck (Druckdifferenz zwischen Düsenbereich und Freeboard) gemessen. Mit den eingestellten Volumenströmen und der Querschnittsfläche des Regenerators wird die Leerrohrgeschwindigkeit bestimmt.

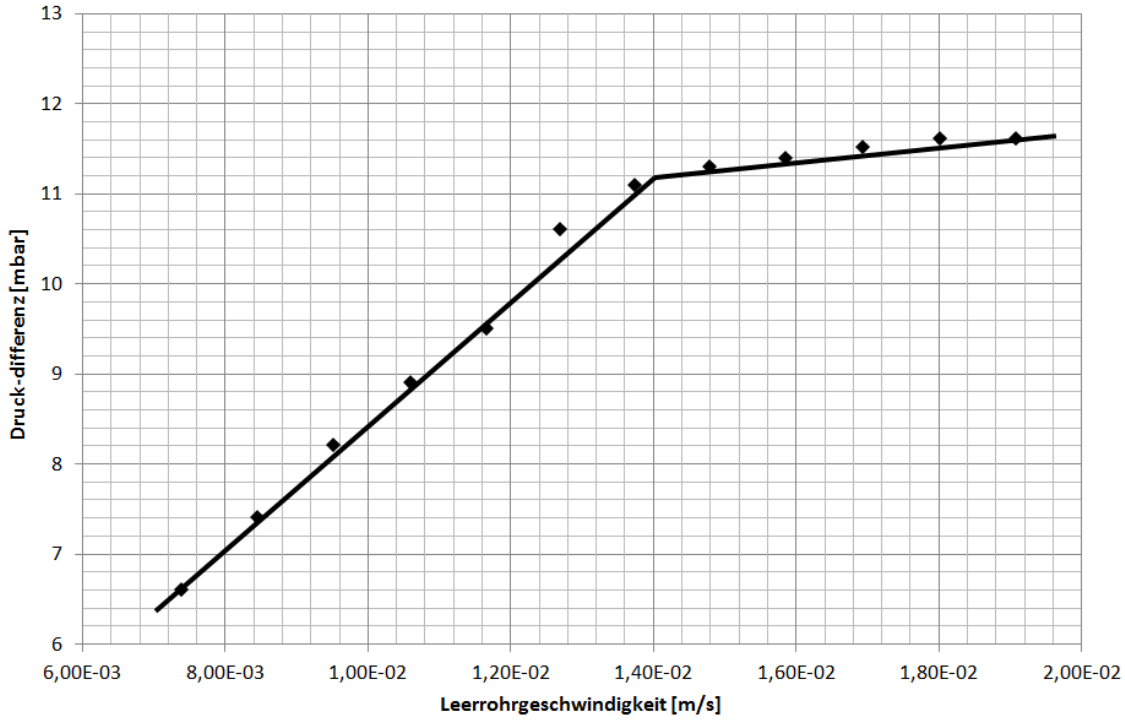

Abbildung 24: graphische Lockerungspunktbestimmung

Nach Abbildung 24 muss eine Anströmgeschwindigkeit von mindestens 0,0140 m/s zur Wirbelschicht-Fluidisierung gewählt werden.

4.2 Verweilzeit und Verweilzeitverteilung (Gas)

Eine bei der Pyrolyse bedeutende Prozessgröße ist die Verweilzeit. Um eine Vergleichbarkeit zu anderen Forschungsarbeiten herzustellen (z.B. denen von Idem, siehe Kapitel 2.3.7), soll die Verweilzeit ausreichend genau berechnet oder abgeschätzt werden. Da die Versuchsanlage kontinuierlich betrieben wird – und nicht wie etwa bei einer Batch-Fahrweise eine genaue Reaktionszeit eingestellt werden kann – ist die Messung der Verweilzeit im Reaktor komplex.

Bei der Bestimmung der Verweilzeit sind drei Problemstellungen zu bearbeiten:

1. Entlang des Reaktionspfades findet durch die Crackreaktionen eine nicht unwesentliche Volumenzunahme im Reaktor statt. Zum einen Verdampfen die Ölbestandteile erst am Reaktoreintritt. Zum anderen brauchen die Crackprodukte mehr Raum, da das Gas-Volumen ungefähr proportional zur Anzahl der Moleküle ist.
2. Nicht alle Fluidisierungsgase können eindeutig dem Produktgas- oder dem Regenerator-Teil zugeordnet werden. Die Fluidisierungsgase tragen aber einen wesentlichen Teil zur Gasgeschwindigkeit bei.
3. Im Gegensatz zu Versuchen mit Katalysator-Bettmaterial in derselben Versuchsanlage, bei denen die Reaktion örtlich auf den Riser-Reaktor beschränkt werden kann, findet bei der Pyrolyse die Reaktion auch im (beheizten) Produktgasteil nach der Gas-/Feststofftrennung (Prallteller) statt. Die Strömungsform des Gesamtsystems ist aufgrund des großen Volumens bei der Gas-/Feststofftrennung (Top-Bereich) keine Kolbenströmung.

Abbildung 25 soll die definierte Reaktionszone der Pyrolyse-Versuche verdeutlichen: Der Reaktionsraum umschließt den gesamten Raum zwischen Riser-Eintritt und Austritt an der Fackel. Mit dem dargestellten Schema kann auch eine Annahme für die Strömungsformen in den einzelnen Bereichen abgeleitet werden. Die tatsächliche Strömungsform im Gesamtsystem ist komplex und kann durch eine Verweilzeitverteilungsmessung untersucht werden.

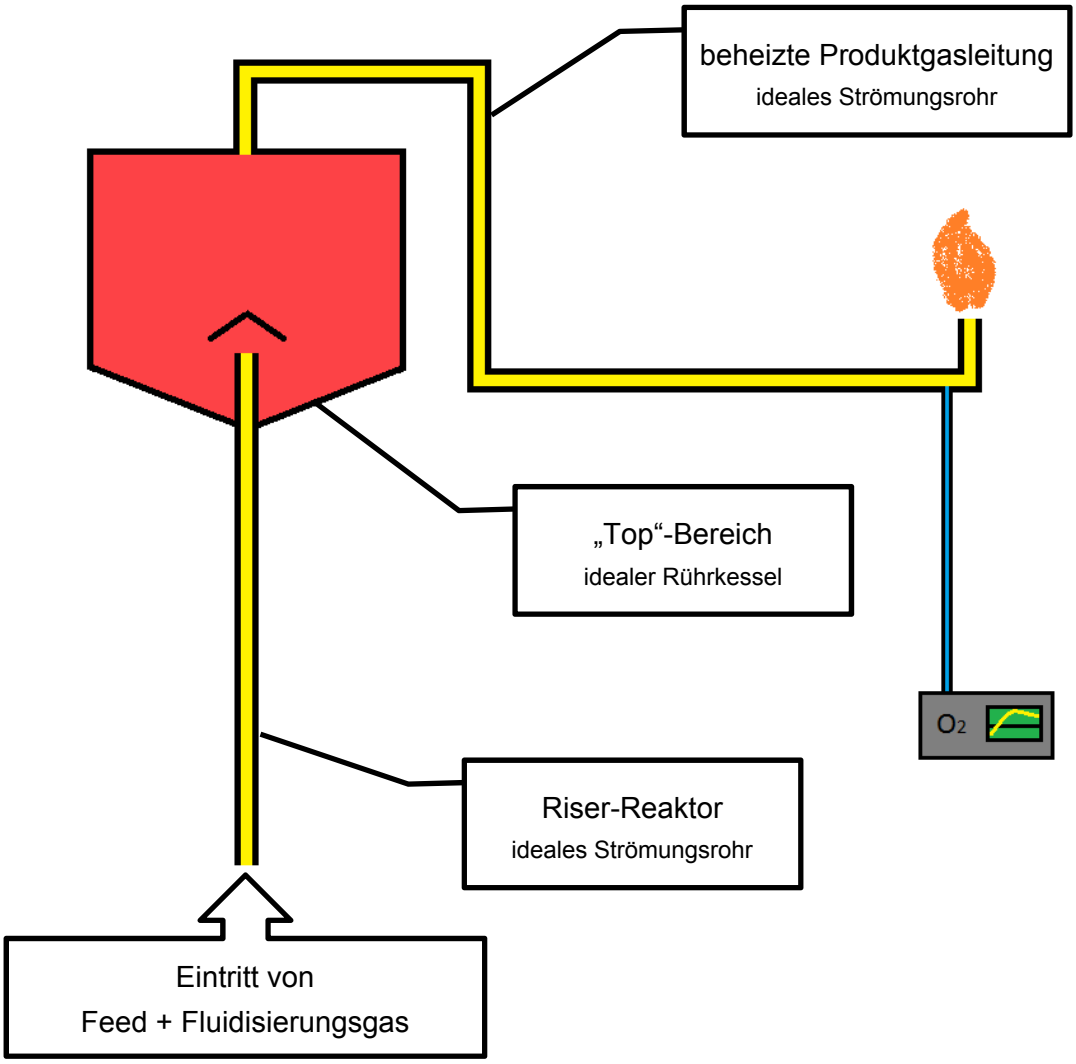

Abbildung 25: Schema des Reaktionsraums der Pyrolyse-Versuche

Der Reaktionsraum umschließt somit zwei Rohrbereiche (Riser und Produktgasleitung; gelb) und einen Behälter (Top-Bereich; rot). In den Rohren wird eine Kolbenströmung, wie in einem idealen Strömungsrohr, ausgenommen. Die Strömungsform des Top-Bereichs entspricht am ehesten der eines idealen Rührkessels.

Das Volumen des Top-Bereichs ist etwa 30-fach größer als das des Riser-Reaktors. Die beheizte Produktgasleitung ist volumenmäßig ca. 3-fach größer als der Riser-Reaktor.

Durch die beschriebene Verschaltung von Strömungsrohren und einem großen Behälter wird bei der Verweilzeitsummenkurve eine, wie für einen Rührkessel typische, breite Verteilung erwartet. Die zwei volumenmäßig kleineren Strömungsrohre bewirken jedoch ein Verzögerungsglied in der Verweilzeitsummenfunktion.

Weiters ist in Abbildung 25 verzeichnet, an welcher Position sich das Sauerstoffkonzentrations-Messgerät befindet, das für die Verteilungsmessung verwendet wird. Da das Messgerät durch seine Zuleitung eine hohe Trägheit besitzt, wird diese daraus

resultierende Verzögerung bei Bestimmung der Verweilzeitsummenkurve der Anlage in Kapitel 4.2.4 quantifiziert.

4.2.1 Methodik

In Kapitel 4.2.2 wird mithilfe den von Fimberger [20] durchgeführten Experimenten ein Volumenstrom allein aufgrund der Fluidisierungen im Reaktor berechnet.

Bei Versuchen mit Rapsöl wird angenommen, dass die Gasvolumenzunahme bei der Reaktion, wie in Abbildung 26 dargestellt, linear zwischen Riser-Eintritt und Produktgasbereich-Austritt stattfindet. Über Dichteabschätzungen kann der Gasvolumenstrom am Eintritt $\dot{V}_{P,Ein}$ und Austritt $\dot{V}_{P,Aus}$ berechnet werden. Zusammen mit dem bekannten Fluidisierungsvolumenstrom $\dot{V}_{R,N2}$ kann ein mittlerer Gasvolumenstrom $\dot{V}_{R,m}$ gebildet werden. Die Berechnung der Gasvolumenströme mithilfe des gemessenen Produktspektrums wird in Kapitel 4.2.3 verdeutlicht.

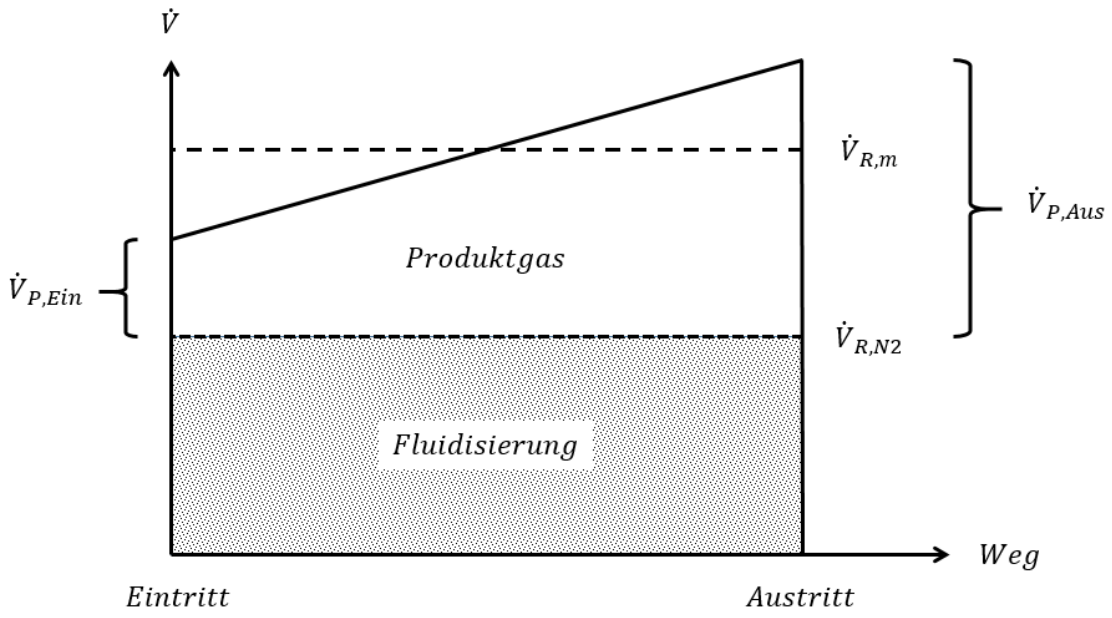

Abbildung 26: Gasvolumenstrom-Modell bei Rapsöl-Versuchen

Zur Bestimmung der Verweilzeit und Verweilzeit*verteilung* wird ein Kaltversuch durchgeführt. Bei diesem Kaltversuch wird ein Gasvolumenstrom durch den Reaktionsraum $\dot{V}$ so eingestellt, so dass dieser dem mittleren berechneten Volumenstrom $\dot{V}_{R,m}$ entspricht:

$$\dot{V} = \dot{V}_{R,m}$$

Die Verteilungsmessung erfolgt durch den Wechsel des eintretenden Gases der Riserfluidisierung: Es werden alle Fluidisierungen zunächst mit Luft betrieben. Danach wird ausschließlich im Riser-Rohr Stickstoff als Stufenmarkierung aufgegeben. Mithilfe einer Sauerstoff-Messung wird am Ende der Produktgasleitung ein Sauerstoffkonzentrations-Zeit-Diagramm aufgezeichnet.

Wie bereits erwähnt ist zu berücksichtigen, dass der Gasanalysator selbst eine signifikante Trägheit besitzt, welche berücksichtigt werden muss, um die Verweilzeitverteilung in der Anlage zu bestimmen.

Über ein Sauerstoffkonzentrations-Zeit-Diagramm kann eine Verweilzeitverteilung im Gesamtsystem (Reaktionsraum + Messsystem) bestimmt werden. Um die Verweilzeitverteilung und die mittlere Verweilzeit im Reaktionsraum bei bekanntem Volumenstrom zu bestimmen, muss mithilfe einer zusätzlichen Messung die Trägheit des Messsystems bestimmt werden.

Die Verweilzeit im Reaktionsraum bei Rapsölversuchen verhält sich weiters umgekehrt proportional zum mittleren Gasvolumenstrom:

$$\tau \sim \frac{1}{\dot{V}} \qquad (4.1)$$

4.2.2 Bestimmung der Fluidisierungsvolumenströme

Zunächst wird die Strömungsgeschwindigkeit im Reaktorrohr durch die mitströmenden Stickstoff-Fluidisierungen errechnet. Fimberger [20] (Abbildung 27) hat Untersuchungen zum Splitverhältnis der Fluidisierungen zwischen Abgas- und Produktgasbereich durchgeführt.

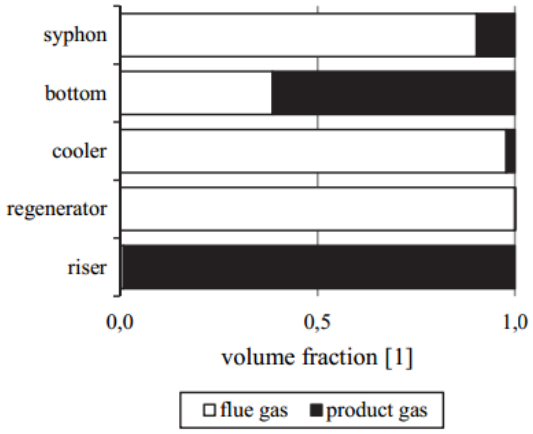

Abbildung 27: Split-Verhältnis der Fluidisierungen zwischen Abgas- und Produktgasbereich [20]

Die Riser-Fluidierung geht vollständig in den Riser. 60 % des Gases der Bottom-Fluidisierung strömt ebenso in den Riser. Zusätzlich zweigt ein kleiner Strom des Kühlers und des Siphons in den Produktgasbereich. Die letzten zwei genannten werden hier aber vernachlässigt.

Es gilt somit:

$$\dot{V}_{R,N2,Norm} = 0{,}6 \cdot \dot{V}_{Bottom} + \dot{V}_{Riser} \tag{4.2}$$

Sämtliche Volumenströme müssen auf Betriebsvolumenströme (bei gegebener Temperatur) umgerechnet werden. Die Umrechnung erfolgt nach dem idealen Gasgesetz:

$$\dot{V}_{R,N2} = \dot{V}_{R,N2,Norm} \cdot \frac{T + 273{,}15\ K}{273{,}15\ K} \tag{4.3}$$

Der Reaktorquerschnitt beträgt bei einem Durchmesser von 0,0215 m:

$$A_{Riser} = 3{,}6305 \cdot 10^{-4}\ m^2$$

Weiters kann die Strömungsgeschwindigkeit im Riser durch die Stickstoff-Fluidisierung bestimmt werden:

$$w_{R,N2} = \frac{\dot{V}_{R,N2}}{A_{Riser}} \tag{4.4}$$

4.2.3 Bestimmung der Produktgasvolumenströme

Das Reaktormodell ist an von Bilansky [21] getroffene Überlegungen angelehnt. Entlang des Reaktionsraums findet eine Volumenzunahme statt. Das Modell für das Produkt geht von der Annahme aus, dass das Rapsöl im gasförmigen Zustand als Ölsäure in den Riser eintritt.

Der Volumenstrom am Eintritt berechnet sich über:

$$\dot{V}_{P,Ein} = \frac{\dot{m}_{Feed}}{\rho_{\text{Ölsäure}}} \tag{4.5}$$

Die Dichte der Ölsäure wird relativ zur Luftdichte berechnet: Die Luftdichte stammt aus der Luft-Tafel[5] bei Reaktor-Mitteltemperatur. Die Luftdichte wird mit einem Faktor F multipliziert[6] und ergibt somit die Dichte des Rapsöls am Eintritt.

$$\rho_{\text{Ölsäure}} = \rho_{Luft}(T) \cdot F_{\text{Ölsäure}} \tag{4.6}$$

Für die Modelsubstanz Ölsäure ist $F_{Ölsäure} = 8{,}8$. Mit dem NRTL-Modell sind die Stoffdaten nach dem Verfahren von Bilansky validiert.

Der Austrittsvolumenstrom des Produkts wird nach dem Ergebnis des Lump-Modells berechnet. Jedem Lump wird eine Modellsubstanz zugeordnet, sodass die Lump-Dichte bestimmt werden kann:

$$\rho_{Lump,i} = \rho_{Luft} \cdot F_{Lump,i} \tag{4.7}$$

In Tabelle 15 sind die Modellsubstanzen der Lumps und die jeweiligen Dichte-Faktoren $F_{Lump,i}$ relativ zu Luft angegeben:

[5] Als praktisch erweist sich die Bertsch-Lufttafel für Microsoft Excel

[6] Der Multiplikator stammt von Sigma-Aldrich – es wird hier auf Bilansky [20] verwiesen

Lump	Modellsubstanz	Dichtefaktor F
Benzin	Iso-Oktan	3,9
Diesel	Naphthalin	4,4
Rückstand	Naphthalin	4,4
Koks	-	keine Berücksichtigung
Gas	real	Dichteberechnung nach Produktspektrum
Kohlenstoffoxide	real	Dichteberechnung nach Produktspektrum

Tabelle 15: Zuordnungen Modellsubstanzen nach Produkt-Lumps

Die Berechnung der mittlere Dichten für den Gas- und Kohlenstoffoxid-Lump erfolgt über eine Einzelstoff-Dichteberechnung nach VDI-Wärmeatlas bei Normbedingung (0 °C; 1 atm). Die mittlere Lump-Dichte setzt sich jeweils prozentual aus den tatsächlich gemessenen Bestandteilen in der gasförmigen Fraktion zusammen. Die Umrechnung der Dichten auf Reaktorbedingung erfolgt nach dem idealen Gasgesetz.

Schließlich kann der Austrittsvolumenstrom wie folgt berechnet werden:

$$\dot{V}_{P,Aus} = \sum_i \frac{\dot{m}_{Feed} \cdot x_{Lump,i}}{\rho_{Lump,i}} \tag{4.8}$$

Für die mittlere Gasgeschwindigkeit bei Rapsölversuchen muss zudem die Fluidisierung berücksichtigt werden:

$$\dot{V}_{R,m} = \frac{\dot{V}_{P,Ein} + \dot{V}_{P,Aus}}{2} + \dot{V}_{R,N2} \tag{4.9}$$

4.2.4 Bestimmung der Verweilzeit und Verweilzeitverteilung

Um eine Verweilzeit-Verteilungskurve des kompletten Systems zu erhalten, wird eine Stufenmarkierung durch die Riser-Fluidisierung aufgegeben: Zunächst werden in der Anlage alle Fluidisierungen mit Luft betrieben. Dann wird schlagartig auf Riser-Fluidisierung mit Stickstoff geschaltet.

Der gemessene Sauerstoffkonzentration-Zeit-Verlauf ist in Abbildung 28 dargestellt.

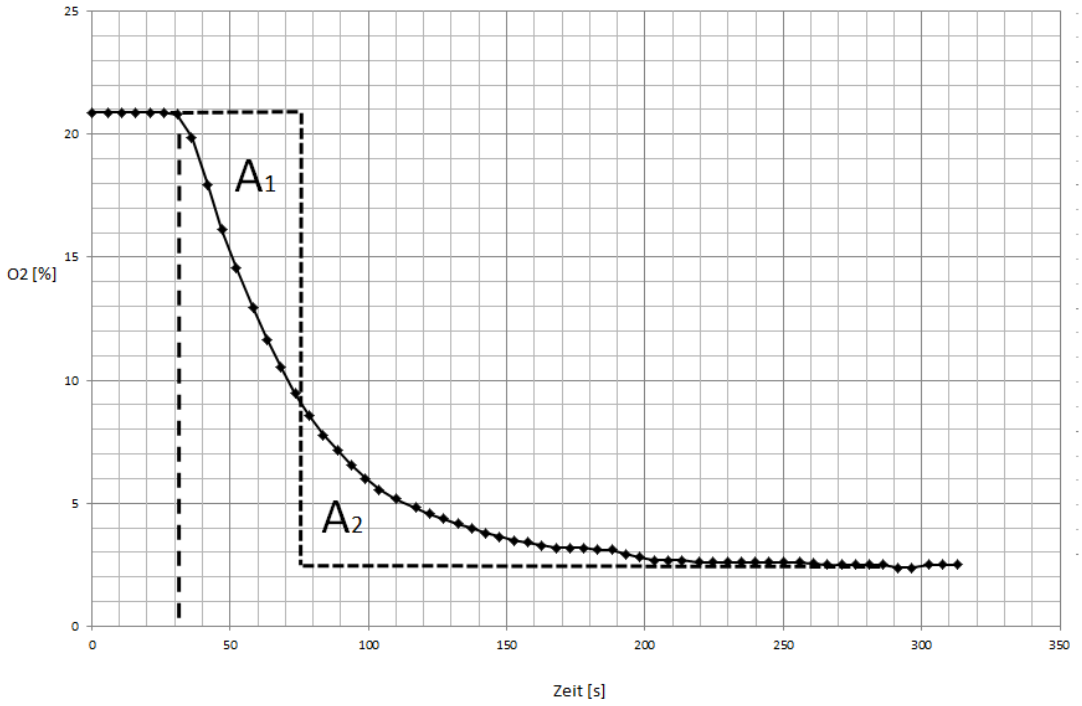

Abbildung 28: Antwort der Stufenaufgabe von Stickstoff

Bei dem dargestellten Versuch wird beispielsweise eine Riser-Fluidisierung von 50,0 Nl/min gewählt. Der Gesamtstrom durch den Reaktor beträgt, durch zusätzlichen Bodeneinzug, 56,7 Nl/min (ermittelbar über die Endsauerstoff-Konzentration) bzw. umgerechnet auf Versuchstemperatur 61,0 l/min.

Um die mittlere Verweilzeit zu bestimmen, wird der Verlauf zwischen Luftsauerstoffkonzentration $c_{O2,Luft}$ und End-Sauerstoffkonzentration $c_{O2,Ende}$ in zwei Bereiche A_1 und A_2 eingeteilt, so dass beide Flächenanteile gleich groß sind [22].

Es gilt dann:

$$\int_0^{\tau} c_{O2,Luft} - c_{O2}(t)\, dt = \int_{\tau}^{\infty} c_{O2}(t) - c_{O2,Ende}\, dt \qquad (4.10)$$

Tabellarisch wird eine mittlere Verweilzeit von 75 s (von Riser-Eintritt bis zum Messgerät) ermittelt. Die erste Antwort erfolgt erst nach 31 s.

Da die Messtrecke selbst träge ist, muss auch hier wird eine Stufenmarkierung generiert werden. Das Messrohr wird bei $t = 0\ s$ von der Produktgasleitung getrennt. Eine Stufenmarkierung wird durch den Gaswechsel zwischen der sauerstoffarmen Produktgasleitung (hier: 2,5 vol% O_2) und der plötzlich einströmenden Umgebungsluft

(20,9 vol% O_2) aufgegeben. Der Gaswechsel wird erst mit Verzögerung am Messgerät angezeigt (Abbildung 29).

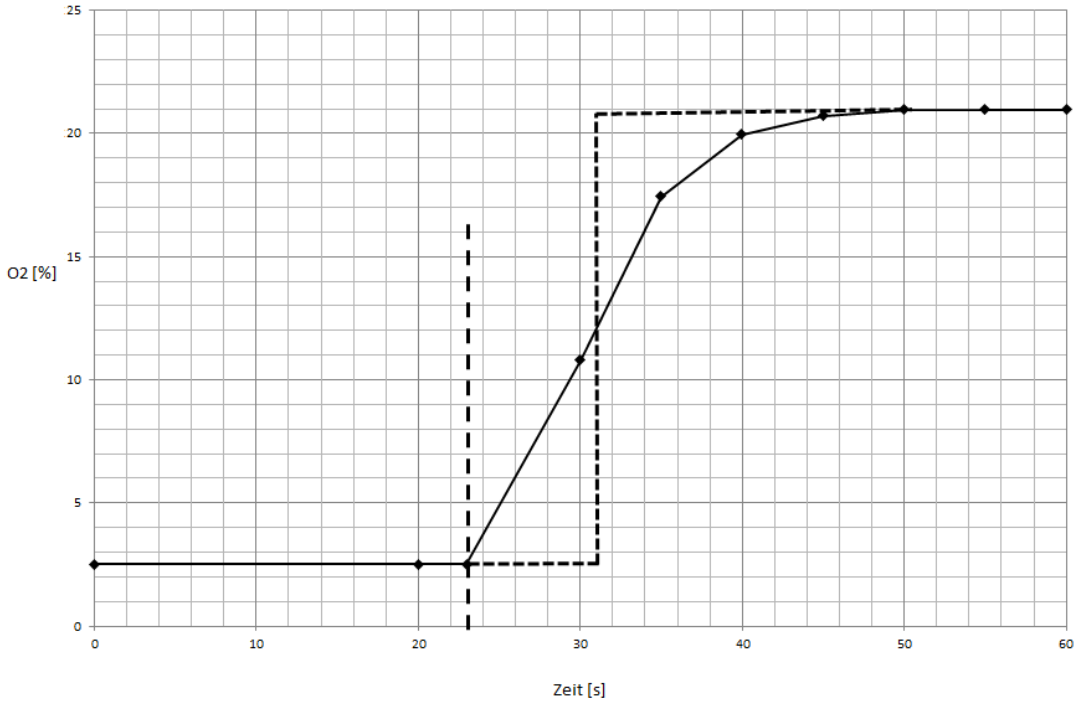

Abbildung 29: Antwort der Messstrecke auf eine Stufenmarkierung

Bei der Antwort des Messsystems wird eine mittlere Verweilzeit von 31 s festgestellt. Der erste Ausschlag erfolgt erst nach 23 s.

Die Verweilzeit im Kaltversuch mit einem Volumenstrom von 61,0 Nl/min beträgt somit:

$$\tau = 75\ s - 31\ s = 44\ s \tag{4.11}$$

Aus den Verteilungskurven des Gesamtsystems und der Messstrecke soll im nächsten Schritt eine dimensionslose Verweilzeitverteilung in der Anlage bestimmt werden. Die Zeit wird auf die mittlere Verweilzeit bezogen. Aus den Konzentrationen wird der Produkt-Anteil errechnet, der den Reaktionsraum zu gegebener Zeit verlassen hat.

Die Verweilzeitsummenkurve ist in Abbildung 30 dargestellt. Zum Zeitpunkt der mittleren Verweilzeit hat 65 % des Gases den Reaktor bereits verlassen. Jedes Teilchen hat eine Mindestverweilzeit von 19 % der mittleren Verweilzeit im Reaktor.

Die Verteilung ist sehr breit und hat einen Versatz zum Nullpunkt. Die Konstellation der Anlage (vgl. Abbildung 25) aus einer Verschaltung von idealen Strömungsrohren (Riser-Reaktor und Produktgasleitung) und einem idealen Rührkessel (Top-Bereich) erklären den Verweilzeitverlauf.

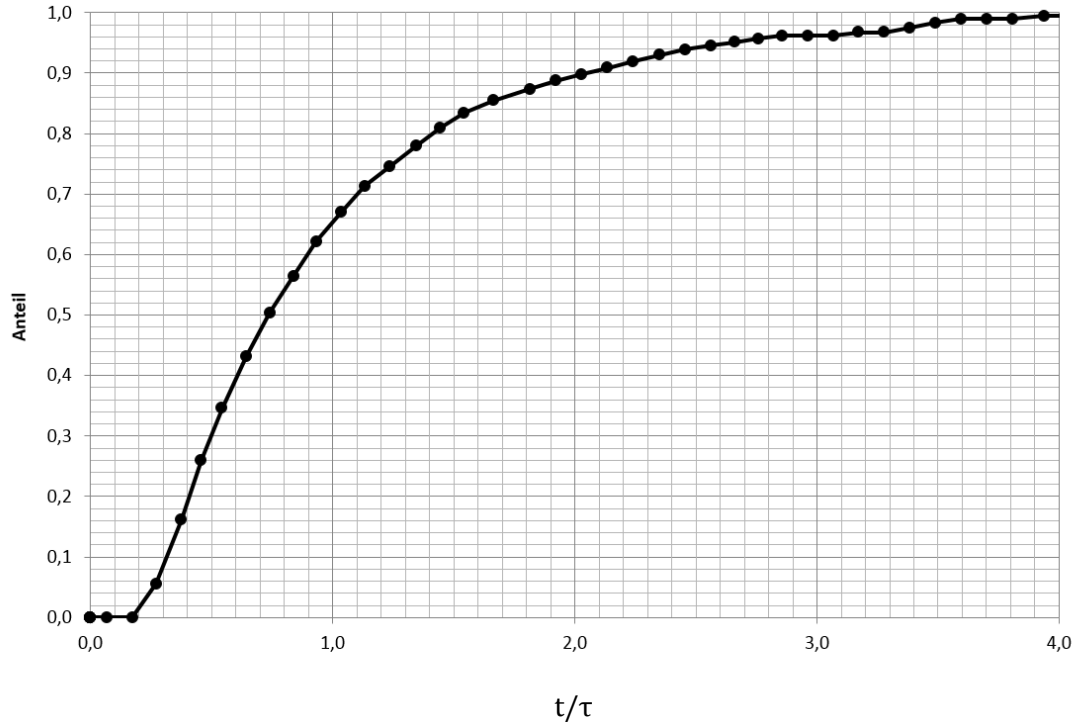

Abbildung 30: Verweilzeitsummenkurve in Bezug auf die mittlere Verweilzeit

4.2.5 Ergebnisse Verweilzeitvariation

Es werden die Ergebnisse von vier Versuchen zur Verweilzeitvariation dargestellt. Die Beeinflussung der Reaktor-Verweilzeit geschieht durch unterschiedliche Fluidisierung und Feed-Zufuhr. In Tabelle 16 werden die dabei eingestellten wesentlichen Versuchsparameter dargestellt.

Tabelle 17 verdeutlicht die variierten Parameter und die daraus resultierende mittlere Verweilzeit τ in der Anlage. Fluidisierungen und Feed-Aufgabe sind so eingestellt, dass sich bei allen Versuchen eine gleiche Energieeinbringung, quantifizierbar durch gleichen Sandumlauf, ergibt.

Feed-Vorwärmung	°C	keine
Temperatur Vorwärmeofen	°C	360
Temperatur Riser (gemitelt)	°C	447±5
Temperatur Regenerator	°C	620 – 635
Temperatur Freeboard	°C	700
Begleitheizung Produktgasleitung	°C	450
Siphon-Fluidisierung	Nl/min	12
Regenerator-Fluidisierung	Nl/min	70
Kühler-Fluidisierung	Nl/min	30
Sandumlauf	kg/min	~1,7
Bettmaterial	Quarzsand	
	kg	~100

Tabelle 16: Betriebsparameter für Verweilzeitversuche

		Versuch 1	**Versuch 2**	**Versuch 3**	**Versuch 4**
Feed-Zufuhr	kg/h	3,65	2,47	2,96	1,90
Bottom	Nl/min	12,0	12,0	10,0	12,0
Riser	Nl/min	4,5	6,0	3,0	5,0
Verweilzeit τ	s	38,3	44,8	50,2	51,2

Tabelle 17: Parameter zur Verweilzeitvariation

Die Anteile der Lumps in Abhängigkeit von der Verweilzeit sind in Abbildung 31 und Abbildung 32 dargestellt. Der TFY beträgt etwa 0,57. Bei ca. 450 °C entstehen aus dem Einsatzstoff 10 % Gas, 22 % Benzin und 25 % Diesel.

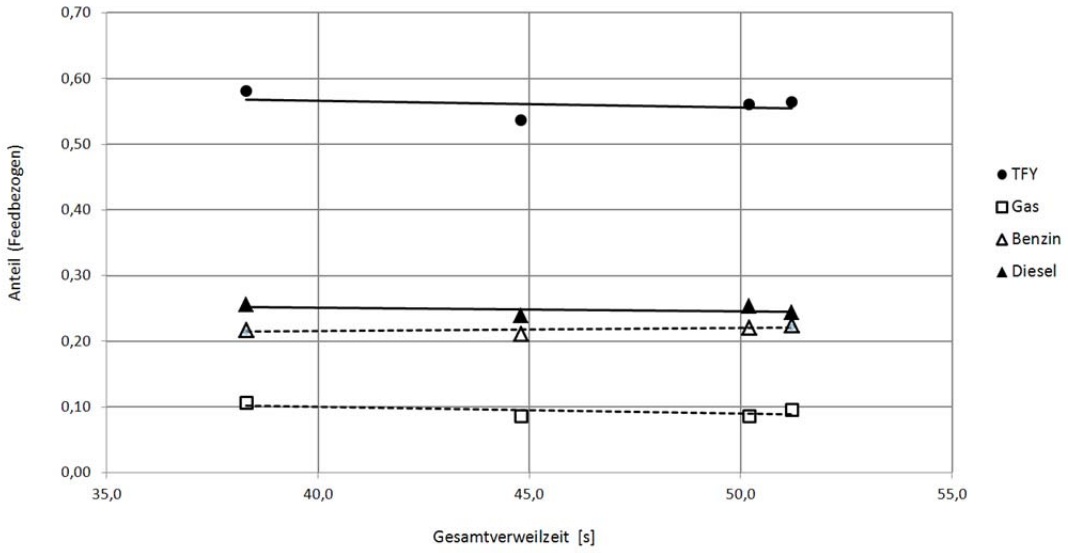

Abbildung 31: Verweilzeitvariation: Total Fuel Yield und Nutz-Lumps

Der Rückstand ist mit 36 % relativ groß: Die Siedeanalyse lässt auf einen hohen Anteil nicht gecrackter Ölsäure schließen. Der Anteil der Kohlenstoffoxide und des Kokes ist jeweils 5 %. In Hinblick auf die Verweilzeitverteilung sind bei den Produkt-Lumps keine signifikanten Veränderungen innerhalb der untersuchten Verweilzeit erkennbar.

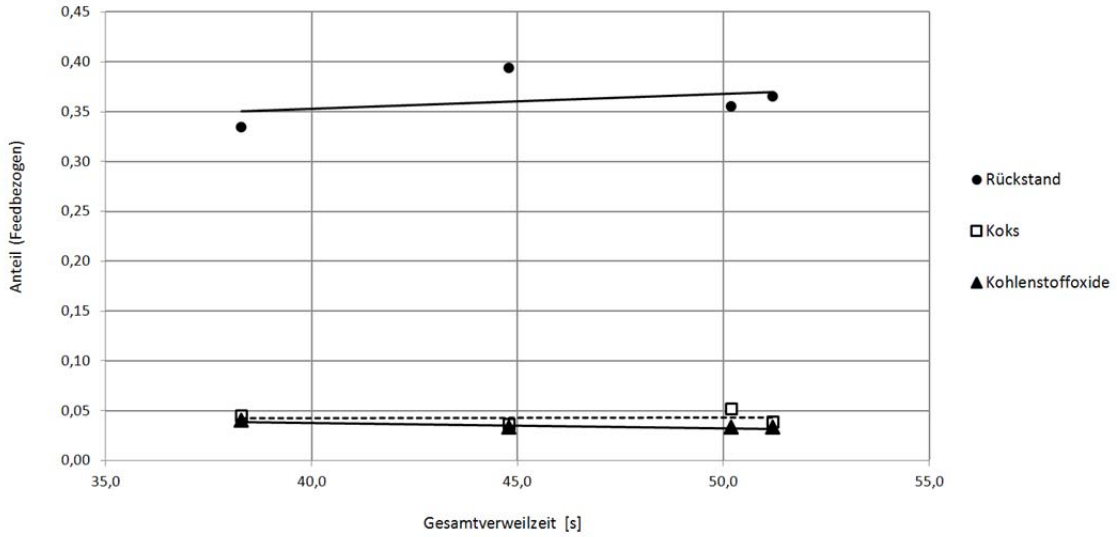

Abbildung 32: Verweilzeitvariation: Rückstand-, Koks- und Kohlenstoffoxid-Lumps

Die Gas-Zusammensetzung ist in Abbildung 33 aufgeführt. Auf den Gas-Lump bezogen entstehen 35 % Ethylen, 24 % Propylen und 14 % Butylen. Es sind auch hier keine signifikanten Änderungen der Gaszusammensetzung über die dargestellten Verweilzeiten erkennbar.

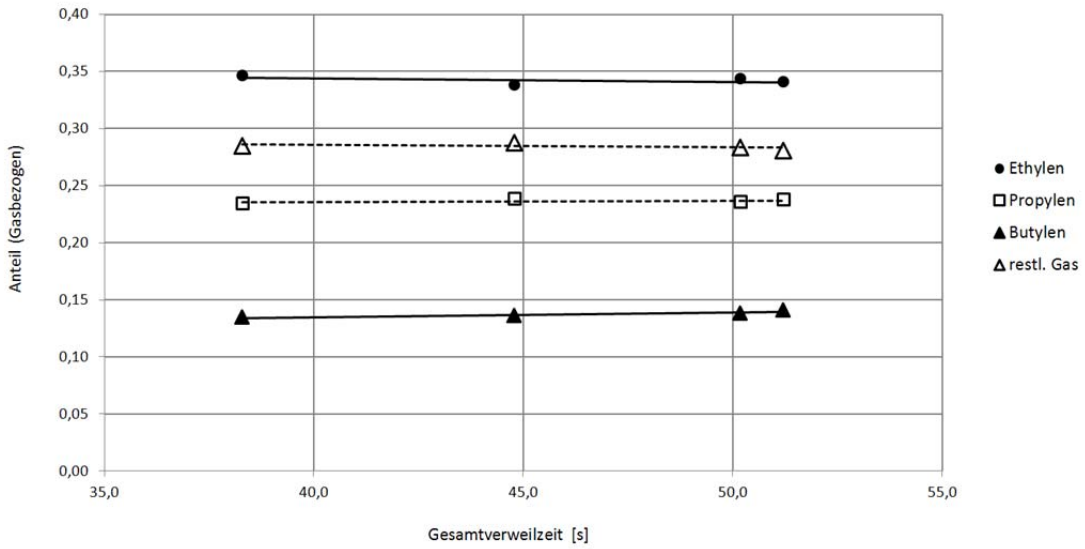

Abbildung 33: Verweilzeitvariation: Anteile im Gas-Lump

4.2.6 Diskussion Verweilzeitvariation

Die Verweilzeitvariation hat im gemessenen Bereich von 38,3 – 51,2 s unter einer Pyrolysetemperatur von ca. 450 °C kaum einen Einfluss auf die Produktzusammensetzung.

Die Versuchsanlage lässt eine breite Verweilzeitverteilung nur eingeschränkt zu. Die obere Verweilzeitgrenze ist durch die Sinkgeschwindigkeit des Quarzsandes im Riser beschränkt. Kürzere Verweilzeiten können nur durch höheren Feed- oder Fluidisierungs-Volumenstrom eingestellt werden. Dann wird aber so viel Sand eingezogen, dass die Heizleistung des Regenerators nicht mehr ausreicht.

4.2.7 Verweilzeitvariation von Idem [10]

Die von Idem durchgeführten Versuche beziehen sich auf die Temperaturen von 400 °C und 500 °C und einen Verweilzeitbereich von 234 s bis 1125 s. Die Verweilzeiten sind damit deutlich höher als im gegenwärtigen Versuch.

Bei den Versuchen von Idem ist ein Trend festzustellen, dass eine längere Verweilzeit eine höhere Gasausbeute bedeutet. Bei höherer Temperatur ist der Einfluss der Verweilzeit aber wesentlich geringer.

Es können aufgrund der sehr kleinen Baugröße der Anlage von Idem und der unterschiedlichen Definitionen der Lumps und des Total Fuel Yields nur eingeschränkt direkte Vergleiche zu den hier durchgeführten Versuchen gezogen werden.

Der Idem-Gas-Lump enthält Kohlenstoffoxide, den Gas-Lump, und die C5-Fraktion. Es wird der vergleichbare Gas-Lump aus den Einzelstoffen errechnet. In Tabelle 18 werden die Ergebnisse von Idem mit den mittleren Ergebnissen aus den durchgeführten Versuchen verglichen.

		Idem-Versuche				**Versuche 1-4**
Temperatur	°C	400	400	500	500	447
Verweilzeit	s	1125	234	1125	234	38 – 50
Gas-Lump	m%	31,4	26,5	63,8	58,3	9,4

Tabelle 18: Vergleich der Versuche von Idem mit den durchgeführten Versuchen 1-4

Der Gas-Lump der durchgeführten Versuche ist mit 9,4 % deutlich geringer als der der Versuche von Idem bei 400 und 500 °C.

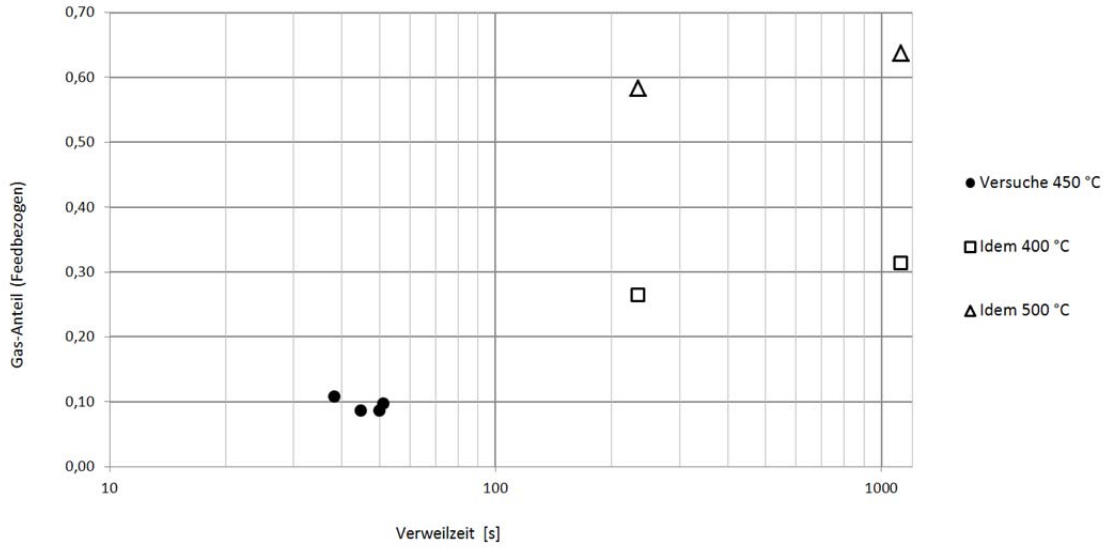

Abbildung 34: Einordnung der Versuche im Vergleich mit Idem. Darstellung des Gas-Lumps über der Verweilzeit

In Abbildung 34 werden die durchgeführten Versuche mit denen von Idem hinsichtlich ihres Gas-Lumps verglichen. Im Diagramm ist die Verweilzeit logarithmisch aufgetragen. Die vier durchgeführten Variationen befinden sich in einer deutlich kleineren Größenordnung. Ersichtlich ist, dass die Temperatur bei den Versuchen von Idem den Gasanteil stark beeinflusst. Weiters bedeutet eine längere Verweilzeit eine höhere Gasproduktion.

Ob die Versuchsreihen der zwei Forschungsgruppen mit verschiedenen Anlagenkonfigurationen in Relation gesetzt werden können, kann abschließend nicht geklärt werden, da sich die Verweilzeiten zu stark unterscheiden.

4.3 Parametervariation Reaktor-Temperatur

4.3.1 Durchführung

Eine Reaktor-Temperaturvariation soll für die Rapsöl-Pyrolyse durchgeführt werden: Es wird ein Temperaturbereich von 450 bis 600 °C im Reaktor eingestellt. Die Einstellungen sind weiter so gewählt, dass bei allen Versuchen ein möglichst gleicher Sandeinzug erzeugt wird. Mittels Riser- und Bodenfluidisierung kann der Einzug eingestellt werden.

4.3.2 Ergebnisse

In Abbildung 35 Und Abbildung 36 sind die Produkt-Lump-Anteile bei der Temperaturvariation dargestellt. Die Lumps sind auf die Feed-Masse bezogen.

Der Total Fuel Yield nimmt bei steigender Temperatur im untersuchten Bereich von 52 % auf 85 % zu.

Zunehmend werden Leichtsieder, wie Gas und Benzin, gebildet. Besonders ab 500 °C steigt der Gasanteil von 9 % auf 34 % bei 600 °C.

Schwersiedende Fraktionen reagieren zu leichteren: Der Dieselanteil hat ein Maximum von 30 % bei einer Reaktormitteltemperatur von 500 °C. Der Rückstand beträgt bei 450 °C noch 40 %, während bei 600 °C nur noch 4 % Rückstand festzustellen sind.

Der Anteil der Kohlenstoffoxide nimmt zu, was auf eine höhere Decarboxylierung und Decarbonylierung hinweist. Bei den Kohlenstoffoxiden ist analog zum Gas-Lump ein Anstieg ab 500 °C festzustellen. Der CO- und CO_2-Anteil steigt auf bis zu 10 %, bezogen auf die Feedmasse.

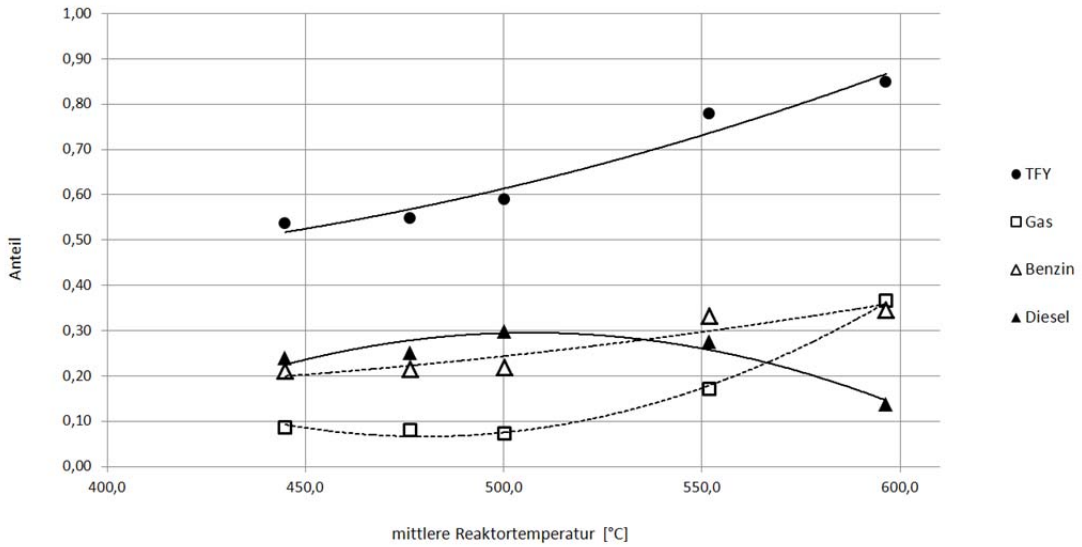

Abbildung 35: Temperaturvariation: Total Fuel Yield und darin enthaltene Lumps

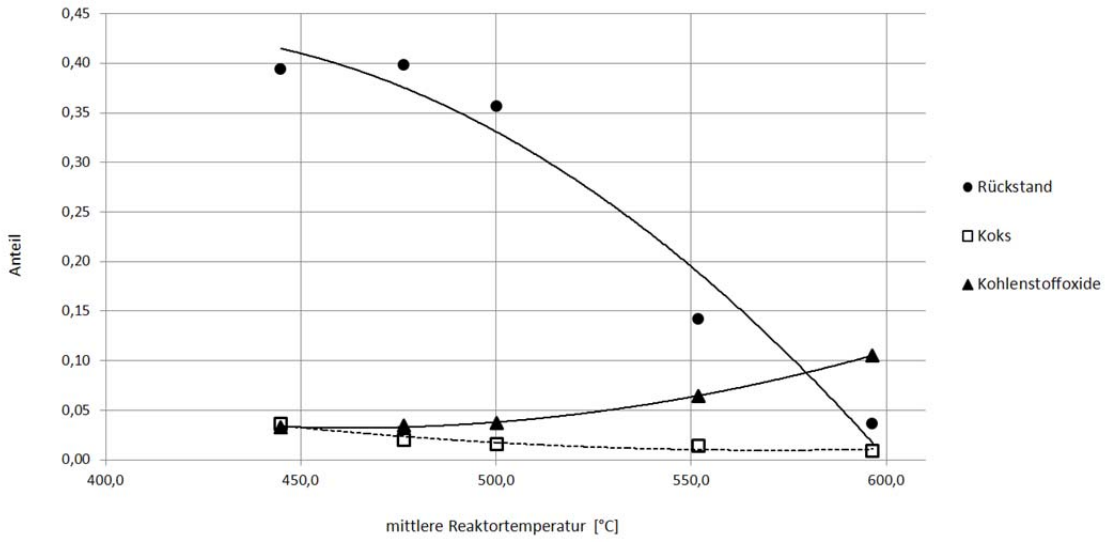

Abbildung 36: Temperaturvariation: Rückstand-, Koks- und Kohlenstoffoxid-Lumps

In Abbildung 37 wird der Gas-Lump beschrieben: Der Butylen-Anteil weist ein Maximum bei 500 °C mit 15 % auf, wohingegen der Ethylen- und Propylenanteil nahezu konstant über die Temperatur sind. Es wird etwa 33 % Ethylen und 24 % Propylen gebildet. Der kurzkettige Olefin-Anteil ist mit etwa 70 % im Gas-Lump sehr hoch.

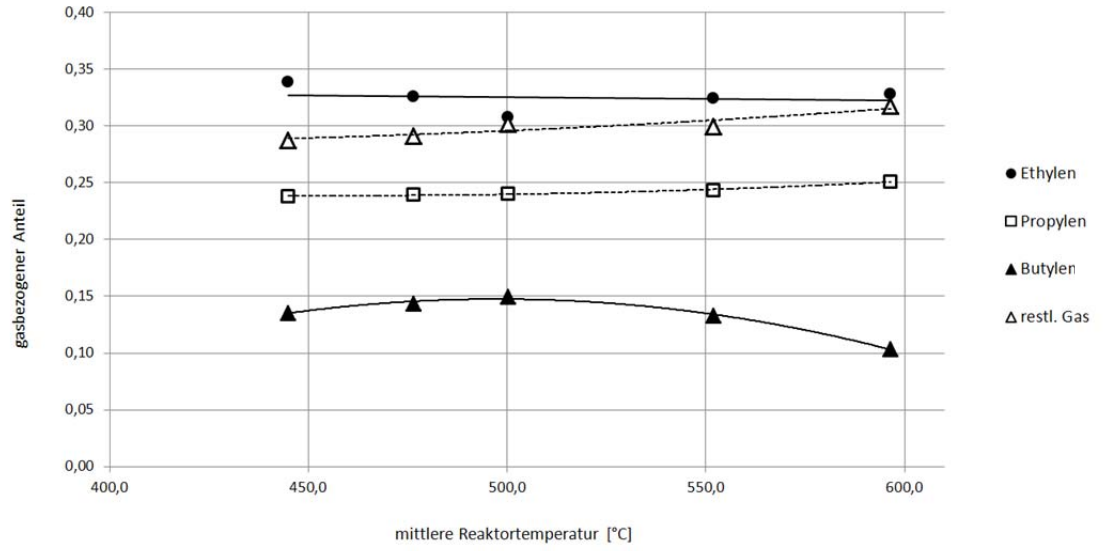

Abbildung 37: Temperaturvariation: Anteile im Gas-Lump

Hinzuweisen ist, dass massenbezogen auf den Feed mit steigender Temperatur mehr Gas entsteht und auch der Butylen-Anteil, auf die Feed-Masse bezogen, steigt.

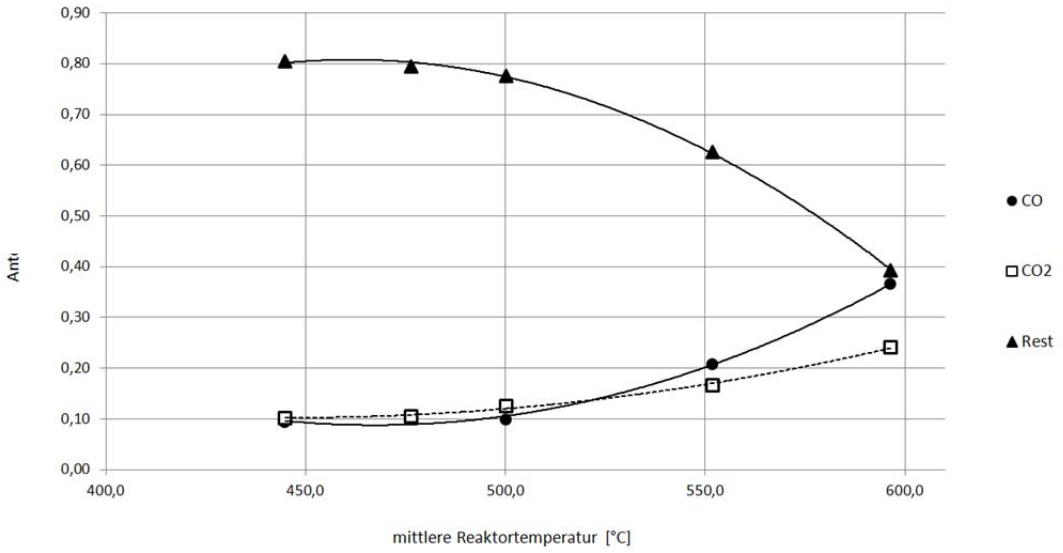

Abbildung 38: Temperaturvariation: Sauerstoffanteil bezogen auf den Feed-Sauerstoff

Rapsöl hat einen Sauerstoffanteil im Feed von ca. 11 m%. Da Sauerstoffverbindungen im Produkt unerwünscht sind, wird der Sauerstoff bilanziert. Wie in den Grundlagen (2.3.2 und 2.3.3) erwähnt, kann die Sauerstoffbilanz über die Kohlenstoffoxide berechnet werden (vgl. 3.4.4.2). In Abbildung 38 wird beschrieben, wo sich der Sauerstoff nach der Pyrolyse befindet. Bei zunehmender Temperatur ist weniger Sauerstoff im „Rest“, d.h. im Produkt festzustellen. Erst ab ca. 500 °C findet eine wesentliche Zunahme der Sauerstoffabspaltung statt.

Die Bilanz löst jedoch nicht auf in welchem Lump sich die Sauerstoffverbindungen befinden. Im Gas-Lump sind durch die Einzelstoffanalyse keine Sauerstoffverbindungen feststellbar. Daher muss der Rest der Sauerstoffverbindungen immer noch im Benzin-, Diesel- und Rückstands-Lump, zusammenfassend in den Flüssig-Lumps, sein. Im Vergleich zum Ausgangsstoff Rapsöl werden bei 600 °C über 60 % des Sauerstoffs entfernt.

Wird jedoch der Anteil der Flüssig-Lumps mit dem Restsauerstoffanteil verglichen, so korrelieren die Anteile: Bei 500 °C wird 87 % Flüssig-Lump gebildet, in dem sich noch 78 % des Gesamtsauerstoffs befinden. Bei 600 °C beträgt der Flüssig-Lump-Anteil 52 %; darin sind noch 39 % Sauerstoff gebunden.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass die Decarbonylierung und Decarboxylierung des Flüssigprodukts nur unzureichend geschieht und keine wesentliche Minimierung des Sauerstoffgehalts stattfindet.

In Abbildung 39 werden die Kohlenwasserstoff-Verbindungen im Benzin-Lump nach ihrer Art kategorisiert. Dargestellt werden gesättigte Kohlenwasserstoffe, Olefine (z.B. Alkene) und Aromaten.

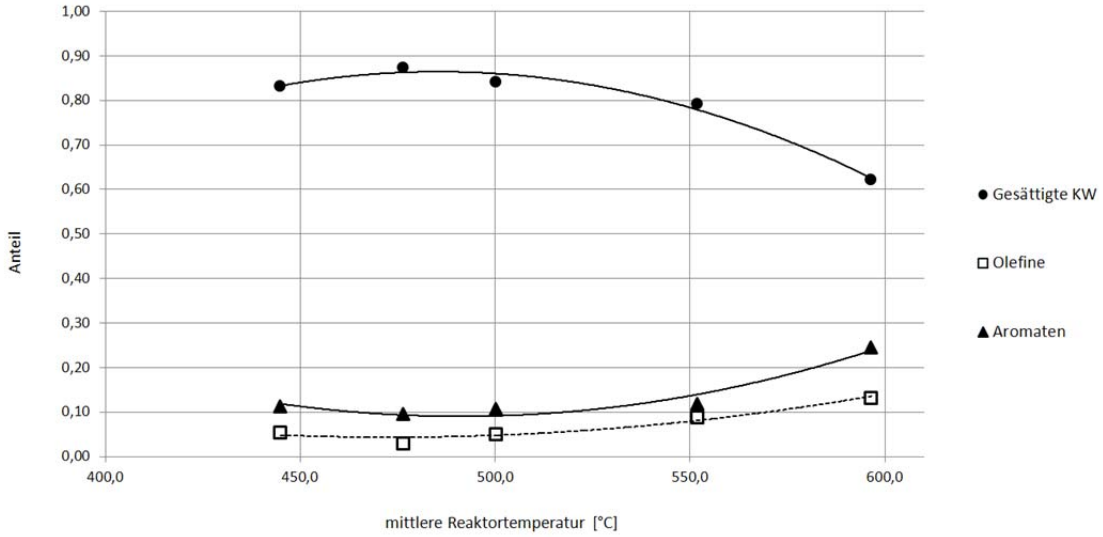

Abbildung 39: Temperaturvariation: Art der Verbindungen bezogen auf den Benzin-Lump

Im Wesentlichen befinden sich gesättigte Kohlenwasserstoffe im Benzin-Lump. Der Anteil beträgt 85 % zwischen 450 und 500 °C und sinkt auf 62 % bei 600 °C. Der Olefin-Anteil ist zwischen 4 und 12 % und weist ein Minimum bei 475 °C auf. Bis zu einer Temperatur von 550 °C enthält der Benzin-Lump etwa 10 % aromatische Verbindungen; der Aromatenanteil steigt darüber stark an.

Bei höherer Temperatur werden im Benzin mehr Olefine, mehr Aromaten und weniger gesättigte Kohlenwasserstoffe erzeugt. Dies lässt sich zum einen durch die zunehmend stattfindenden Crackreaktionen erklären, bei denen – wie in 2.3.4 gezeigt – viele Alkene entstehen. Zum anderen begünstigt eine hohe Temperatur die Bildung von Aromaten.

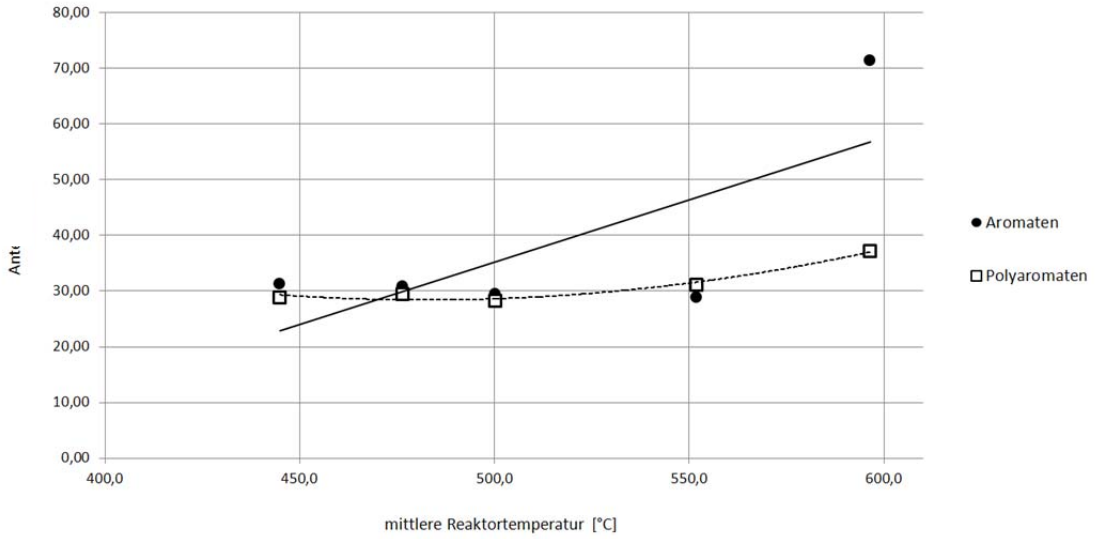

Abbildung 40: Temperaturvariation: Art der Verbindungen bezogen auf den Diesel-Lump

Im Diesel-Lump (Abbildung 40) nimmt ebenfalls der Anteil der Aromaten mit der Temperatur zu. Bis 550 °C beträgt der Aromaten-Anteil im Diesel-Lump etwa 30 %. Bei 600 °C steigt der Anteil stark an. Wird die Aromaten-Art betrachtet, so sind bis 550 °C hauptsächlich Polyaromaten vorhanden.

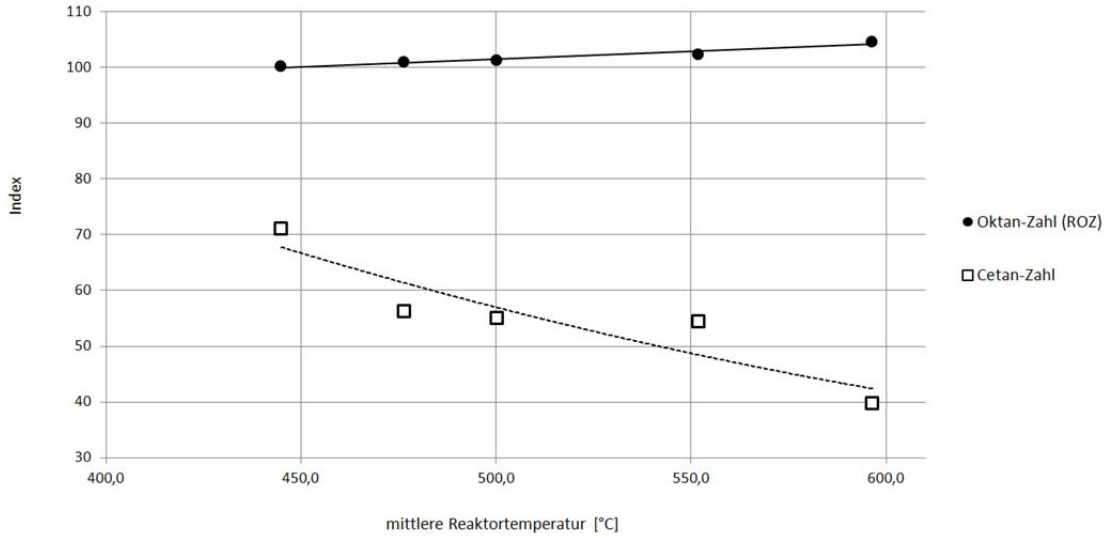

Abbildung 41: Temperaturvariation: Oktan- und Cetanzahl der jeweiligen Destillate

Schließlich soll die Oktanzahl (hier: Research Oktan Zahl) und die Cetanzahl der abdestillierten Benzin- und Diesel-Lumps bestimmt werden. Wie in Abbildung 41 ersichtlich steigt die Oktanzahl geringfügig mit der Temperatur. Bei 600 °C wird im Benzin-Lump eine Oktanzahl von 104,6 bestimmt. Der Anstieg ist vor allem durch die hohen Oktanzahlen der Aromate begründet. Bei höherer Temperatur können auch mehr Isomerisierungen der Kohlenwasserstoff-Ketten auftreten, was ebenfalls eine höhere Oktanzahl zur Folge hat.

Die Cetanzahl im Diesel-Lump nimmt bei hoher Reaktortemperatur ab. Grund hierfür ist die Zunahme an Aromaten mit geringer Cetanzahl und die Abnahme an geradkettigen Kohlenwasserstoffen mit hoher Cetanzahl. Für Dieselkraftstoff ist nach Spezifikation ein Cetan-Index größer als 51 gefordert. Nur bei Temperaturen über 550 °C kann die Spezifikation nicht mehr eingehalten werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der Diplomarbeit kann erfolgreich das thermische Crackverhalten von Rapsöl in einer zirkulierenden Wirbelschicht dargestellt werden. Insbesondere beziehen sich die gewonnenen Erkenntnisse auf einen Maßstab, der technisch reproduzierbar ist. Bisherige Untersuchungen zum Crackverhalten von Rapsöl beschränken sich auf kleine Batch-Reaktoren.

Mit der breiten Temperaturvariation können die Trends der Produkteigenschaften und Produktzusammensetzung gut beschrieben werden. Hervorzuheben ist die Sauerstoffbetrachtung im Produkt. Wie eingangs erwähnt, besteht im Allgemeinen bei konventionellem Bio-Kraftstoff das Sauerstoffproblem. Bei hohen Temperaturen (>500 °C) kann durch das Pyrolyse-Verfahren zwar relativ viel Sauerstoff aus dem Produkt entfernt werden, jedoch wird kaum Sauerstoff aus dem Flüssigprodukt entfernt.

Weiterhin kann mit dem erstellten Modell die Gasverweilzeit in der Versuchsanlage bei Pyrolyseverfahren ermittelt werden. Die Verweilzeit ist vor allem beim Vergleich mit anderen Forschungsergebnissen ein wichtiger Parameter. Eine durchgeführte Verweilzeitvariation in der Anlage hat gezeigt, dass die Verweilzeit im Bereich von 38 – 51 s und 450 °C keine signifikante Auswirkung auf die Produktzusammensetzung hat. Die Variation beschreibt einen verhältnismäßig kleinen Zeitbereich. Die Konfiguration der Anlage limitiert aufgrund der Sinkgeschwindigkeit des Quarzsands und der Temperaturführung bei 450 °C den Verweilzeitbereich.

Erstmalig wird in der Anlage eine Wirbelschicht lediglich mit Quarzsand betrieben. Der Sand hat deutlich andere Eigenschaften als bisher verwendetes Katalysatorbettmaterial. Durch die hohe Partikeldichte und grobe Körnung ergeben sich andere Anforderungen an die Fluidisierungen. Die wesentlichen, fluiddynamisch bedeutenden Parameter sind in dieser Arbeit beschrieben.

Zukünftig können Untersuchungen zum Cracken von Rapsöl durchgeführt werden, bei denen ein selektiver Katalysator dem Bettmaterial zugemischt wird. Dadurch kann möglicherweise die Ausbeute einer gewissen Fraktion erhöht oder die Reaktionstemperatur abgesenkt werden. Die hier dargestellten Untersuchungen mit Quarzsand stellen somit eine Referenz für Versuche mit Katalysatormaterial her, da sich der Sand inert verhält.

Durch thermisches Cracken können wertvolle Produkte aus Rapsöl erzeugt werden. Zum einen kann bei hohen Temperaturen eine hohe Ausbeute kurzkettiger Olefine produziert werden, die für die Kunststoffindustrie von Interesse sind. Zum anderen kann mit dem Verfahren generell Bio-Kraftstoff mit hohen Oktan- bzw. Cetanzahlen hergestellt werden, jedoch muss ausblickend ein Katalysator verwendet werden, der die Sauerstoffabspaltung im Flüssigprodukt steigert.

Literaturverzeichnis

[1] Statistik Austria, 2015. [Online]. Available: http://www.statistik.at/web_de/statistiken/verkehr/strasse/kraftfahrzeuge_-_neuzulassungen/. [Zugriff am 22 04 2015].

[2] Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen, [Online]. Available: http://www.ufop.de/biodiesel-und-co/biodiesel/grafik-der-woche/archiv-grafiken-der-woche/. [Zugriff am 15 04 2015].

[3] K. Triantafyllidis, The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals, 2013.

[4] U.S. Department of Agriculture, „EU Biofuels Annual 2012," [Online]. Available: http://gain.fas.usda.gov/Recent%20GAIN%20Publications/Biofuels%20Annual_The%20Hague_EU-27_6-25-2012.pdf. [Zugriff am 19 04 2015].

[5] K. Maher, Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals, University of Alberta, 2006.

[6] G. Knothe, „Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel," Peoria, IL, 2001.

[7] E. Doering, Grundlagen der Technischen Thermodynamik, 2012.

[8] R. O. Idem, „Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals," University of Saskatchewan, 1996.

[9] Grace Davison, FCC Technology Workshop Vortragsunterlagen, Worms, 2010.

[10] R. O. Idem, „Thermal Cracking of Canola Oil: Reaction products in the presence and absence of steam," University of Saskatchewan, 1996.

[11] H. Hofbauer, Wirbelschichttechnik, Vorlesungsskriptum. Technische Universität Wien, 2011.

[12] H. Michel, Wärme- und Stoffübertragung, Vorlesungsskriptum. Mannheim, 2010.

[13] P. Bielansky, Alternative Feedstocks in Fluid Catalytic Cracking, Dissertation. Technische Universität Wien, 2012.

[14] A. Reichhold, Entwicklung von Reaktions/Regenerationssystemen für Adsorptions/Desorptionsprozesse und für katalytisches Cracken [...], Dissertation. Technische Universität Wien, 1996.

[15] D. Danner, Thermisches Cracken von Pflanzenölen in einer Reaktor-Regenerationsanlage, Diplomarbeit. Technische Universität Wien, 2015.

[16] W. Fritz, Mechanische Verfahrenstechnik, Vorlesungsskriptum. Mannheim, 2010.

[17] M. Swoboda, Katalytische Spaltung von Vakuumgasöl unter Verwendung von seltenerdenreduzierten Katalysatoren, Diplomarbeit. Technische Universität Wien, 2012.

[18] M. Berchtold, Katalytisches Cracken von depolymerisierten Kunststoffabfällen in einer FCC-Anlage, Diplomarbeit. Technische Universität Wien, 2011.

[19] van Baashuysen, Handbuch Verbrennungsmotor, 2007.

[20] J. Fimberger, Improved fully continous FCC pilot plant for conversion of biomass, Technische Universität Wien, 2014.

[21] P. Bilansky, Gasoline and gaseous hydrocarbons from fatty acids via catalytic cracking, Technische Universität Wien, 2011.

[22] H. Hofbauer, Chemische Verfahrenstechnik, Vorlesungsskriptum. Technische Universität Wien, 2013.

[23] A. Kubátová, „New path in the thermal cracking of triacylglycerols," University of North Dakota, Grand Forks, 2011.

[24] V. Wiggers, Challenges associated with choosing operational conditions for trigyceride thermal cracking aiming to improve biofuel quality, Blumenau, 2012.

Formelzeichen

A		m^2	Querschnittsfläche
A_{Riser}		m^2	Riserquerschnittsfläche
c_w		1	Widerstandsbeiwert
c_{O2}		$vol\%$	Sauerstoffkonzentration
$c_{O2,Ende}$		$vol\%$	Sauerstoff-Endkonzentration
$c_{O2,Luft}$	$20,9$	$vol\%$	Luftsauerstoffkonzentration
d_{SV}		m	Sauterdurchmesser
F		1	Dichtefaktor
$F_{Lump,i}$		1	Dichtefaktor Produktlump i
$F_{Ölsäure}$		1	Dichtefaktor Ölsäure
g	$9,81$	m/s^2	Gravitationsbeschleunigung
H		m	Schütthöhe
H_U		J/kg	Heizwert
L_{Riser}		m	Riser-Länge
$\dot{m}_{Feed}$		kg/s	Feed-Massenstrom
$\dot{m}_{Sand}$		kg/s	Sandumlauf
O_{Part}		m^2	Partikeloberfläche
Δp		Pa	Druckverlust
Re_L		1	Reynolds-Zahl Wirbelschicht
Re_S		1	Reynolds-Zahl Einzelteilchen
T		$°C$	Temperatur
U		m/s	Leerrohrgeschwindigkeit
U_L		m/s	Lockerungsgeschwindigkeit
U_S		m/s	Sinkgeschwindigkeit
V_L		m^3	Leerraumvolumen
V_{Part}		m^3	Partikelvolumen

V_{Sch}	m^3	Volumen der Schüttung
$\dot{V}$	m^3/s	Gasvolumenstrom
$\dot{V}_{Bottom}$	m^3/s	Boden-Fluidisierungs-Volumenstrom
$\dot{V}_{N2}$	m^3/s	Stickstoff-(Betriebs)-Volumenstrom
$\dot{V}_{N2,Norm}$	m^3/s	Stickstoff-Norm-Volumenstrom
$\dot{V}_{P,Ein}$	m^3/s	Produktgas-Eintrittsvolumenstrom
$\dot{V}_{P,Aus}$	m^3/s	Produktgas-Austrittsvolumenstrom
$\dot{V}_{R,m}$	m^3/s	Reaktor-Mittelvolumenstrom
$\dot{V}_{R,N2}$	m^3/s	Reaktor-Stickstoffvolumenstrom
$\dot{V}_{Riser}$	m^3/s	Riser-Fluidisierungs-Volumenstrom
$w_{R,N2}$	m/s	Reaktor-Stickstoff-Geschwindigkeit
$x_{Lump,i}$	$1\ [m/m]$	Lump-Massenanteil i
μ_G	$kg/(ms)$	dynamische Gasviskosität
ξ	1	Druckverlustbeiwert
ρ_G	kg/m^3	Gasdichte
ρ_{Luft}	kg/m^3	Luftdichte
$\rho_{Lump,i}$	kg/m^3	Dichte des Lumps i
ρ_P	kg/m^3	Partikeldichte
τ	s	Verweilzeit

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Globale Pflanzenölproduktion [2] 11
Abbildung 2: Beispiel eines Trigylcerids 12
Abbildung 3: Umesterung eines Triglycerids zu Fettsäuremethylester 13
Abbildung 4: Reaktionsschema für das thermische Cracken von Rapsöl (Canola Oil) [8] 15
Abbildung 5: Spaltung des Trigylcerids zu Kohlenwasserstoff-Ketten mit zusätzlicher Doppelbindung [3, p. 75] 16
Abbildung 6: Spaltung des Trigylcerids zu Fettsäuren, einer Kohlenwasserstoffkette mit Keten-Rest und einem Acrolein-Molekül 16
Abbildung 7: Decarboxylierungs-Pfad 17
Abbildung 8: Decarbonylierungs-Pfad 17
Abbildung 9: Thermisches Crackschema [9] 18
Abbildung 10: Vergleich des Produktspektrums bei thermischem und katalytischem Cracken [9] 19
Abbildung 11: Zustandsdiagramm für durchströmte Haufwerke [11] 21
Abbildung 12: Klassifikation von durchströmten Haufwerken [11] 27
Abbildung 13: Klassifizierung von Schüttgütern nach Geldart 28
Abbildung 14: Blockschema des Anlagensystems mit Stoffen und Energien 29
Abbildung 15: Anlagenschema der Crackanlage 30
Abbildung 16: Partikelanalyse Quarzsand 35
Abbildung 17: Partikelanalyse eines industriellen eingesetzten FCC-Katalysators 36
Abbildung 18: Korngrößensummenverteilung Quarzsand (Index 0) 36
Abbildung 19: Korngrößensummenverteilung Quarzsand (Index 3) 37
Abbildung 20: Gaschromatogramm Rapsöl 38
Abbildung 21: Graphische Bestimmung des Druckabfalls im Regenerator während des Anhaltens der Zirkulation [17] 41
Abbildung 22: Funktionsschema Probennahme-Station 43
Abbildung 23: Siedediagramm von prozessiertem Rapsöl 47
Abbildung 24: graphische Lockerungspunktbestimmung 54
Abbildung 25: Schema des Reaktionsraums der Pyrolyse-Versuche 56
Abbildung 26: Gasvolumenstrom-Modell bei Rapsöl-Versuchen 57
Abbildung 27: Split-Verhältnis der Fluidisierungen zwischen Abgas- und Produktgasbereich [20] 59
Abbildung 28: Antwort der Stufenaufgabe von Stickstoff 62
Abbildung 29: Antwort der Messstrecke auf eine Stufenmarkierung 63
Abbildung 30: Verweilzeitsummenkurve in Bezug auf die mittlere Verweilzeit 64
Abbildung 31: Verweilzeitvariation: Total Fuel Yield und Nutz-Lumps 66
Abbildung 32: Verweilzeitvariation: Rückstand-, Koks- und Kohlenstoffoxid-Lumps 67
Abbildung 33: Verweilzeitvariation: Anteile im Gas-Lump 67
Abbildung 34: Einordnung der Versuche im Vergleich mit Idem. Darstellung des Gas-Lumps über der Verweilzeit 69
Abbildung 35: Temperaturvariation: Total Fuel Yield und darin enthaltene Lumps 70
Abbildung 36: Temperaturvariation: Rückstand-, Koks- und Kohlenstoffoxid-Lumps 71

Abbildung 37: Temperaturvariation: Anteile im Gas-Lump 71
Abbildung 38: Temperaturvariation: Sauerstoffanteil bezogen auf den Feed-Sauerstoff 72
Abbildung 39: Temperaturvariation: Art der Verbindungen bezogen auf den Benzin-Lump 73
Abbildung 40: Temperaturvariation: Art der Verbindungen bezogen auf den Diesel-Lump 74
Abbildung 41: Temperaturvariation: Oktan- und Cetanzahl der jeweiligen Destillate ... 75

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: PKW-Neuzulassungen nach Antriebsart in Österreich im Jahr 2014 [1] 9
Tabelle 2: Fettsäureanteil in Rapsöl der Sorte „Canola Oil“ [3, p. 71] 12
Tabelle 3: Begaste Zonen in der Versuchsanlage 33
Tabelle 4: Quarzsand - Spezifikation: Siebanalyse 34
Tabelle 5: Quarzsand - Spezifikation: Chemische Analyse 34
Tabelle 6: Rapsöl-Spezifikation 38
Tabelle 7: Fettsäuren im Rapsöl 39
Tabelle 8: Fettsäuren im Rapsöl nach Sättigung 39
Tabelle 9: Parameter der Gaschromatographie 45
Tabelle 10: Prinzip der Gasmessung 46
Tabelle 11: Parameter der SimDest 48
Tabelle 12: Ottokraftstoff-Spezifikation (Auszug) 49
Tabelle 13: Dieselspezifikation (Auszug) 50
Tabelle 14: Betriebsparameter für Versuche mit Rapsöl 53
Tabelle 15: Zuordnungen Modellsubstanzen nach Produkt-Lumps 61
Tabelle 16: Betriebsparameter für Verweilzeitversuche 65
Tabelle 17: Parameter zur Verweilzeitvariation 66
Tabelle 18: Vergleich der Versuche von Idem mit den durchgeführten Versuchen 68

Anhang A: Kraftstoff-Spezifikation für Diesel nach DIN EN 590:2014-04

Tabelle 1 —Allgemein anwendbare Anforderungen und Prüfverfahren für Dieselkraftstoff für Kraftfahrzeuge

Eigenschaft	Einheit	Grenzwerte		Prüfverfahren[a] (siehe Abschnitt 2)
		Minimum	Maximum	
Cetanzahl	—	**51,0**	—	EN ISO 5165[b] EN 15195 EN 16144
Cetanindex	—	46,0	—	EN ISO 4264
Dichte bei 15 °C	**kg/m³**	820,0	**845,0**	EN ISO 3675 [c] EN ISO 12185
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe[d]	**% (*m/m*)**	—	**8,0**	EN 12916
Schwefelgehalt	**mg/kg**	—	**10,0**	EN ISO 20846[e] EN ISO 20884 EN ISO 13032
Mangangehalt[f] bis 2013-12-31 ab 2014-01-01	**mg/l**	 — —	 **6,0** **2,0**	prEN 16576
Flammpunkt	°C	über 55,0	—	EN ISO 2719
Koksrückstand[g] (von 10 % Destillationsrückstand)	% (*m/m*)	—	0,30	EN ISO 10370
Aschegehalt	% (*m/m*)	—	0,010	EN ISO 6245
Wassergehalt	mg/kg	—	200	EN ISO 12937
Gesamtverschmutzung	mg/kg	—	24	EN 12662[h]
Korrosionswirkung auf Kupfer (3 h bei 50 °C)	Korrosions-grad	Klasse 1		EN ISO 2160
Fettsäure-Methylestergehalt (FAME)[i]	**% (*V/V*)**	—	**7,0**	EN 14078
Oxidationsstabilität	g/m³ h	— 20 [j]	25 —	EN ISO 12205 EN 15751
Schmierfähigkeit, korrigierter „wear scar diameter" (wsd 1,4) bei 60 °C	µm	—	460	EN ISO 12156-1
Viskosität bei 40 °C	mm²/s	2,000	4,500	EN ISO 3104
Destillation[k, l] % (*V/V*) aufgefangen bei 250 °C % (*V/V*) aufgefangen bei 350 °C **95 % (*V/V*) aufgefangen bei**	 % (*V/V*) % (*V/V*) **°C**	 — 85 —	 < 65 — **360**	EN ISO 3405[m] EN ISO 3924

ANMERKUNG Fett gedruckte Anforderungen stammen aus der Europäischen Kraftstoff-Direktive 98/70/EG [1] einschließlich der Änderungen 2003/17/EG [2], 2009/30/EG [3] und 2011/63/EU [4].

Anhang B: Partikelgrößenanalyse Quarzsand

d_m	n	∑ n	F	n	∑ n	F	n	∑ n	F
µm	1	1	100 %	µm²	µm²	100 %	µm³	µm³	100 %
	Anzahl (Index 0)			Oberfläche (Index 2)			Volumen (Index 3)		
5,8	58	58	0,092	6,19E+03	6,19E+03	0,000	6,02E+03	6,02E+03	0,000
12,6	41	99	0,156	2,05E+04	2,67E+04	0,001	4,32E+04	4,92E+04	0,000
14,7	45	144	0,227	3,06E+04	5,74E+04	0,001	7,52E+04	1,24E+05	0,000
17,2	28	172	0,272	2,59E+04	8,33E+04	0,002	7,41E+04	1,99E+05	0,000
20,0	37	209	0,330	4,65E+04	1,30E+05	0,003	1,55E+05	3,54E+05	0,000
23,3	23	232	0,367	3,93E+04	1,69E+05	0,004	1,53E+05	5,07E+05	0,000
27,2	12	244	0,385	2,79E+04	1,97E+05	0,004	1,26E+05	6,33E+05	0,000
31,7	13	257	0,406	4,11E+04	2,38E+05	0,005	2,17E+05	8,50E+05	0,000
37,0	10	267	0,422	4,30E+04	2,81E+05	0,006	2,65E+05	1,12E+06	0,001
43,1	10	277	0,438	5,84E+04	3,39E+05	0,008	4,20E+05	1,53E+06	0,001
50,3	14	291	0,460	1,11E+05	4,51E+05	0,010	9,31E+05	2,47E+06	0,001
58,6	17	308	0,487	1,83E+05	6,34E+05	0,014	1,79E+06	4,26E+06	0,002
68,3	15	323	0,510	2,20E+05	8,54E+05	0,019	2,51E+06	6,76E+06	0,003
79,7	28	351	0,555	5,58E+05	1,41E+06	0,032	7,41E+06	1,42E+07	0,006
92,9	46	397	0,627	1,25E+06	2,66E+06	0,060	1,93E+07	3,35E+07	0,015
108,3	43	440	0,695	1,58E+06	4,24E+06	0,097	2,86E+07	6,21E+07	0,028
126,3	33	473	0,747	1,65E+06	5,90E+06	0,134	3,48E+07	9,69E+07	0,044
147,2	19	492	0,777	1,29E+06	7,19E+06	0,164	3,17E+07	1,29E+08	0,059
171,6	21	513	0,810	1,94E+06	9,13E+06	0,208	5,56E+07	1,84E+08	0,084
200,1	16	529	0,836	2,01E+06	1,11E+07	0,254	6,71E+07	2,51E+08	0,115
233,3	27	556	0,878	4,62E+06	1,58E+07	0,359	1,80E+08	4,31E+08	0,197
272,0	26	582	0,919	6,04E+06	2,18E+07	0,496	2,74E+08	7,05E+08	0,322
317,2	27	609	0,962	8,53E+06	3,03E+07	0,690	4,51E+08	1,16E+09	0,527
369,8	16	625	0,987	6,87E+06	3,72E+07	0,846	4,24E+08	1,58E+09	0,721
431,1	4	629	0,994	2,34E+06	3,95E+07	0,900	1,68E+08	1,75E+09	0,797
502,7	1	630	0,995	7,94E+05	4,03E+07	0,918	6,65E+07	1,81E+09	0,828
586,1	2	632	0,998	2,16E+06	4,25E+07	0,967	2,11E+08	2,02E+09	0,924
683,3	1	633	1,000	1,47E+06	4,40E+07	1,000	1,67E+08	2,19E+09	1,000
796,7	0	633	1,000	0,00E+00	4,40E+07	1,000	0,00E+00	2,19E+09	1,000
928,8	0	633	1,000	0,00E+00	**4,40E+07**	1,000	0,00E+00	**2,19E+09**	1,000