

Schlussbericht

Screening von biogenen Abfallsubstanzen zur Umwandlung in Benzin- und Dieselkraftstoffe durch katalytisches Cracken

Förderkennzeichen: 03KB007
Zuwendungsempfänger: Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik
UMSICHT
Osterfelder Str. 3, 46 047 Oberhausen
Laufzeit des Vorhabens: 01. März 2009 – 31. Dezember 2011

Autoren:

Volker Heil, Boris Dresen, Harouna Camara, Safouane Chahid, Anna Fastabend, Markus Hiebel, Marko Juricev-Spiric, Axel Kraft, Karl Meller, Marcin Krzanowski, Andreas Menne, Florian Stiel, Christoph Unger, Jessica Würth

für das

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit

Stresemannstraße 128-130, 10 117 Berlin

Oberhausen, 29. Juni 2012



Ein Förderprogramm der



**DIE BMU
KLIMASCHUTZ-
INITIATIVE**

Gefördert vom



Bundesministerium
für Umwelt, Naturschutz
und Reaktorsicherheit

Koordiniert vom



Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit im Rahmen der Klimaschutzinitiative der Bundesregierung im Förderprogramm »Optimierung der energetischen Biomassenutzung« auf Grund eines Beschlusses des deutschen Bundestages gefördert.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Inhalt

1	Aufgabenstellung	1
2	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	2
3	Planung und Ablauf des Vorhabens	3
4	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	4
4.1	Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden	4
4.2	Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste	5
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	6
6	Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse	7
6.3	Methoden und Definitionen	7
6.3.1.	Bestimmung der Zusammensetzung des organischen Flüssigproduktes	7
6.3.2.	Bestimmung der Gasphasenzusammensetzung	7
6.3.3.	Definition einer energiegehaltbezogenen Ausbeute	9
6.3.4.	Definition eines molaren O ₂ -Äquivalents für das Gasprodukt	12
6.3.5.	Definition des spezifischen Katalysatoreinsatzes ν_{KAT}	13
6.3.6.	Definition des spezifischen Katalysatorverbrauchs μ_{KAT}	13
6.3.7.	Definition der Raum-Zeit-Ausbeute χ_i	13
6.4	Potenziale der Substrate (Screening) und damit verbundene Kostendaten	13
6.4.1.	Freie Fettsäuren aus der Herstellung von Palmöl (Palm Oil Mill Effluent – POME)	14
6.4.2.	Freie Fettsäuren aus der Herstellung von Soja-, Raps- und Sonnenblumenöl	16
6.4.3.	Ranzige Öle und Havariefette aus der Herstellung, Lagerung und Distribution von Pflanzenölen	17

6.4.4.	Altfette	17
6.4.5.	Abscheideröle	20
6.4.6.	Tierfette	22
6.4.7.	Rückstände der Fettsäureherstellung aus Tiermehl	24
6.4.8.	Glycerin aus der Biodieselproduktion	24
6.4.9.	Gebrauchte Bioschmierstoffe und Biohydrauliköle	26
6.5	Empfehlung geeigneter Substrate	27
6.6	Die Laboranlage: Umbau und Beschreibung	31
6.6.1.	Umbau der Dosiereinheit	31
6.6.2.	Umbau der Verdampfungs- und Reaktoreinheit	32
6.6.3.	Gesamtansicht und Fließbild der Anlage	34
6.7	Laboruntersuchungen	36
6.7.1.	Einsatzstoffe und Katalysatoren	36
6.7.2.	Umsetzung von Bioschmierstoffen und Biohydraulikölen	39
6.7.3.	Umsetzung von Glycerin	44
6.7.4.	Umsetzung von Rapsölmethylester (RME)	47
6.7.5.	Umsetzung von Havariefett	51
6.7.6.	Umsetzung von Dekanterfett	54
6.7.7.	Umsetzung von Fettsäureproduktionsrückständen	57
6.7.8.	Umsetzung ranziger Öle	59
6.7.9.	Versuche zur Reduktion der Aromatenbildung	61
6.7.10.	Untersuchungen zur Katalysatorregenerierung	64
6.7.11.	Gezielte Erzeugung gasförmiger Wertstoffe	80
6.7.12.	Einfluss der Porenstruktur auf die katalytische Aktivität	81
6.7.13.	Prozessparameter	82
6.8	Technikumsuntersuchungen	83
6.8.1.	Aufbau der Technikumsanlage	83
6.8.2.	Versuche an der Technikumsanlage	86
6.8.3.	Ergebnisse aus Versuchen an der Technikumsanlage	88
6.8.4.	Fazit zu den Technikumsversuchen	92
6.9	Entwicklung technischer Konzepte zum Upscaling	92
7	Klimawirkungen	94
7.10	Ziel und Untersuchungsrahmen	94
7.11	Sachbilanz	97
7.12	Wirkungsabschätzung	99
7.13	Auswertung	100
7.14	Sensitivitäten	101

8	Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse	102
9	Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt Dritter	103
9.1	Katalytisches Cracken	103
9.2	Hydrotreating / Katalytisches Cracken mit Hydrierung	109
9.3	Pyrolyse von biobasierten Fetten und Ölen	110
9.4	Sonstige verwandte Verfahren	111
9.5	Entwicklung des regulatorischen Umfeldes biobasierter Flugzeugtreibstoffe	114
10	Erfolgte oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses	114
10.6	Vortragstätigkeiten und sonstige Maßnahmen zur Verbreitung der Ergebnisse	114
11	Literatur	117
	Anhang	133

1 Aufgabenstellung

Hauptthema der hier vorgestellten Projektarbeiten war die Entwicklung eines Verfahrens zur Konversion verschiedener biogener Rest- und Abfallstoffe in biogene, flüssige Treibstoffe. Diese sollten dabei in ihrer chemischen Zusammensetzung handelsüblichem Benzin- und Dieselmotortreibstoff aus fossilen Quellen weitgehend entsprechen. Hierzu sollte ein am Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT entwickeltes Verfahren zum katalytischen Cracken biogener Fette, Öle und Altöle zu Diesel- und Benzinmotortreibstoffen angewendet, angepasst und optimiert werden. Perspektivisch sollte auch die gezielte Herstellung gasförmiger Wertstoffe untersucht werden. Als Substrate sollten biobasierte Altöl- und Altfettstoffströme zur Kraftstoffherstellung nutzbar gemacht werden, welche für eine Umwandlung zu Biodiesel schlecht oder gar nicht geeignet sind. Hierzu zählen Fettabscheideröle, Glycerin aus der Biodieselproduktion, Rückstände aus dem Pflanzenölprocessing und der Fettsäureproduktion sowie gebrauchte Hydrauliköle, die auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt wurden.

Laboruntersuchungen sollten Ansätze zur Verfahrensoptimierung für die jeweiligen Substrate aufzeigen. Soweit dies ohne substanzielle Umbau- und Erweiterungsmaßnahmen möglich war, sollen diese auch in einer am Institut vorhandenen, semikontinuierlichen Technikumsanlage zum Durchsatz von 3 kg/h Einsatzstoff umgesetzt werden.

Potenzialanalysen für die in Frage kommenden Einsatzstoffe sollten die technischen Untersuchungen vorbereiten und bevorzugt zu untersuchende Substrate definieren.

Grundlegendes Ziel der hier vorgestellten Projektarbeiten war somit, für eine möglichst große Anzahl potenzieller Einsatzstoffe ein semikontinuierliches Verfahren zur Herstellung biogener Treibstoffe zu realisieren.

Letztlich zielten die Arbeiten darauf ab, das katalytische Cracken triglyceridischer Reststoffe und Koppelprodukte zu einem Standbein einer bundesweiten, nachhaltigen und tragfähigen Strategie zur Biomassestrategie auszubauen und so zum Ziel der Bundesregierung beizutragen, bis zum Jahre 2020 die Treibhausgasemissionen gegenüber 1990 um 40 % zu reduzieren.

Das Projekt war komplementär zu dem ebenfalls im Rahmen des BMU-Förderprogramms »Optimierung energetische Biomassenutzung« realisierten Vorhaben »SNG und LPG aus biogenen Reststoffen – technische Machbarkeit und Verwertungspotenzial (Kurztitel »SNG und LPG«, Förderkennzeichen 03KB028) angelegt, welches die gezielte Umwandlung biogener Reststoffe und Koppelprodukte mittels katalytischem Cracken in gasförmige Wertstoffe zum Inhalt hatte. Zusammengefasst zeigen beide Vorhaben die Potenziale sämtlicher auf katalytischem Cracken basierenden Verwertungsrouten für diese biogenen Einsatzstoffe auf und ermöglichen eine Gesamtoptimierung künftiger industrieller biobasierter Kraftstoff-/Brenngaserzeugung mit dieser Konversionsroute.

2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Vorhaben baute auf langjährigen experimentellen Erfahrungen mit dem unter dem Namen »Greasoline-Verfahren« am Institut eingeführten Prozess auf. Insbesondere sind die beiden in Tabelle 1 aufgeführten Vorhaben *GREASOLINE MV* und *GREASOLINE EU »CRAFT«* zu nennen.

Tabelle 1: öffentlich geförderte Projekte zum katalytischen Cracken triglyceridischer Öle und Fette

In dieser Vorhabensbeschreibung verwendeter <i>Kurztitel</i>	<i>Langtitel und Förderkennzeichen</i>	<i>Fördergeber</i>	<i>Laufzeit</i>
<i>GREASOLINE MV</i>	»Grundlagenforschung zur Konversion von Altfetten und biogenen Ölen in Diesel- und Kerosinkraftstoffe« Projekt-Nr. V230-630.08 TIFA-401	Ministerium für Wirtschaft, Arbeit und Tourismus Mecklenburg-Vorpommern	01.05.2005 – 31.12.2006
<i>GREASOLINE EU »CRAFT«</i>	»GREASOLINE - New Technology for the Conversion of Waste Fats to High-Quality Fuels« FP6 Co-operative Research Project No. 018109	Kommission der Europäischen Gemeinschaften	01.08.2005 - 30.04.2008
<i>BMU »Cracken«</i>	Screening von biogenen Abfallsubstanzen zur Umwandlung in Benzin- und Dieselmotorkraftstoffe durch katalytisches Cracken (Vorhaben 03KB007 - Kurztitel »Cracken«)	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit	01.04.2009 - 31.12.2011
<i>BMU »SNG und LPG«</i>	»SNG und LPG aus biogenen Reststoffen –technische Machbarkeit und Verwertungspotenzial« (Vorhaben 03KB028 - Kurztitel »SNG und LPG«)	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit	01.10.2009 - 30.11.2011

Aus dem Vorhaben *GREASOLINE EU »CRAFT«* lag eine Laboranlage zum katalytischen Cracken biobasierter Öle, eine Analytik für die Gasprodukte (GC-FID/WLD) sowie eine ausgearbeitete Methodik zur Auswertung der Flüssigphasenanalytik (GC-MS) vor.

Während des hier berichteten Vorhabens, jedoch mit kürzerer Projektlaufzeit wurde im gleichen Förderprogramm das ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführte Vorhaben 03KB028 »SNG und LPG« durchgeführt, welches auf dieselbe Laboranlage und Analytik zurückgriff.

Die zu Beginn des Vorhabens an der Forschungsstelle vorliegenden bzw. eingereichten Schutzrechte DE10327059/EP1489157, DE102005023601/EP1724325 und DE102008049778 werden in Kapitel 4.1 beschrieben.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Wie die in Abbildung 1 dargestellte Projektstruktur zeigt, war das Projekt in den Arbeitspaketen »Auswahl geeigneter Substrate und Substratgemische«, »Durchführung von Laboruntersuchungen«, »Durchführung von Technikumsuntersuchungen«, »Analytik« und »Entwicklung technischer Konzepte zum Upscaling« angelegt. Die beiden Meilensteine M1 »Identifizierung erster geeigneter Substrate für die Laboruntersuchungen«, M2 »Identifizierung erster geeigneter Substrate für die Technikumsuntersuchungen« waren jeweils mit einem Abbruchkriterium verbunden; aus einem weiteren Abbruchkriterium »Machbarkeit der Konversionsprozesse in der vorliegenden Konstellation der Technikumsanlage nachgewiesen« ergab sich implizit ein dritter, gleichlautender Meilenstein. Die Meilensteine wurden jedoch entweder planmäßig oder innerhalb der planmäßigen Toleranzen erreicht, so dass die Abbruchkriterien gegenstandslos wurden.

Die »Auswahl geeigneter Substrate und Substratgemische« wurde planmäßig durchgeführt und der Meilenstein M1 »Identifizierung erster geeigneter Substrate für die Laboruntersuchungen« planmäßig erreicht; im weiteren Projektverlauf wurden die ermittelten Daten teils aktualisiert.

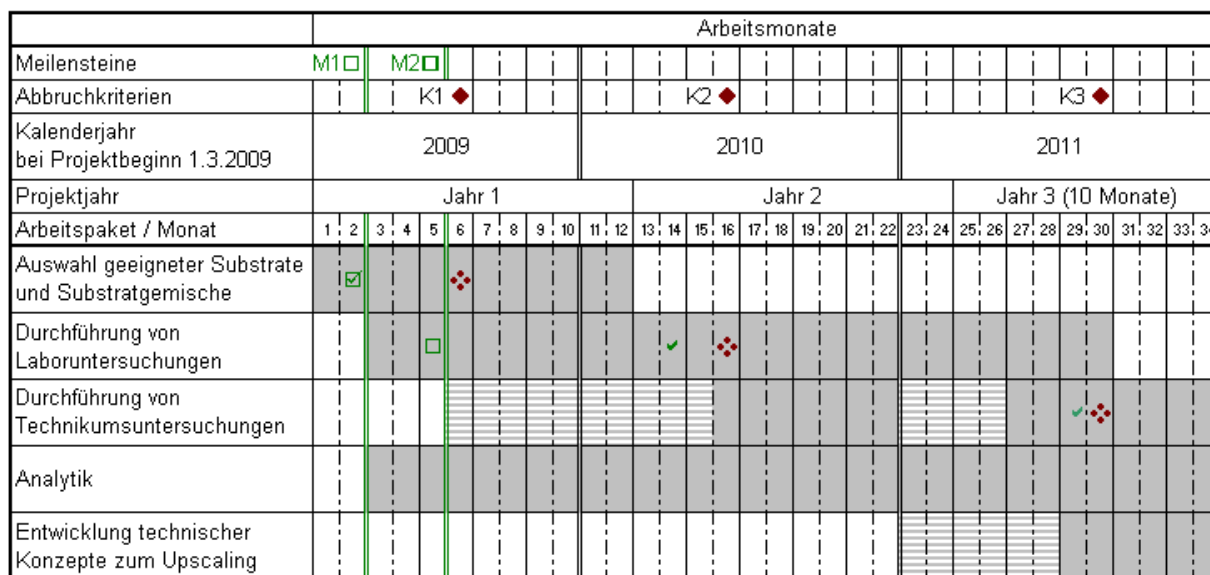
Wie in Kapitel 6.6 ab S. 31 beschrieben, wurden im Projekt 03KB028 »SNG und LPG« (welches auf dieselbe Laboranlage zurückgriff) umfangreiche Umbauarbeiten an der Laboranlage gegenüber der ursprünglichen Planung vorgezogen. Hierbei wurden der Verdampfer und der katalytische Reaktor als zentrale Einheiten der Anlage komplett neu gestaltet. Dies hatte zunächst zur Folge, dass der für Monat 5 avisierte Meilenstein M2 »Identifizierung geeigneter Substrate für die Technikumsuntersuchungen« erst verspätet erreicht werden konnte; das mit ihm verbundene Abbruchkriterium wurde jedoch nicht berührt.

Als Konsequenz daraus konnten auch die Arbeiten zur »Durchführung von Technikumsuntersuchungen« erst verspätet begonnen werden. Hier ergaben sich zudem Probleme mit Einzelkomponenten der Produktzufuhr der Technikumsanlage, so dass die weiteren Arbeiten zwischenzeitlich ausgesetzt werden mussten. Der durch das Abbruchkriterium im Arbeitspaket »Durchführung von Technikumsuntersuchungen« implizit gegebene Meilenstein »Machbarkeit der Konversionsprozesse in der vorliegenden Konstellation der Technikumsanlage nachgewiesen« wurde jedoch innerhalb der geplanten Toleranzen erreicht.

Dies führte als Konsequenz zu einem verspäteten Beginn der »Entwicklung technischer Konzepte zum Upscaling«, die aber dennoch planmäßig beendet werden konnte.

Der Arbeitspunkt »Analytik« wurde planmäßig ausgeführt.

Abbildung 1 zeigt den Balkenplan der Projektstruktur mit Meilensteinen und Abbruchkriterien.



- : bearbeitete Arbeitspakete
- ☐ : geplanter Meilenstein
- ☐ (gestrichelt) : aufgeschobene Arbeitspakete
- ✓ : erreichter Meilenstein
- ❖ : Abbruchkriterium
- ☑ : geplanter und erreichter Meilenstein
- ❖ (gestrichelt) : gegenstandslos gewordenes Abbruchkriterium

Abbildung 1: Balkenplan der Projektstruktur mit Meilensteinen und Abbruchkriterien

4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

4.1 Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

Wie in Kapitel 2 bereits angesprochen, lag als Ausgangspunkt des Vorhabens eine Laboranlage zum katalytischen Cracken biobasierter Öle vor, wie sie in Kapitel 6.6 ab S. 31 beschrieben wird. Ebenso konnte wie beschrieben auf Gaschromatographen zur Analyse der Gasprodukte (GC-FID/WLD) und Flüssigprodukte (GC-MS) zurückgegriffen werden. Weitere Analysegeräte, etwa zur Bestimmung der Porenstruktur von Adsorbentien mittels Stickstoffisothermen, waren ebenfalls vorhanden.

Für das Vorhaben wurden die folgenden Schutzrechtsanmeldungen und Patente der Fraunhofer-Gesellschaft verwendet:

Tabelle 2: verwendete Schutzrechte und Schutzrechtsanmeldungen der Fraunhofer-Gesellschaft

Titel und Prioritätsdatum	Patentnummer und Stand zum Projektende (30.11.2011)		
	national	europäisch	weltweit
Verfahren zum Konvertieren von fett- oder ölhaltigen Roh- und Abfallstoffen in Gemische mit hohem Kohlenwasserstoffanteil, mit diesem Verfahren hergestellte Produkte und deren Verwendung Priorität: 16.06.2003	DE 103 27 059 B4, erteilt und anhängig	EP 1 489 157 B1 erteilt und nationalisiert in A, CH, D, DK, ES, F, I, IRE, NL, PL, SLO, UK	-
Verfahren zur kontinuierlichen oder teilkontinuierlichen Konvertierung von fett- oder ölhaltigen Roh- und Abfallstoffen in Gemische mit hohem Kohlenwasserstoffanteil, mit diesem Verfahren hergestellte Produkte und deren Verwendung Priorität: 18.05.2005	DE 10 2005 023 601 B4, erteilt und anhängig	EP 1 724 325 A1, in Prüfung/Verhandlung	-
Verfahren zur Gewinnung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen aus biogenen Rohstoffen / Method for extracting gaseous hydrocarbons from biogenic raw materials Priorität: 30.09.2008	DE 10 2008 049 778 A1, in Prüfung/Verhandlung	EP 2 342 306 A1, in Prüfung/Verhandlung	WO002010037756A 2/A3, nationalisiert als US2011237854A1, CA2738611A1, AU2009299885A1 sowie in SA; alle Verfahren: in Prüfung / Verhandlung

4.2 Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste

Die verwendeten Bücher, Zeitschriftenaufsätze, rechtlichen Vorgaben und Schutzrechtsschriften sind ab Seite 117 in der Literaturliste in Kapitel 11 angegeben. Insbesondere bei Zitaten von Bundesministerien und ihren nachgeordneten Behörden, von Wirtschaftsverbänden und von Firmen wurden Internetquellen verwendet; diese sind ebenfalls in der Literaturliste aufgeführt.

Fortlaufend während des Projektes wurde eine breit aufgestellte Literaturrecherche in der kommerziellen Datenbank *SciFinder* (<https://scifinder.cas.org/>) der *American Chemical Society* mit dem Konzept »Select references that discuss pyrolytic or thermolytic or catalytic conversion of fats and oils«, später fortgeführt als »Pyrolytic conversion(catalytic conversion, thermolytic conversion, decarboxylation) of fats(oils)«, beschränkt auf englisch-, deutsch-, französisch- oder spanischsprachige Artikel und eingegrenzt durch zusätzliche Schlagwortverknüpfungslogiken und Ausschlusskriterien, fortgeführt.

Zusätzlich wurden manuelle Recherchen in den aktuellen Ausgaben einschlägiger themenbezogener Fachzeitschriften insbesondere der Verlage *Elsevier* (www.sciencedirect.com) und *Springer* (www.springerlink.com) sowie allgemeiner verfahrenstechnischer Fachzeitschriften durchgeführt.

Hinsichtlich der Potenzialstudie wurde zudem eine eigene *SciFinder*-Recherche durchgeführt. Weiterhin wurden hierzu auf dem Server der *FNR*, bei der Onlinebibliothek *Springerlink* (www.springerlink.de) sowie dem Bibliotheks- und Literaturdatenbankdienst *DigiBib* (www.digibib.org) Recherchen durchgeführt.

Für Recherchen zu speziellen Themen wie »Regenerierung von Katalysatoren« oder »Reaktivierung von Aktivkohlen« sowie nach Veröffentlichungen einzelner Autoren oder Firmen wurden neben dem *SciFinder* und den Recherchesystemen von Fachverlagen wie *Elsevier*, *Springer* oder *Wiley VCH* auch allgemeine Internetsuchdienste wie *google scholar* herangezogen.

Als chemisches Nachschlagewerk wurde im Wesentlichen die Online-Version des »RÖMPP« aus dem *Georg Thieme Verlag*, Stuttgart, herangezogen.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Einsatzstoffe und Katalysatoren wurden uns teilweise von industrieller Seite kostenlos zur Verfügung gestellt. Insbesondere zu nennen ist hier *die NFK-Süd GmbH*, 89359 Kötz.

Herr Thilo Wagner, Herr Olaf Müller und Herr Theo Eickelmeier vom *Lehr- und Versuchsforstamt Arnsberger Wald des Landesbetriebs Wald und Holz Nordrhein-Westfalen* stellten dem Vorhaben gebrauchtes Biohydrauliköl (PA-g, siehe Tabelle 9 »Als Feed eingesetzte Materialien«, S. 37) zur Verfügung, welches speziell für diese Untersuchungen der Arbeitsmaschine entnommen wurde. Weiterhin stellten sie wichtige Praxisinformationen bezüglich der Einsatzbedingungen und Mengenzustände von Biohydraulikölen bereit.

Die Veröffentlichung der Ergebnisse geschah vielfach in Kooperation mit dem am DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Leipzig, durchgeführten Service- und Begleitvorhaben des Förderprogramms.

Die Autoren bedanken sich bei allen Personen und Einrichtungen, die uns bei diesem Vorhaben unterstützt haben.

Im Projektzeitraum wurde durch das Service- und Begleitvorhaben ein Entwurfspapier zu Methoden und Vorgehen bei der technisch-ökonomisch-ökologischen Bewertung innerhalb des BMU-Förderprogramms »Optimierung der energetischen Biomassenutzung« vorgelegt und zur Diskussion gestellt. An diesem Diskussionsprozess nahmen Mitarbeiter des Projektes aktiv teil.

Der Projektkoordinator engagierte sich zu Beginn der Statusseminare zum Förderprogramm in der Leitung der Arbeitsgruppe 1 »Nachhaltige Ressourcenbereitstellung«, regte danach die Gründung

einer Fokusgruppe »Biokraftstoffe« an und engagiert sich seit deren Gründung in ihrem Leitungsteam.

6 Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

6.3 Methoden und Definitionen

6.3.1. Bestimmung der Zusammensetzung des organischen Flüssigproduktes

Die Bestimmung der Flüssigproduktkomponenten geschieht mittels eines Gaschromatographen mit massenspektrometrischem Detektor (GC-MS). Das Analysegerät GC/MS 7890A/5975C der Firma Agilent Technologies ist mit der folgenden Säule ausgestattet: DB-Petro, 100 m x 0,25 mm x 0,50 µm. Durch die chromatographische Säule werden die einzelnen Komponenten des Produktes aufgetrennt. Mittels der Daten, die nach der Trennung durch das Massenspektrometer aufgenommen werden, können die verschiedenen Substanzen identifiziert und quantifiziert werden. Die Auswertung erfolgt anhand der 30 höchsten Signale (Peaks) von insgesamt 300 bis 400 Peaks. Durch die 30 signalstärksten Komponenten werden zumeist 40 % - 50 % des Flüssigproduktes charakterisiert, wobei eine Differenzierung in folgende Fraktionen erfolgt: Alkane bis C11, Alkane ab C12, ungesättigte Verbindungen, alkylierte Benzole und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe. Bei den Alkanen handelt es sich vorwiegend um die unverzweigten Verbindungen. Alle detektierten Komponenten werden zudem in einem Summenparameter erfasst, welcher den mit Gaschromatographie zu messenden Anteil des flüssigen Produktes darstellt.

6.3.2. Bestimmung der Gasphasenzusammensetzung

An der Laboranlage können vor dem Einleiten des Gasstroms in die TNV Gasproben gezogen werden. Zur Analyse steht ein Gaschromatograph mit Wärmeleitfähigkeits- und Flammenionisationsdetektor (GC-WLD/FID) zur Verfügung. Das Analysegerät GC 6890N der Firma Agilent Technologies ist mit folgenden Säulen ausgestattet:

Säule 1: Poraplot Q, 30 m x 0,53 mm x 40 µm, Agilent Technologies

Säule 2: MoleSieve 5A, 30 m x 0,53 mm x 25 µm, Agilent Technologies

Säule 3: Al₂O₃ S, 30 m x 0,53 mm x 15 µm, Agilent Technologies

Die vereinfachte Anordnung der Säulen des Gaschromatographen ist der folgenden Abbildung zu entnehmen.

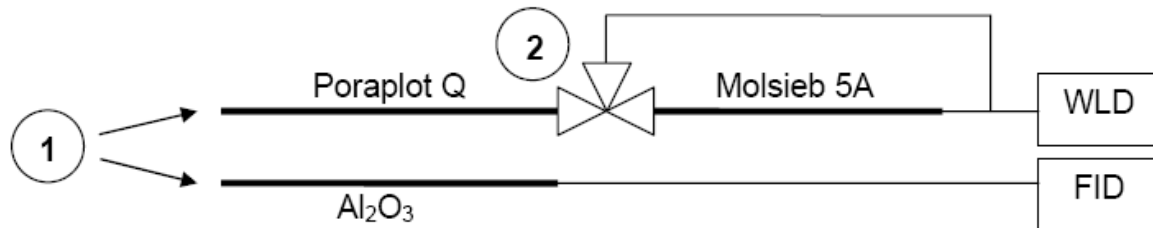


Abbildung 2: Schematischer Aufbau des Gaschromatographen für die Gasanalyse

Die Produktgasprobe (1) wird auf beide Wege gleichmäßig verteilt. Das Produktgas kann einige Substanzen enthalten (CO₂, Alkane mit C₂-C₇), die nicht auf die Molsiebsäule gelangen dürfen, da sie diese durch irreversible Adsorption schädigen können. Diese Moleküle haben mit der verwendeten Methode Retentionszeiten von über drei Minuten. Durch das Umschalten des Ventils (2) nach 1,9 Minuten wird der Gasstrom nach der Poraplot Q Säule direkt auf den Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) geleitet, um die enthaltenen Substanzen zu identifizieren und gleichzeitig eine Schädigung der Molsiebsäule zu vermeiden. Durch den WLD werden die Gase Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan, Ethan, Wasserstoff und Stickstoff detektiert.

Der zweite Säulenstrang führt über eine Al₂O₃-Säule direkt auf einen Flammenionisationsdetektor (FID). Über diesen Strang lassen sich Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Kettenlänge (C₁-C₆) nachweisen und weiter zwischen verschiedenen Isomeren, Alkanen und Alkenen unterscheiden.

Mit der Apparatur können ca. 2 Messungen pro Stunde durchgeführt werden. Damit ergeben sich zu den verschiedenen Messzeiten t_m und für die verschiedenen Gasinhaltsstoffe i' die Rohdaten

$$y_{i',t_m}^{FID,(0)}, y_{i',t_m}^{WLD,(0)}$$

Dabei umfassen die Gasinhaltsstoffe i' alle Produktgase i sowie das Trägergas N₂.

Der Stickstoff-Volumenstrom in die Apparatur und damit in guter Näherung auch der Stickstoff-Molenstrom aus der Anlage wird konstant gehalten. Daher werden die Rohdaten zunächst auf einen konstanten Stickstoffstrom kalibriert, um so eine Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Messzeitpunkten herzustellen:

$$\bar{y}_{N_2}^{WLD,(0)} = \frac{\sum y_{N_2,t_m}^{WLD,(0)}}{\text{Anzahl } t_m}, \quad y_{i',t_m}^{FID,(1)} = y_{i',t_m}^{FID,(0)} \cdot \frac{\bar{y}_{N_2}^{WLD,(0)}}{y_{N_2,t_m}^{FID,(0)}}, \quad y_{i',t_m}^{WLD,(1)} = y_{i',t_m}^{WLD,(0)} \cdot \frac{\bar{y}_{N_2}^{WLD,(0)}}{y_{N_2,t_m}^{FID,(0)}} \cdot 1$$

Durch den konstanten N₂-Trägergasstrom entsprechen die Mol-%-Verläufe so Mengenstromverläufen. Aufgrund des hohen Volumenanteils des Trägergases N₂ ist die Veränderung der Kurvenverläufe gegenüber den Ursprungswerten jedoch marginal.

Wie beschrieben, werden Methan und Ethan in beiden Detektoren, die anderen Gase in nur jeweils einem Detektor bestimmt. Um zu einer Gesamtauswertung zu gelangen, werden nun die Mittelwerte aus beiden Detektorergebnissen gebildet:

$$y_{i',t_m}^{(2)} = \text{Mittelwert} (y_{i',t_m}^{FID,(1)}, y_{i',t_m}^{WLD,(1)}) . \quad 2$$

Dabei gehen nicht existente Werte nicht in die Mittelwertbildung ein, so dass nur für Methan und Ethan eine Umrechnung, für alle anderen Stoffe eine Werteübergabe stattfindet.

Für die weitere Auswertung sind nur die Produktgase i relevant, deren Molanteile in der Gasphase zu nun für jede Messzeit t_m bestimmt werden als

$$y_{i,t_m} = \frac{y_{i,t_m}^{(2)}}{\sum_i y_{i,t_m}^{(2)}} . \quad 3$$

Der mittlere Molanteil eines Produktgases ergibt sich dann als Mittelwertbildung über alle Messzeiten t_m :

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_i y_{i,t_m}}{\text{Anzahl} (t_m)} . \quad 4$$

6.3.3. Definition einer energiegehaltbezogenen Ausbeute

Für verfahrenstechnische Prozesse ist die Angabe der massenbezogenen Ausbeute ein gängiges Qualitätsmerkmal. Bei der Herstellung von Biokraftstoffen führt die alleinige Anwendung dieser Kenngröße jedoch unter Umständen zu Fehlinterpretationen, da hier letztlich nicht Masse, sondern chemisch gespeicherte Energie zur Verfügung gestellt werden soll und der Energiegehalt zwischen verschiedenen konventionellen Treibstoffen und Biotreibstoffen stark differieren kann. Es wird daher vorgeschlagen, eine energiegehaltbezogene Ausbeute als zusätzliche Kenngröße einzuführen. Hierfür bietet es sich an, den für motorische Verbrennungen relevanten Heizwert H_j (früher als »unterer Heizwert« H_U bezeichnet) zur Beschreibung des Energiegehaltes heranzuziehen. Hierzu wird zunächst vorausgesetzt, dass die Reaktionsenthalpie des katalytischen Crackens insgesamt gleich Null ist, was nach bisherigen Untersuchungsergebnissen zumindest näherungsweise eine zulässige Annahme darstellt.

Werden die Massen des Einsatzstoffes (»Feed«) und eines daraus hergestellten Produktes p als m_{Feed} und m_p bezeichnet, so ergibt sich die Ausbeute v_p dieses Stoffes zu

$$v_p = \frac{m_p}{m_{Feed}} . \quad 5$$

Bei Verwendung von Massenströmen \dot{m} anstatt Massen m ergibt sich dementsprechend

$$v_p = \frac{\dot{m}_p}{\dot{m}_{Feed}} \quad 6$$

Werden diese Massen bzw. Massenströme mit den Heizwerten $H_{i,Feed}$ und $H_{i,p}$ des Einsatzstoffes und des Produktes zur Wichtung der Massen bzw. Massenströme herangezogen, so lässt sich eine energiegehaltbezogene Ausbeute oder einfacher »Energieausbeute« ζ_p definieren als:

$$\zeta_p = \frac{m_p \cdot H_{i,p}}{m_{Feed} \cdot H_{i,Feed}} = v_p \cdot \frac{H_{i,p}}{H_{i,Feed}} \quad 7$$

Typische Werte wichtiger Pflanzenöle und Kraftstoffe sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 3: Heizwerte von Pflanzenölen /FNR-2009/

Substrat	Heizwert [MJ/kg]	Substrat	Heizwert [MJ/kg]
Rapsöl	37,6	Kokosöl	35,3
Sonnenblumenöl	37,1	Palmöl	37,0
Sojaöl	37,1	Leindotteröl	37,0
Olivenöl	37,8	Palmkernöl	35,5
Jatrophaöl	36,8		

Tabelle 4: Heizwerte von fossilen und biobasierten Kraftstoffen /FNR-2009/

Kraftstoff	Heizwert [MJ/kg]	Kraftstoff	Heizwert [MJ/kg]
Dieselmkraftstoff	43,1	Ethyl-Tertiär-Butyl-Ether (ETBE)	36,4
Rapsölkraftstoff	37,6	Biomethanol	19,7
Biodiesel	37,1	Methyl-Tertiär-Butyl-Ether (MTBE)	35,0
Biomass-to-Liquid (BtL) (Werte auf Grundlage von FT-Kraftstoffen)	43,9	Wasserstoff GH2 (»gaseous hydrogen«)	120,0
Ottokraftstoff	43,9	Dimethylether (DME)	28,4
Bioethanol	26,7	Biomethan	50,0

Zur Abschätzung des Heizwertes für das organische Flüssigprodukt (OLP) des katalytischen Crackens kann in guter Näherung ein Gemisch von 67 Gew.-% Diesel und 33 Gew.-% Ottokraftstoff

angesetzt werden. Für die hier relevanten Einsatzstoffe, die häufig Gemische verschiedener Pflanzenöle sind, kann ein Mittelwert der Heizwerte dieser Öle verwendet werden. Für den Heizwert der Ablagerungen am Katalysator wird vereinfachend angenommen, dass es sich hierbei gänzlich um Verkokungen handelt, so dass sich der Heizwert von Kohlenstoff (Graphit – 32,8 MJ/kg) zugrunde legen lässt.

Sofern unverbrauchter Einsatzstoff im Verdampfer zurückbleibt, wird hierfür vereinfachend angenommen, dass dessen Zusammensetzung und damit dessen Heizwert dem des Feeds entspricht. Er kann dennoch nicht vom Einsatzstoff abgezogen werden, da es sich um unverdampfbare Bestandteile oder Polymerisationsprodukte handeln kann.

Es ergeben sich die in Tabelle 5 zusammengefassten Zahlenwerte.

Tabelle 5: Heizwerte für die Abschätzung der energiegehaltbezogenen Ausbeute beim katalytischen Cracken

Substrat	Heizwert [MJ/kg]	Substrat	Heizwert [MJ/kg]
Feed	36,8	Wasser	0,0
organisches Flüssigprodukt (OLP)	43,4	Rückstand	36,8
Massenzuwachs Katalysator	32,8	Gasprodukt	siehe Gleichung 9

Sofern exaktere Werte für die Zusammensetzung der Ausgangsstoffe oder Produkte vorliegen, können natürlich auch die anzusetzenden Heizwerte genauer bestimmt werden.

Die energiegehaltbezogene Ausbeute ζ_{Gas} des Gasproduktes ergibt sich aus einer Massen- und Energiebilanz mit den energiegehaltbezogenen Ausbeuten ζ_{OLP} , ζ_{Koks} und ζ_{RS} des organischen Flüssigproduktes, des Massenzuwachses am Katalysator und des Rückstandes zu

$$\zeta_{Gas} = 1 - \zeta_{OLP} - \zeta_{Koks} - \zeta_{RS} \quad 8$$

Der Heizwert $H_{i,Gas}$ des entstandenen Gasgemisches lässt sich mit Gleichung 7 und der massenbezogenen Gesamt-Gasausbeute v_{Gas} berechnen als

$$H_{i,Gas} = H_{i,Feed} \cdot \frac{\zeta_{Gas}}{v_{Gas}} \quad 9$$

Der Beitrag des als Trägergas eingesetzten Stickstoffs wird dabei nicht berücksichtigt.

Mit Hilfe der gemittelten Gasproduktanteile \bar{y}_i nach Gleichung 4 (S.9) lassen sich nun die Heizwerte des organischen Gasproduktes (alle Kohlenwasserstoffe) OGP und der anorganischen Komponenten CO_2 , CO und H_2 als Summenparameter bestimmen. Der Heizwert $H_{i,Gas}$ des

entstandenen Gasgemisches lässt sich mit Gleichung 7 und der massenbezogenen Gesamtgasausbeute v_{Gas} berechnen als

$$H_{i,OGP} = H_{i,Gas} \cdot \frac{\sum_{i=CO_2, CO, H_2} \bar{y}_i \cdot H_{i,i}}{\sum_{\substack{\text{alle detektierten} \\ \text{Gaskomponenten } j}} \bar{y}_j \cdot H_{i,j}} \quad H_{i,CO_2/CO/H_2} = H_{i,Gas} - H_{i,OGP} \quad 10$$

Dieses Verfahren lässt sich beispielhaft für die an den Ausbeutewerten des Versuches FS-1 mit Dekanterfett erläutern, wie sie in Abbildung 32 auf S. 55 angegeben sind.

Im gewählten Beispiel liegen die energiegehaltbezogenen Ausbeuten des organischen Flüssigproduktes (OLP) und des organischen Anteil des Gasproduktes (OGP) um gut 11 beziehungsweise 7 Prozentpunkte über den massenbezogenen Ausbeuten. Für die Fraktionen CO_2+CO+H_2 und *Masenzuwachs Katalysator* hingegen liegen die energiegehaltbezogenen Ausbeuten deutlich unter den massenbezogenen. Die energiegehaltbezogene Ausbeute des Produktwassers ist immer = 0% (so dass Wasser den Schaubildern, welche nur diese Ausbeuteform zeigen, nachfolgend nicht aufgeführt ist).

Die Angabe der energiegehaltbezogenen Ausbeute hilft also, ein Unterschätzen der Wertschöpfung aus den organischen Phasen beziehungsweise ein Überschätzen der Verluste durch die anorganischen Nebenprodukte zu vermeiden.

6.3.4. Definition eines molaren O_2 -Äquivalents für das Gasprodukt

Der Sauerstoffanteil der durch das katalytische Cracken umzusetzenden Glyceride und freien Fettsäuren kann entweder mit den Permanentgasen CO und CO_2 in der Gasphase ausgetragen, im Produktwasser gebunden oder aber in nicht vollständig umgesetzten sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen wiedergefunden werden. Hinweise auf weitere sauerstoffhaltige Produkte sind in den Versuchsreihen seit Entwicklung des Verfahrenskonzeptes nie aufgetreten. Sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe in praxisrelevant nachweisbaren Konzentrationen sind als Zeichen für eine Überlastung oder beginnende Desaktivierung des Katalysators zu werten. Im bestimmungsgemäßen Betrieb werden die eingetragenen Sauerstoffatome quantitativ als CO, CO_2 und Wasser ausgetragen.

Um den Beitrag der Gasphase zur Sauerstoffaufnahme besser beurteilen zu können, wurde mit den Gasphasen-Molanteilen von CO und CO_2 im Gasprodukt, y_{CO} und y_{CO_2} , ein molares O_2 -Äquivalent φ_{O_2} für das Gasprodukt eingeführt:

$$\varphi_{O_2} = y_{CO_2} + 0,5 \cdot y_{CO} \quad 11$$

Damit entspricht das molare O_2 -Äquivalent der Konzentration an molekularem Sauerstoff, der rechnerisch in den Kohlenstoffoxiden des Gasproduktes gebunden ist. Ein anschauliches Beispiel für die Anwendung des molaren O_2 -Äquivalents gibt Abbildung 49 auf S. 72 an.

6.3.5. Definition des spezifischen Katalysatoreinsatzes v_{KAT}

Der spezifischen Katalysatoreinsatz v_{KAT} wird nach Gleichung 12 aus dem Feedmassenstrom \dot{m}_{Feed} und der Katalysatormasse $m_{Katalysator}$ gebildet.

$$v_{KAT} = \frac{m_{Katalysator}}{\dot{m}_{Feed}} \quad 12$$

6.3.6. Definition des spezifischen Katalysatorverbrauchs μ_{KAT}

Für den spezifischen Katalysatorverbrauch μ_{KAT} wird nach Gleichung 13 der Feedmasse m_{Feed} auf der Katalysatormasse $m_{Katalysator}$ bezogen.

$$\mu_{KAT} = \frac{m_{Feed}}{m_{Katalysator}} \quad 13$$

6.3.7. Definition der Raum-Zeit-Ausbeute χ_i

Die Raum-Zeit-Ausbeuten χ_i werden nach Gleichung 14 für Produkte oder Produktgruppen i definiert als Quotient aus der (zeitlich gemittelten) Produktionsrate $\dot{m}_{Prod,i}$ und dem Schüttungsvolumen $V_{Schütt}$ des Katalysators.

$$\chi_i = \frac{\dot{m}_{Prod,i}}{V_{Schütt}} \quad 14$$

6.4 Potenziale der Substrate (Screening) und damit verbundene Kostendaten

Die Förderung der erneuerbaren Energien und insbesondere der energetischen Biomassennutzung führte zu einem stark steigendem Energiepflanzenanbau und entsprechendem Flächenverbrauch in Deutschland. Dieser Trend hat sich vor allem in den letzten Jahren sogar noch verstärkt. Im Jahr 2011 wurden in Deutschland auf über 2,2 Mio. ha nachwachsende Rohstoffe angebaut (1995 waren es 291 000 ha), ca. 90 % davon zur energetischen Nutzung. 1995 wurden noch 84 % einer stofflichen Nutzung zugeführt /FNR-2011/. Durch diese zunehmenden Flächenkonkurrenzen treten Konzepte zur energetischen Reststoffnutzung immer mehr in den Fokus.

Biokraftstoffe sind für die globale Mobilität unentbehrlich. Dies gilt umso mehr, je knapper Erdöl wird. Im Verkehrssektor können Biokraftstoffe einen Beitrag zur Senkung der CO₂-Emissionen leisten. Zudem verringert ihr Einsatz die Abhängigkeit von importierten Mineralölprodukten und stärkt die Entwicklung des ländlichen Raumes.



Das katalytische Cracken biobasierter Öle und Fette eignet sich speziell für die Kaskadennutzung biogener Einsatzstoffe, indem landwirtschaftliche Reststoffe oder Abfallstoffe eingesetzt werden. Daher unterstützt es die Forderung, Biotreibstoffe ohne Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduk-

tion herzustellen, in optimaler Weise. Im Rahmen der bisherigen Untersuchungen konnte bereits bestätigt werden, dass die Altfette für eine erfolgreiche Umsetzung bis zu 100 % freie Fettsäuren sowie Verunreinigungen durch fossile Öle enthalten dürfen. Damit erscheinen weitere Untersuchungen bezüglich des Substratspektrums aussichtsreich. Die folgenden Kapitel erörtern und bewerten dieses Substratspektrum nach Verfügbarkeit (technisches Potenzial) und ökonomischen Gesichtspunkten (wirtschaftliches Potential).

Im Schlussbericht des Vorhabens 03KB028 »SNG und LPG« /Heil-2012/ werden die Potenziale von *Jatropha Curcas*-Öl und Algenölen, die im vorliegenden Berichtsrahmen nur eine nebengeordnete Rolle spielen, ausführlich betrachtet.

Tabelle 6 gibt die Legende für die nachfolgend gezeigten Darstellungen von Prozessketten an.

Tabelle 6: *Legende der Prozesskettendarstellung, allgemeingültig in diesem Kapitel*

	(Zwischen-) Produkt
	Produktionsschritt
	Roh-, Hilfs- und Betriebsmittel (RHB)
	Emissionen, CO ₂ -Äquivalente
	Koppelprodukte, Reststoffe
	Transport
	Rückführung eines Stoffes oder Energie in den Produktionsprozess

6.4.1. Freie Fettsäuren aus der Herstellung von Palmöl (Palm Oil Mill Effluent – POME)

Im Wesentlichen gibt es zwei Prozesse zur Pflanzenölherstellung: Die Kalt- und die Heipressung von samen. Bei der Kaltpressung von Pflanzenölen entstehen keine Neben- oder Abfallprodukte, die sich fr das hier diskutierte Verfahren verwenden lassen. Bei der Heipressung wird durch die etwas höhere Temperatur mehr Öl produziert als bei der Kaltpressung. Allerdings muss das produzierte Öl in weiteren chemischen und physikalischen Verfahrensschritten raffiniert werden. Dabei wird der Anteil der fr das katalytische Cracken nutzbaren freien Fettsäuren (FFA¹) auf 0,1 % reduziert /Biomotor-2009/.

Das weltweit meist produzierte Öl ist Palmöl mit einer Masse von 50 Mio. Tonnen im Jahr 2011 /USDA-2012/. Der FFA-Anteil von Palmrhl liegt zwischen 4 bis 5 % /Echim-2009/. Bei der Raffinierung von Palmöl fallen demnach ca. 1,9 Mio. Tonnen FFA an, die mit dem Abwasser (ca. 3 bis 4 m³ pro Tonne Palmöl) entsorgt werden. Das Abwasser wird blicherweise unbehandelt in Teiche geleitet. Dort entsteht durch die biologische Umsetzung 40 m³ Methan pro Tonne Palmöl, welches ungehindert in die Atmosphäre entweicht /Graser-2008/.

¹ Free Fat Acid

Mittlerweile gibt es erste Projekte (z. B. vom BMBF² und der FAL³), um die Methanemission zu reduzieren und um eine stoffliche Nutzung der Nährstoffe aus dem Abwasser zu ermöglichen. Dies lässt sich zum Beispiel durch die biologische Trocknung (Kompostierung) oder durch die Vergärung in Biogasanlagen realisieren /Schuchardt-2007/.

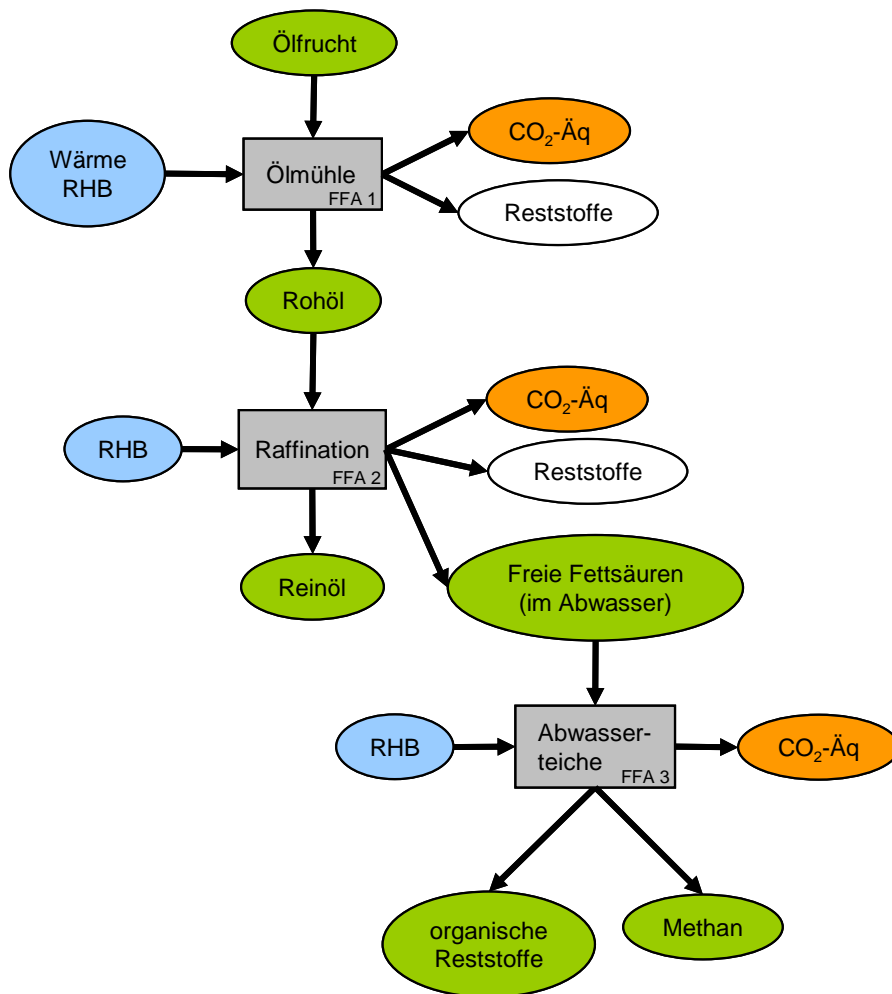


Abbildung 3: Prozesskette der Palmölraffination und der Entsorgung freier Fettsäuren über »open ponds« (Legende: Tabelle 6, S. 14)

Einerseits wird dem Problem durch End-of-pipe-Maßnahmen (Rückhaltebecken, Vorschriften zur Abwasserentsorgung etc.) im Rahmen von Umweltschutzrichtlinien zur Abwasserentsorgung begegnet. Im Mittelpunkt aktueller Forschungen steht jedoch andererseits die nachhaltige Vermeidung, Wiederverwendung und Verwertung von POME. Maßnahmen zur Verwendung für POME

² Bundesministerium für Bildung und Forschung

³ Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft

finden sich als Fermentationsmedium für Bakterien (z. B. *Penicillium Chrysogenum*), in aufbereiteter Form als Düngemittel oder als Beimischung für Futtermittel /Wu-2008/.

Abbildung 3 oben verdeutlicht die Herstellung von Palmöl, bei der freie Fettsäuren als Nebenprodukt während der Raffination anfallen und sowie die Beseitigung der freien Fettsäuren über das Abwasser in Abwasserteichen («open ponds»).

6.4.2. Freie Fettsäuren aus der Herstellung von Soja-, Raps- und Sonnenblumenöl

Soja-, Raps- und Sonnenblumenöl gehören neben Palmöl zu den vier meist produzierten Pflanzenölen. In Deutschland wurden nach Angaben des Branchenverbandes OVID⁴ 4,3 Mio. Tonnen Pflanzenöl im Jahr 2010 produziert. Davon entfielen 3,5 Mio. Tonnen auf die Herstellung von Rapsöl und 0,6 Mio. Tonnen auf die Herstellung von Sojaöl. Die Herstellung anderer pflanzlicher Öle spielte mit insgesamt etwa 0,2 Mio. Tonnen nur eine untergeordnete Rolle /OVID-2012/. Sonnenblumenöl wird in Deutschland nicht in größeren Mengen produziert. Zu den wichtigsten Herstellern von Sonnenblumenöl gehören Russland und die Ukraine. Die weltweite Produktion von Pflanzenöl betrug im Jahr 2011 für Sonnenblumenöl 12 Mio. Tonnen, für Sojaöl 41 Mio. Tonnen und für Rapsöl 23 Mio. Tonnen /USDA-2012/.

Soja- und Rapsöl besitzen einen FFA-Anteil von 0,5 bis 1 %. Sonnenblumenöl besitzt einen Anteil von 2 bis 3 % FFA /Echim-2009/.

Aus der Produktion in Deutschland belaufen sich die Reststoffe auf 6 000 bis 12 000 t Fettsäuredestillat (FAD) pro Jahr, 4 000 bis 8 000 t Fettsäuren pro Jahr und 8 000 bis 16. 000 t/a Soapstock⁵. Sie werden unter anderem als minderwertige Öle in der Industrie zur Seifenherstellung oder als preisgünstiger Einsatzstoff in der Ölchemie oder der Gummiindustrie eingesetzt. Weiterhin ist ihr Einsatz zur Biodieselherstellung im Gespräch /Echim-2009/. Aber auch für das katalytische Cracken stellen diese Reststoffe ein interessantes Inputpotential dar. Der Soapstock müsste jedoch vor dieser Nutzung aufbereitet werden und wird daher zunächst nicht als technisches Potential berücksichtigt.

Bei der Produktion von Ölen werden mithilfe von Bleicherden freie Fettsäuren vom Öl abgespalten. Nach dem Produktionsprozess enthalten die Bleicherden dann noch ca. 30-35% Öl und werden (Stand 2010) für etwa 350-400 € / t verkauft /Divers-2011/.

Der übliche Verfahrensweg ist die Nutzung von FFA als minderwertige Öle in der Industrie zur Seifenherstellung oder als Einsatzstoff in der Ölchemie oder Gummiindustrie.

⁴ Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie in Deutschland

⁵ Abfallstoff mit Fettsäuren, Farbstoffen, Schwermetallen und einem hohen Wasseranteil /Remmele-2009/

6.4.3. Ranzige Öle und Havariefette aus der Herstellung, Lagerung und Distribution von Pflanzenölen

Ein Teil der Pflanzenöle erleidet bei der Herstellung, der Lagerung oder der Distribution Schäden, durch die das Öl nicht mehr seiner ursprünglichen Verwendung zugeführt werden kann. Das Öl kann außerdem durch chemische Prozesse, Durchmischung mit anderen Ölen oder Verunreinigungen Schaden nehmen /List-2005/.

Für eine industriell betriebene Ölmühle mittlerer Größe in Deutschland entstehen Verluste durch ausgelaufenes Öl (Havariefette), Mustermischungen und Produktionsvorläufe von bis zu 100 t/a. Die betreffenden Stoffmengen können keiner Verwendung mehr zugeführt werden, sondern müssen entsorgt werden. Die Verluste bei der Verarbeitung von Rapsöl in Deutschland werden von der Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft mit 3 % der Produktionsmenge angegeben /TLL-2008/. Für Europa beträgt der Anteil herstellungsbedingter Verluste, die nicht mehr der Verwendung als Nahrungsmittel zugeführt werden können, 5 % /Gustavsson-2011/.

Zusätzlich zu den Verlusten der Herstellungsphase entstehen Verluste durch Lagerung und Distribution der Pflanzenöle. Durch Versuche konnte gezeigt werden, dass zwischen 0,5 und 4 % des Pflanzenöls während der Lagerung ranzig werden /List-2005/.

Eine andere Quelle schätzt die Verluste durch Lagerung und Distribution auf durchschnittlich 1 % in Europa /Gustavsson-2011/ und den USA /Kantor-1997/.

In kleineren Mengen (bis 5 l) dürfen derartige Ölreste sicher verpackt in den Restmüll geworfen werden. In größeren Mengen müssen ranzige Öle und Havariefette in Sammelbehältern aufbewahrt werden und dann getrennt entsorgt werden. Beispielsweise holen Entsorgungsdienstleister gefüllte Behälter bei Bedarf ab und bereitet die Öle dann durch Siebungs- und Filtrationsprozesse wieder auf. Die aufbereiteten Öle können dann entweder zur Stromerzeugung in BHKWs oder zur Herstellung von Biodiesel genutzt werden /Divers-2011/. Die Kosten für Transport und Wiederaufbereitungsprozesse hängen stark von den anfallenden Mengen, der Fettqualität und der späteren Verwendung ab und könnten daher nicht allgemeingültig quantifiziert werden. Festzuhalten ist jedoch, dass den Herstellern von Pflanzenölen Umsatzeinbußen und Kosten durch den Anfall und die Entsorgung von ranzigen Ölen und Havariefetten entstehen.

Der Einsatz von Alt fetten in Biogasanlagen wird weiter unten auf S. 22 diskutiert.

6.4.4. Alt fette

Das theoretische Potential von Alt speisefetten und Alt speiseöl in Deutschland liegt bei geschätzten 250 000 t/a. /UBA-2007/IE-2004/Falk-2001/. Während industriell und gewerblich anfallender Alt speisefette getrennt gesammelt und entsorgt werden, findet die Entsorgung von Alt speisefett aus Privathaushalten über die Restmülltonne statt /UBA-2007/ifeu-2012/. Ausnahmen bilden regionale Sammelsysteme wie »Öli« in Bayern /ARGE-2012/. Abseits dieser Sammelsysteme werden die in Privathaushalten anfallenden Alt speisefette durch Mitverbrennung in Müllverbrennungsanlagen energetisch verwertet /UBA-2007/ifeu-2012/. Nach einer älteren Hochrechnung der Technischen Universität München fließt auf diese Weise ein Massenstrom von 50 000 t/a Alt fett aus Privathaushalten in die energetische Verwertung /Falk-2001/. Die getrennte Sammlung der gewerbli-

chen Altfette ermöglicht bereits zum jetzigen Zeitpunkt eine hochwertige Verwertung des Altspeisefettes /UBA-2007/ifeu-2012/.

Eine übliche stoffliche Verwertung von gereinigten Altfetten ist die Umesterung durch Methanol und einem Katalysator in Altfettmethylester, der vergleichbar zu Biodiesel ist und in jedem Dieselmotor eingesetzt werden kann. Am besten eignen sich für die Umesterung Brat- und Frittierfette, da diese den geringsten Gehalt an freien Fettsäuren aufweisen (freie Fettsäuren blockieren den Katalysator) /FALK-2001/. Bei der Umesterung von Altfett zu Methylester fallen als Reststoff 0,13 Kilogramm Glycerin pro Kilogramm Altfett an. Auch die Altspeiseöle, die aufgrund des hohen FFA Gehaltes nicht verestert werden können, eignen sich zum katalytischen Cracken. Weitere Verwertungswege von Altfett sind die direkte Verbrennung im BHKW und die im folgenden Kapitel diskutierte Vergärung zu Biogas /UBA-2007/.

Die folgende Grafik zeigt den Verwendungsweg von Speiseöl und Brat- bzw. Frittierfett bis zur Aufbereitung der Altfette.

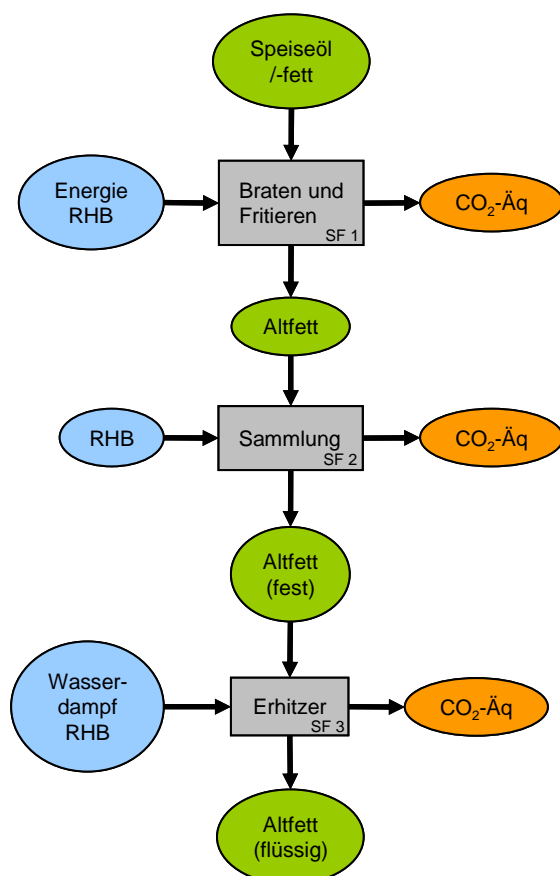


Abbildung 4: Prozesskette vom Einsatz der Speiseöle bis zur Aufbereitung der Altfette«
(Legende: Tabelle 6, S. 14)

In Abbildung 5 wird die weitere Aufbereitung und die anschließende Verwertung des Altfettes in BHKWs und in Biogasanlagen bzw. die Veresterung des Altfettes zu Altmethylester dargestellt.

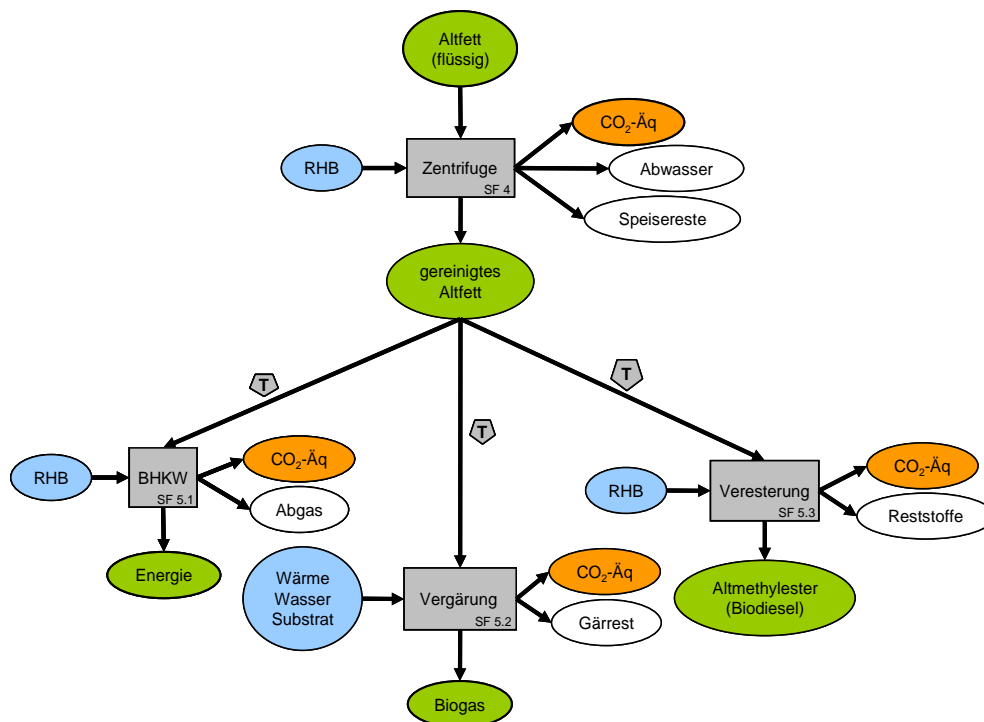


Abbildung 5: Prozesskette der Altfette von der Aufbereitung bis zur Verwertung«
(Legende: Tabelle 6, S. 14)

Bei der Entsorgung von Altfetten und dem Verkauf nach deren Reinigung unterscheidet sich die Praxis von Unternehmen zu Unternehmen, wie die folgenden Beispiele zeigen. Preisnachlässe auf den Erwerb von Neuware für Entsorgungskunden (bei entfallender Entsorgungsgebühr; das Speiseöl wird anschließend weiterverkauft) finden sich ebenso wie die kostenfreie Entsorgung. Auch hier wird das gesammelte Speiseöl zu Treibstoffen recycelt. Jedoch wird Abholung der Altfette auch gegen Bezahlung angeboten, wobei auch hier die Fette anschließend zu Methylestern verarbeitet werden /Altfett-2012/.

Die Preisentwicklung des Altfettes war lange Zeit abhängig von der Preisentwicklung des Pflanzenöls. Die Preise für Altfette betragen zur Jahrtausendwende ca. 50 % der Pflanzenölpreise /FALK-2001/. Mittlerweile hat sich dieses Verhältnis jedoch deutlich verschoben, so dass derzeit (Juni 2012) über 800 €/t für aufbereitete Altfette (Tankzugware) bei Rapsölpreisen von 1 020-1 030 €/t berechnet werden.

Um alternativ dazu Altspeisefette direkt in BHKWs zu verwerten, müssen einige technische Veränderungen bzw. Erweiterungen an diesen vorgenommen werden. Dazu gehört zum Beispiel die Installation beheizter Tanks und einer Kraftstoffvorheizung sowie der Einsatz von Katalysatoren. Diese Maßnahmen wirken sich stark auf die spezifischen Investitionskosten aus. Bis zu einer elektrischen Leistung von etwa 1 000 kW liegen sie weit über 1 000 €/kW. /ARGE-2002/.

Öle und Fette liefern mehr als 32 MJ Energie pro Kilogramm (vergleiche auch Tabelle 3, S. 10) und besitzen damit die doppelte Energiedichte von Kohlenhydraten oder Eiweiß. Je nach Qualität haben Fette eine der höchsten Gasausbeuten. Bei Frittierfett (95 % TS) liegt die Gasproduktion bei

875 m³ pro eingesetzter Tonne; damit lassen sich 1 444 kWh/t erzeugen. Zum Vergleich: Maisilage (33 % TM) hat eine spezifische Gasproduktion von 200 Nm³/t /FNR-2010/.

6.4.5. Abscheideröle

In gewerblichen Betrieben, in denen fetthaltige Abwässer anfallen, müssen Fettabscheider zur Abwasserreinigung eingesetzt werden. Bei den Betrieben handelt es sich im Wesentlichen um Schlachthöfe, Metzgereien, Großküchen und Hotels. Die Fettabscheidung dient eher dem Schutz der Abwasserrohre als der Ressourcenrückgewinnung, es entsteht aber ein nutzbares Potenzial von 67 000 t/a Trockensubstanz (TS) /UBA-2007/.

In Deutschland haben sich einige Entsorger auf Fettabscheiderinhalte spezialisiert. Die Fettabscheider werden entleert und einer stationären oder mobilen Trennung zugeführt. Zur Aufbereitung der Inhaltsstoffe werden die Fette mittels Dekanter vom restlichen Massenstrom getrennt. Der so vorentwässerte Anteil wird erwärmt, dadurch schwimmt das Fett auf und kann abgetrennt werden /Divers-2011/. 5 bis 35 % davon werden an die Fettchemie verkauft, 45 bis 75 % als Co-Substrat in Vergärungsanlagen eingesetzt /UBA-2007/.

Abgesehen von dem Phosphoranteil (110 t / a) haben die Fettabscheiderabfälle keine ressourcenschonende Bedeutung. Die Aufbereitung zu technischen Fetten für die Fettchemie ist aber ökologisch gesehen von Vorteil, da sich dadurch primär Rohstoffe ersetzen lassen /UBA-2007/.

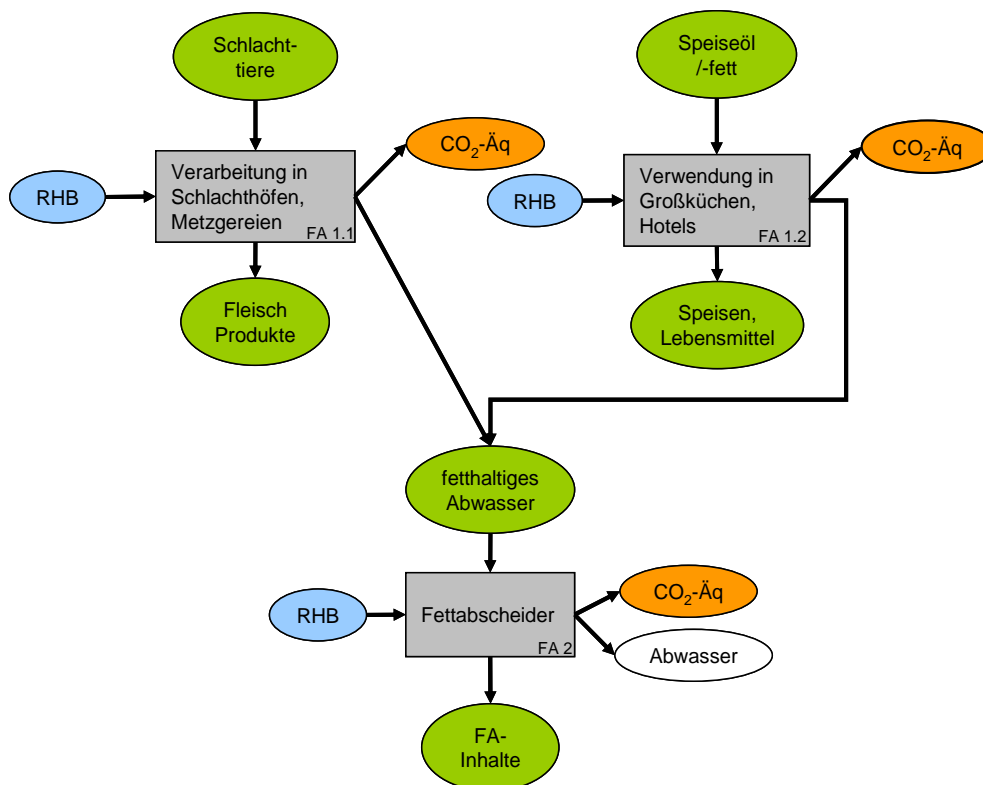


Abbildung 6: Übliche Erfassung von Fettabscheiderinhalten, von den Anfallsstellen bis zur Abscheidung (Legende: Tabelle 6, S. 14)

Die obenstehende Abbildung 6 zeigt die Prozesskette der Fettabscheiderinhaltsstoffe, von deren Anfallsstellen in Schlachthöfen oder Großküchen bis zum Fettabscheider (FA), in dem die Fette von dem Abwasser abgeschieden werden.

Die weiteren Prozessschritte von der Leerung der Fettabscheider (FA) bis zum Einsatz der gereinigten Fette in der Fettindustrie bzw. in Biogasanlagen werden in der nachfolgenden Abbildung 7 dargestellt.

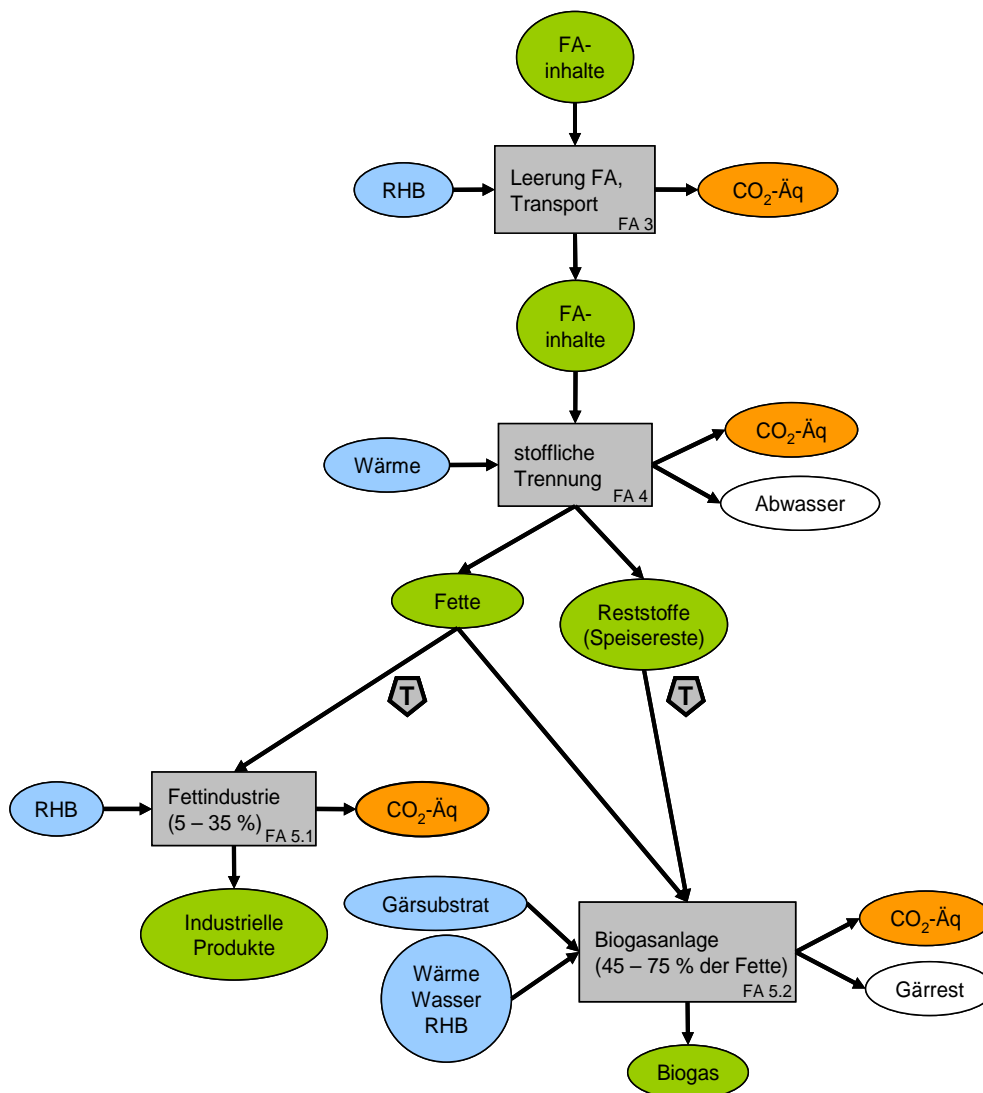


Abbildung 7: Übliche Verwertung von Fettabscheiderinhalten, von der Leerung bis zum Einsatz der Fette (Legende: Tabelle 6, S. 14)

Die Entsorgungskosten der Fettabscheiderinhalte sind sehr mengen- und unternehmensspezifisch. Bei Abholung von Fettabscheiderinhalten in (gastronomischen) Betrieben berechnete ein beispielhafter Fachentsorger 2009 für zwei Kubikmeter 120 €, jeder weitere Kubikmeter kostete 45 €. In diesem Preis waren die Kosten für den Tankwagen und das Abpumpen sowie die Wartung und Reinigung des Fettabscheiders und die Ausstellung aller Entsorgungsnachweise enthalten. Die

aufbereiteten Fette wurden in diesem Fall zusammen mit den abgetrennten Speiseresten in Biogasanlagen verwertet /Divers-2011/. In Industriebetrieben hingegen ergibt sich auch die Möglichkeit der internen Verwertung.

Die Änderung des Erneuerbare-Energie-Gesetzes zum 1. Januar 2012 führte zu einer veränderten Rechtsgrundlage für die Nutzung von Altfetten in Biogasanlagen. Bis zum Januar 2012 durften Anlagenbetreiber die vom NawaRo-Bonus profitieren wollten, keine Altfette als Cosubstrat einsetzen. Nach Anhang 2, Absatz 1 a) aus dem EEG galt »der Anspruch auf den Bonus für Strom aus nachwachsenden Rohstoffen nach § 27 Abs. 4 Nr. 2 nur, wenn: a) der Strom ausschließlich aus nachwachsenden Rohstoffen oder, bei anaerober Vergärung der nachwachsenden Rohstoffe oder Gülle (Biogas), in einer Kombination mit rein pflanzlichen Nebenprodukten im Sinne der Positivliste Nummer V gewonnen wird...« /EEG-2008/. Zukünftig ist es möglich, auch Substrate mit tierischen Bestandteilen (z. B. Altfette) in Biogasanlagen zu verwerten, auch wenn für Energie aus diesen Bestandteilen keine Boni erteilt werden /EEG-2011/.

6.4.6. Tierfette

2005 wurden in Deutschland laut einer Studie des Umweltbundesamtes etwa 0,3 Mio. t Tierfett erzeugt. 136 200 Tonnen (45,4 %) gingen als Rohstoff in die Fettchemie zur Produktion von Seifen, Waschmitteln und Kosmetika. 51,2 % des Tierfettes wurden energetisch verwertet, davon wurde der größte Anteil (40 %) direkt zur internen Energieversorgung der Tierkörperverwertungsanlagen eingesetzt /UBA-2007/.

Laut Studie des Umweltbundesamtes lässt sich aus Sicht des Klimaschutzes und der Schonung fossiler und mineralischer Ressourcen kein Optimierungspotenzial für die Nutzung von Tierfett erkennen.

Eine ökologische Vergleichsstudie ergab, dass eine stoffliche Verwertung und die Verwendung als Treibstoff besser zum Ressourcenschutz beiträgt als die Verwertung in Vergärungsanlagen /UBA-2007/.

Nach einer Studie des Forschungszentrums Jülich wird sich die Tierfettproduktion bis 2030 etwa auf dem jetzigen Stand halten. Weiter gibt die Studie die Potenziale der energetischen Nutzung für Tierfett mit 4,4 PJ an. Auch dieser Wert wird laut Prognose bis 2030 etwa konstant bleiben /FZ Jülich-2004/.

Laut einer Marktstudie zu Biokraftstoffen der Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe liegt der Preis für energetisch nutzbares Tierfett unter dem Preis von energetisch genutztem Rapsöl /FNR-2009b/.

Die folgende Grafik zeigt die Beseitigung von verendeten, getöteten oder geschlachteten Tieren und von Schlachtabfällen in Tierkörperverwertungsanlagen bis hin zur Produktion von Tierfett und Tiermehl. In der darauffolgenden Abbildung 9 wird die anschließende Nutzung der Tierfette zur Energieerzeugung oder als Rohstoff bzw. die Veresterung der Tierfette zu Methylester dargestellt.

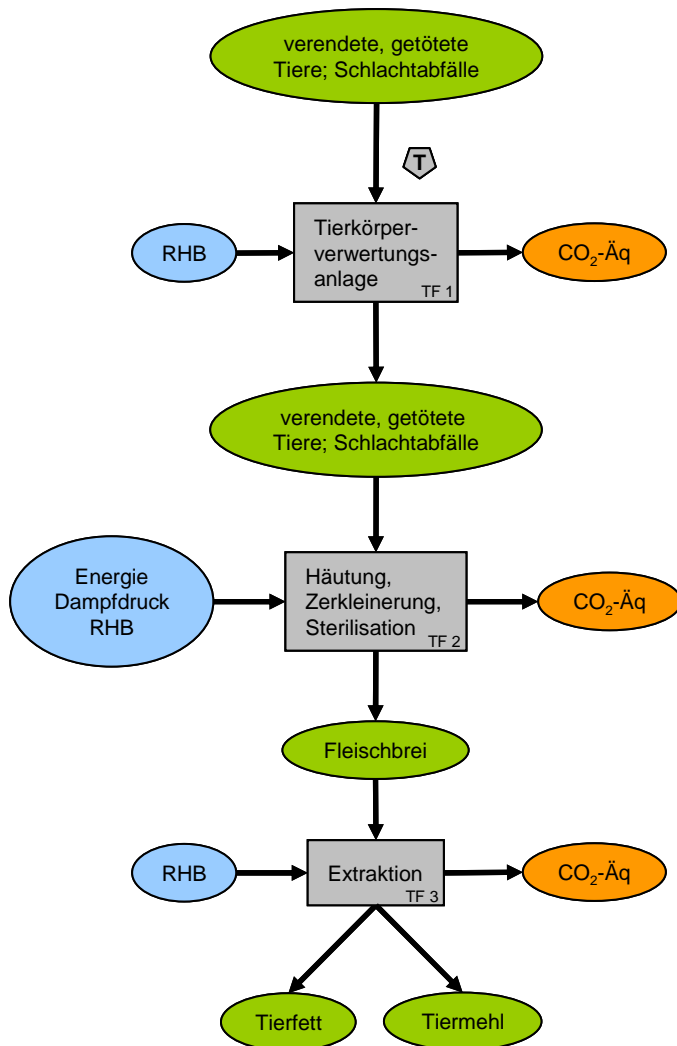


Abbildung 8: Prozesskette der Herstellung von Tierfetten (Legende: Tabelle 6, S. 14)

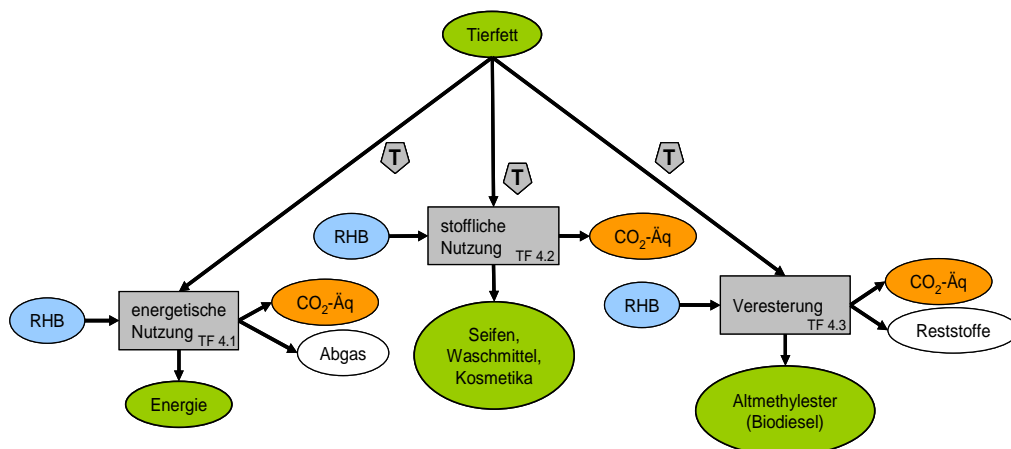


Abbildung 9: Übliche Verwertung von Tierfett (Legende: Tabelle 6, S. 14)

6.4.7. Rückstände der Fettsäureherstellung aus Tiermehl

Fettsäurerückstände aus der Fettsäureherstellung entstehen bei der Aufarbeitung von Triglyceriden aus Tiermehl zu Glycerin, Estern oder Fettsäuren für technische Anwendungen. Im Prozess fallen neben diesen Produkten auch Destillationsrückstände, Stearinrückstände und Glycerinpech als Abfallströme an. Die Abfallstoffe besitzen einen geschätzten Heizwert zwischen 16 MJ/kg (Glycerinpech) und 35 MJ/kg (Destillations- und Stearinrückstände). Der Abfallstoff Glycerinpech ist nach ersten Laborversuchen als Inputstoff für das katalytische Cracken ungeeignet.

Als verwertbarer Abfallstrom aus Destillations- und Stearinrückständen fallen nach Schätzungen durch Branchenkenner ca. 9 360 t pro Jahr in Deutschland an, die zu Preisen knapp unter 200 €/t ab Werk verkauft werden (Stand 2011) /Divers-2011/.

Die Prozesskette der Herstellung von Tiermehl aus der Tierkörperverwertung entspricht der Darstellung in Abbildung 6 im vorigen Kapitel. Abbildung 10 zeigt die Herstellung von Fettsäuren aus Tiermehl ab dem Ende der Tierkörperverwertung, bei der Destillationsrückstände, Stearinrückstände und Glycerinpech als Abfallströme anfallen.

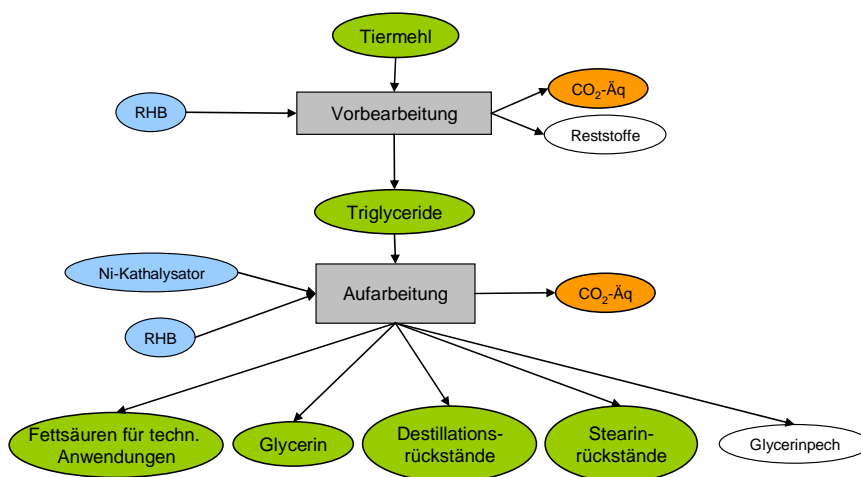


Abbildung 10: Rückstände aus der Herstellung von Fettsäuren aus Tiermehl
(Legende: Tabelle 6, S. 14)

6.4.8. Glycerin aus der Biodieselproduktion

Glycerin ist (als »Glycerinrest«) ein natürlicher Bestandteil von Ölen und Fetten und verbindet als »Brücke« die Fettsäuremoleküle in den Triglyceriden. Glycerin entsteht bei der Herstellung von Biodiesel. Es wird u. a. in den Bereichen der Kosmetik, der Pharmazie und in der Lebensmittelindustrie verwendet /ADM-2009/. Durch den Anstieg der Biodieselproduktion wird Rohglycerin (Reinheitsgrad 85 %) mittlerweile auch in Biogasanlagen als Co-Substrat vergärt und in der Tierfütterung eingesetzt /sePura-2009/. Im experimentellen Teil der Studie wurde ermittelt, dass sich Glycerin aus der Biodieselproduktion nur bedingt als Substrat für das in dieser Studie betrachtete Verfahren eignet (siehe Kapitel 6.7.3, S. 44 ff.).

Im Jahr 2010 wurden in Deutschland 2,8 Mio. t Biodiesel produziert. Tendenziell ist jedoch mit einer sinkenden Produktionsmenge in Deutschland zu rechnen /EBB-2011/. Bei der Produktion einer Tonne Biodiesel fallen 100 kg Glycerin an /IDW-2007/. Hochgerechnet ergab dies 2010 in Deutschland eine Produktionsmenge von 280 000 t Glycerin. Die folgende Grafik zeigt die Entstehung von Glycerin als Nebenprodukt der Biodieselerstellung sowie die weitere Verwertung des Glycerins in der Fettindustrie, in Biogasanlagen und in der Tierfutterindustrie.

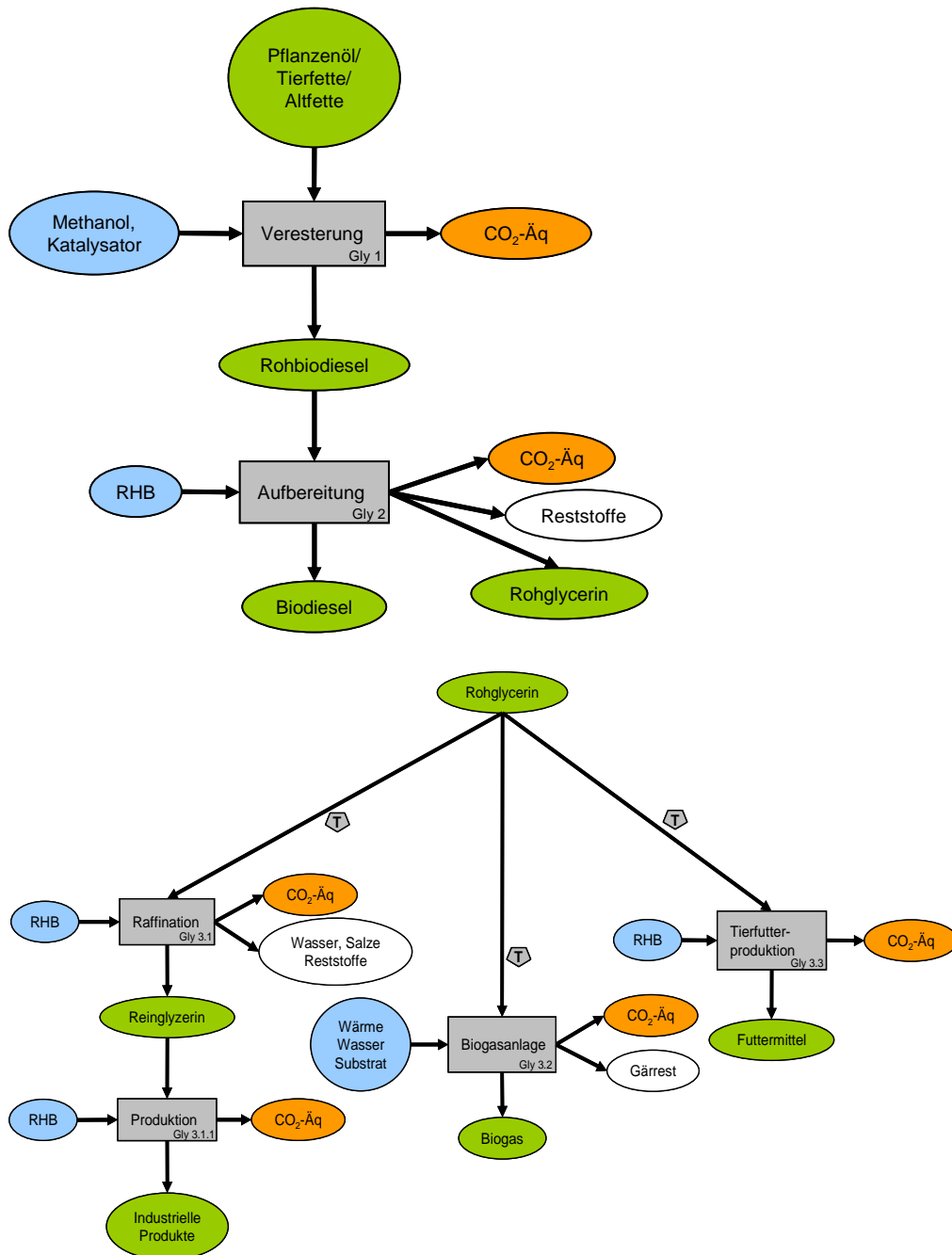


Abbildung 11: Prozesskette der Biodieselerstellung bis zum Rohglycerin als Nebenprodukt (oben) und Prozesskette der üblichen Verwertung von Glycerin (unten) (Legende: Tabelle 6, S. 14)

6.4.9. Gebrauchte Bioschmierstoffe und Biohydrauliköle

2005 wurden in Deutschland 46 500 t Bioschmierstoffe hergestellt, was einem Marktanteil von 4,1 % entspricht. Den größten Anteil an der Gesamtmenge machen mit etwa 20 000 t die Hydrauliköle (mobil und stationär) aus. 11 800 t wurden bei der Metallverarbeitung verwendet. Die Verlustschmierstoffe (Sägekettenöle) machen mit 6 200 t den drittgrößten Anteil aus /FNR-2007/. Bioschmierstoffe und Biohydrauliköle werden meist auf Rapsölbasis hergestellt.

Firmen, die Biohydrauliköle einsetzen, können über eigene Filter die Öle reinigen. Dadurch ergibt sich eine Nutzungsdauer bis zu 5 Jahren und länger, bevor die Öle endgültig entsorgt werden. Sofern eine getrennte Sammlung erfolgt, werden Bioaltöle, die nicht mehr gereinigt werden können, der energetischen Verwertung zugeführt. Jedoch gab es 2009 noch kein getrenntes Entsorgungssystem für Bioschmierstoffe. Deshalb werden sie im Regelfall zusammen mit mineralischen Altölen nach der Abfallverordnung entsorgt /Divers-2011/.

Als Beispiele für die Betriebsmittelmengen forstwirtschaftlicher Arbeitsmaschinen lässt sich angeben, dass in einem typischen Harvester 183 l, in einem typischen Forstspeziialschlepper 65 l und in einem typischen Ladekran 260-350 l Füllmenge an Bio-Hydraulikölen und Bioschmiermitteln eingesetzt werden. Diese Betriebsmittel verbrauchen sich jedoch kaum, zumal neuere Maschinen Nebenstromfilter als On-board-Vorrichtung vorhalten, mit denen die biogenen Betriebsstoffe gereinigt werden. Auf diese Weise müssen diese Stoffe meist nur nachgefüllt, aber nicht ausgetauscht werden. Ein mengenmäßig bedeutsamer Anfall an gebrauchten Bio-Schmierölen und Bio-Hydraulikölen ist demnach nicht zu erwarten. /Wagner-2010/.

Der Kaufpreis für Biohydrauliköle liegt zwischen 4 und 11 €/l /Öko-2009/. Die Kosten für die Sammlung durch Entsorgerunternehmen von gebrauchten Hydraulikölen (fossil oder regenerativ) liegt bei 130 €/m³; diese führen die Öle der energetischen Verwertung zu /Divers-2011/. (Alle Kostendaten Stand 2009.)

Im experimentellen Teil der vorliegenden Studie wurde ermittelt, dass gebrauchte Bioschmierstoffe nur bedingt im katalytischen Cracken nutzbar sind (Kapitel 6.7.2, S. 39 ff.).

Die folgenden Grafiken zeigen die Herstellung von Bioschmierstoffen aus Pflanzenöl sowie die Prozesskette der Nutzung der Bioschmierstoffe bis zur anschließenden Entsorgung der Altöle.

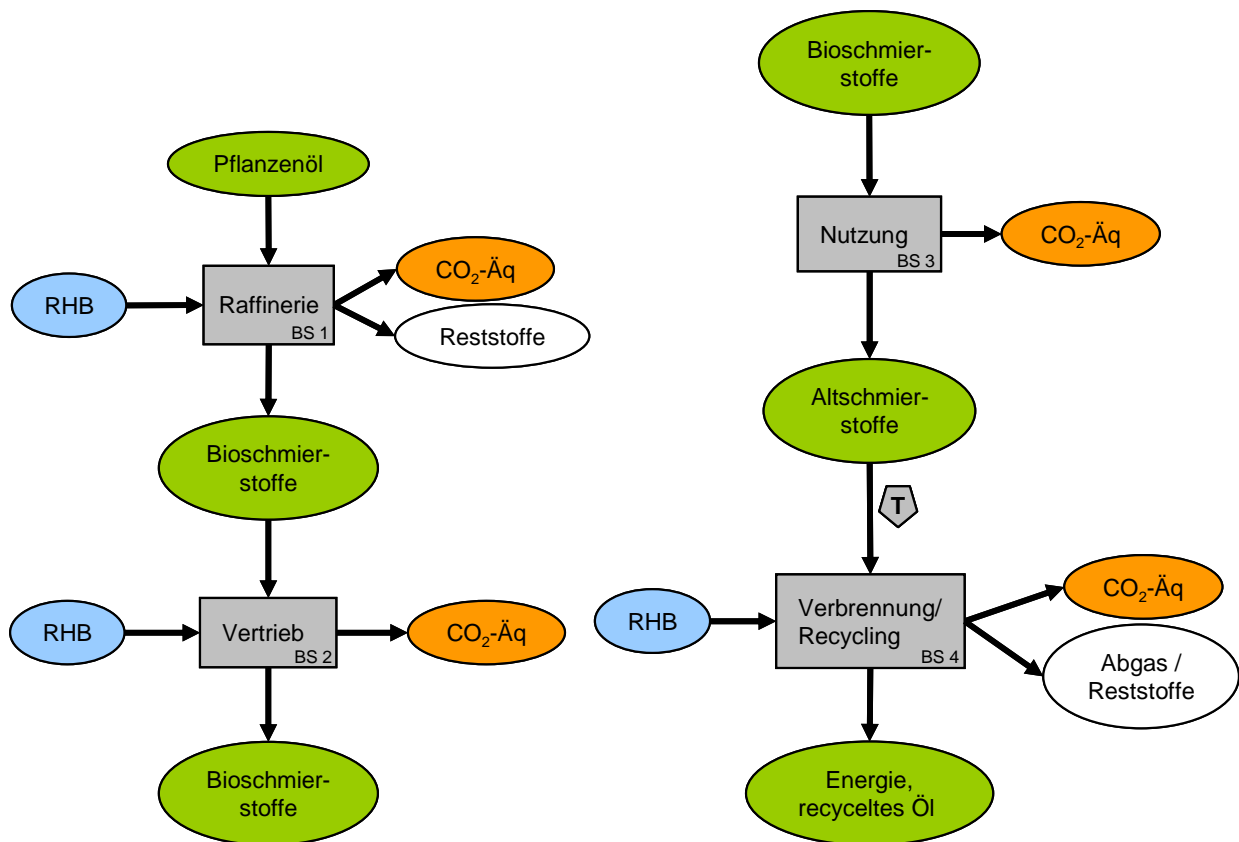


Abbildung 12: Prozessketten der Herstellung von Bioschmierstoffen aus Pflanzenöl (links) und der Nutzung und üblichen Entsorgung von Bioschmierstoffen (rechts) (Legende: Tabelle 6, S. 14)

6.5 Empfehlung geeigneter Substrate

In den vorangegangenen Kapiteln wurden mögliche Einsatzsubstrate vorgestellt und unter Berücksichtigung der technischen Potenziale und der derzeit üblichen Verwertung ökonomisch bewertet. Die Substrate weisen unterschiedliche Verfügbarkeiten, Qualitäten und Nutzungspfade auf. Deshalb sollen sie im Folgenden, mit direktem Bezug auf das katalytische Cracken, einander gegenüber gestellt werden, um eine entsprechende Empfehlung über ihre Eignung abzuleiten.

Damit sich eine Produktionsanlage zum katalytischen Cracken betriebswirtschaftlich rechnet, muss sie nach ersten Abschätzungen etwa 20 000-25 000 Tonnen des Benzin-Diesel-Gemisches pro Jahr produzieren. Bei einer 65 %-igen Ausbeute ergibt das einen Inputbedarf von durchschnittlich 35 000 t/a. Dieser Bedarf kann über ein einzelnes Einsatzsubstrat oder über einen Substrat-Mix gedeckt werden.

Um eine Empfehlung über geeignete Substrate abzugeben, wurden die Mengen der unter Kapitel 6.4 beschriebenen Substrate in Tabelle 7 mit ihrem mengenmäßigen Potential zusammengestellt. Zur Bewertung muss zwischen einer weltweiten und deutschlandweiten Betrachtung der Substratpotentiale unterschieden werden. Deutschlandweit fallen Tierfette, Glycerin, Altspeisefett, Fettabscheiderinhalte und ranzige Öle in einer Menge an, die einen Einsatz als Einzelsubstrat im

größtechnischen Maßstab erlaubt. Bei FFA aus der Pflanzenölherstellung, FFA-Rückstände aus der Fettsäureherstellung und Havariefette reicht das deutschlandweite Substratpotential nicht aus, um eine Anlage im größtechnischen Maßstab mit einem ausreichenden Feedstock zu versorgen. Die Stoffströme lassen sich jedoch in einem Substrat-Mix mit anderen Substraten kombinieren. Für Bioschmierstoffe konnten keine relevanten Mengen ermittelt werden, da die Stoffe verbraucht oder rezykliert werden und nicht als Abfallstrom anfallen.

Tabelle 7: Verfügbarkeit der möglichen Einsatzsubstrate

Substrat	Menge t/a	Bezugsraum	Bezugsjahr
FFA aus der Palmöl Produktion (POME)	1 900 000	weltweit	2011
Jatropha-Öl	ca. 1 300 000	weltweit	2008
FFA aus der Pflanzenölherstellung (Raps-, Soja- und Sonnenblumenöl)	576 000	weltweit	2010/ 2011
Tierfett	300 000	deutschlandweit	2005
Glycerin	280 000	deutschlandweit	2010
Altspeisefett	246 000	deutschlandweit	2004
Fettabscheiderinhalte	67 000	deutschlandweit	2007
Ranzige Öle (Distributionsverluste)	43 000	deutschlandweit	2010
Bioschmierstoffe	Kein quantifizierbarer Anfall von gebrauchten Bioschmierstoffen	deutschlandweit	2010
FFA aus der Pflanzenölherstellung (Raps- und Sojaöl)	10 000 – 20 000	deutschlandweit	2008
FFA-Rückstände der Fettsäureherstellung aus Tiermehl	9 360	deutschlandweit	2010
Havariefette Pflanzenölherstellung/ Produktionsverluste Pflanzenölindustrie gesamt	1 200 - 129 000	deutschlandweit	2010
Algenöl/Trockenmasse	< 7 250	weltweit	2009

Zieht man den Import von Fettsäuren in Betracht, so erfüllen weitere Substrate die Anforderungen als Feedstock für das katalytische Cracken. Vor allem FFA aus der Herstellung von Palmöl und Raps-, Soja- und Sonnenblumenöl weisen ein ausreichendes Substratpotential auf. Auch die Nutzung von Jatropha Curcas-Öl ist möglich. Die Nutzung von Fettsäuren aus Algen stellt nur mittelfristig und unter speziellen, weiter unten aufgeführten Randbedingungen eine sinnvolle Option für das katalytische Cracken dar.

Des Weiteren ist für eine Empfehlung geeigneter Substrate die Betrachtung der Marktsituation bzw. der derzeitigen Verwertung der möglichen Einsatzsubstrate wichtig. In Tabelle 8 auf S. 29 sind die »Konkurrenz-Verfahren« und eventuelle Konsequenzen für das katalytische Cracken zusammengefasst.

Tabelle 8: Verwertungssituation der potentiellen Einsatzsubstrate (wirtschaftliches Potential)

Substrat	(Konkurrenz-) Verwertung	Markpreis	Vorraussetzung für Nutzung im katalytischen Cracken	Bezugsjahr
FFA aus der Palmöl Produktion (POME)	Entsorgung mit dem Abwasser	z. Zt. keine wirtschaftliche Verwendung	Aufbau eines Extraktionsverfahrens und Sammelsystems	2011
Jatropha-Öl	Biodiesel, Kosmetik, biogene Herbizide/ Fungizide	761 – 1 200 \$ / t	Konzentration auf Abfallströme der Jatropha-Öl-Herstellung, wenn Produktion industriellen Maßstab erreicht	2008
FFA aus der Pflanzenölherstellung (Raps-, Soja- und Sonnenblumenöl)	Fettindustrie	350 – 400 € / t	Sammelsystem für nicht genutzte Fraktionen einführen	2010/11
Tierfett	Fettindustrie, energetische Nutzung, Biodiesel	500 €	Sammelsystem für nicht genutzte Fraktionen einführen	2005/08
Glycerin	Pharmazie und Lebensmittelindustrie, Biogasanlagen, Tierfutterzusatz	600 – 1 200 € / t	Sammelsystem für nicht genutzte Fraktionen einführen	2008
Altspeisefett	Export, BHKW, Biogasanlage, Biodiesel	ca. 500 €	Sammelsystem für nicht genutzte Fraktionen einführen	2001/08
Fettabscheiderinhalte	Fettchemie, Biogasanlage	Entsorgungskosten	Aufbau eines kostenfreien Sammelsystems	2007
Ranzige Öle (Distributionsverluste)	Biodiesel, BHKW	Je nach Qualität Entsorgungskosten bis zu 500 €	Sammelsystem für nicht genutzte Fraktionen einführen	2010
Bioschmierstoffe	Altölentsorgung	Entsorgungskosten	technisch nicht sinnvoll (siehe Kapitel 6.7.2, S. 39 ff.)	2005
FFA-Rückstände der Fettsäureherstellung aus Tiermehl	Glycerin, Estern oder Fettsäuren für technische Anwendungen	180 € / t	Getrenntes Sammelsystem einführen	2010
Havariefette Pflanzenölherstellung/ Produktionsverluste Pflanzenölindustrie gesamt	MVA, BHKW, Bioabfallvergärungsanlage, Biodiesel	Entsorgungskosten	Aufbau eines kostenfreien Sammelsystems	2010
Algenöl/ Trockenmasse	Tiernahrung, Nahrung, Kosmetik, Phycobiliproteine, Aquakultur, Beta-Carotene, DHA-Öl	3 600 – 6 000 € / t	Marktentwicklung abwarten, Konzentration auf evt. Abfallströme, alternativ auf Produktspezialitäten und simultane Wertstoffgewinnung	2009

Ein *großes* wirtschaftliches Potential liegt bei Substraten, die zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht wirtschaftlich nutzbar sind. Für diese Stoffe fallen bei den Anfallstellen (Ölmühlen, Gastronomie, Pflanzenöldistribution etc.) Kosten zur Entsorgung an. Werden diese Stoffströme durch das katalytische Cracken nutzbar, so entsteht ein Mehrwert für die Unternehmen an den Anfallstellen und den Betreiber der Konversionsanlage. Durch deren Betreiber müsste eine kostenfreie Abholung der Stoffe organisiert werden. Stoffströme, die dieses hohe wirtschaftliche Potential aufweisen sind *POME, Fettabscheiderinhalte, Bioschmierstoffe* und *Havariefette*. Für POME muss jedoch eine Einbindung in den Produktionsprozess erfolgen, da die Fettsäuren als »Sludge Oil« vor Verdünnung mit dem Abwasser ausgeschleust werden sollten.

Ein *mittleres* wirtschaftliches Potential besitzen Substrate, die zum gegenwärtigen Zeitpunkt eingeschränkt wirtschaftlich nutzbar sind. Für diese Stoffe existiert gegenwärtig ein Sammel- und Aufbereitungssystem, sowie eine wirtschaftliche Nutzung (z. B. Biodieselherstellung). Je nach Qualität fallen hier nur geringe Entsorgungskosten an, oder der Verwertungsbetrieb zahlt bereits einen geringen Betrag für das Substrat. Der Betreiber der Anlage zum katalytischen Cracken müsste hier eine kostenfreie Abholung der Stoffe organisieren. Da er außerdem in Konkurrenz zu anderen Entsorgungsbetrieben steht, kann der Betreiber gezwungen sein, eine Vergütung für das Substrat zu leisten oder sich auf Substrate mit geringer Qualität und einem hohen Anteil Verunreinigungen zu beschränken. Substrate mit einem mittleren wirtschaftlichen Potential sind *Altspeisefette* und *ranzige Öle*.

Für Substrate mit einem *geringen* wirtschaftlichen Potential existiert bereits ein gewachsener Markt mit einer gewachsenen Kunden-Lieferanten-Struktur. Diese Stoffe werden an den Anfallstellen zum marktüblichen Preis bereit gestellt (zwischen 180 und 1 200 €). Der Betreiber der Anlage zum katalytischen Cracken muss hier im Einzelfall eine genaue Kosten-Leistungsrechnung durchführen, um einen wirtschaftlichen Betrieb der Anlage zu gewährleisten. Substrate mit einem eher geringen wirtschaftlichen Potential sind *Rückstände aus der Fettsäureherstellung, Tierfette, Glycerin, FFA-Rückstände aus der Pflanzenölherstellung* und *Jatropha Curcas-Öl*.

Nur *mittelfristig* wirtschaftlich nutzbar sind *Algenöle*. Die Preise von Algentrockenmasse machen diesen Stoff aktuell nur für Anwendungen in der Nahrungsmittel- oder Kosmetikindustrie interessant. Langfristig ist jedoch sowohl mit steigenden Produktionsmengen als auch sinkenden Preisen zu rechnen. Im Zuge steigender Produktionsmengen können außerdem zusätzliche Abfallströme aus der industriellen Nutzung von Mikroalgen entstehen. Eine höhere Wertschöpfung verspricht jedoch der Einsatz speziell gezüchteter / gewonnener Algen, verbunden mit einer simultanen Gewinnung hochpreisiger Minorkomponenten oder mit der gezielten Produktion aromatischer Substanzen zur biobasierten Bereitstellung des Aromatenanteils von Bio-Jet-Fuel zum Einsatz im Luftverkehr etc.

Die Ergebnisse der Potentialanalyse sind in Abbildung 13 in einer Matrix zusammengefasst. Diese verdeutlicht das Mengenpotenzial und das wirtschaftliche Potential der betrachteten Substrate in Relation zueinander. Auf der senkrechten Achse sind die Stoffe nach ihrer technischen Mengenverfügbarkeit angeordnet. Die gestrichelte Linie verdeutlicht den Mindest-Feedstock des katalytischen Crackens. Substrate unterhalb der Linie können nur als Bestandteil eines Substrat-Mixes genutzt werden, solche oberhalb auch als Einzelsubstrat. Auf der waagerechten Achse sind die Substrate zunehmend nach ihrem wirtschaftlichen Potential angeordnet. Für Stoffe rechtsseitig der gepunkteten Linie stellt das diskutierte Verfahren eine wirtschaftliche Nutzungsmöglichkeit zur Verfügung. Für Substrate linksseitig der gepunkteten existiert bereits ein Markt, auf dem sich das

katalytische Cracken gegen Konkurrenzverfahren (Herstellung von Biodiesel, Nutzung im BHKW etc.) behaupten muss.

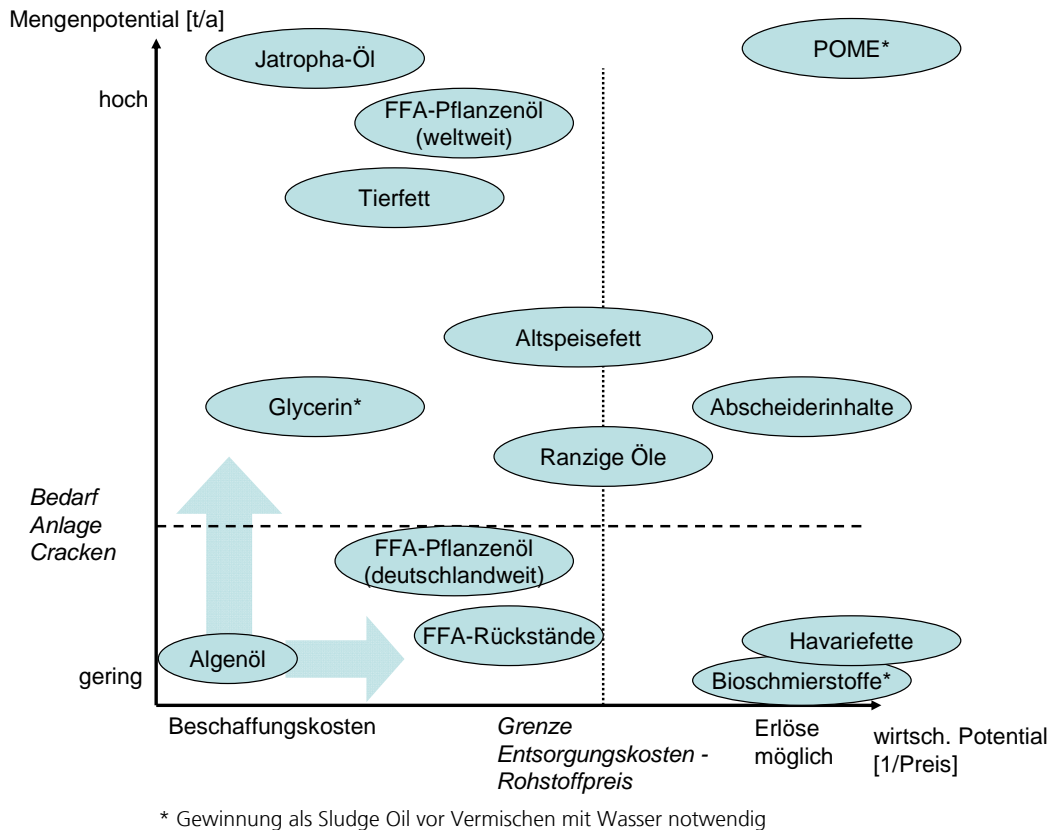


Abbildung 13: Matrix der Substratpotentiale

6.6 Die Laboranlage: Umbau und Beschreibung

Zu Beginn des Vorhabens lag eine glasreaktorbasierte Laboranlage zum katalytischen Cracken vor, mit der erste experimentelle Untersuchungen durchgeführt wurden, von denen die meisten jedoch zugunsten wesentlicherer späterer Versuchsergebnisse in diesem Bericht nicht beschrieben werden. Hierbei ließ sich die Notwendigkeit verschiedener Umbaumaßnahmen für die Laboranlage identifizieren. Diese werden nachfolgend im Einzelnen mit ihrer Motivation und technischen Umsetzung beschrieben, bevor abschließend die gesamte Versuchsanlage erläutert wird.

6.6.1. Umbau der Dosiereinheit

Die teilweise hohe Viskosität der Schmierstoffe stellt besondere Ansprüche an eine kontinuierliche Förderung des Einsatzstoffes. Insbesondere stellen in geringen Mengen geförderte viskose, korrosive Medien eine ernstzunehmende Herausforderung an die Fördertechnik einer Laboranlage. Die bisher eingesetzte Zahnradpumpe stellte sich im Laufe der ersten Versuche als ungeeignet für die Förderung speziell der projektintern verwendeten, teils hochviskosen Öle heraus. Ebenso ist der

Pumpenkopf schwer zu reinigen, insbesondere, wenn die zu fördernden Stoffe im kalten Zustand aushärten.

Da zudem gebrauchte Schmier- und Hydrauliköle in der Realität vermutlich als undefiniertes Gemisch verschiedenartiger Schmierstoffe anfallen und zusätzlich feste Verunreinigungen enthalten werden, musste eine Alternative zur bisher verwendeten Technik gefunden werden.

Die beschriebenen Nachteile lassen sich durch den Einsatz einer Schlauchpumpe beheben. Hier kommt das zu fördernde Medium nicht mit bewegten Teilen in Kontakt, was die Reinigung vereinfacht und die Toleranz gegenüber Feststoffen erhöht. Wählt man ein passendes Schlauchmaterial, können auch viskose und korrosive Flüssigkeiten mit einer konstanten Förderrate dosiert werden. Ebenfalls ist es bei Einsatz eines Mehrkanal-Pumpenkopfes möglich, zwei oder mehr Flüssigkeiten parallel zu fördern. Es wurde daher von der *Watson-Marlow GmbH*, Rommerskirchen, eine Schlauchpumpe vom Typ 520S mit einem 2-Kanal-Pumpenkopf beschafft und eingebaut, wie in Abbildung 14 zu sehen ist.



Abbildung 14: Schlauchpumpe Watson-Marlow 520S mit 2-Kanal-Pumpenkopf (nur ein Kanal in Betrieb)

6.6.2. Umbau der Verdampfungs- und Reaktoreinheit

Für das Projekt 03KB028 »SNG und LPG« war es erforderlich, den Produktdampfstrom überhitzen zu können. Mit den bisher eingesetzten Glasapparaturen für Verdampfer und Reaktor ist dies nicht nur unmöglich gewesen; es kam darüber hinaus sogar zur Rückkondensationen des Dampfes auf seinem Weg in den Reaktor. Weitere Schwachstellen des bisherigen Systems waren die Begrenzung der Verdampfertemperatur auf maximal 450 °C, mangelnde Reinigungsmöglichkeiten, eine nur ungenügend ausführbare thermische Isolierung sowie eine unzureichende Abdichtbarkeit der Anschlussstellen des verwendeten Fünfhalskolbens. Zusätzlich war die Fläche, über die Energie in das Medium eingetragen werden kann, stark eingeschränkt, so dass der Verdampfer den durchsetzbaren Einsatzstoff-Mengenstrom begrenzte.

Daher wurden im Rahmen des Vorhabens »SNG und LPG« der Verdampfer sowie der Reaktor durch eine Edelstahlkonstruktion (Werkstoff 1.4571) ersetzt, welche die genannten Nachteile überwindet und zudem durch das Material sowie eine abwärtsgerichtete Stromführung im Reaktor deutlich mehr der Technikumsanlage entspricht. Hierdurch wird die Übertragbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse stark verbessert.

Bei der Konstruktion wurden jedoch auch die Belange des hier berichteten Projektes berücksichtigt. So zeigen bereits die thermogravimetrischen Untersuchungen frischer biogener Schmier- und Hydrauliköle, dass eine Verdampfungstemperatur von 450 °C für diese Einsatzstoffe unzureichend sein kann (siehe insbesondere Abbildung 19, S. 40: bei 449 °C sind noch 26,3 Gew.-% der Ausgangsmasse unverdampft). Für die sammelbaren Gemische der gebrauchten Betriebsstoffe ist dieses Problem ebenfalls zu erwarten. Daher wurde die Beheizung des Verdampfers so dimensioniert, dass Verdampfungstemperaturen bis 550 °C möglich sind. Weiterhin kam es in Einzelfällen zu Leckagen oder Glasbruch, was zu Lasten der Anlagenverfügbarkeit ging.

Abbildung 15 zeigt einen Ausschnitt der Konstruktionszeichnung sowie die technische Zeichnung (Ausschnitt) des Verdampfers sowie Ansicht im zusammengesetzten Zustand mit Beheizung und Isolierung.

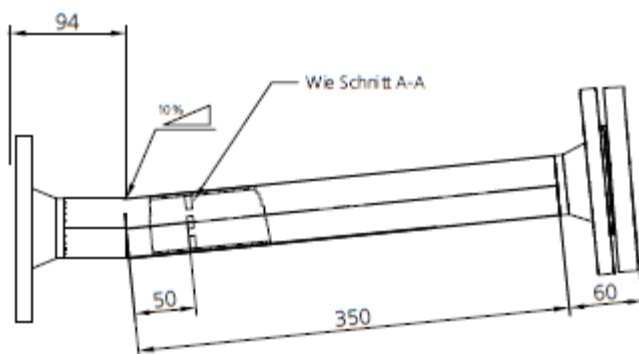


Abbildung 15: technische Zeichnung (Ausschnitt) des Verdampfers in Einbaulage sowie Ansicht mit Beheizung und Isolierung

Das zuvor aus Glas bestehende Reaktorrohr wurde durch das in Abbildung 16 gezeigte Edelstahlrohr ($L=720$ mm, $d_a=43$ mm) ersetzt. In diesen Reaktor wurde eine Siebhalterung aus vier Stahlstiften eingeschweißt, um eine Auflagefläche für den Katalysator zu schaffen. Am unteren Ende wird ein gebogenes Rohr angeschraubt, welches zur Kühlung und Probenentnahme führt (siehe Abbildung 17, links unten). Verdampfer und Reaktor wurden aus Edelstahl der Werkstoffnummer 1.4571 gefertigt.

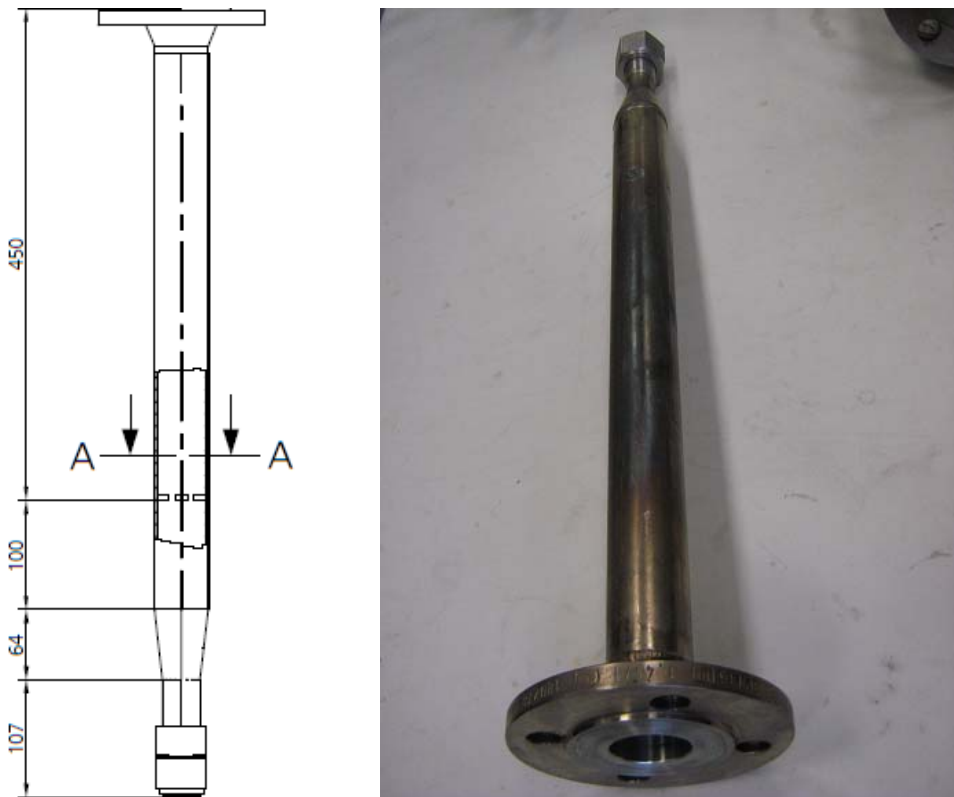


Abbildung 16: technische Zeichnung (Ausschnitt) des Reaktors sowie Ansicht des fertigen Bauteils

Die durchgeführten Umbaumaßnahmen haben den Aufbau der Anlage und die Versuchsdurchführung deutlich vereinfacht. Nach dem Umbau konnten keine Leckagen mehr an der Anlage festgestellt werden, was Sicherheit und Reproduzierbarkeit der Versuche erhöht. Die verwendeten Edelstahlteile sind robuster im Vergleich zu den vorher verwendeten Glasteilen, wodurch die Ausfallzeiten der Anlage stark reduziert werden konnten.

Ebenfalls können durch die Pumpe und den leistungsfähigeren Verdampfer auch hochviskose und hochsiedende Flüssigkeiten verdampft und überhitzt werden. Der jetzige Aufbau ähnelt dem der größeren Anlage, so dass sich die Versuchsparameter besser übertragen lassen sollten.

6.6.3. Gesamtansicht und Fließbild der Anlage

Abbildung 17 zeigt die Zentraleinheit der Laboranlage nach dem Umbau als Gesamtansicht, Abbildung 18 als vereinfachtes R&I-Fließbild der Gesamtanlage nach dem Umbau. Ein ausführlicheres R&I-Fließbild gibt Abbildung A - 1 auf S. 131 im Anhang an.

Mit einer Vorwärmung durch eine Heizplatte auf 70 °C und Vermischung durch einen integrierten Magnetrührer wird im Behälter VB1 das Edukt (Eingangsstoff) verflüssigt und homogenisiert. Die Schlauchpumpe P1 (siehe Abbildung 14) fördert das Edukt in den Substratverdampfer VR1 (siehe Abbildung 15). Der entstehende Dampf wird über das Übergangsstück ÜS1 in den mit Katalysator gefüllten Reaktor R1 (siehe Abbildung 16) geleitet.

In den Substratverdampfer VR1 wird ebenfalls der zuvor im Dampferzeuger DE1 erhitzte Stickstoff geleitet. Er dient als Trägergas und inertisiert das System. Der Volumenstrom lässt sich über einen Durchflussmesser einstellen. In den durch drei Thermoelemente überwachten Dampferzeuger DE1 kann zudem über die Dosierpumpe P2 Wasser eingespeist, verdampft und so dem Stickstoff zugemischt werden. Durch die Verdampfung des Eduktes im Verdampferkolben VK1 unter Anwesenheit von Stickstoff und optional Wasserdampf entsteht schließlich ein Gas-Dampfgemisch, welches in den Reaktor R1 gelangt, den es von oben nach unten durchströmt.

Der entstehende primäre Produktgasstrom wird in zwei in Reihe angeordnete Schlangenkühler SK2 und SK1 geleitet. Die Temperatur der Kühlflüssigkeit im Mantel der Schlangenkühler beträgt 5 °C. Anfallendes Kondensat in den Kühlern wird unterhalb der Kühler gesammelt und als Probe PR1 entnommen. Nicht kondensiertes Produkt wird in zwei mit Wasser gefüllte Waschflaschen WF1 (in Abbildung 17 ist nur der Ansatz zu sehen) und WF2 geleitet. Das danach verbleibende Gas strömt in die thermische Nachverbrennung (TNV). An der Zuleitung befindet sich eine Vorrichtung für die Entnahme von Gasproben, deren Zusammensetzung im Gaschromatographen analysiert werden kann.

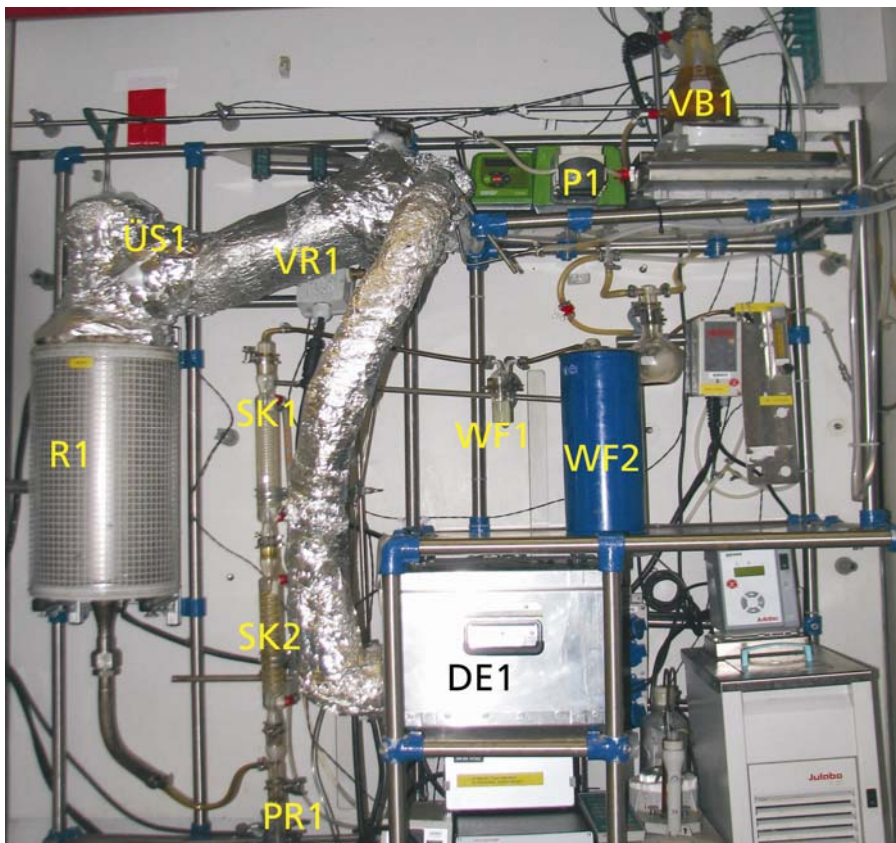


Abbildung 17: Zentraleinheit der Laboranlage nach dem Umbau

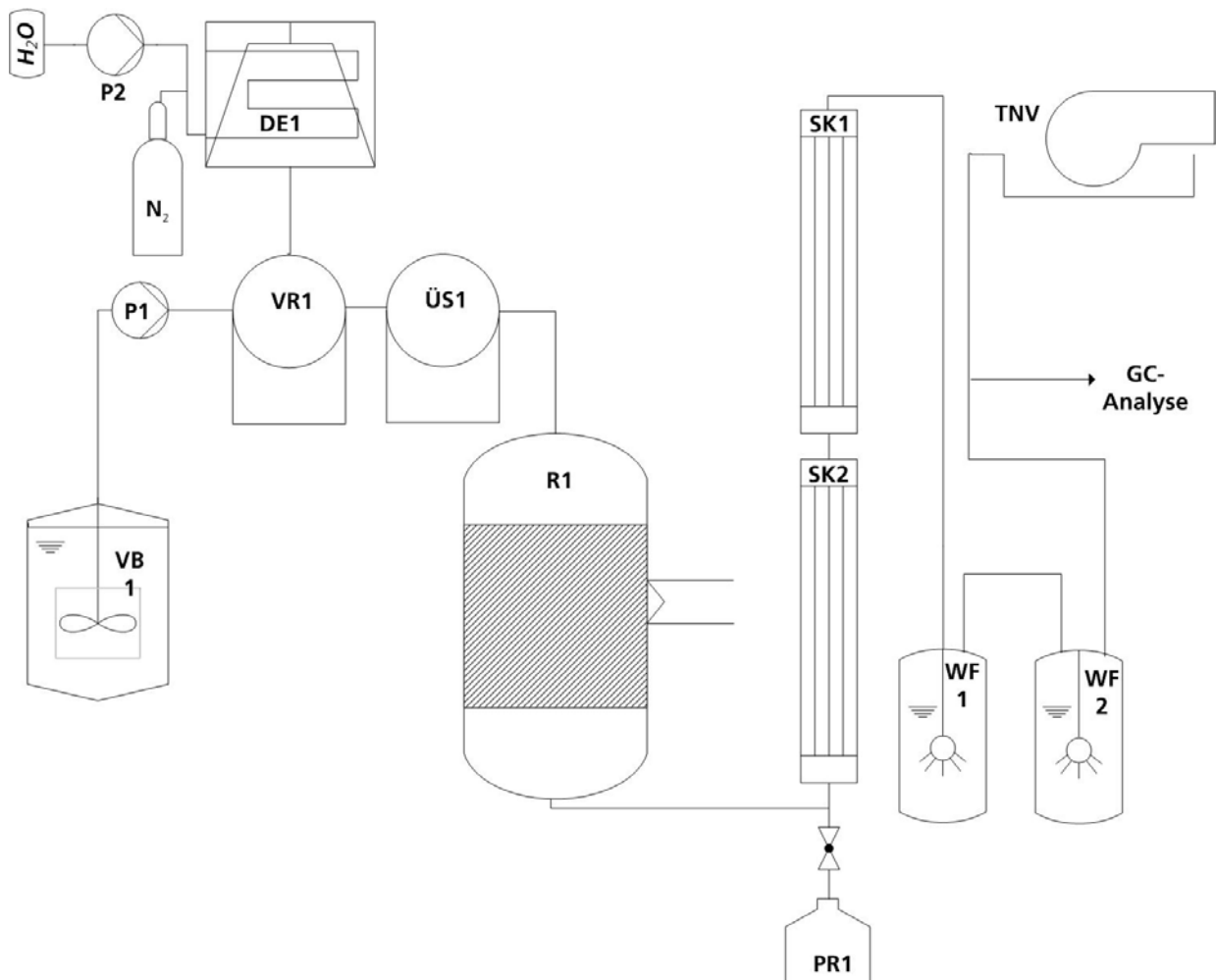


Abbildung 18: Vereinfachtes Fließbild der Laboranlage nach dem Umbau

6.7 Laboruntersuchungen

6.7.1. Einsatzstoffe und Katalysatoren

Im Projektverlauf wurden verschiedene industrielle Pflanzenölrückstände und Glycerin eingesetzt. Tabelle 9 führt die als Feed eingesetzten Stoffe ein und gibt die verwendeten Stoffkennungen an.

In einigen der Verfahrensoptimierung, insbesondere der Katalysatorregenerierung, dienenden Versuchen wurde von einem Altfettsammler aufbereitetes und unter der Bezeichnung »Smeu« geführtes biobasiertes Altfett nach Tabelle 9 verwendet. Die Umwandlung von Altfett mit diesem Verfahren wurde in vorherigen Studien bereits intensiv untersucht, so dass hier auch die meisten Erfahrungswerte vorliegen. Es stellt aufgrund seiner zugrundeliegenden Rohstoffe, seiner Nutzung auf dem Weg zum Altfett und seines daraus resultierenden erhöhten Gehaltes an freien Fettsäuren eine gute Beispielsubstanz für die im Projektrahmen zu betrachtenden Einsatzstoffe dar, steht in einigermaßen gleichbleibender Qualität in großen Mengen zur Verfügung und lässt sich erfah-

rungsgemäß problemlos durch katalytisches Cracken umsetzen. Die Verwendung des »Smeu« war daher im Sinne einer möglichst zügigen und sicheren Verfahrensentwicklung geboten.

Bei der Umsetzung von Glycerin kam es nicht zu der geplanten Verwendung von Glycerin aus der Biodieselproduktion, da sich bereits in den Versuchen mit Glycerin in Laborqualität dieser Einsatzstoff als nur mäßig geeignet für das katalytische Cracken erwies, wie in Kapitel 6.7.3 ab S. 44 beschrieben wird.

Tabelle 9: Als Feed eingesetzte Materialien

Kennung	Beschreibung
GLY	Glycerin, > 98 % Reinheit (Rest: hauptsächlich Wasser), Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe.
FS-r	Fettsäurerückstände aus der chemisch-physikalischen Vorklärung eines Ölpflanzenverarbeiters (»Dekanterfett«). Zugrunde liegende Rohstoffe: Rapsöl, Sonnenblumenöl, Kokosöl, Palmkernöl, Palmöl.
HV-1 HV-2	Zwei verschiedene Chargen Havarietfett aus der Ölpflanzenverarbeitung. Zugrunde liegende Rohstoffe: Rapsöl, Sonnenblumenöl, Kokosöl, Palmkernöl, Palmöl.
RME	Rapsöl-Methylester, entsteht durch die Umesterung von Rapsöl mit Methanol.
Smeu	Gemischtes, homogenisiertes und vorgereinigtes Altfett aus der Gastronomie und lebensmittelverarbeitenden Industrie. Freundlicherweise zur Verfügung gestellt von der NFK-Süd GmbH, 89359 Kötz.
PA-f	Frisches PANOLIN HLP SYNTH E 46, ein Biohydrauliköl, welches nach Herstellerangaben auf 50 % nachwachsenden Rohstoffen basiert und zudem klassische synthetische Ester, Additive und »Spezialkomponenten« enthält /Panolin-2010/. Eigenschaften siehe Tabelle 10. (»PA-f« für »Panolin-frisch«).
PA-g	Gebrauchtes Biohydrauliköl PANOLIN HLP SYNTH E 46. Dieses Hydrauliköl war ca. 2500 h unter Verwendung einer Feinstfilteranlage im Einsatz. Es wurde nur für diese Untersuchungen der Arbeitsmaschine entnommen und wäre ansonsten weiter betrieben worden. Dieser Einsatzstoff wird mit »PA-g« (für »Panolin-gebraucht«) gekennzeichnet. Freundlicherweise zur Verfügung gestellt vom Lehr- und Versuchsforstamt Arnsberger Wald des Landesbetriebs Wald und Holz Nordrhein-Westfalen.
Raps	Rapsöl in Lebensmittelqualität.
Distel	High Oleic-Distelöl in Lebensmittelqualität, Oxidationsstabilität nach DIN EN 16091: 33,0 min.
Distel-rz	Künstlich gealtertes (»ranzig gemachtes«) High Oleic-Distelöl (»Distel«), Oxidationsstabilität nach DIN EN 16091: 19,2 min.
HE-15, HE-46, V32, HES-68	Frische Bio-Hydrauliköle; Eigenschaften siehe Tabelle 10.
CE-LP-150	Bio-Getriebeöl; Eigenschaften siehe Tabelle 10.
FS-DR	Fettsäure-Destillationsrückstände (Sumpfprodukt) aus der Fettsäurenproduktion.

Ausgewählte Stoffdaten als Feed eingesetzter Reststoffe gibt Tabelle A - 1 auf S. 129 an.

In den in Kapitel 6.7.2 ab S. 39 berichteten Versuchen wurden verschiedene, auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellte, ungebrauchte Bioschmier- und Hydrauliköle der Firma Fragol, Mülheim an der Ruhr, sowie der PANOLIN AG, Madetswil, Schweiz, verwendet. Diese bestehen aus Komplexestern auf Pflanzenölbasis und unterscheiden sich vor allem in den Eigenschaften Dichte, Viskosität und Temperaturbeständigkeit. Diese Eigenschaften unterscheiden sich, angepasst an das jeweilige Einsatzgebiet, teilweise deutlich. Tabelle 10 zeigt einige der genannten Eigenschaften. Die Werte sind den jeweiligen Produktblättern entnommen.

Tabelle 10: Wichtige Eigenschaften verschiedener Bioschmierstoffe und -hydrauliköle

Kürzel	Markenname	Viskosität [mm ² /s] bei 40 °C	Dichte [kg/m ³] bei 20 °C	Temperatur- beständigkeit [°C]	Säurezahl [mgKOH/g]	Anwendung laut FNR- Positivliste /FNR-2008/	Typ
HE-15	FRAGOL HYDRAULIC HE 15	15	890	~ 90	1,1	Hydrauliköl, normale Anwendungen	HEES
HE-46	FRAGOL HYDRAULIC HE 46	46	920	~ 90	1,3	Hydrauliköl, normale Anwendungen	HEES
CE-LP- 150	FRAGOL LUBRITAG CE-LP 150	150	931	~ 75	1,75	Getriebeöl	Synth. Ester
V32	FRAGOL HYDRAULIC V 32	35	923	~ 90	k. A.	Hydrauliköl, normale Anwendungen	HETG
HES- 68	FRAGOL HYDRAULIC HES 68	68	964	k. A.	0,9	Hydrauliköl, oxidationsfest	HEES
Kürzel	Markenname	Viskosität [mm ² /s] bei 40 °C	Dichte [kg/m ³] bei 15 °C	Flammpunkt i.o.T. [°C]	Jodzahl [g/100g]	Anwendung laut FNR- Positivliste /FNR-2008/	Typ
PA-f	PANOLIN HLP SYNTH E 46	47,1	933	240	< 15	Hydrauliköl, oxidationsfest	HEES

Dabei sind entsprechend der VDMA-Richtlinie 24.568 bzw. ISO 15.380 »HETG« Hydrauliköle auf Pflanzenölbasis und »HEES« Hydrauliköle auf Basis synthetischer Ester /FNR-2008/.

Als kohlenstoffbasierter Katalysator wurde zunächst die chemisch aktivierte Aktivkohle AK1 eingesetzt. Diese hatte sich in Vorversuchen als geeigneter Katalysator für das katalytische Cracken herausgestellt, ist jedoch nicht oder nur mit hohem Aufwand regenerierbar. Die später eingesetzten, gasaktivierten Aktivkohlen AK2, AK3 und AK4 sind hingegen problemlos mehrfach regenerierbar, wie Kapitel 6.7.10 (S. 64 ff.) zeigt. Durch die unterschiedliche Herstellungsmethode ergibt sich

auch ein verändertes Porenspektrum, was sich in der spezifischen Oberfläche (»BET«-Auswertung) und der Jodzahl ausdrückt. Die Unterschiede in der Porenstruktur zwischen AK1 und AK2-4 liegen vor allem im Beitrag der Mesoporen, deren Kennwerte bei der chemisch aktivierten Aktivkohle AK1 etwa eine Zehnerpotenz höher liegen als bei den gasaktivierten Aktivkohlen AK2 und AK4; AK3 besitzt im Verhältnis zu den Mikroporen fast keine Mesoporen. Die wichtigsten Kennzahlen der eingesetzten Aktivkohlen sind in Tabelle 11 zusammengestellt; Tabelle A - 2 auf S. 130 im Anhang zeigt eine ausführlichere Darstellung.

Tabelle 11: *Eingesetzte Aktivkohlen*
(spez. Oberfläche (BET) nach IDIN 66131/, Jodzahl nach IAWWA-1987/)

Kennung	Aktivkohletyp	spez. Oberfläche (BET) [m ² /g]	Jodzahl [mg/g]	Partikelgröße [mm]
AK1	chemisch aktivierte Aktivkohle	>1 500	>800	0,5-2,0
AK2	gasaktivierte Kornaktivkohle	1 300	>1 400	2,5-5,0
AK3	wasserdampfaktivierte Kornaktivkohle auf Kokosnussschalenbasis	>1 100	>1 200	2,4 - 4,8
AK4	wasserdampfaktivierte Formaktivkohle auf Holzkohlebasis	>1 100	> 1150	Ø 4
AK _n _Reg _m z. B. AK4_Reg2	Aktivkohle vom Typ AK _n nach m Zyklen, bestehend aus katalytischem Cracken und Reaktivierung. z. B. AK4_Reg2: AK4 nach 2 Zyklen			

6.7.2. Umsetzung von Bioschmierstoffen und Biohydraulikölen

Eine für den späteren Crackprozess wichtige Größe ist der Siedebereich dieser Schmierstoffe. Da dieser in den meisten Fällen unbekannt ist, wurden vor Versuchsbeginn die Siedekurven der ersten zu untersuchenden Öle mittels Thermogravimetrie ermittelt.

Bei diesem Messverfahren wird die Temperatur einer Probe um 10 °C/min bis maximal 450 °C erhöht und die durch Verdampfung entstehende Gewichtsabnahme unter einem konstanten Stickstoffstrom ermittelt. Mit diesem Verfahren können die Siedebereiche der Öle bestimmt und so die nötigen Verdampfertemperaturen festgelegt werden. Die untenstehende Abbildung 19 zeigt die Ergebnisse für zwei verwendete Öle (HE-46 und HE-15).

Die beiden Kurven zeigen teilweise einen deutlich unterschiedlichen Verlauf. Während HE-15 bereits bei 200 °C in die Dampfphase übergeht, beginnt HE46 erst bei 300 °C zu siedeln. Der Hauptteil des HE-46 verdampft dann ab 400 °C. Ebenfalls ist der Anteil des bei 450 °C noch nicht verdampften Materials bei HE-46 mit 26,3 % beinahe doppelt so hoch wie bei HE-15 mit 13,7 %.

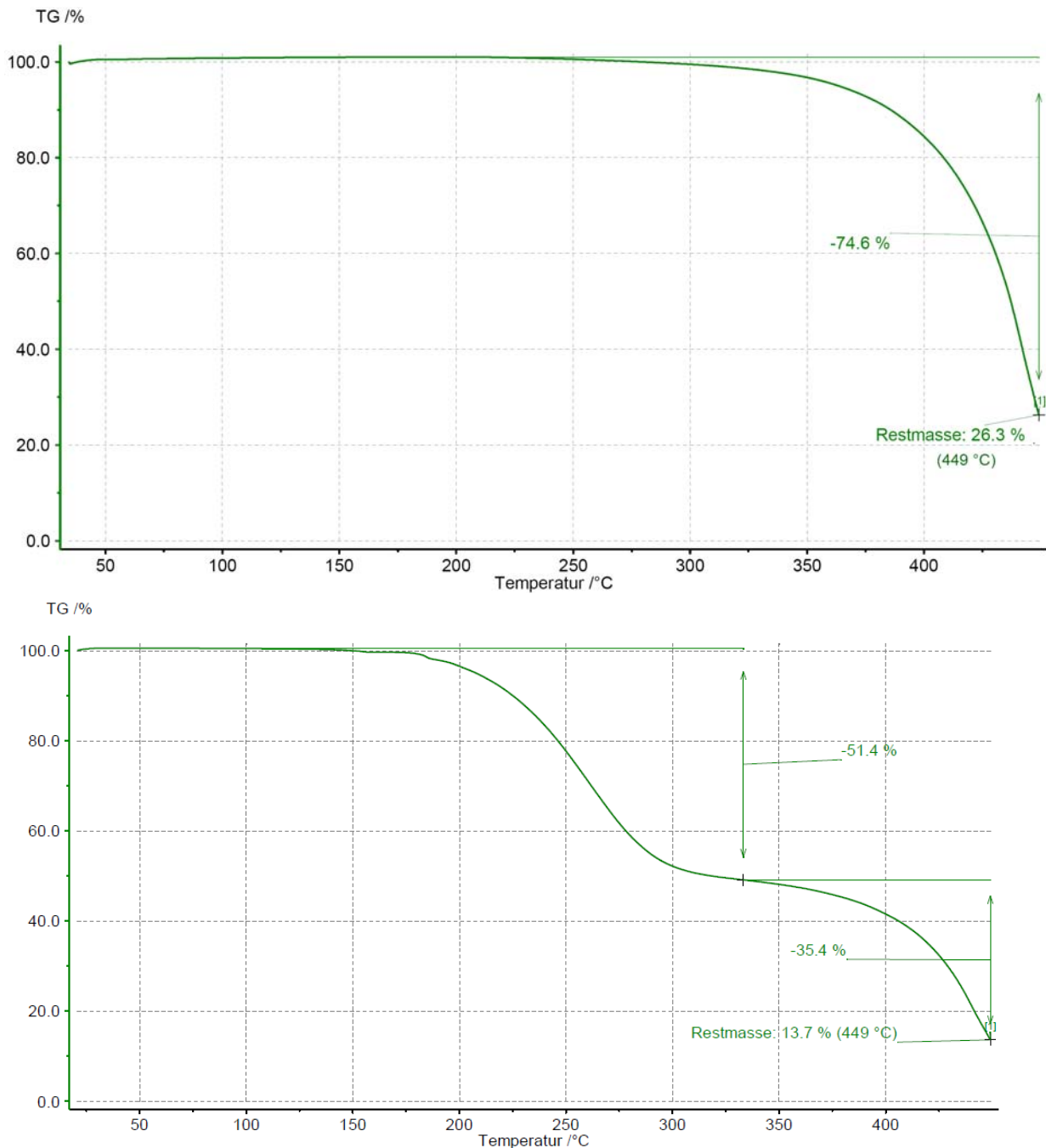


Abbildung 19: Ergebnis von Thermogravimetrien für HE-46 (oben) und HE-15 (unten)

Aufbauend darauf wurden in der Laboranlage Versuche mit 450 und 475 °C Reaktortemperatur durchgeführt, um als Startpunkt der Arbeiten mit benötigten Biohydraulikölen die Umsetzung der frischen Öle HE-15 und HE-46 zu untersuchen. Dabei wurden jeweils 50 g AK1 als Katalysator ein Inertgasstrom von 100 l/h (1 bar/20 °C) Stickstoff und ein Eduktmassenstrom von 55 g/h gewählt. Variiert wurde neben dem Einsatzstoff nur die Reaktortemperatur (450 °C/475 °C). Bei diesen Versuchen kam noch die Laboranlage vor den in den Kapiteln 6.6.1 und 6.6.2 (S. 31 ff)

beschriebenen Umbaumaßnahmen zum Einsatz. Tabelle 12 gibt die Basisdaten dieser und der anderen in diesem Kapitel beschriebenen Versuche an.

Tabelle 12: Basisdaten der Versuche mit frischen und gebrauchten Hydraulikölen

Versuchsnummer	HE-15- 1	HE-15- 2	HE-46- 1	HE-46- 2	PA-1	PA-2	PA-3
Substrat nach Tabelle 9 (S. 37)	HE-15		HE-46		PA-f (frisches PANOLIN HLP SYNTH E 46)		PA-g (gebrauch- tes PA-f)
Katalysatortyp nach Tabelle 11 (S. 39)	AK1						
Katalysatormenge	ca. 50 g						
Einsatzstoffmenge	ca. 360 g						
Einsatzstoffmengenstrom	1,0 g/min						
Dosierdauer	6:00 h						
Stickstoffvolumenstrom	100 l/h						
Temperatur Verdampfer	450 °C						
Temperatur Reaktor (Glas)	450 °C	475 °C	450 °C	475 °C	450 °C	475 ° C	475 °C
Anlagenaufbau	Glasreaktor, Edukt im Aufstrom				Stahlreaktor, Edukt im Abstrom		
Temperatur Stickstoffverdampfer	600 °C						

Abbildung 20 auf S. 42 zeigt die Massenbilanzen der Versuche mit HE-15 und HE-46. Durch den alten Anlagenaufbau mit einem Sumpfverdampfer sind nur hier Werte für den »Rückstand« im Verdampfer angegeben. Bei den späteren Versuchen wurde wie beschrieben ein Schrägröhrverdampfer eingesetzt, welcher durch seine Funktionsweise keine Bilanzierungsmöglichkeit eines etwaigen nicht verdampften Rückstandes zulässt. Daher enthalten die späteren Bilanzgrafiken die Position »Rückstand« nicht mehr.

Zwischen den Ergebnissen beider Öle sind deutliche Unterschiede in der Massenbilanz zu erkennen. So ist der Anteil des flüssigen organischen Produktes (»Organic Liquid Product«, »OLP«), bei Verwendung von HE-15 als Edukt 10,2 Gew.-% (450 °C) bzw. 5,5 Gew.-% (475 °C) höher als der Anteil bei Verwendung von HE-46 als Einsatzstoff. Auch der Wasseranteil im Produkt ist bei Verwendung von HE-15 höher als bei den Ergebnissen von HE-46. Die Ergebnisse zeigen weiter, dass die Verwendung von HE-46 zu einem größeren Anteil organischen Gasproduktes (»OGP«) führt und ein höherer Anteil auf der Aktivkohle verkocht.

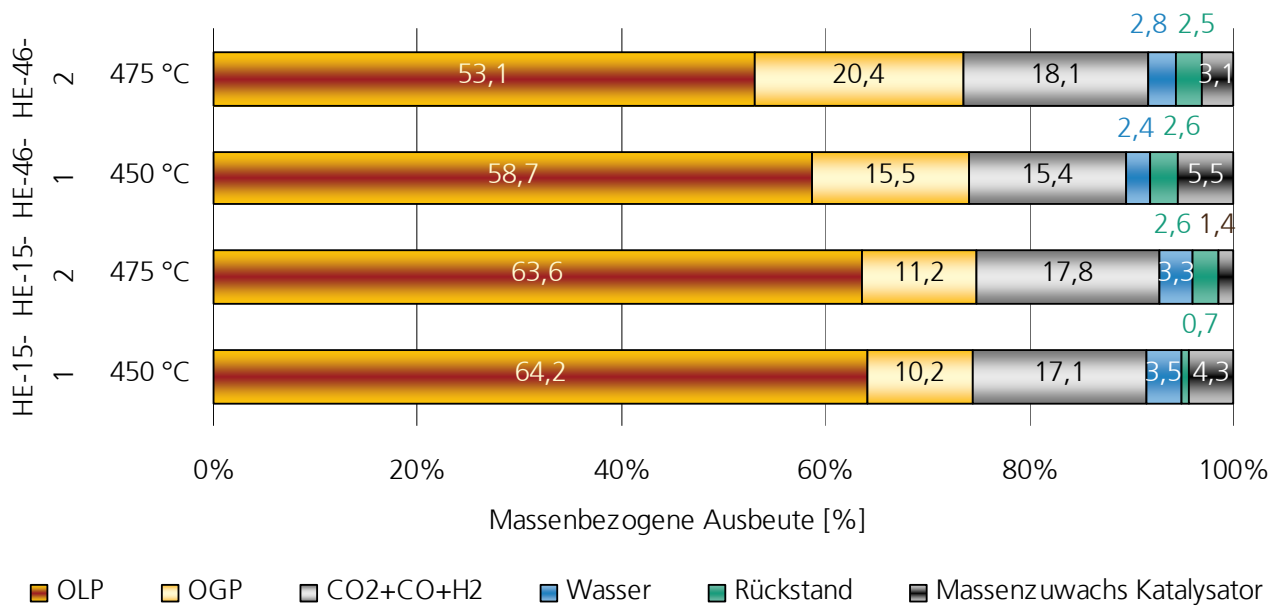


Abbildung 20: Massenbilanzen der Versuche mit den Biohydraulikölen HE-15 und HE-46. Durch die nur hier verwendete Sumpferdampfer-Technik ergibt sich ausschließlich in diesen Versuchen ein bilanzierbarer Rückstand.

Ein Vergleich der Zusammensetzung der organischen Flüssigprodukte zu Beginn der Versuche zeigt Abbildung 21. Die den Verteilungen zugrundeliegende Bestimmung der Flüssigproduktkomponenten geschieht hier und im Folgenden nach Kapitel 6.3.1 »Bestimmung der Zusammensetzung des organischen Flüssigproduktes« (S. 7) aus den jeweils 30 stärksten Spektrometerpeaks, deren Verteilung für das gesamte OLP angesetzt wird.

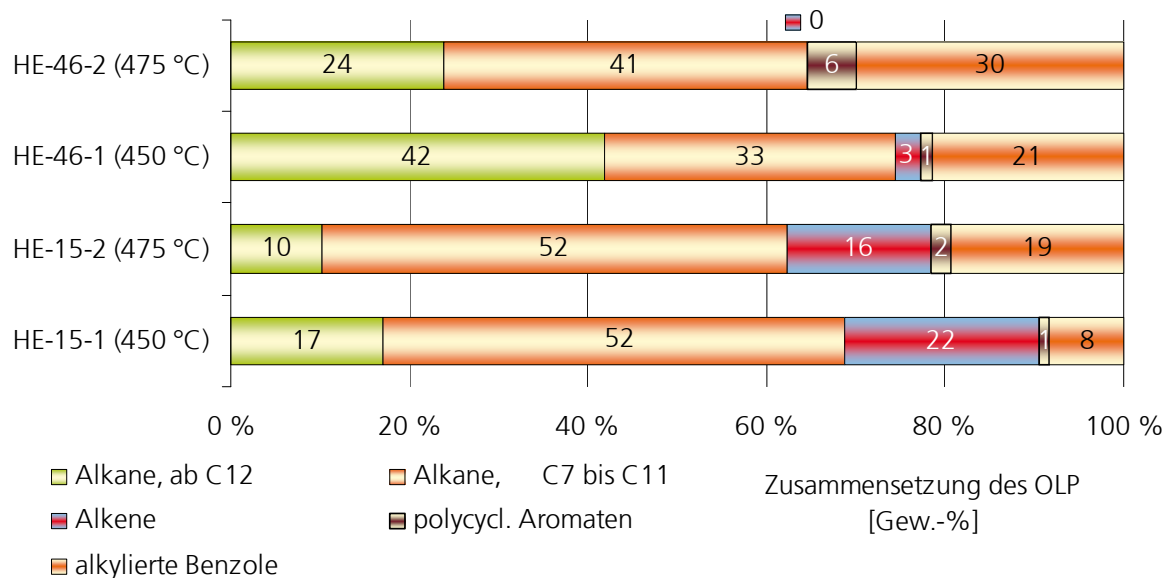


Abbildung 21: Bestandteile des flüssigen Produktes (OLP) der Versuche mit HE-15 und HE-46 während der ersten 120 min. (HE-15-1, HE-15-2, HE-46-2) bzw. 180 min (HE-46-1) des Versuchs

Während das Crackprodukt von HE-15 bei beiden Reaktionstemperaturen vorwiegend Alkane bis C11 Kettenlänge enthält (jeweils 52 Gew.-%), sind die längerkettigen Alkane mit 42 Gew.-% ab C12 das Hauptprodukt der Umsetzung von HE-46 bei 450 °C. Bei Erhöhung der Reaktortemperatur verschiebt sich das Verhältnis innerhalb der Alkane jedoch, so dass bei 475 °C Reaktortemperatur auch hier die kürzerkettigen flüssigen mit 41 Gew.-% die stärkste Fraktion stellen. Die Produkte unterscheiden sich weiterhin deutlich hinsichtlich ihres Gehaltes an alkylierten Benzolen, deren Anteil bei beiden Temperaturen bei HE-46 mehr als 10 Prozentpunkte höher liegt als bei HE-15 und derselben Temperatur. Noch stärker ist der Unterschied beim Alkengehalt ausgeprägt; dieser beträgt bei HE-15 16-22 Gew.-%, während aus HE-46 nur maximal 3 Gew.-% entstehen.

Eine Erhöhung der Reaktortemperatur führt bei beiden Substraten vor allem zu einer Reduzierung der Alkane ab C12 um ca. 40 % des Ausgangswertes, während der Anteil an kleineren Alkanen gleich bleibt (HE-15) bzw. um 25 % zunimmt (HE-46). Zusammengenommen mit der erhöhten Gasproduktbildung (siehe Abbildung 20) deutet dies auf ein deutlich erhöhtes Auftreten sekundärer Crackreaktionen hin, wie es im Schlussbericht des Vorhabens »SNG und LPG« für verschiedene Substrate ausführlich beschrieben wird.

Ein weiterer systematischer Unterschied findet sich bei den aromatischen Verbindungen. Sowohl die polycyclische Aromaten als auch die alkylierten Benzole weisen bei der erhöhten Temperatur einen deutlich höheren Massenanteil im OLP auf als bei 450 °C. Gleichzeitig nimmt der Anteil an Alkenen deutlich ab; im Falle des HE-46 finden sich mit der beschriebenen Analysemethodik bei 475 °C überhaupt keine Alkene mehr. Dies ist umso bemerkenswerter, als die beschriebenen sekundären Crackreaktionen mit Alkenbildung verbunden sind. Ein möglicher Erklärungsansatz besteht darin, dass die erhöhte Temperatur die Weiterreaktion der Alkene zu Aromaten fördert.

Nach den Versuchen mit HE-15 und HE-46 wurde uns gebrauchtes Hydrauliköl PANOLIN HLP SYNTH E 46 zur Verfügung gestellt. Dieses Hydrauliköl war ca. 2500 h unter Verwendung einer Feinstfilteranlage im Einsatz. Es wurde der Arbeitsmaschine nur für diese Untersuchungen entnommen und wäre ansonsten weiter verwendet worden.

Abbildung 22 auf S. 44 zeigt die Massenbilanzen zweier Versuche mit diesem als PA-g gekennzeichneten Stoff bei 450 °C und 475 °C Reaktortemperatur sowie einen Referenzversuch mit dem hier als PA-f bezeichneten ungebrauchten Biohydrauliköl. Die ausführlichen Versuchsparameter gibt Tabelle 12 auf S. 41 an.

Es fällt auf, dass bei der Verwendung des frischen Öls im Versuch PA-3 mit 51,5 % ein vergleichsweise hoher Anteil gasförmiges Produkt entsteht. Dieser ist insbesondere den nichtorganischen Gasen CO, CO₂ und H₂ zuzuschreiben, die mit 29,9 Gew.-% einen außergewöhnlich hohen Anteil an der Ausbeute ausmachen. Hier ist insbesondere das Kohlenmonoxid hervorzuheben, welches 35 Gew.-% des gesamten Produktgases ausmacht.

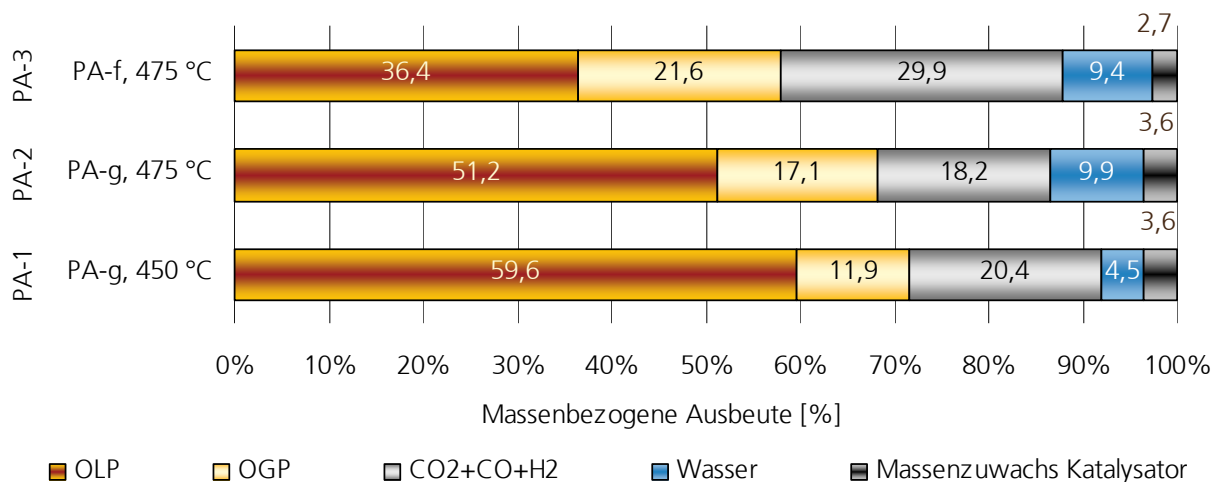


Abbildung 22: Massenbilanzen (zugleich massenbezogene Ausbeuten) der Versuche mit frischem (PA-f) und gebrauchtem (PA-g) Hydrauliköl PANOLIN HLP SYNTH E 46 bei 450 und 475 °C Reaktortemperatur

Wie auch schon bei den gezeigten Versuchen mit Biohydraulikölen sind ein hoher Wasseranteil und ein geringer Massenzuwachs am Katalysator im Vergleich zu Versuchen mit biobasierten Fetten und Ölen nachzuweisen. 36,4 % des Eduktes werden zu OLP umgesetzt.

Die Ergebnisse für das gebrauchte Produkt in den Versuchen PA-1 und PA-2 sind mit den in Abbildung 20 auf S. 42 gezeigten Resultaten für HE-15 und HE-46 vergleichbar. Allerdings fällt auf, dass bei frischem wie gebrauchtem PANOLIN HLP SYNTH E 46 als Einsatzstoff mit 4,5 bis 9,9 Gew.-% außergewöhnlich viel Wasser produziert wird.

Besonders große Unterschiede zwischen den verschiedenen Hydraulikölen werden jedoch bei der Analyse des organischen Flüssigproduktes (OLP) deutlich. Während für alle aus HE-15 und HE-46 gewonnenen OLP-Fractionen Auswertungen ableitbar waren (von denen Abbildung 21 eine Auswahl zeigt), ließ sich bei den aus PANOLIN HLP SYNTH E 46 gewonnenen OLP-Fractionen in keinem Fall die einzelnen Komponenten des Gemisches mittels Chromatographie auftrennen. Daher konnte keine Identifizierung oder sogar Quantifizierung der Produkte durchgeführt werden. Allerdings kann aufgrund der GC-Plots ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei um ein annähernd gasölnliches Gemisch handelt, wie es beispielsweise bei der Verwendung gemischter Frittier-Altstoffe als Einsatzstoff entsteht.

Weitergehende Untersuchungen zur Zusammensetzung der organischen Flüssigprodukte oder ihrer Eigenschaften und technischen Anwendbarkeit wären möglich, erscheinen aufgrund der in Kapitel 6.4.9 ab S. 26 beschriebenen geringen anfallenden Stoffmengen jedoch wenig sinnvoll.

6.7.3. Umsetzung von Glycerin

Zu untersuchen war, ob die Umsetzung von Glycerin möglicherweise für einen späteren Prozess sinnvoll sein kann. Hierbei lag die Idee zugrunde, aus dem Glycerin ein hochkalorisches Brenngas entstehen zu lassen, welches dann für die Energiegewinnung zum Prozess zurückgeführt werden kann. Vorangegangene Versuche hatten gezeigt, dass Glycerin aus der konventionellen Biodiesel-

herstellung nicht ohne vorhergehende Aufreinigung oder aber spezielle Maßnahmen zum Umgang mit den Katalysatorresten einsetzbar sein würde. Für diese orientierenden Versuche wurde daher Glycerin in Laborqualität eingesetzt Tabelle 13 fasst die Versuchbedingungen zusammen.

Tabelle 13: Übersicht der Versuche mit Glycerin⁶

Versuchsnummer	GLY-2	GLY-3
Katalysatortyp nach Tabelle 11 (S.39)	AK2	AK1
Katalysatormasse [g]	50	55
Einsatzstoff nach Tabelle 9 (S. 37)	Gly (Glycerin in Laborqualität)	
Einsatzstoffmasse [g]	305,8	276,6
Dosierdauer [h:min]	4:30	4:00
spezifischer Katalysatoreinsatz v_{KAT} [h] nach Gleichung 13 (S. 13)	0,48	0,75
spezifischer Katalysatorverbrauch μ_{KAT} [-] nach Gleichung 13 (S. 13)	0,19	0,18
Stickstoffvolumenstrom [l/h]	100	100
Temperatur Verdampfer [°C]	350	350
Temperatur Reaktor [°C]	400	400

Die Ergebnisse bezüglich der Massenverteilung in den Produkten sind in Abbildung 23 dargestellt.

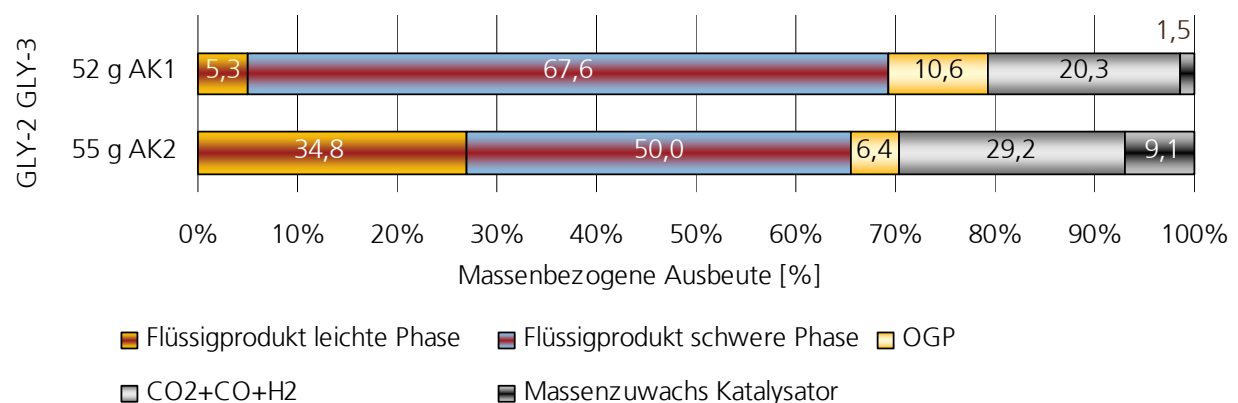


Abbildung 23: Massenbilanzen (zugleich massenbezogene Ausbeuten) der Versuche mit Glycerin

Es ist zu erkennen, dass mit 30,9 % bzw. 35,5 % nur ein sehr geringer Teil des Glycerins in gasförmige Komponenten umgesetzt wird. Ein Anteil von 8 % und 9,1 % wird zu Feststoff, der sich

⁶ Die Versuchsnummer »GLY-01« wird im Vorhaben BMU-03KB028 »SNG und LPG« verwendet. Um das vergleichende Arbeiten mit den Berichten zu vereinfachen, werden die Versuchsnummern über beide Berichte eindeutig gewählt.

auf der Kohle ablagert. Der weitaus größte Anteil fällt allerdings als flüssiges Produkt an, dessen Hauptanteil mit 67,6 % und 55,3 % Ausbeute die schwere Phase ausmacht; die leichte Phase ist mit 34,8 und 5,3 Gew.-% deutlich schwächer vertreten.

Gaschromatographische Analysen der leichten Phase zeigen, dass diese zum größten Teil aus zyklischen Verbindungen wie Phenolen und Furanen besteht. Die schwere Phase ist nicht ohne erheblichen Aufwand zu analysieren. Die Konsistenz des Produktes, hauptsächlich seine Viskosität (das Produkt ist deutlich zähflüssiger als Wasser, aber nicht so viskos wie Glycerin) und die gute Mischbarkeit des Produktes mit Wasser legen jedoch die Vermutung nahe, dass es sich dabei in erster Linie um nicht umgesetztes Glycerin und Wasser handelt.

Die Analysen des gasförmigen Produktes zeigen hauptsächlich Kohlenmonoxid und Kohlendioxid mit zusammen ca. 70 Mol-% als Hauptbestandteile.

Neben den beiden hier beschriebenen Versuchen wurde im Rahmen des Projektes 03KB028 »SNG und LPG« noch ein weiterer Versuch mit Glycerin als Ausgangsmaterial durchgeführt. Als Katalysator wurde dort ein Zeolith vom Typ HZSM-5 verwendet. Die Ergebnisse hierzu sind auf S. 44 ff. des Schlussberichtes »SNG und LPG« erläutert /Heil-2012/.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die Verwendung von Glycerin als Co-Substrat nach ersten Erkenntnissen auch dann nicht sinnvoll erscheint, wenn das hauptsächliche Ziel des katalytischen Crackens die Gewinnung des Flüssigproduktes ist. Der hohe Anteil nicht umgewandelten Glycerins im Produkt der Versuche weist darauf hin, dass hier schärfere Verdampfungs- oder Crackbedingungen notwendig wären, welche für fettsäurehaltige Ausgangsmaterialien nicht sinnvoll sind. Die in der organischen Flüssigphase anfallenden zyklischen Verbindungen sind bei Kraftstoffen eher unerwünscht und würden die Produktqualität mindern. Die genannten Nachteile können durch die thermische Nutzung der Produktgase nicht kompensiert werden, zumal diese in Summe nur einen geringen Brennwert besitzen.

Zwischenzeitlich veröffentlichten Mentzel et al. Untersuchungen, die zeigen, dass bei der Umsetzung von Glycerin-Methanol-Mischungen an HZSM-5-Zeolithen bei 3650 °C und Normaldruck das Glycerin in der Flüssigphase in erster Linie aromatische Substanzen bildet (/Mentzel-2011/, siehe S. 108). Auch wenn die Bedingungen dieser Versuche nicht völlig mit dem im vorliegenden Bericht untersuchten katalytischen Cracken übereinstimmen, so sind sie doch als deutliche Unterstützung der oben abgeleiteten Aussage zu werten, dass die Glycerinzugabe alleine schon wegen der Verschlechterung der Flüssigproduktqualität wenig sinnvoll ist.

Eine mögliche Alternativroute zur Umsetzung von Glycerin in hochkalorische Brenngase könnte sich in der Anwendung der »aqueous-phase hydrodeoxygenation (APHDO)« ergeben, die *Li*, *Tompsett* und *Huber* für die Verarbeitung des fünfwertigen C5-Alkohols Xylitol und des sechswertigen C6-Alkohols Sorbitol zu einer Mischung mit einem hohen Anteil an kurzkettigen Alkanen beschreiben (/Li-2010/Li-2011/, S. 112). Allerdings sind hier die kostenaufwändigen Katalysatoren, die mit ihrem Einsatz verbundenen Reinheitsanforderungen an den Ausgangsstoff sowie die Notwendigkeit der Zugabe von (derzeit nur begrenzt regenerativ bereitstellbarem) Wasserstoff als problematische Punkte zu beachten.

6.7.4. Umsetzung von Rapsölmethylester (RME)

Ein Großteil des heutzutage hergestellten Biodiesels in Deutschland ist Rapsöl-Methylester (RME). Biodiesel kann allerdings ebenso aus Altfetten oder Havariefetten hergestellt werden und steht daher in Konkurrenz zu der im Vorhaben beschriebenen Technologie. Trotz der bekannten Anwendung, weist die Nutzung von Biodiesel auch Nachteile auf. Bekannt sind zum Beispiel Probleme durch Fouling oder aber die begrenzte Möglichkeit zur Beimischung durch den vergleichsweise hohen Erstarrungspunkt. Der im Folgenden beschriebene Versuch *RME-01* nutzt Biodiesel oder genauer RME als Ausgangsmaterial. Ziel der Untersuchungen war es, Erkenntnisse zu gewinnen, ob durch eine vorherige Umesterung von Fetten und Ölen und anschließendem Cracken ein im Vergleich zum direkten Cracken anderes und möglicherweise besseres Produkt entsteht.

Tabelle 14: Übersicht der Versuche mit Rapsölmethylester und Rapsöl

Versuchsnummer	RME-01	Raps-Ref
Katalysatortyp nach Tabelle 11 (S.39)	AK3	AK3
Katalysatormasse [g]	80	81
Einsatzstoff nach Tabelle 9 (S. 37)	RME (Rapsöl-Methylester)	Raps (Rapsöl)
Einsatzstoffmasse [g]	300	209
Dosierdauer [h:min]	6:00	4:00
spezifischer Katalysatoreinsatz v_{KAT} [h] nach Gleichung 13 (S. 13)	1,60	1,55
spezifischer Katalysatorverbrauch μ_{KAT} [-] nach Gleichung 13 (S. 13)	0,27	0,39
Stickstoffvolumenstrom [l/h]	100	100
Temperatur Reaktor [°C]	450	450

Zum Vergleich wurde der bei ähnlichen Parametern durchgeführte Versuch *Raps-Ref* aus dem Vorhaben »SNG und LPG« herangezogen, der im Kapitel 6.4.5 »Umsetzung von Algenöl« des genannten Vorhabens diskutiert wird /Heil-2012/.

Die Versuche wurde bei den in Tabelle 15 angegebenen Bedingungen durchgeführt. Die Massenbilanz des Versuches zeigt Abbildung 24. Eine Übersicht über die im Flüssigprodukt enthaltenen Stoffe ist weiter unten in Abbildung 25 dargestellt. Aufgrund der starken Abweichung der dargestellten Flüssigproduktzusammensetzung von den in Kapitel 6.3.3 auf S. 10 genannten Annahmen wurde auf eine energiegehaltbezogene Ausbeuterechnung verzichtet.

Im Vergleich der Ergebnisse miteinander ist zu erkennen, dass aus dem Methylester 12 Prozentpunkte weniger flüssiges, dafür aber sieben Prozentpunkte mehr gasförmiges organisches Produkt gebildet wird. Die Massenausbeuten von CO_2+CO+H_2 sowie insbesondere von Wasser sind beim RME merklich höher, die des Massenzuwachses am Katalysator deutlich niedriger als beim Rapsöl.

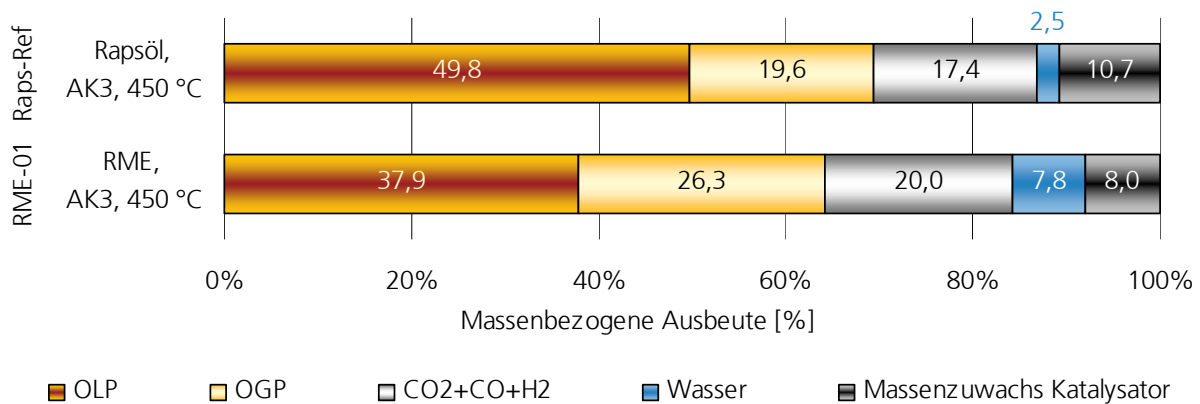


Abbildung 24: Massebilanzen der Versuche mit Rapsölmethylester und Rapsöl

Auch die Zusammensetzung des OLP, dargestellt in Abbildung 25, zeigt Unterschiede im Vergleich zu Versuchen mit Pflanzenölen und ihren Reststoffen auf.

So ist besonders der hohe Anteil Estern (in Summe 40,7 Gew.-%) ungewöhnlich, da normalerweise keine sauerstoffhaltigen Verbindungen beim Prozess bestehen bleiben. Die Esterbindung beim Methylester scheint jedoch im Vergleich zu der des Glycerins stabiler zu sein und sich bei den gewählten Bedingungen nicht vollständig umzusetzen. Würde der Anteil der Ester vernachlässigt werden, dann ergäbe sich wieder eine Verteilung der Stoffgruppen im flüssigen Produkt, wie sie auch bei Verwendung von Fetten und Ölen auftritt. Dies spricht dafür, dass die sonstigen Reaktionen ähnlich ablaufen, was auch die Ergebnisse aus Messungen der Gasphase (Abbildung 26) bestätigen. Zum Vergleich ist in Abbildung 27 die Gasphasenzusammensetzung des Versuches HV-02 (siehe unten, Kapitel 6.7.5) mit Havariefett an der Aktivkohle AK2 bei ebenfalls 450 °C Reaktortemperatur gezeigt. Wichtig ist bei der Interpretation der Daten, dass die Massenausbeute an OGP im Versuch RME-01 26 Gew.-%, im Versuch HV-02 mit 9 Gew.-% jedoch nur ein Drittel dessen ausmachte.

Ein weiterer Erklärungsansatz besteht in der Tatsache, dass die relevanten Methylester bereits bei 330 – 360 °C sieden⁷. Da die Laboranlage keinen speziellen Feeddampfüberhitzer besitzt, ist damit zu rechnen, dass der Einsatzstoff trotz Vermischung mit dem vorgeheizten Stickstoff mit deutlich unter 450 °C den Reaktor erreicht. Da dieser nur von außen beheizt wird und mit relativ schlecht leitender Aktivkohle gefüllt ist, muss damit gerechnet werden, dass insbesondere in der Kernströmung die erfahrungsgemäß für eine vollständige Umsetzung ausreichende Temperatur von 450 °C nicht erreicht wird. Daher kann die nicht vollständige Umsetzung der Methylester auch auf ein ungünstiges Temperaturprofil zurückzuführen sein. Eine Produktionsanlage zum katalytischen Cracken sollte daher wie die Technikumsanlage mit einem Überhitzer (W32190 in Abbildung 55 und Abbildung 56, S. 84 ff.) ausgestattet sein, wenn darin auch Methylester umgesetzt werden sollen.

⁷ Quelle: eigene Messungen und - damit übereinstimmend - thermodynamische Berechnungen nach *NIST Chemistry WebBook*, <http://webbook.nist.gov/>

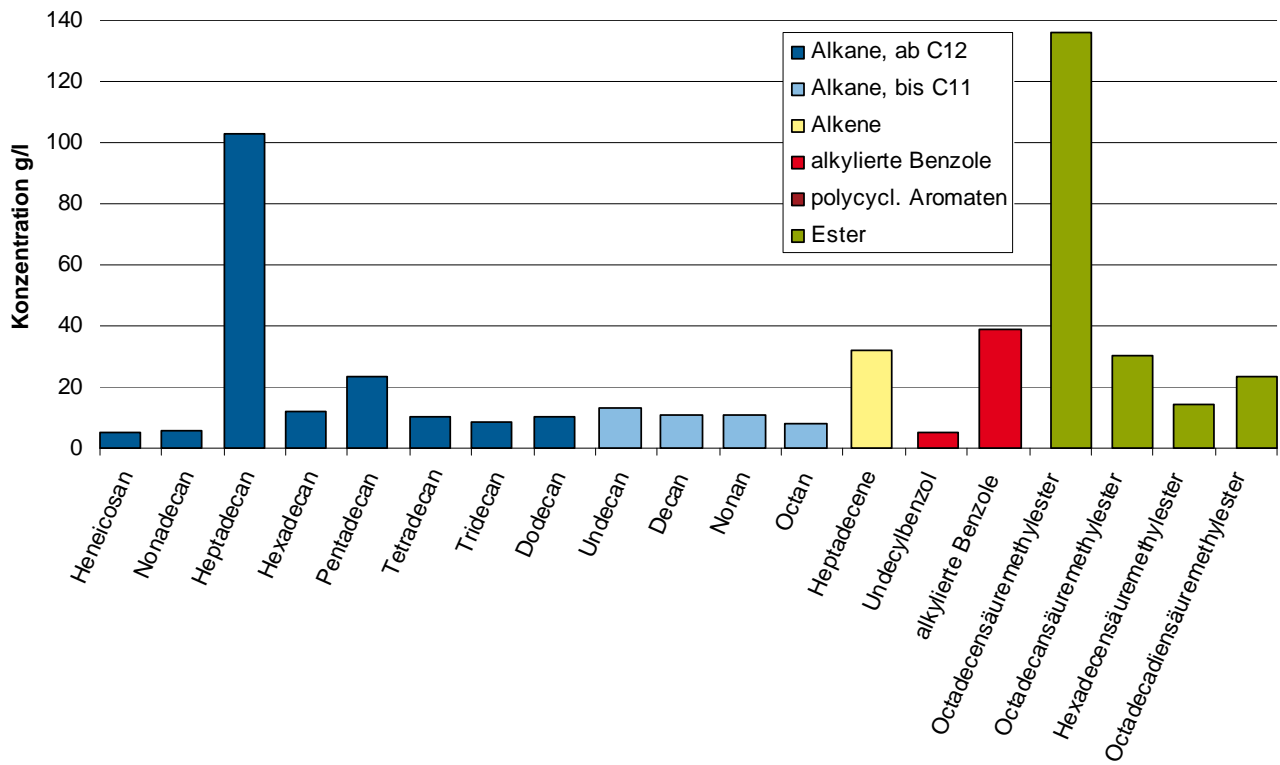


Abbildung 25: Flüssigproduktzusammensetzung des Versuchs RME mit Biodiesel an AK3

Auffällig sind bei den mit RME erzielten Ergebnissen vor allem die sehr hohen Methananteile im Gas. Dieser Unterschied ist möglicherweise auf die Abspaltung der Methylgruppe vom Ester zurückzuführen. Auffällig ist weiterhin der nennenswerte Anteil an Propen und Propan, die – verbunden mit den genannten Unterschieden der OGP-Ausbeute – in etwa die gleiche Massenausbeute dieser beiden Stoffe, bezogen auf die eingesetzte Feedmasse, wie beim Versuch HV-02 ergeben. Die Bildung dieser beiden Alkene kann beim RME jedoch nicht – wie beim Einsatz von Triglyceriden - aus dem Glycerinrest stammen. Dieses Ergebnis wird untermauert durch (hier nicht dargestellte) Versuche zur Umsetzung reiner Fettsäuren, bei denen ebenfalls nennenswerte Mengen Ethen und Propen im Gasprodukt detektiert wurden. Dies ist ein Indiz dafür, dass auch beim Einsatz von Triglyceriden sich Propen und Ethen möglicherweise nur in geringen Mengen aus dem Glycerinrest bilden. Lässt sich dies durch weitere Versuche bestätigen, so kann dies einen wertvollen Beitrag zur Aufklärung der chemischen Vorgänge beim katalytischen Cracken leisten.

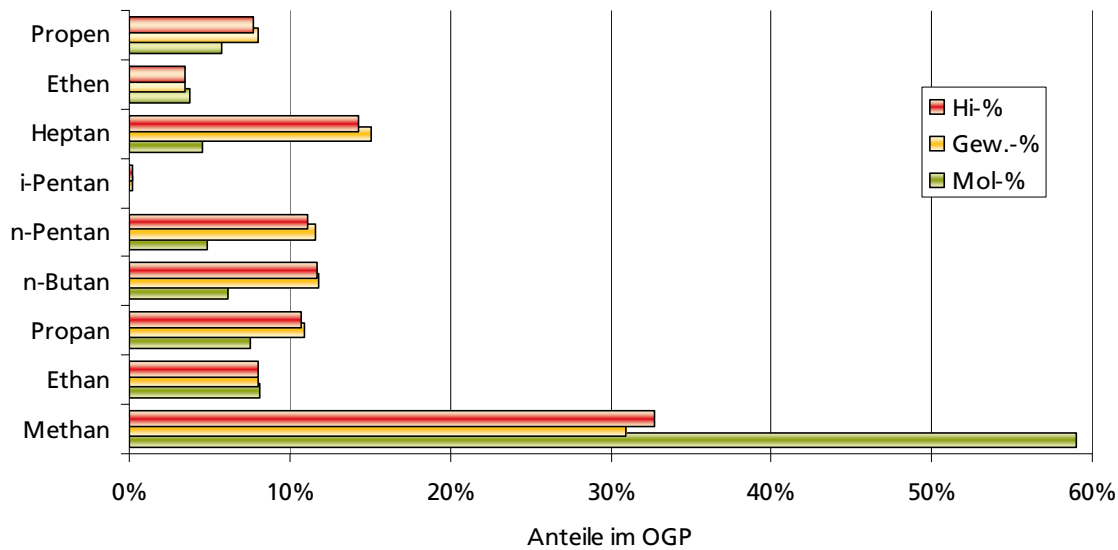


Abbildung 26: Gasphasenzusammensetzung des Versuchs RM-01E an AK3

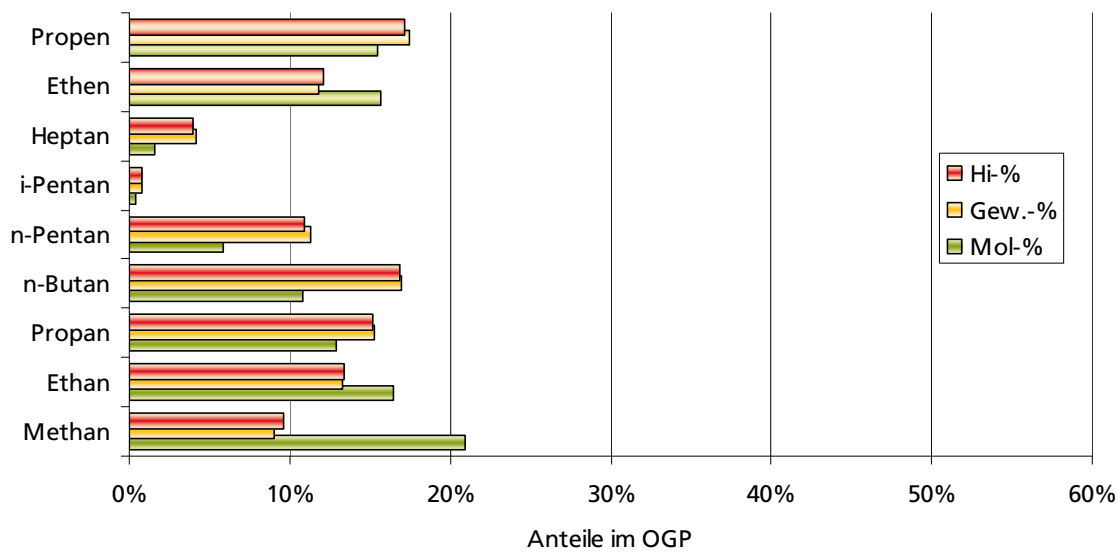


Abbildung 27: Gasphasenzusammensetzung des Versuchs HV-02

Die Ergebnisse zeigen, dass das Cracken von Biodiesel mit dem hier diskutierten Verfahren grundsätzlich möglich ist. Es wird zwar unter den gewählten Bedingungen kein vollständiger Umsatz erzielt, die entstehenden Komponenten sind aber durchaus für die Verwendung als Kraftstoff tauglich und besitzen im Vergleich zum Biodiesel auch eine höhere Kompatibilität mit fossilen Kraftstoffen sowie einen höheren Brennwert. Eine genauere Untersuchung einer vorgeschalteten Umesterung vor dem katalytischen Cracken in Nachfolgeprojekten könnte daher technisch und wirtschaftlich interessant sein.

6.7.5. Umsetzung von Havariefett

Havariefett HV-1 aus der Ölpflanzenverarbeitung nach Tabelle 9 (S. 37) wurde in drei Laborversuchen eingesetzt, deren Basisdaten Tabelle 15 angibt.

Tabelle 15: Übersicht der Versuche mit Havariefett HV-1

Versuchsnummer	HV-01	HV-02	HV-03
Katalysatortyp nach Tabelle 11 (S.39)	AK2	AK2	AK1
Katalysatormasse [g]	60	55	50
Einsatzstoff nach Tabelle 9 (S. 37)	HV-1 (Havariefett aus der Ölpflanzenverarbeitung)		
Einsatzstoffmasse [g]	327	399	292
Dosierdauer [h:min]	6:00	6:00	6:00
spezifischer Katalysatoreinsatz v_{KAT} [h] nach Gleichung 13 (S. 13)	1,12	0,83	1,04
spezifischer Katalysatorverbrauch μ_{KAT} [-] nach Gleichung 13 (S. 13)	0,19	0,14	0,17
Stickstoffvolumenstrom [l/h]	100	100	100
Temperatur Reaktor [°C]	450	450	480

Die Versuche HV-01 und HV-02 wurden bei 450 °C an AK2 durchgeführt, wobei nur die Mengen an Katalysator und Feed variiert wurden. Für den Versuch HV-03 kam mit der Aktivkohle AK1 ein alternativer Katalysator zum Einsatz; zudem wurden mit 480 °C Reaktortemperatur Bedingungen gewählt, welche die Bildung von Gasprodukt begünstigen. Abbildung 28 zeigt die massenbezogenen Ausbeuten dieser Versuche.

Zwischen den beiden Versuchen HV-01 und HV-02 besteht kein großer Unterschied in der Massenbilanz. Es wurden jeweils etwa zwei Drittel des Havariefettes in flüssige Produkte umgesetzt und 8-9 Gew.-% in organisches Gasprodukt umgewandelt. Im Versuch HV-01, bei dem mit $v_{KAT}=1,12$ h deutlich mehr Katalysatormasse pro Feedmassenstrom zur Verfügung stand als bei mit $v_{KAT}=0,83$ h, zeigt etwas mehr Massenzuwachs am Katalysator und eine stärkere Wasserbildung als Versuch HV-02, jedoch ist die Bildung der Kohlenoxidgase geringer.

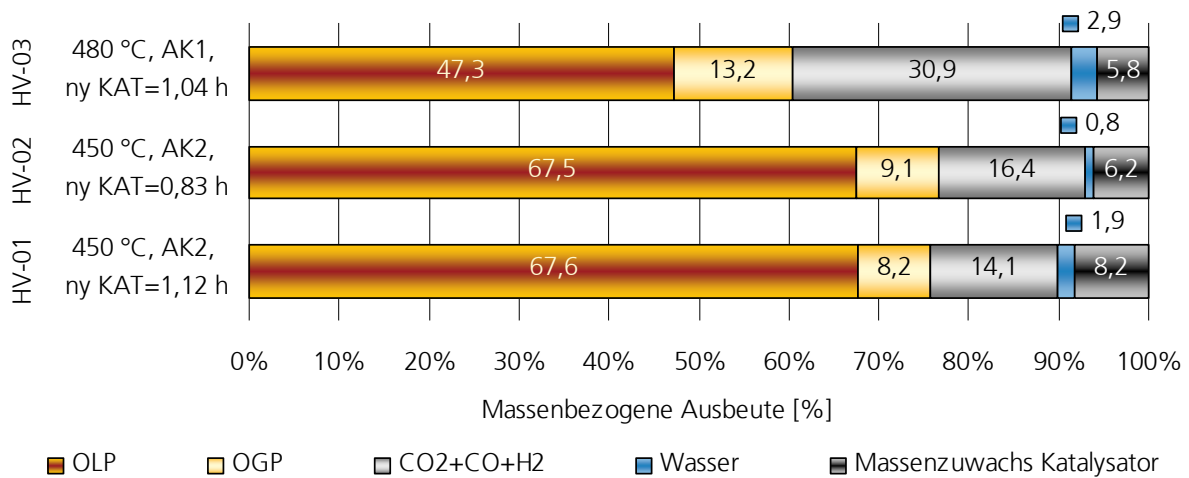


Abbildung 28: Massenbilanzen (zugleich massenbezogene Ausbeuten) der Versuche mit Havariefett HV-1

Beide Versuche sind sich einander nicht nur in ihren Massenbilanzen sehr ähnlich, auch die Zusammensetzungen ihrer flüssigen Produkte sind nahezu gleich. Abbildung 29 zeigt beispielhaft die gemittelten Raum-Zeit Ausbeuten der organischen Flüssigproduktklassen für Versuch HV-2. Dargestellt sind jeweils die Ergebnisse der Analysen nach 0-90, 90-210 und 210-350 Minuten.

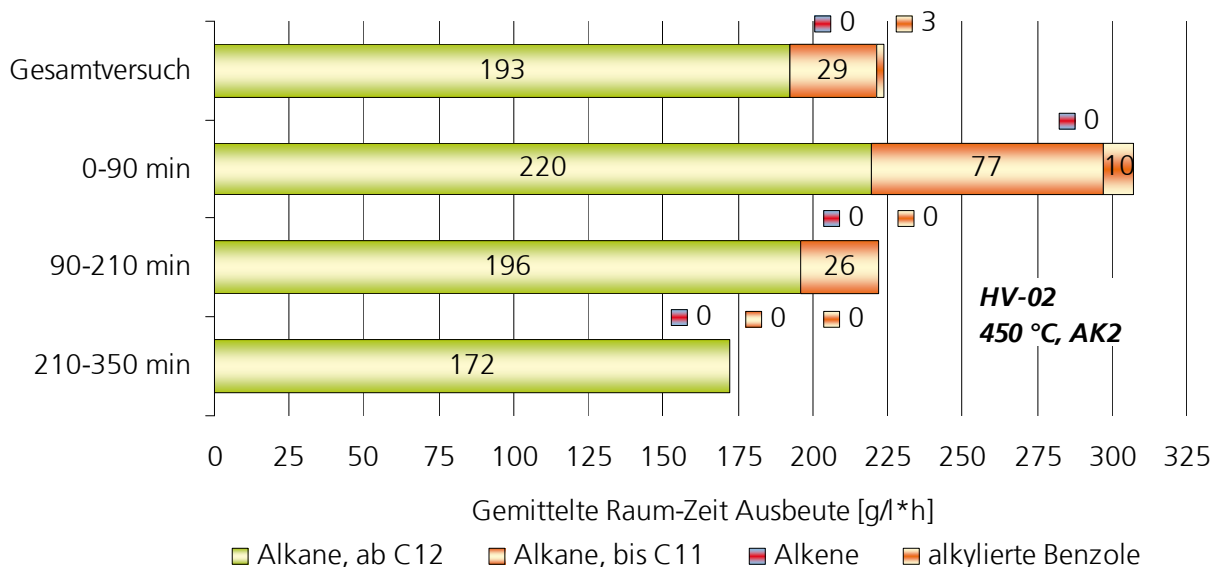


Abbildung 29: Raum-Zeit-Ausbeuten χ_i nach Gleichung 14 (S. 13) der flüssigen Produktklassen, Versuch HV-02 mit Havariefett HV-1

Auffällig ist der sehr hohe Anteil an Alkanen ab C12 am organischen Gesamtprodukt. Dieser Anteil steigt (trotz abnehmendem Absolutwert dieser Fraktion) mit zunehmender Versuchsdauer weiter an, während der Anteil der Alkane bis C11 abnimmt. Beachtenswert ist auch der nur geringe Anteil alkylierter Benzole sowie die Tatsache, dass polycyclische Verbindungen überhaupt nicht nachgewiesen wurden (was nach Kapitel 6.3.1, S. 7 bedeutet, dass unter den jeweils 30 stärksten Peaks im GC-Plot keine Peaks polycyclischen Verbindungen zuzuordnen waren). Allerdings konnte in der letzten Probe nach 210 Minuten ein sehr hoher Anteil hoch siedender Substanzen detek-

tiert werden; dies deutet darauf hin, dass die Lebensdauer des Katalysators sich dem Ende zuneigte. Der erreichte spezifische Katalysatorverbrauch μ_{KAT} nach Gleichung 13 (S. 13) von 0,14 stellt demnach in etwa den erreichbaren Minimalwert dieser Konstellation an Einsatzstoffen und Versuchsbedingungen dar.

Bemerkenswert ist weiterhin, dass die gemittelte Raum-Zeit-Ausbeute aller detektierbaren Komponentenklassen mit der Zeit abnahm. Dies steht im deutlichen Gegensatz zu früheren Versuchsergebnissen, wie sie beispielsweise in Abbildung 15, S. 36 des Abschlussberichtes für das Vorhaben »SNG und LPG« veröffentlicht sind /Heil-2012/. Dort wird gezeigt, dass für Versuche mit *Jatropha Curcas*-Öl die Raum-Zeit-Ausbeuten nahezu aller organischen Flüssigproduktklassen mit der Zeit zunahmen.

Da Einsatzstoff und Produktzusammensetzung hinreichend genau bekannt sind, lässt sich für diese Versuche die Umrechnung der in Abbildung 28 gezeigten massenbezogene Ausbeuten in energiegehaltbezogene Ausbeuten vornehmen, wie sie in Kapitel 6.3.3 ab S. 9 beschrieben wird. Es ergibt sich die in Abbildung 30 gezeigte Darstellung.

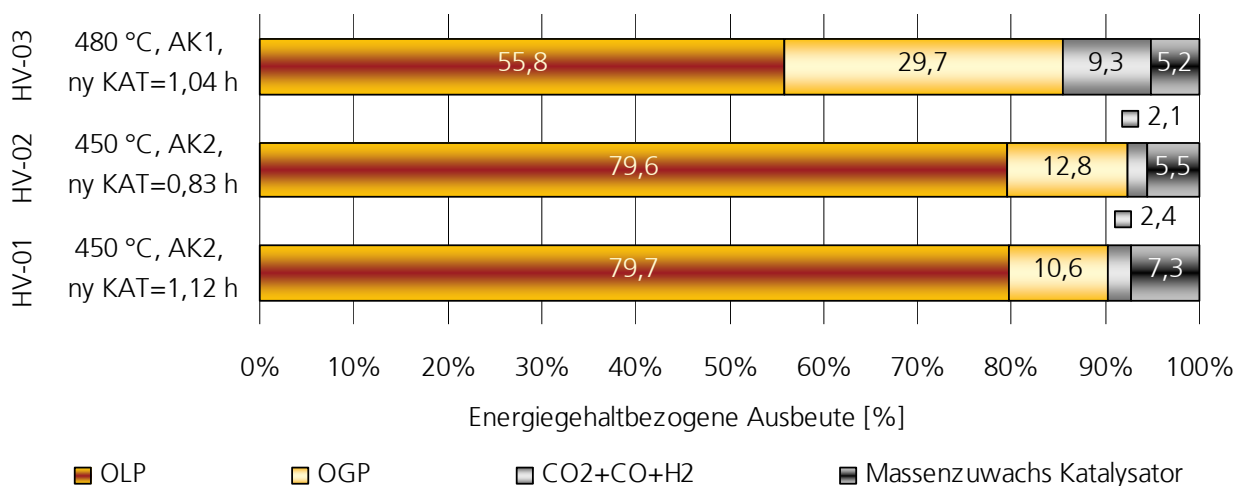


Abbildung 30: Energiebezogene Ausbeuten der Versuche mit Havariefett

Auf das organische Gasprodukt entfallen in den Versuchen HV-01 und HV-02 nur 11-13 % der energiebezogenen Ausbeuten. Am Katalysator werden ca. 6-7 % des durch das Havariefett eingebrachten Energiegehaltes im Massenzuwachs gebunden; diese Energie könnte in der großtechnischen Umsetzung des Prozesses im Idealfall bei der Reaktivierung des Aktivkohlekatalysators zurück gewonnen werden. Insbesondere beachtenswert ist jedoch, dass nahezu 80 % des Energiegehaltes aus dem Ausgangsmaterial im organischen Flüssigprodukt gespeichert werden.

Die durchgeführten Versuche mit Havariefett zeigen, dass dieses Substrat sehr geeignet für die Umsetzung zu Diesel- und Benzinkomponenten ist. Ein hoher Umsatz, wie auch ein Flüssigprodukt, welches im Wesentlichen einen hohen Anteil an Dieselkomponenten enthält und ca. 80 % des Energiegehaltes des Einsatzstoffes bindet, machen dieses Substrat aus technischer Sicht zu einer interessanten Option für die technische Umsetzung des katalytischen Crackens.

In Ergänzung der Erfolg versprechenden Versuche HV-01 und HV-02 mit Havariefett an AK2 wurde mit HV-03 ein weiterer Versuch mit diesem Ausgangsstoffstoff an AK1 als alternativem

Katalysator durchgeführt. Dabei wurden mit 480 °C Reaktortemperatur Versuchsbedingungen gewählt, welche auf die gezielte Produktion gasförmiger Produkte ausgerichtet sind. Die massen- und energiegehaltbezogenen Ausbeuten sind in den vorstehenden Grafiken Abbildung 28 und Abbildung 30 mit aufgeführt.

Auffällig ist das ausgeglichene Massenverhältnis zwischen gasförmigem und flüssigem Produkt bei vergleichsweise geringem Wasser- und Koksanteil. Für die Analyse des flüssigen Produktes wurden nach zwei Stunden und zum Versuchsende Proben entnommen. Die resultierenden Flüssigproduktzusammensetzungen zeigt Abbildung 31.

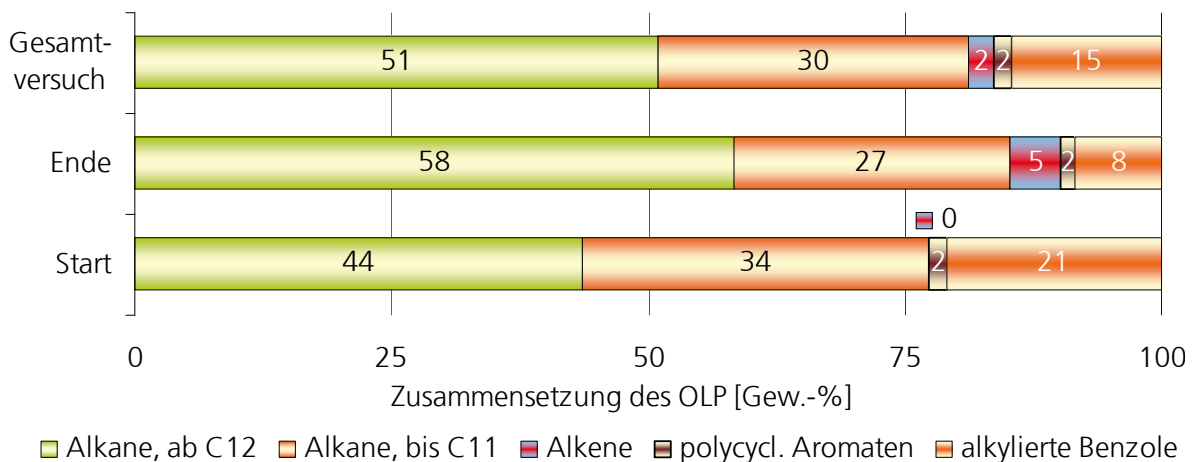


Abbildung 31: Flüssigproduktzusammensetzungen des Versuchs HV-03 mit Havariefett HV-1 an der Aktivkohle AK1

Ein Vergleich zwischen den beiden Proben zeigt, dass innerhalb des flüssigen Produktes eine Verschiebung von den kürzerkettigen zu den längerkettigen Alkanen mit zunehmender Versuchsdauer zu beobachten ist. Ebenfalls reduziert sich die Menge der alkylierten Benzole; die Menge der Alkene nimmt hingegen zu.

Im Vergleich zu den Ergebnissen des Versuchs HV-02 mit Havariefett an der Aktivkohle AK2 (siehe oben, Abbildung 29) ist jedoch vor allem anzumerken, dass mit der AK1 überhaupt Alkene und bedeutende Mengen alkylierte Benzole produziert werden. Von daher ist die bei den Versuchen HV-01 und HV-02 verwendete Aktivkohle AK2 für die Umsetzung von Havariefett vorzuziehen, sofern nicht alkylierte Benzole (zum Beispiel als Additive für Flugzeugtreibstoffe) gezielt hergestellt werden sollen.

6.7.6. Umsetzung von Dekanterfett

Fettsäurereiches »Dekanterfett« aus der chemisch-physikalischen Vorklärung eines Ölpflanzenverarbeiters wurde an der Aktivkohle AK2 umgesetzt. Tabelle 16 gibt die Versuchsbedingungen an.

Tabelle 16: Übersicht des Versuchs mit Dekanterfett

Versuchsnummer	FS-1
Katalysatortyp nach Tabelle 11 (S.39)	AK2
Katalysatormasse [g]	60
Einsatzstoff nach Tabelle 9 (S. 37)	FS-r (fettsäurereiches »Dekanterfett«)
Einsatzstoffmasse [g]	320
Dosierdauer [h:min]	5:30
spezifischer Katalysatoreinsatz v_{KAT} [h] nach Gleichung 13 (S. 13)	1,02
spezifischer Katalysatorverbrauch μ_{KAT} [-] nach Gleichung 13 (S. 13)	0,19
Stickstoffvolumenstrom [l/h]	100
Temperatur Verdampfer [°C]	450
Temperatur Reaktor [°C]	450

Die Umsetzung von Dekanterfett zeigte ähnlich gute Ergebnisse, wie sie bereits beim Einsatz von Havariiefett beobachtet wurden. Auch hier konnten ca. 60 Gew.-% des Fettes in Flüssigprodukt umgewandelt werden. Cirka 28 Gew.-% wurden in gasförmiges Produkt konvertiert, wie Abbildung 32 zeigt.

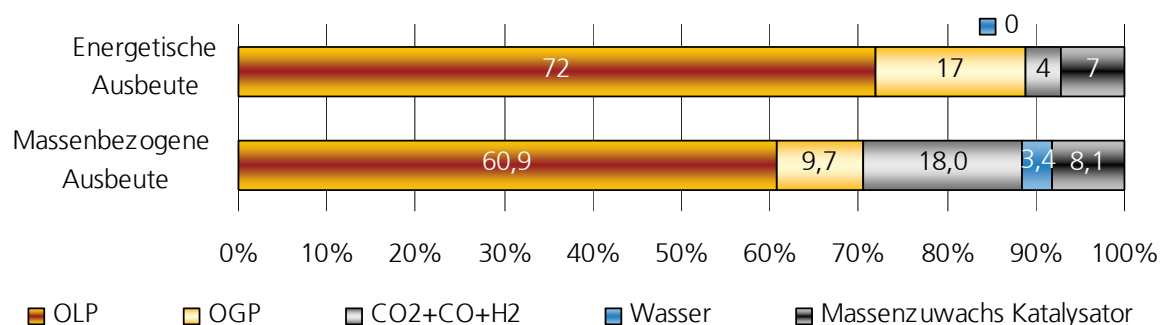


Abbildung 32: Energetische und massenbezogene Ausbeuten des Versuchs FS-01 mit Dekanterfett. (Aufgrund der unbekanntem Zusammensetzung der gegen Versuchsende gebildeten schweren Phase des OLP ist diese Energiebilanz lediglich als Abschätzung anzusehen.)

Die Analysen des flüssigen Produktes zeigen, ebenfalls wie schon beim Havariiefett, eine Zusammensetzung hauptsächlich aus Substanzen, wie sie auch in Diesel oder Benzin vorkommen. Abbildung 33 zeigt die Raum-Zeit Ausbeuten des Versuchs mit Dekanterfett. Die Produktverteilung ist über den gesamten Versuchszeitraum annähernd konstant. Zu beachten ist, dass über den gesamten Versuchszeitraum hinweg nur Alkane detektiert werden (also dass bei allen Einzel-Produktproben die gesamten 30 stärksten Peaks im GC-Plot Alkanen zuzuordnen waren). Das Verhältnis zwischen langen (ab C12) und kurzen (bis C11) Alkanen beträgt nach zwei Stunden etwa 1 zu 2 und nach vier Stunden ungefähr 1:3. Andere Substanzen wie aromatische Verbindungen oder Alkene konnten nicht nachgewiesen werden.

Analysen der Gasphase zeigten auch hier vor allem Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid sowie in geringeren Konzentrationen kurzkettige Alkane und Alkene.

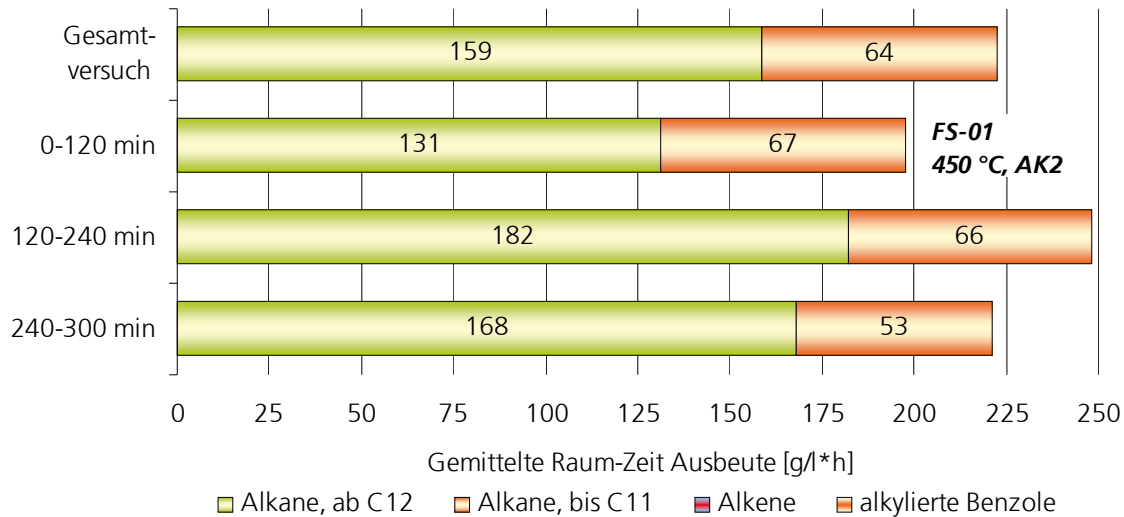


Abbildung 33: Gemittelte Raum-Zeit Ausbeute χ_i nach Gleichung 14 (S. 13) des Versuchs FS-01 mit Dekanterfett

In diesem Versuch ließ sich kein eindeutiger Trend für die Veränderung der gemittelten Raum-Zeit-Ausbeuten als Funktion der Versuchszeit feststellen.

Auch bei den Versuchen mit Dekanterfett war jedoch zu beobachten, dass nach einer Versuchslaufzeit von vier Stunden die Aktivität des Katalysators zurückging. Dies konnte durch einen Anstieg hoch siedender Komponenten im Produkt sowie durch die Ausbildung einer zusätzlichen, schweren Flüssigphase nachgewiesen werden. Diese zusätzliche Phase, die in der Auswertung dem OLP zugeschlagen wurde, verfestigte sich beim Abkühlen. Abbildung 34 zeigt das erkaltete Flüssigprodukt dieses letzten Versuchsabschnittes.

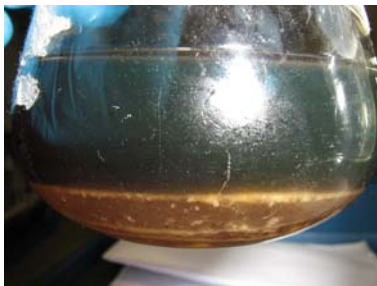


Abbildung 34: Organisches Flüssigprodukt des Versuchs mit Dekanterfett, entnommen zwischen 240 und 300 Minuten Versuchszeit, nach Abkühlen und Verfestigen der schwereren Phase

Auch hier zeigt eine energiebezogene Ausbeuterechnung (Abbildung 32, S. 55), dass sich der wesentliche Teil der im Edukt enthaltenen Energie im OLP wiederfindet. Aufgrund der gänzlich unbekanntem Zusammensetzung der gegen Versuchsende gebildeten schweren Phase des OLP ist diese Energiebilanz jedoch lediglich als Abschätzung anzusehen.

6.7.7. Umsetzung von Fettsäureproduktionsrückständen

An den Aktivkohlen AK3 und AK4 wurden Fettsäure-Destillationsrückstände (Sumpfprodukt) aus der Fettsäurenproduktion umgesetzt. Tabelle 17 gibt die Versuchsbedingungen an.

Tabelle 17: Übersicht der Versuche mit Fettsäure-Destillationsrückständen

Versuchsnummer	FS-DR-01	FS-DR-02
Katalysatortyp nach Tabelle 11 (S.39)	AK3	AK4
Katalysatormasse [g]	65	60
Einsatzstoff nach Tabelle 9 (S. 37)	FS-DR (Fettsäure-Destillationsrückstände)	
Einsatzstoffmasse [g]	340	330
Dosierdauer [h:min]	6:00	
spezifischer Katalysatoreinsatz v_{KAT} [h] nach Gleichung 13 (S. 13)	1,15	1,09
spezifischer Katalysatorverbrauch μ_{KAT} [-] nach Gleichung 13 (S. 13)	0,19	0,18
Temperatur Reaktor [°C]	450	

Die Massenbilanzen dieser Versuche zeigt Abbildung 35.

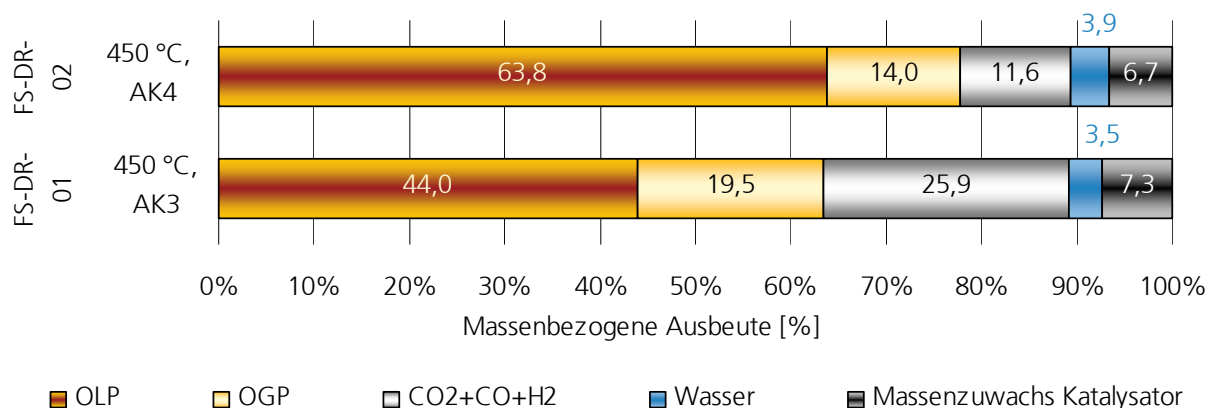


Abbildung 35: Massenbilanzen (zugleich massenbezogene Ausbeuten) der Versuche mit Fettsäure-Destillationsrückstand FS-DR

Die Umsetzung der Fettsäure-Destillationsrückstände an der Aktivkohle AK3 führt zu ähnlichen Ergebnissen wie die auf Seite 48 beschriebene Konversion von Rapsöl im Versuch Raps-Ref, dessen Massenbilanz dort in Abbildung 24 gezeigt ist. Die Fettsäure-Destillationsrückstände bilden 6 Prozentpunkte weniger organisches Flüssigprodukt und 8 Prozentpunkte mehr CO₂+CO+H₂ als das Rapsöl am gleichen Katalysator bei gleichen Reaktionstemperaturen; der Anteil des organischen Gasproduktes ist in beiden Versuchen gleich groß.

An der Aktivkohle AK4, die deutlich mehr Mikroporen aufweist als die AK3 (siehe Tabelle A - 1 auf S. 129 im Anhang), wandelt sich der Einsatzstoff zu deutlich größeren Anteilen in organische Flüssigprodukte um als an AK3: die Ausbeute an OLP liegt im Versuch FS-DR-02 um fast 20 Prozentpunkte über der des Versuchs FS-DR-01. Dies geht gleichermaßen zu Lasten beider Gasgruppen ($\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$ und OGP); die Ausbeuten von Wasser und Katalysator-Massenzuwachs bleiben in Summe in etwa gleich.

Vergleicht man die in Abbildung 36 gezeigten Flüssigproduktzusammensetzungen der Versuche mit denen vergleichbarer Versuche, beispielsweise mit denen der Umsetzungen HV-1 und HV-2 mit Havariefett in Abbildung 29 und Abbildung 31 auf S. 52 und 54, so ist festzuhalten, dass der Anteil an Alkanen ab C12 mit 65 und 68 Gew.-% als im Mittelfeld aller Versuche anzusiedeln ist.

Auffällig ist der mit 7 und 13 Gew.-% vergleichsweise hohe Anteil an Alkenen. Ähnlich hohe Werte ergeben sich beim Einsatz von Ölsäure; ein Beispiel ist der von Festel et al. beschriebene Versuch mit reiner Ölsäure bei 450 °C an der Aktivkohle AK3, bei dem 7 Gew.-% Alkene in der Flüssigphase gefunden wurden /Festel-2012/. In allen Beispielen tragen die nicht-endständigen Alkene stark zum Gesamtalkenaufkommen bei; offensichtlich kommt die mangelnde Absättigung primär an den Doppelbindungen ungesättigter Fettsäuren zustande. Ein ähnliches Verhalten wird im folgenden Unterkapitel im Zusammenhang mit der Umsetzung von HO-Distelöl diskutiert.

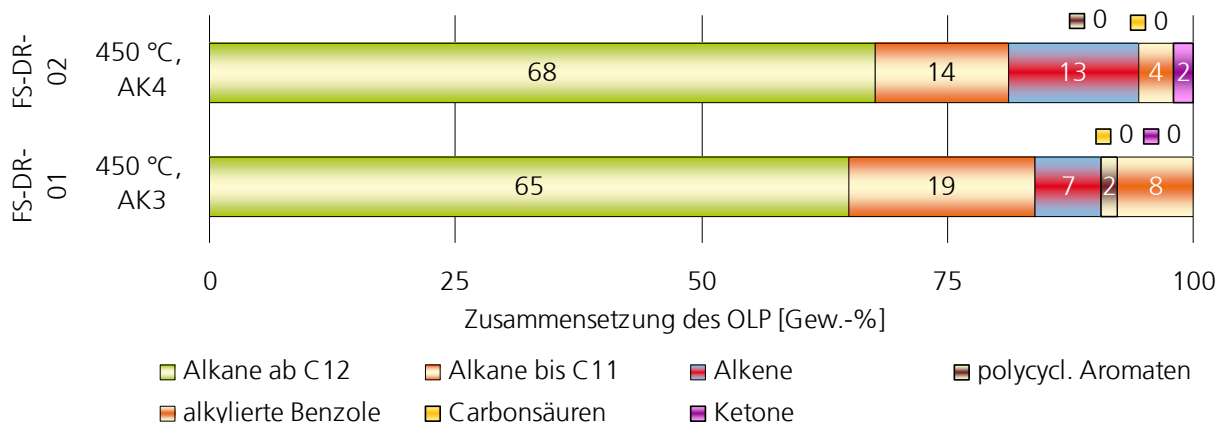


Abbildung 36: Flüssigproduktzusammensetzungen der Versuche mit Fettsäure-Destillationsrückstand FS-DR

Die 2 Gew.-% Ketone im Flüssigprodukt des Versuches FS-DR-02 stellen eine Besonderheit dieses Experimentes dar. Zur Aufklärung der zugrundeliegenden Effekte wären eine eigene Versuchsreihe mit erweiterter Analytik auch des eingesetzten Fettsäure-Destillationsrückstandes notwendig. Dies soll jedoch späteren Untersuchungen zur Vorbereitung der Umsetzung des katalytischen Crackens in den Produktionsmaßstab vorbehalten bleiben.

Generell weisen die gezeigten Untersuchungen Destillationsrückstände aus der Fettsäureherstellung als geeignete Einsatzstoffe für das katalytische Cracken aus.

6.7.8. Umsetzung ranziger Öle

Wie in den Kapiteln 6.4.3 und 6.5 ab S. 17 beziehungsweise S. 27 dargestellt wird, stellen ranzig gewordene Pflanzenöle einen relevanten Einsatzstoff für das katalytische Cracken dar. In den nachfolgend beschriebenen Versuchen wurde daher die Umsetzung von Distelöl in frischer sowie in ranziger Qualität miteinander verglichen. Hierzu wurde frisches High Oleic-Distelöl in Lebensmittelqualität als Referenzsubstanz verwendet. Eine zweite Probe dieses Pflanzenöls wurde künstlich gealtert, bis die Oxidationsstabilität (DIN EN 16091) von ursprünglich 33,0 min. auf 19,2 min. gesunken war. High Oleic-Distelöl wurde deshalb ausgewählt, weil durch den hohen Gehalt an einfach ungesättigten (75 Gew.-%) und mehrfach ungesättigten (16 Gew.-%) Fettsäuren am gesamten Fettsäurespektrum eine hohe Affinität zu Sauerstoff besteht, der durch Reaktion mit den Doppelbindungen das Ranzigwerden bewirkt. Tabelle 18 listet die Versuchsbedingungen der Untersuchungen auf.

Tabelle 18: Übersicht der Versuche mit frischem und gealtertem Distelöl

Versuchsnummer	Distel-Ref	Distel-rz
Katalysatortyp nach Tabelle 11 (S.39)		AK4
Katalysatormasse [g]	61	60
Einsatzstoff nach Tabelle 9 (S. 37)	Distel (High Oleic-Distelöl in Lebensmittelqualität)	Distel-rz (High Oleic-Distelöl, künstlich gealtert)
Einsatzstoffmasse [g]	380	365
Dosierdauer [h:min]		6:00
spezifischer Katalysatoreinsatz ν_{KAT} [h] nach Gleichung 13 (S. 13)	0,96	0,99
spezifischer Katalysatorverbrauch μ_{KAT} [-] nach Gleichung 13 (S. 13)	0,16	0,17
Temperatur Reaktor [°C]		475

In Abbildung 37 sind die Massenbilanzen beider Versuche einander gegenübergestellt. Das ranzige Distelöl führt zu einer merklich höheren Bildung von $\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$ als das frische Pflanzenöl. Der primäre Grund hierfür wird darin zu suchen sein, dass der beim Ranzigwerden eingelagerte Sauerstoff hier als CO beziehungsweise CO_2 ausgetragen wird. Dies führt gleichzeitig zu einem Bruch der Kohlenstoffkette an der Doppelbindung und damit zu kleineren Molekülen. Alternativ kann sich beim Ranzigwerden bereits das Molekül unter Oxidbildung gespalten haben. Hier ist zu beachten, dass auch die Alkohole und Säuren kurzkettiger Alkane bei Umgebungsbedingungen flüchtig sind; durch eine Desoxygenierung würden dann Gase entstehen. Die Bildung gasförmiger Kohlenwasserstoffe aus den flüssigen Primärprodukten wird durch beide mögliche Mechanismen begünstigt, was seinen Niederschlag darin findet, dass durch die vorhergehende Alterung des Einsatzstoffes der OLP-Anteil um 16 Prozentpunkte von 57,5 auf 41,5 Gew.-% abnimmt, während der organische Anteil des Gasproduktes von 14,8 Gew.-% um fast um 13 Prozentpunkte auf 27,6 Gew.-% ansteigt.

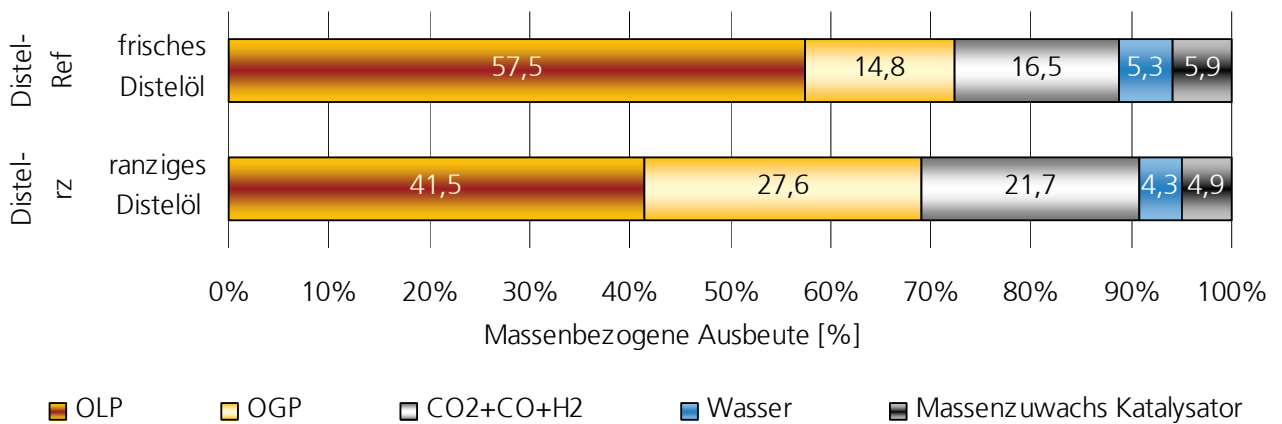


Abbildung 37: Massenbilanzen (zugleich massenbezogene Ausbeuten) der Versuche mit frischem und gealtertem Distelöl

Die in Abbildung 38 gezeigten Flüssigproduktzusammensetzungen der Versuche bestätigen zunächst die oben beschriebene Tendenz zur kürzerkettigen Produkten durch die Ölalterung: die Alkane ab C₁₂ nehmen hierdurch im OLP um 17 Prozentpunkte ab, während die Alkane bis C₁₁ um 16 Prozentpunkte ansteigen.

Das an ungesättigten Fettsäuren reiche frische Distelöl zeigt die gleiche Neigung zur Bildung von Alkenen, wie sie bereits im Zusammenhang mit Abbildung 36 (S. 58) für Fettsäureproduktionsrückstände und Ölsäure diskutiert wird. Durch die Alterung des Ausgangsstoffes nimmt der Gehalt an Alkenen im OLP jedoch von 27 auf 2 Gew.-% (bei gleichzeitiger starker Abnahme der OLP-Ausbeute selbst) um 25 Prozentpunkte ab. Dies bestätigt die oben genannte Erklärungsmöglichkeit für die Tendenz zu kürzerkettigen Produkten: in dem Maße, wie Doppelbindungen oxidiert oder die Moleküle an den Doppelbindungen gespalten werden, nimmt der Gehalt an ungesättigten Fettsäuren ab, die beim primären Cracken nicht-endständige Alkene bilden.

Gleichzeitig steigt der Gehalt an alkylierten Benzolen als Sekundärprodukte durch die Feedalterung von 0 auf 24 Gew.-% an.

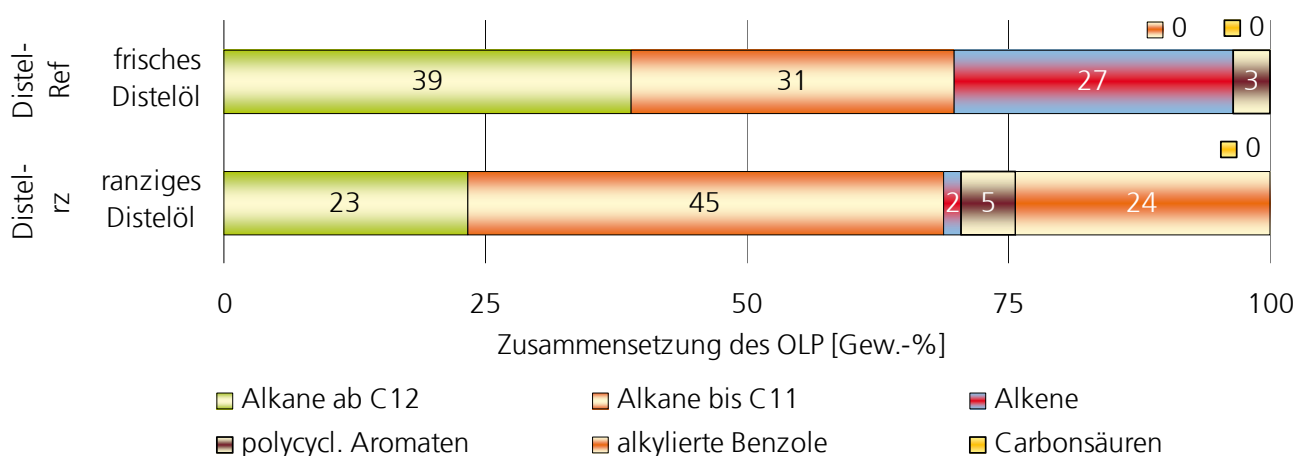


Abbildung 38: Flüssigproduktzusammensetzungen der Versuche mit frischem und gealtertem Distelöl

Abbildung 39 zeigt Massenausbeuten von CO₂, CO und H₂ beider Versuche. Hier wird deutlich, dass der durch die Alterung zusätzlich eingebrachte Sauerstoff in erster Linie als CO₂ ausgetragen wird. Ein möglicher Erklärungsansatz wäre, dass beim Altern bereits merkliche Mengen an Säuren gebildet würden, die durch Decarboxylierung CO₂ freisetzen.

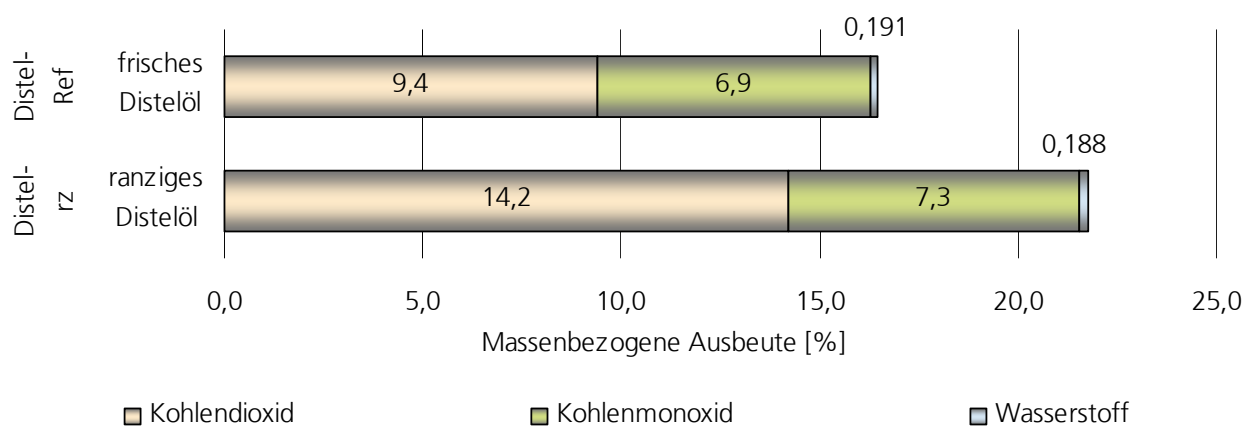


Abbildung 39: Massenausbeuten von CO₂, CO und H₂ der Versuche mit frischem und gealtertem Distelöl

Zusammenfassend zeigen diese Versuche, dass auch ranzige Öle sich als Einsatzstoff für das katalytische Cracken eignen, dass allerdings das Produktspektrum zu kürzerkettigen gesättigten Kohlenwasserstoffen sowie alkylierten Benzolen verschoben wird.

6.7.9. Versuche zur Reduktion der Aromatenbildung

In vielen Fällen geht die Bildung den alkylierten Benzolen und polyzyklischen Aromaten miteinander einher. Beide werden daher in diesem Abschnitt unter dem Summenbegriff »Aromaten« zusammengefasst.

Die Versuchsergebnisse der bisherigen Berichtszeiträume belegen, dass sich hinsichtlich der Flüssigprodukte bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen das Produktspektrum des katalytischen Crackens mit der Zeit verändert (siehe z. B. Abbildung 29, S. 52 und Abbildung 33, S. 56). Die Gasphasenanalysen des Parallelprojektes 03KB028 »SNG und LPG« zeigen deutlich, dass dies ebenso für die Produktgaszusammensetzung gelten kann (vergleiche Abbildung 21 auf S. 43 des Schussberichtes »SNG und LPG« /Heil-2012/. Im organischen Flüssigprodukt entstehen dabei mit fortschreitender Versuchszeit unter Umständen deutlich erhöhte Aromatenkonzentrationen. Dies legt den Versuch nahe, der fortschreitenden Katalysatoralterung durch eine Verschärfung der Reaktionsbedingungen über die Versuchszeit mittels einer schrittweisen Erhöhung der Reaktions-temperatur entgegenzuwirken. Hiermit sollte erreicht werden, dass sich sowohl die Katalysator-einsatzzeit im Festbett erhöht als auch ein einheitlicheres Produktspektrum anfällt. Als Einsatzstoff wurde in diesen Versuchen jeweils das in Tabelle 9 auf S. 37 eingeführte gemischte biobasierte Altfett »Smeu« verwendet, da mit diesem Ausgangsmaterial die umfangreichsten Erfahrungen bestehen und eine gute Übertragbarkeit auf andere biobasierte Altfette und -öle gegeben ist. Tabelle 19 gibt eine Übersicht über die Eckdaten der durchgeführten Versuche.

Tabelle 19: Übersicht der Versuche zur Reduktion von Katalysatorverkokung und Aromatenbildung

Versuchsnummer	AF-08	AF-09	AF-10
Katalysatortyp nach Tabelle 11 (S.39)		AK1	
Katalysatormasse [g]	50	58	30
Einsatzstoff nach Tabelle 9 (S. 37)	Smeu (gemischtes Altfett)		
Einsatzstoffmasse [g]	296	328	252
Dosierdauer [h:min]	5:00	6:35	5:00
spezifischer Katalysatoreinsatz V_{KAT} [h] nach Gleichung 13 (S. 13)	0,89	1,16	0,60
spezifischer Katalysatorverbrauch μ_{KAT} [-] nach Gleichung 13 (S. 13)	0,18	0,18	0,20
Stickstoffvolumenstrom [l/h]	100	100	200
Temperatur Reaktor [°C]	500	445-470	480

Die Grundintention bei den Untersuchungen zu den Auswirkungen einer steigenden Reaktortemperatur war, damit eine starke Verkokung zu Beginn des Versuches zu vermeiden und gleichzeitig möglichst sicherzustellen, dass weniger aromatische Verbindungen entstehen. Dies sollte dazu führen, dass zum einen das Produktspektrum über die Versuchsdauer nicht stark driftet und zum anderen sich auch die Standzeit des Katalysators erhöht.

Für einen ersten Ansatz zur Temperaturführung wurde, ausgehend von Erfahrungswerten der Vorversuche, zunächst mit einer sehr niedrigen Starttemperatur begonnen. Ein erster (nicht in die Versuchsnummerierung einbezogener) Versuch mit einer Start-Reaktortemperatur von 425 °C wurde jedoch nach etwa 2 Stunden beendet, da sich in der Kühlung der Anlage bereits nicht umgewandeltes Fett abgelagert, was einen unvollständigen Umsatz anzeigt.

In einem weiteren, mit der Kennung AF-09 versehenen Versuch wurde dann die Reaktortemperatur ausgehend von 445 °C als Startwert nach jeweils einer Stunde schrittweise um 5 °C erhöht, bis der Versuch nach sechs Stunden bei einer Temperatur von 470 °C beendet wurde. Alle weiteren Parameter für diesen und die anderen beschriebenen Versuche können Tabelle 19 entnommen werden.

Ein alternativer Ansatz zur Reduktion der Aromatenbildung besteht in der Erhöhung der Reaktortemperatur bei gleichzeitiger Reduktion der Verweilzeit durch eine deutliche Erhöhung des Stickstoffstromes. Hierzu wurde im Versuch AF-10 der N₂-Volumenstrom von 100 auf 200 NI/h verdoppelt und die Reaktortemperatur mit 480 °C leicht oberhalb des Temperaturendwertes aus dem Temperaturrampenversuch angesetzt.

Um den Einfluss der geänderten Parameter einschätzen zu können, wird in den folgenden Vergleichen ein Referenzversuch AF-08 bei 100 NI/h Inertgasstrom und konstant 500 °C Reaktortemperatur mit aufgeführt.

Zusätzlich zu den beschriebenen Unterschieden zwischen den Prozessbedingungen ist zu beachten, dass bei dem Versuch mit dem erhöhten Stickstoffstrom mit 30 g Aktivkohle deutlich weniger Katalysator als bei den anderen Versuchen verwendet wurde, was die Verweilzeit des Eduktes in der Katalysatorschüttung noch weiter verringert. Abbildung 40 stellt die Massenbilanzen der drei Versuche einander gegenüber.

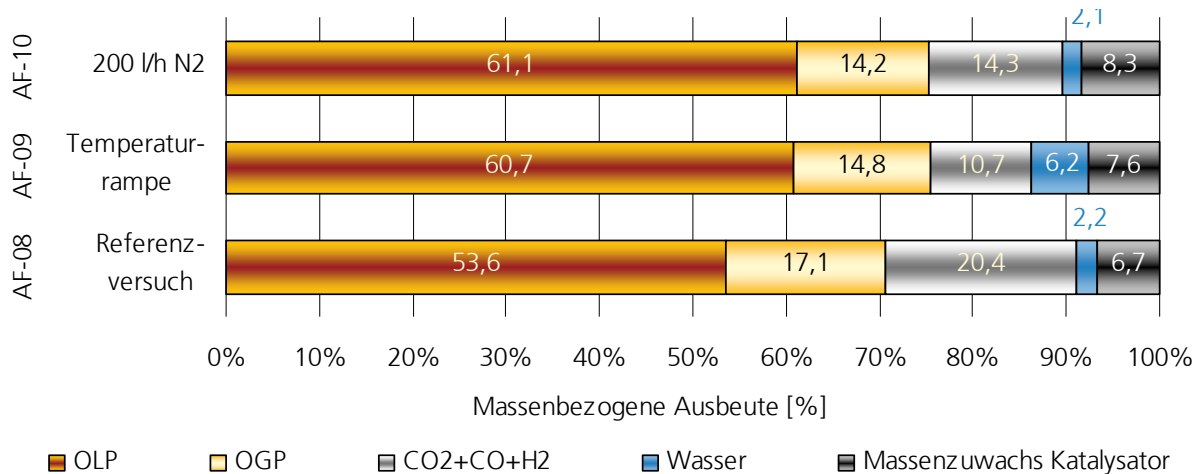


Abbildung 40: Massenbilanzen der drei Versuche mit Alt fett »Smeu« an AK1

Aus den Massenbilanzen lassen sich für die erhöhte Stickstoffzugabe keine relevanten Effekte ableiten. Die Differenz in den Ausbeuten von OLP und OGP ist im Rahmen dessen, was aufgrund der Reaktortemperaturdifferenz zu erwarten wäre. Dies deckt sich mit den im Schlussbericht »SNG und LPG im Kapitel 6.4.6.2 »Variation der Verweilzeit« abgeleiteten Aussagen.

Die OLP-Ausbeute des Versuches AF-09 erscheint angesichts der geringen Starttemperatur der Temperaturrampe recht gering; für eine systematische Untersuchung wären hier noch weitere Versuche notwendig.

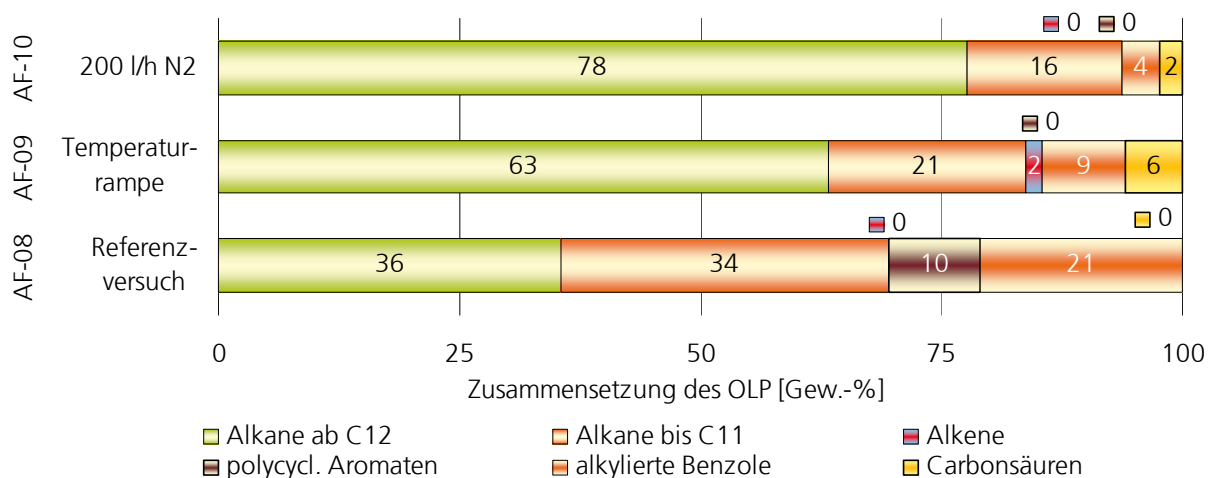


Abbildung 41: Flüssigproduktzusammensetzung der drei Versuche mit Alt fett »Smeu« an AK1

Abbildung 41 zeigt die Zusammensetzungen der organischen Flüssigprodukte. Für die Analysen wurde jeweils eine während des gesamten Versuchszeitraumes gesammelte Mischprobe herangezogen. Hier fällt zunächst auf, dass sowohl im Versuch AF-09 als auch im Versuch AF-10 merkliche Mengen an Carbonsäuren im Produkt anfallen. Dies weist auf eine unvollständige Umsetzung hin, für die in Versuch AF-10 angesichts der geringen Katalysatormasse wahrscheinlich eine zu lange Betriebszeit des Katalysators als Ursache in Frage kommt. Im Versuch AF-09 wird die Ursache eher in einer zu geringen Starttemperatur der Temperaturrampe zu suchen sein.

In der Flüssigproduktzusammensetzung werden zwischen allen drei Versuchen Unterschiede deutlich. So entsteht bei dem Versuch AF-10 mit erhöhtem Stickstoffstrom mit 77,6 Gew.-% die höchste Ausbeute von Alkanen ab C12.

In dem Referenzversuch werden hohe Anteile sowohl alkylierter Benzole als auch polycyclischer aromatischer Verbindungen nachgewiesen. Diese Stoffe entstehen in den anderen Versuchen gar nicht (polycyclischen Verbindungen) oder in wesentlich geringeren Mengen (alkylierten Benzole). Auch der Anteil der Alkane bis C11 ist im Referenzversuch 1,5- beziehungsweise 2-mal so groß wie in den beiden anderen Versuchen.

Die drei Versuche zeigen, dass es sowohl durch eine Temperaturrampe als auch durch eine Erhöhung des Stickstoffstroms möglich ist, die Zusammensetzung des flüssigen Produktes positiv zu beeinflussen. Besonders hinsichtlich der Reduzierung aromatischer Verbindungen und einem Anstieg der Alkane ab C12 scheinen diese Variationen interessante Verfahrensalternativen darzustellen. Bezüglich des nicht vollständigen Umsatzes während der Versuche besteht noch Optimierungspotenzial.

6.7.10. Untersuchungen zur Katalysatorregenerierung

Die beschriebenen Untersuchungen zeigen, dass sich für den spezifischen Katalysatorverbrauch nach Gleichung 14 (S. 18) Werte bis herunter zu $\mu_{\text{KAT}}=0,14-0,16$ erzielen lassen (Versuche HV-02, Tabelle 15, S. 51, und Distel-Ref, Tabelle 18, S. 59). Eine niedrigeres μ_{KAT} führt erfahrungsgemäß zum Austrag sauerstoffhaltiger Verbindungen mit dem Produkt, was mit einer nicht mehr akzeptablen Aktivität des Katalysators gleichgesetzt werden kann. Setzt man als Mittelwert aus den genannten Versuchen $\mu_{\text{KAT}}=0,15$, so werden einer Flüssigproduktausbeute von 66 Gew.-% werden also je Kilogramm Produkt 227 g Aktivkohlekatalysator verbraucht. Setzt man einen Preis von 2 €/kg für die Aktivkohle und eine Dichte von 0,8 kg/l für das Flüssigprodukt an, so sind je Liter Flüssigkraftstoffmischung etwa 36 €ct für den Katalysator aufzuwenden. Selbst wenn die beladene Aktivkohle mit ihrem Heizwert vermarktet werden kann, macht dies eine wirtschaftliche Umsetzung des Verfahrens zumindest schwierig. Die Regenerierung der Aktivkohle ist daher als eine zentrale Aufgabe der Verfahrensentwicklung anzusehen und wurde in Übereinstimmung mit dem Arbeitsplan experimentell betrachtet.

Es ist aus der Literatur bekannt, dass die Koksbildung auf Oberflächenkatalysatoren einerseits durch das Verblocken von Poren, andererseits durch die Überdeckung aktiver Zentren zur Minderung der Katalysatoraktivität führt. Zeolithische Katalysatoren, wie beispielsweise ZSM-5/ZSM-11 Co-Kristalle zur Benzolalkylierung im Abgas des FCC-Prozesses, lassen sich durch Abbrennen des gebildeten Kokses im Sauerstoff-Stickstoff-Gasgemisch von den Ablagerungen befreien. Durch

eine geeignete Reaktionsführung kann die Temperatur dabei derart begrenzt werden, dass eine thermische Katalysatorschädigung vermieden wird /Song-2006/.

Neuere Untersuchungen von *Taufiqurrahmi* et al. zeigen, dass dieses Vorgehen auch für Zeolithische Katalysatoren in der Anwendung beim katalytischen Cracken gebrauchter Pflanzenöle anwendbar ist (siehe S. 106) /Taufiqurrahmi-2010/. Die dort realisierten Regenerierungstemperaturen von bis zu 600 °C lassen es zu, die In-Situ-Regenerierung des Katalysators durch Verwendung von Werkstoffen mit gegenüber Standardmaterialien nur moderat erhöhter Warmfestigkeit zu ermöglichen.

Auch Aktivkohlen lassen sich oxidativ bei moderaten Temperaturen bis 350 °C regenerieren, wenn sie beispielsweise mit flüchtigen Organika wie Benzol und Toluol belegt sind /Carratalá-2010/. Beim katalytischen Cracken hingegen ist damit zu rechnen, dass es an der inneren Oberfläche zu Verkokungen kommt, die den bei 400-750° C unter Inertgas ablaufenden Karbonisierungsreaktionen der Formaktivkohleherstellung entsprechen /DE10003660A1/. Das einfache Abbrennen solcher Koksablagerungen ist bei Aktivkohlekatalysatoren natürlich nicht möglich, da hierfür Reaktionsbedingungen notwendig wären, bei welchen das Basismaterial mit oxidiert würde.

Das Recycling verkokter Aktivkohle geschieht nach Stand der Technik als erneute Aktivierung /Seeger-1997/. Dies ist jedoch je nach Ausgestaltung des Verfahrens mit Temperaturen von bis zu 1 000 °C verbunden, was deutlich höhere Anforderungen an die Warmfestigkeit der Werkstoffe der betroffenen Anlagenteile mit sich bringt, als dies beim katalytischen Cracken der Fall ist. Weiterhin ist die Reaktivierung auf gasaktivierte Aktivkohlen beschränkt; die aufgrund ihres herstellungsbedingt hohen Gehalts an sauren aktiven Zentren als Katalysator interessanten, chemisch aktivierten Aktivkohletypen lassen sich auf diese Weise nicht in ihren Ursprungszustand zurückversetzen.

6.7.10.1. Chemische Regenerierung

Um genannten Nachteilen zu begegnen, wurde im Projektrahmen eine Vorstudie zur chemischen Regenerierbarkeit von Aktivkohlekatalysatoren des katalytischen Crackens durchgeführt. Hierzu wurde die in den Versuchen AF-08, AF-09, AF-10, HV-03, PA-1 und PA-2 dieses Vorhabens sowie dem Versuch JC-04 des Vorhabens 03KB028 »SNG und LPG« (siehe /Heil-2012/) eingesetzte, phosphorsäureaktivierte Aktivkohle AK1 verwendet. Die wichtigsten adsorptionstechnischen Kenngrößen der frischen Aktivkohle AK1 sind in Tabelle A - 2 auf S. 129 im Anhang angegeben.

Die frische Aktivkohle (55 g) wurde bei 480 °C Reaktortemperatur zur Umsetzung von gemischtem Altfett aus der Lebensmittelindustrie (»Smeu«, siehe Tabelle 9, S. 37) verwendet. Der Versuch wurde über 12 Stunden durchgeführt, wobei 818 g Einsatzstoff umgesetzt wurden. Von der vorletzten (nach 11 Stunden) zur letzten Analyse des Flüssigproduktes (nach 12 Stunden Versuchszeit) stieg der Anteil der Carbonsäuren im Flüssigprodukt von 0 auf 7 Gew.-% an, was nach den Vorerfahrungen als ein Zeichen der beginnenden Desaktivierung des Katalysators gewertet werden kann.

Die gebrauchte Aktivkohle wurde entgast und sollte mittels Natronlauge, Toluol, Phosphorsäure sowie Wasserdampf regeneriert werden.

Die Regeneration mit Flüssigkeiten geschah jeweils an 5-10 g Aktivkohle mit 100 ml Lösung bei 60 °C über 2 Stunden; im Anschluss wurde die Aktivkohle mit destilliertem Wasser gespült und im Wärmeschrank ausgedampft. Abbildung 42 zeigt die verwendete Versuchsanlage.

Abbildung 42: Versuchsanlage zur Aktivkohleregenerierung mit Flüssigkeiten



Die Wasserdampfregenerierung wurde bei 500 °C unter Stickstoff-Wasserdampf-Atmosphäre in der in diesem Projekt verwendeten Versuchsanlage zum katalytischen Cracken durchgeführt. Damit liegt die Temperatur deutlich unter dem bei 800 °C beginnenden Temperaturniveau, in dem die aus der Aktivkohleherstellung bekannten Aktivierungsreaktionen zwischen Wasserdampf und Kohlenstoff (aus der Koks- oder Aktivkohlematrix) technisch relevante Reaktionsgeschwindigkeiten annehmen /von Kienle-1980/.

Die regenerierten Aktivkohlen wurden einer Stickstoffisothermenmessung unterzogen. Abbildung 43 vergleicht die daraus ermittelten Kenngrößen mit denen der frischen AK1. Hierin werden das Porenvolumen nach *Gurvich*, die spezifische Oberfläche nach *Brunauer, Emmett und Teller* (»BET«), die kumulierte Oberfläche der Mesoporen nach *Barett, Joyner und Halenda* (»BJH«), die kumulierte Oberfläche der Mikroporen nach *Horvath-Kawazoe* (»HK«) sowie die spezifische Oberfläche der Mikroporen nach *Dubinín, Kaganer und Radushkevich* (»DR/K«) betrachtet /DIN 66131/DIN 66134/DIN 66135-4/Kaganer-1959/.

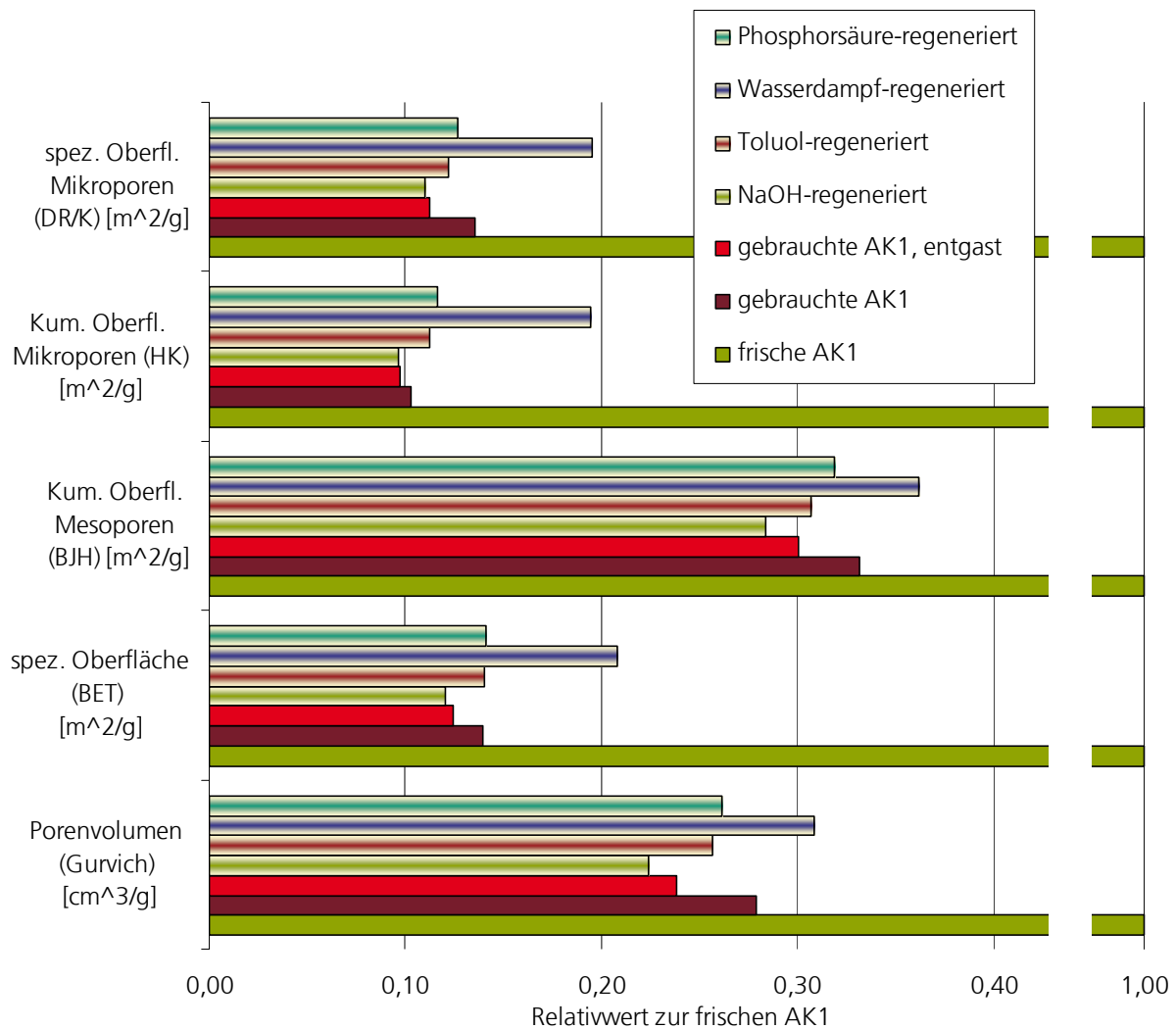


Abbildung 43: Adsorptionstechnische Kenngrößen der frischen, gebrauchten und chemisch regenerierten Aktivkohle AK1

Bei den Kenngrößen, welche die Mikroporen betreffen, erreicht einzig die Wasserdampfregenerierung knapp 20% der Ausgangswerte; die anderen Regenerierungen wirken sich gegenüber der entgasten Gebrauchtaktivkohle nur marginal aus. Die kumulierte Mesoporenoberfläche erreicht mit bis zu 36 % des Ausgangswertes zwar deutlich höhere Prozentpunkte, was allerdings in erster Linie darauf zurückzuführen ist, dass dieser Wert durch das katalytische Cracken und nachfolgende Entgasen auch nur auf 30 % des Ausgangswertes abgefallen war. Die Regenerationserfolge sind auch hier nicht nennenswert, was ebenso für die spezifische Oberfläche nach der BET-Auswertung gilt.

6.7.10.2. Wasserdampfreaktivierung

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der Ansatz der chemischen Regenerierung verworfen und trotz der daraus für die Praxis resultierenden höheren Investitionskosten der Weg der Reaktivierung verfolgt. Hierzu wurde eine vorhandene Klappofen-Labordrehrohranlage zum Reaktivierungsreaktor umgebaut. Herzstück dieser Anlage ist ein eigens konstruiertes 2-Kammer-Drehrohr mit 1 200 mm Gesamtlänge, 81,6 mm Außendurchmesser, 350 mm Reaktionszone und einer vorgelagerten 100 mm langen Verdampferzone. Abbildung 44 zeigt ein Foto des Drehrohrs mit Bauelementen und Gasströmen.

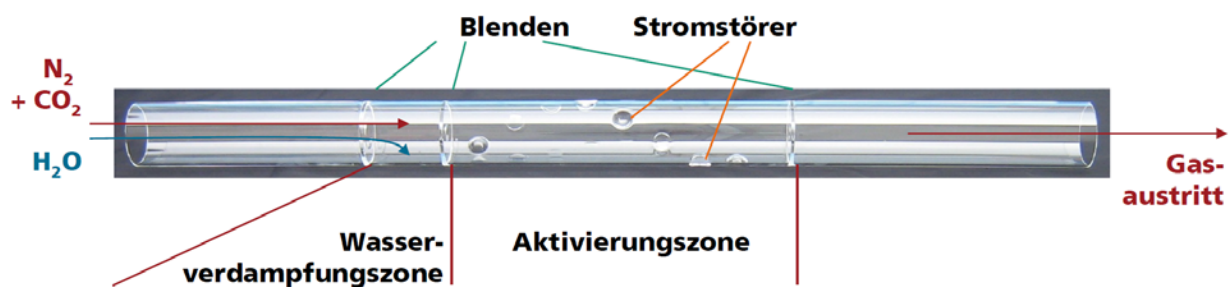


Abbildung 44: Foto und Prinzipskizze des Reaktivierungsdrehrohrs

Die Aktivierungszone befindet sich gemeinsam mit der Wasserverdampfungszone im beheizten Teil des Reaktors. Die Wasserverdampfungszone wird mit Glaswolle gefüllt, in welche – falls eine Wasserdampfaktivierung durchgeführt wird – Wasser aufgetropft wird, so dass es verdampft und vom N₂-Trägergasstrom in die Aktivierungszone geleitet wird. Soll alternativ oder zusätzlich CO₂ als Aktivierungsgas eingesetzt werden (was bisher nicht durchgeführt wurde), so wird dies direkt mit dem N₂-Trägergasstrom zugeführt.

Die Gesamtanlage ist als mobile Apparatur aufgebaut und wird in einem begehbaren Abzug betrieben, wie Abbildung 45 auf S. 69 zeigt. Dort ist außerdem das Reaktivierungsdrehrohr im geöffneten Klappofen dargestellt; hinter der mit Aktivkohle gefüllten Reaktionszone, an der umlaufend die Stromstörer-Einbuchtungen zu erkennen sind, ist die mit Glaswolle versehene Wasserverdampfungszone zu sehen.

Für die Reaktivierungsversuche wurden die drei gasaktivierte Aktivkohlen AK2, AK3 und AK4 herangezogen, die in Tabelle 11 und Tabelle A - 2 (S. 39 und 129) beschrieben werden.

Als Einsatzstoffe für das katalytische Cracken diente, wie schon in den oben beschriebenen Vorversuchen, in allen Versuchsreihen zum Reaktivieren von Aktivkohle gemischtes Altfett aus der Gastronomie und lebensmittelverarbeitenden Industrie («Smeu«, siehe Tabelle 9, S.37). Dieses stellt aufgrund seiner zugrundeliegenden Rohstoffe, seiner vorangegangenen Nutzung und seines daraus resultierenden erhöhten Gehaltes an freien Fettsäuren eine gute Beispielsubstanz für die im Projektrahmen zu betrachtenden Einsatzstoffe dar. Es steht in einigermaßen gleichbleibender Qualität in großen Mengen zur Verfügung und lässt sich erfahrungsgemäß problemlos durch katalytisches Cracken umsetzen. Die Verwendung des «Smeu« war daher im Sinne einer möglichst zügigen und sicheren Verfahrensentwicklung geboten.

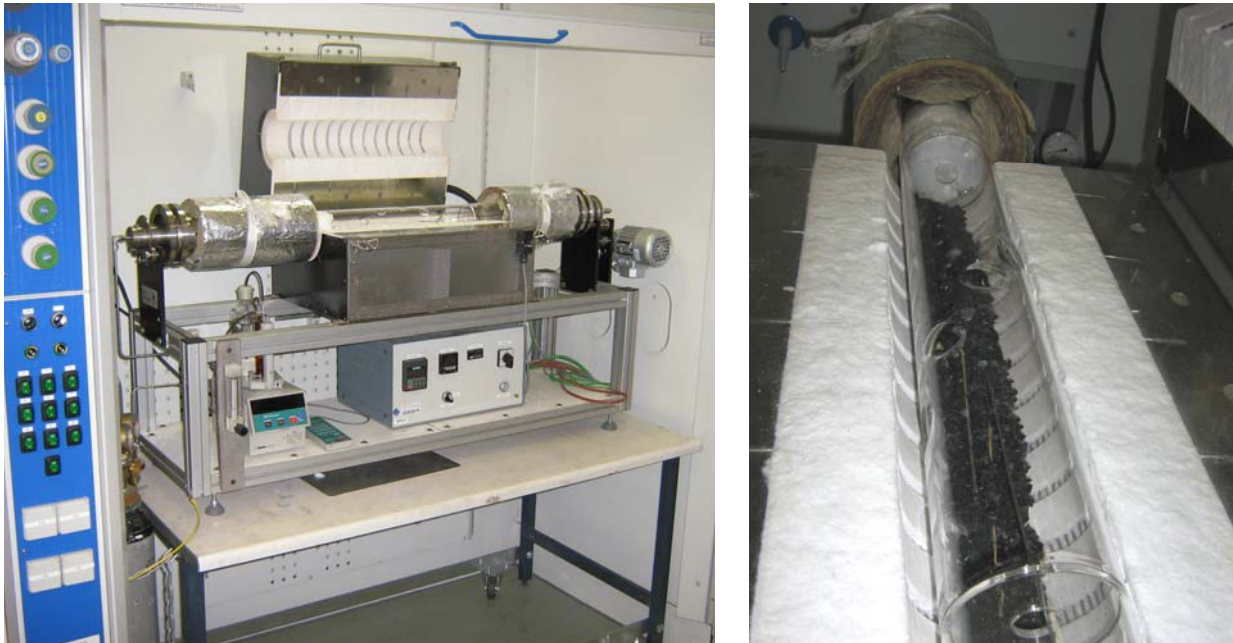


Abbildung 45: Die Reaktivierungs-Laboranlage mit geöffnetem Klapprohrföfen als Gesamtansicht (links) und Detailansicht des Reaktivierungsdrehrohrs mit Reaktionszone (im Vordergrund, mit Aktivkohleschüttung) und Wasserverdampfungszone (im Hintergrund, mit Glaswollefüllung) (rechts)

Jeweils 55-65 g der Aktivkohlen wurden über 6 h bei 450 °C Reaktortemperatur einem Feedstrom von 60 ml/min bei einem Inertgasstrom von 100 l/min ausgesetzt. Zur Bereitstellung einer hinreichenden Menge gebrauchten Katalysators wurden jeweils 2-3 Ansätze gefahren; Abbildung 46 zeigt die Durchschnittswerte der Produktzusammensetzungen. Die nachfolgende Regenerierung erfolgte in der beschriebenen Versuchsanlage bei 900 °C und 10 l/h Inertgasstrom (N₂) über 3 Stunden; je eingesetztem Gramm zu reaktivierender Aktivkohle wurden 0,333 ml/min Wasser als Aktivierungsmittel in die Wasserverdampfungszone des Drehrohrs dosiert.

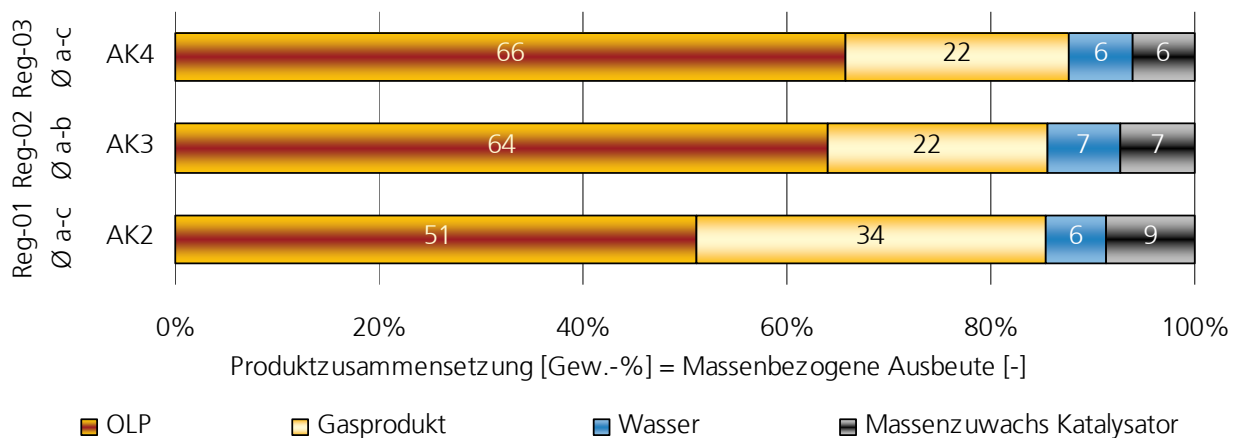


Abbildung 46: Gemittelte Produktzusammensetzungen des katalytischen Crackens zur Vorbereitung des Aktivkohlescreenings («Gasprodukt» umfasst hier das OGP sowie CO₂+CO+H₂) (jeweils Reaktortemperatur 450 °C, Feedstrom 60 ml/min Smeu über 6 h, 100 l/min N₂)

Die Auswertung geschah zunächst über die Jodzahl. Die Ergebnisse dieses Screenings zur Identifikation einer reaktivierungsgerechten Aktivkohle zeigt Abbildung 47.

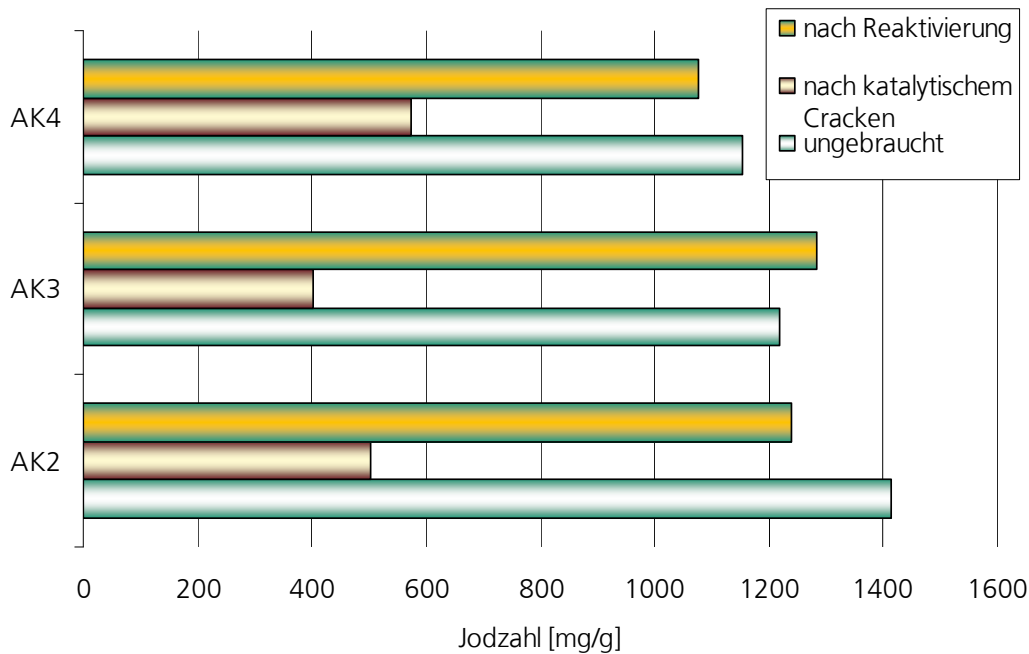


Abbildung 47: Jodzahlen der Reaktivierungsversuche zum Aktivkohlescreening

Alle Aktivkohlen zeigen eine gute Reaktivierungsfähigkeit: es wurden jeweils mindestens 88 % der ursprünglichen Jodzahl erreicht. Besonders gute Ergebnisse ließen sich jedoch mit der AK3 erzielen: hier lag die Jodzahl nach Reaktivierung noch über derjenigen der frischen Aktivkohle und erreichte mit 1 284 mg/g den Höchstwert aller reaktivierten Proben. Verglichen mit der gebrauchten Aktivkohle kam hier das Reaktivat sogar auf 320 % der Jodzahl.

Abbildung 46 zeigt die Produktzusammensetzungen der als Reg-01 – Reg 03⁸ bezeichneten Versuche miteinander, die sich beim katalytischen Cracken mit den drei frischen Aktivkohlen AK2, AK3 und AK4 ergeben haben. Angegeben sind Durchschnittswerte von bei jeweils gleichen Bedingungen durchgeführten Umsetzungen, deren Katalysator nachfolgend zusammengegeben und zur Reaktivierung eingesetzt wurde. Hierbei erzielt die AK3 mit 64 % die höchste Flüssigprodukt- ausbeute. Diese reicht fast an den Maximalwert der Versuche mit Havariefett bei 450 °C (67,6 und 67,5 Gew.-% in den Versuchen HV-1 und HV-2, siehe Abbildung 28, S. 52) heran. AK2 zeigt die geringste OLP-Ausbeute, verbunden mit einem relativ gesehen eher mäßigen Reaktivierungsergebnis (es wurden nur 88 % der ursprünglichen Jodzahl erreicht). AK4 bietet sich daher aufgrund ihrer hohen OLP-Ausbeute und ihrer mittleren erreichten Reaktivierung (93 % der ursprünglichen Jodzahl) neben AK3 als weiterer geeigneter Katalysator für die künftige Entwicklung an.

⁸ Das Kürzel »Reg-« in den Versuchsbezeichnungen deutet nur an, dass es sich um Versuche innerhalb der Untersuchungen zur Regenerierung und Reaktivierung des Katalysators handelt. Eine Aussage über den Zustand der eingesetzten Aktivkohle kann daraus nicht abgeleitet werden.

6.7.10.3. Reaktivierungszyklen der Kornaktivkohle AK3

Erste systematische Untersuchungen zur Reaktivierung wurden mit der Formaktivkohle AK3 durchgeführt. Bei der Reaktivierung dieses Katalysators konnten 94 Gew.-%, bezogen auf die Ursprungsmasse, zurückgewonnen werden.

Die regenerierte Aktivkohle wurde erneut zum katalytischen Cracken von »Smeu« eingesetzt (Versuch Reg-04, 55 g Katalysator, 100 l/h N₂, 450 °C Reaktortemperatur). Wie Abbildung 48 zeigt, sind die Ausbeuten mit der reaktivierten Aktivkohle zugunsten des Gasproduktes verschoben, so dass mit 55 Gew.-% OLP-Ausbeute das Flüssigprodukt um 9 Prozentpunkte hinter den Versuchen mit frischer AK3 zurückbleibt. Als »Nebenprodukt« weist die hohe Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Versuche Reg-02a und Reg-02b auf eine gute Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse zum katalytischen Cracken hin.

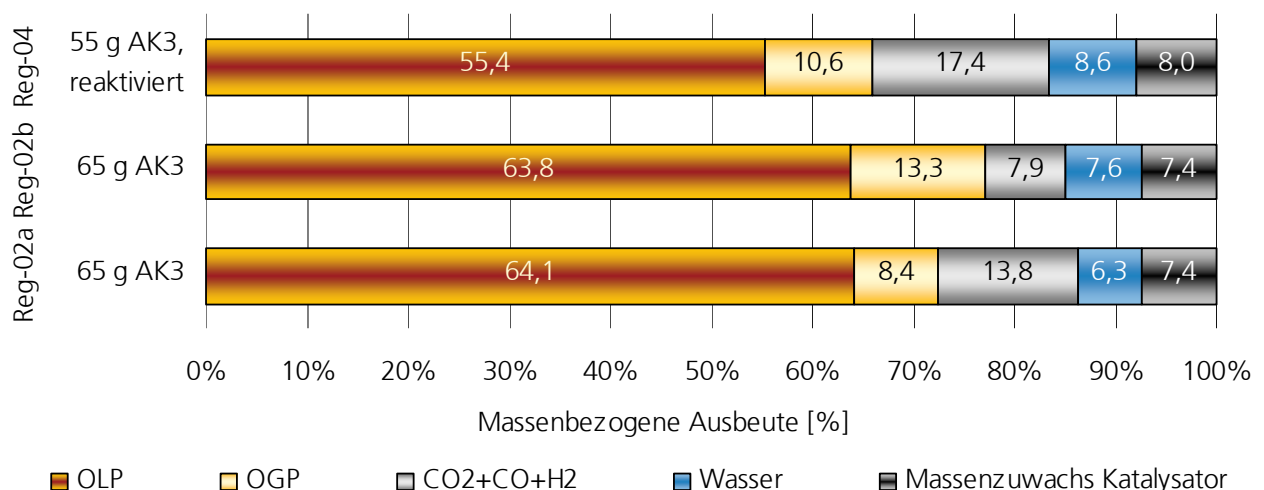


Abbildung 48: Produktzusammensetzungen des katalytischen Crackens mit frischer und reaktivierter AK3 (jeweils Reaktortemperatur 450 °C, Feedstrom 60 ml/min Smeu über 6 h, 100 l/min N₂)

Hier ist jedoch zu beachten, dass bei dem Versuch Reg-4 mit 55 g Aktivkohle nur 85 % der Katalysatormasse eingesetzt wurden, die bei den Versuchen mit frischer AK3 Verwendung fand, so dass die Belastungsgrenzen des Katalysators schneller erreicht werden konnten. Wie anhand der in Abbildung 49 als Funktion der Zeit aufgetragenen Gasphasenzusammensetzung erkennbar wird, stellt sich zwischen 240 und 300 min Versuchszeit augenscheinlich etwas im Reaktionsmechanismus um: es wird wesentlich mehr H₂ produziert, die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe mit drei und mehr C-Atomen nehmen ab, und das O₂-Äquivalent (die Summe aus CO₂+0,5 CO, siehe Gleichung 11 auf S. 12) sinkt ebenfalls. Die erhöhte H₂-Konzentration könnte auf einen Anstieg an Alkenen (der zumindest in der Gasphase nicht zu beobachten ist), aber auch an aromatischen Substanzen hinweisen. Der Abfall des molaren O₂-Äquivalents φ_{O_2} nach Gleichung 11 auf S. 12 muss (eine in etwa gleichbleibende Gasproduktionsrate vorausgesetzt) stöchiometrisch gesehen entweder mit einer unvollständigen Decarboxylierung / Decarbonylierung (also mit sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen im Produkt), oder aber mit einer vermehrten Wasserbildung (die dann wieder die Wasserstoffbilanz verschlechtert) einher gehen.

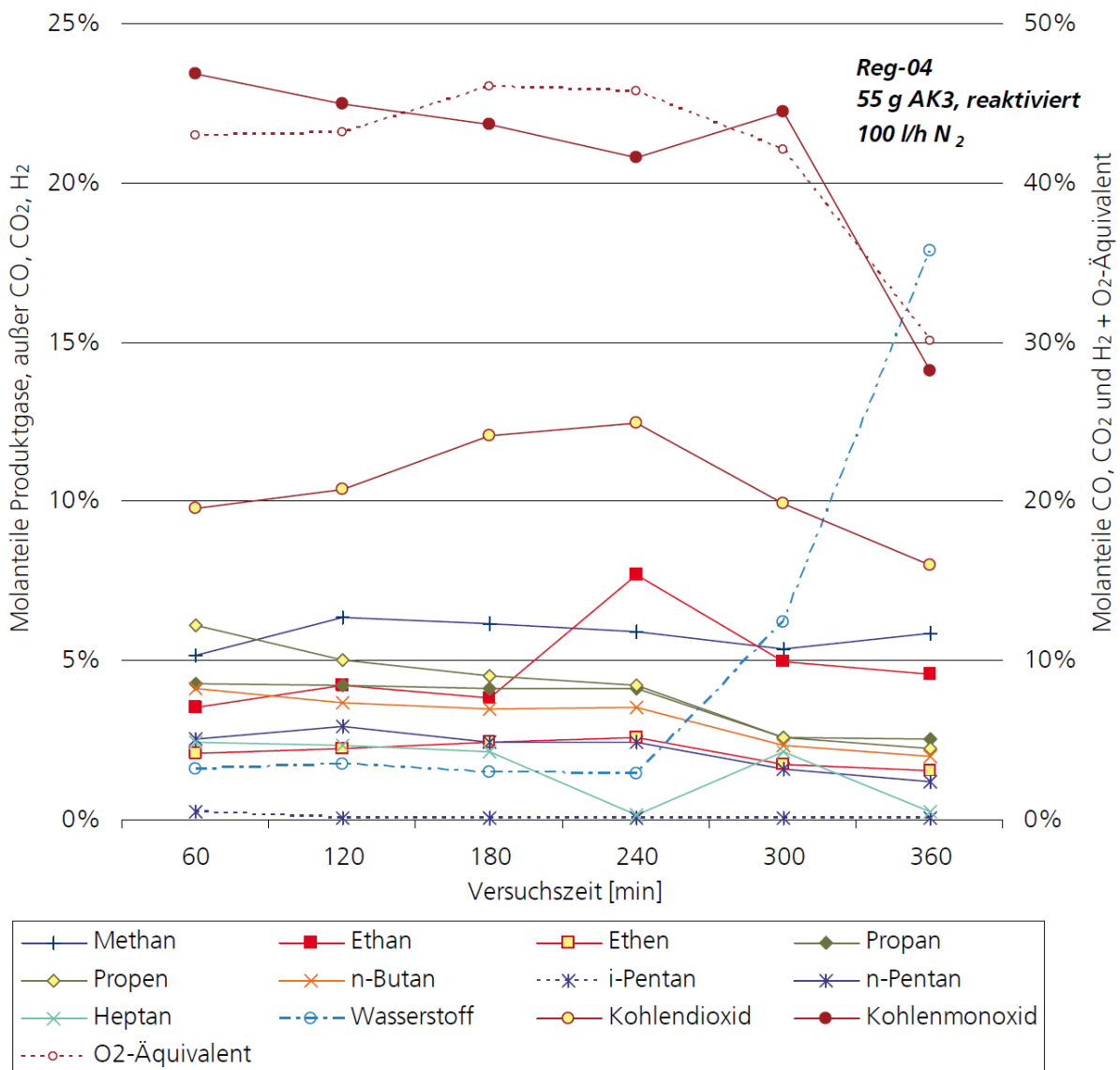


Abbildung 49: Verlauf der Gasphasenzusammensetzung von Versuch Reg-04 über der Versuchszeit; molares O₂-Äquivalent φ_{O_2} : siehe Gleichung 11 auf S. 12

Entgegen diesen Befürchtungen sind jedoch unter den identifizierten Substanzen der 30 stärksten GC-Peaks im Flüssigprodukt des Versuchs weder polyzyklische Aromaten noch alkylierte Benzole zu finden, und auch Carbonsäuren treten hierin nicht auf. Die beschriebenen Veränderungen in der Gasphase können also nur einer verstärkten Koks- und Wasserbildung (was aber aus dem Vergleich der Massenbilanzen in Abbildung 48 höchstens ansatzweise abgeleitet werden kann) oder aber der beginnenden Bildung von unerwünschten Substanzen, die im Gesamt-OLP noch nicht ins Gewicht fallen, zuzuschreiben sein. Als Konsequenz wurde für die weiteren Versuche die Vorgehensweise geändert: die Flüssigphase wurde nun nicht mehr wie vorher als Sammelprobe gewonnen, sondern in den Intervallen der Gasanalysen in Einzelproben aufgefangen, um sie nach einer ersten Auswertung der Gasphasenergebnisse in geeigneter Weise zur Analyse zusammen zu

fügen. Auf diese Weise ließen sich bei einem weiterhin realisierbaren Analytik- und Auswertungsaufwand die ableitbaren Aussagen deutlich stärken.

Die bei weitem häufigsten Produkte in der analysierten Flüssigphase sind Pentadekan und Heptadekan, die Primärprodukte der Decarboxylierung und Decarbonylierung der gesättigten C16- und C18-Fettsäuren (Palmitinsäure und Stearinsäure). Damit wird bezüglich der wesentlichen Reaktionen das aus Vorversuchen bekannte Verhalten frischer Aktivkohlen bei moderaten Crackbedingungen auch von der reaktivierten AK3 gezeigt.

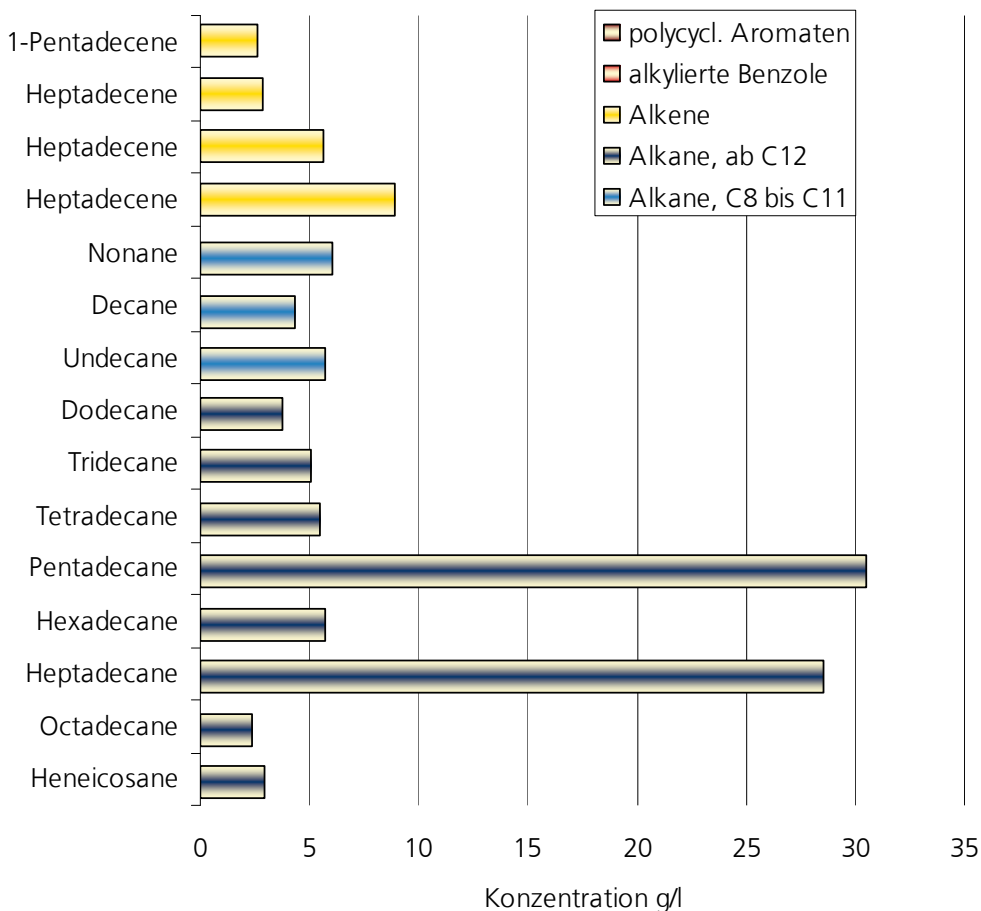


Abbildung 50: Konzentration der identifizierbaren Substanzen unter den 30 stärksten GC-Peaks im Flüssigprodukt des Versuchs Reg-4.

Der Verlauf der Schüttdichte, der Jodzahl und der spezifischen Oberfläche (BET) der AK3 über den beschriebenen Nutzungszyklus zeigt Abbildung 51, gemeinsam mit einer vergleichenden Ansicht der Aktivkohle zu allen Punkten des Zyklusses. Die nicht angegebenen Werte ließen sich nicht ermitteln.

Neben der schon im Zusammenhang mit Abbildung 47 diskutierten Erhöhung der Jodzahl durch die Reaktivierung auf 105 % des Ausgangswertes steigt auch die spezifische Oberfläche an, und zwar auf 111 % des Ursprungswertes. Der Vergleich der beiden Zahlen deutet auf einen überproportionalen Anstieg der Mikroporen gegenüber den Mesoporen hin, was sich nach den Erfah-

runge aus den Vorversuchen in einer Verschiebung des Produktverhältnisses aus OLP und Gas zugunsten des Gasproduktes auswirken sollte. Diese Überlegungen decken sich mit den experimentellen Ergebnissen: wie Abbildung 48 zeigt, steigt der Gasanteil im Produkt von 21-23 % bei der frischen auf 28 Gew.-% bei der reaktivierten AK3, während der OLP-Anteil von 64 auf 55 Gew.-% sinkt. Dies deutet darauf hin, dass für ein flüssigkeitsproduktoptimiertes katalytisches Cracken noch ein deutliches Optimierungspotenzial bei den Reaktivierungsbedingungen besteht.

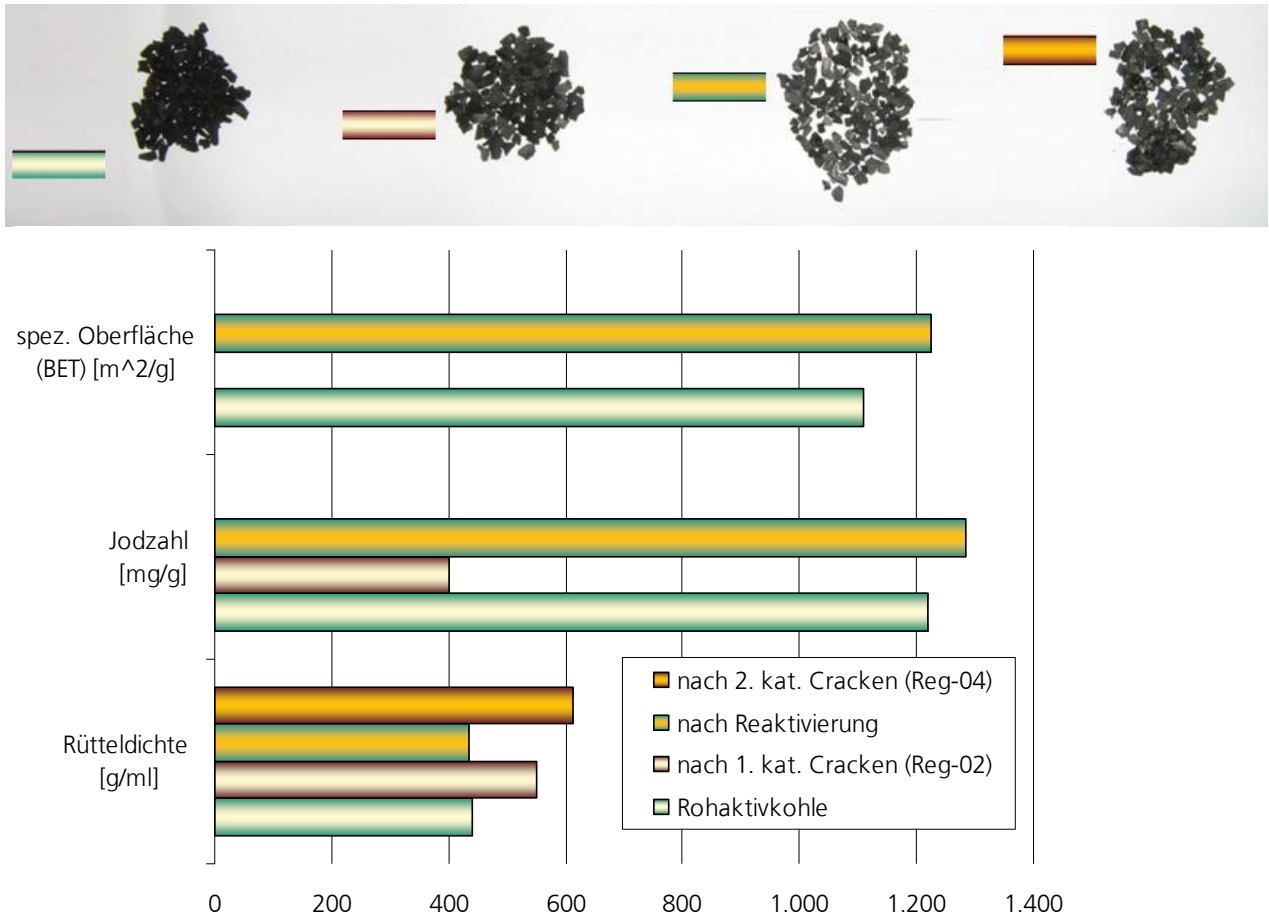


Abbildung 51: Ansichten und Kenngrößen der frischen, der regenerierten und der zum katalytischen Cracken eingesetzten AK3 aus den Versuchen Reg-2 und Reg-4.

Bei gleichbleibender chemischer Zusammensetzung der Aktivkohle sollte die Rütteldichte mit zunehmender Jodzahl und spezifischer Oberfläche (und damit meist verbundener Zunahme des Porenvolumens) tendenziell abnehmen; die Rütteldichte des frischen und des reaktivierten Katalysators sind jedoch nahezu gleich. Dies deutet auf die Ablagerung von Substanzen mit höherer Dichte (Aschen) hin. Dies ist konsistent mit der Beobachtung, dass die Rütteldichte der Aktivkohle nach dem Einsatz als Katalysator vom 1. zum 2. Durchgang deutlich ansteigt. Auch das äußere Erscheinungsbild der Aktivkohle deutet auf Ablagerungen hin, da die tiefschwarze Farbe des Ausgangsmaterials irreversibel durch einen Grauton ersetzt wird. Die Möglichkeit einer Ascheakkumulation im Katalysator sowie eine daraus möglicherweise folgende Begrenzung der Anzahl sinnvoller Reaktivierungszyklen sollte im Projekt nachgang unersucht werden.

6.7.10.4. Reaktivierungszyklen der Formaktivkohle AK4

Aus anderen Versuchsreihen ist bekannt, dass die Verteilung der Porenradien und die spezifische Oberfläche auch Einfluss auf die Leistung des Katalysators hinsichtlich Umsatz und Selektivität hat (siehe hierzu auch Kapitel 6.4.8 »Einfluss der Porenstruktur auf die katalytische Aktivität und Selektivität« im Abschlussbericht des Parallelvorhabens SNG und LPG /Heil-2012/). Da für die katalytische Aktivität jedoch nicht nur Oberfläche und Porenradien von Bedeutung sind, sondern auch die Beschaffenheit der Oberfläche (was bedeutet, dass Art und Zugänglichkeit der aktiven Zentren Einfluss nehmen), können nur experimentelle Untersuchungen zeigen, in wie weit sich die katalytische Aktivität durch die Regeneration verändert. Die Ergebnisse einer solchen Versuchsreihe mit AK4 als Katalysator sind im Folgenden beschrieben.

Für die Versuche zur Regenerierung der Formaktivkohle AK4 werden hier beispielhaft die Versuche AF-11 bis AF-13 einer Versuchsreihe zum Einsatz regenerierter Aktivkohlen mit »Smeu« als Einsatzstoff angegeben. Da während der Versuche immer vor und nach der Regenerierung Proben der Aktivkohle für Analysen genommen werden und zusätzlich auch ein geringer Massenverlust bei der Regenerierung auftritt, reicht die nach einem Zyklus (Einsatz zum katalytischen Cracken, danach Reaktivierung) verbleibende Aktivkohle nicht zur Durchföhrung eines weiteren Zyklus unter gleichen Bedingungen aus. Daher wurden zuerst drei parallele Zyklen mit ungebrauchter Kohle durchgeföhrt und die erzielte Aktivkohle für die folgenden Zyklen zusammengelegt. Im darauf folgenden Durchlauf wurden zwei Zyklen mit der einmal regenerierten Aktivkohle und letztlich noch ein Versuch mit der zweimal regenerierten Aktivkohle durchgeföhrt, wobei wiederum jeweils die Aktivkohlen aus den vergangenen Zyklen zu einer Mischprobe zusammengefasst wurden. Die gewählten Versuchsparameter zeigt Tabelle 20. Betrachtet wird jeweils nur beispielhaft ein Versuch aus den einzelnen Regenerationszyklen.

Tabelle 20: Übersicht der Versuche zur Reaktivierbarkeit von AK4

Versuch	Einsatzstoff nach Tabelle 9, S. 37	Katalysator nach Tabelle 11, S. 39	Stickstoffstrom m [Nl/h]	Masse Katalysator [g]	Temperatur r [°C]
AF-11	Smeu	AK4	100	60	480
AF-12	Smeu	AK4_Reg1	100	60	480
AF-13	Smeu	AK4_Reg2	100	60	480

Eine entsprechende Versuchsreihe wurde auch mit AK3 durchgeföhrt. Die Ergebnisse werden hier allerdings nicht näher beschrieben, da die sich daraus ergebenden Rückschlüsse mit den hier gezeigten identisch sind.

Abbildung 52 zeigt die Massenbilanzen der Versuche, wobei AF-11 der Versuch mit neuer Aktivkohle und AF-12 bzw. AF-13 die Versuche mit zweimal bzw. dreimal regenerierter Kohle darstellen. Der Versuch mit 1x regenerierter AK4 wurde mit leicht veränderten Bedingungen durchgeföhrt, ist somit nicht vollständig mit den gezeigten Ergebnissen vergleichbar und wird daher nicht mit aufgeföhrt.

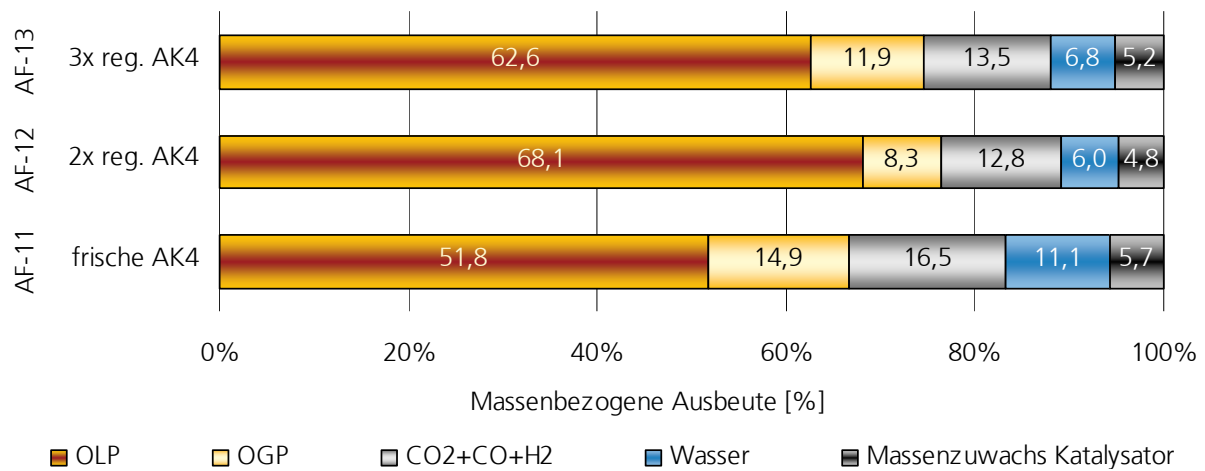


Abbildung 52: Massenbilanzen der Versuche mit Altfett »Smeu« an regenerierter AK4 bei 480 °C
Reaktortemperatur

Ein Vergleich der Massenbilanzen untereinander zeigt, dass die Produktverteilung bei den Versuchen mit regenerierter Aktivkohle sehr ähnlich ist, jedoch deutlich von der mit frischer AK4 erzielten Verteilung abweicht. Die frische AK4 führt zu 11-16 Prozentpunkten weniger OLP als die regenerierten Kohlen, dafür wird deutlich mehr an beiden Gasfraktionen und an Wasser gebildet. Lediglich der Massenzuwachs am Katalysator bleibt annähernd gleich. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die frische Aktivkohle stärker zur Sekundärproduktbildung neigt als die regenerierten Varianten.

Ein ähnliches Verhalten findet sich auch bei den in Abbildung 53 gezeigten Zusammensetzungen der flüssigen Produkte. Auch hier wird deutlich, dass die frische AK4 zu einer höheren Sekundärproduktbildung neigt als die regenerierten Katalysatoren. Die Fraktion »Alkane ab C₁₂«, welche die primären Decarboxylierungs- und Decarbonylierungsprodukte enthält, liegt bei der frischen AK4 um 16-18 Prozentpunkte unter den mit reaktivierten Aktivkohlen erhaltenen Werten. Dies kommt um so stärker zum Tragen, als auch die Ausbeute an OLP im Versuch AF-11 geringer war als in den anderen beiden Versuchen (siehe Abbildung 52). So ergeben sich für den Versuch AF-11 mit frischer AK4 für die langkettigen Alkane insgesamt $54,8 \text{ Gew.-%} \times 55 \text{ Gew.-%} = 28 \text{ Gew.-%}$ Ausbeute bezogen auf den Einsatzstoff, während dies bei den Versuchen AF-12 und AF-13 57 und 44 Gew.-% sind. Aber auch qualitativ unterscheiden sich die Versuchsergebnisse voneinander: nur bei Einsatz der frischen AK4 waren unter den 30 stärksten GC-Peaks polycyclische Aromaten und alkylierte Benzole (in Summe 13 Gew.-%) sowie geringe Mengen Carbonsäuren enthalten. Letztere deuten darauf hin, dass die Kapazitätsgrenze des eingesetzten Katalysators in dem Versuch erreicht wurde.

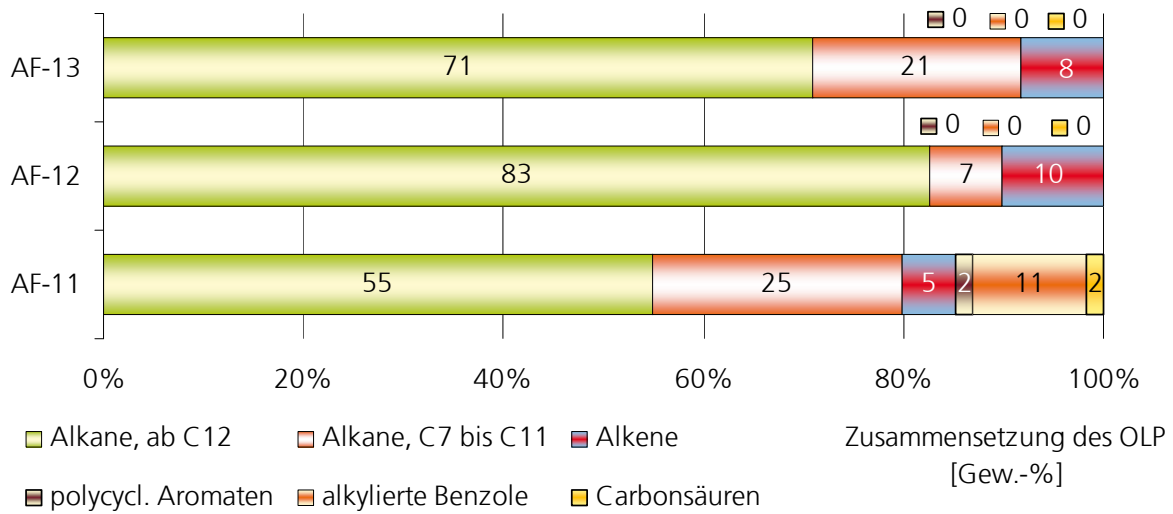


Abbildung 53: Zusammensetzung des Flüssigproduktes aus den Versuchen mit Altfett an regenerierter AK4

Der Verlauf der Gasphasenzusammensetzung des Versuchs AF-12 mit zweifach regenerierter Aktivkohle ist beispielhaft in Abbildung 54 gezeigt; die Ergebnisse für Versuch AF-13 sind hier sehr ähnlich. Ein Vergleich mit den Messungen der Gasphase bei vergleichbaren Versuchsbedingungen (siehe z. B. Abb. 51, S. 76 im Abschlussbericht »SNG und LPG« /Heil-2012/) zeigt – abgesehen von dem »Ausreißer« beim Wasserstoff an 150 min. Versuchszeit - keine relevanten Auffälligkeiten.

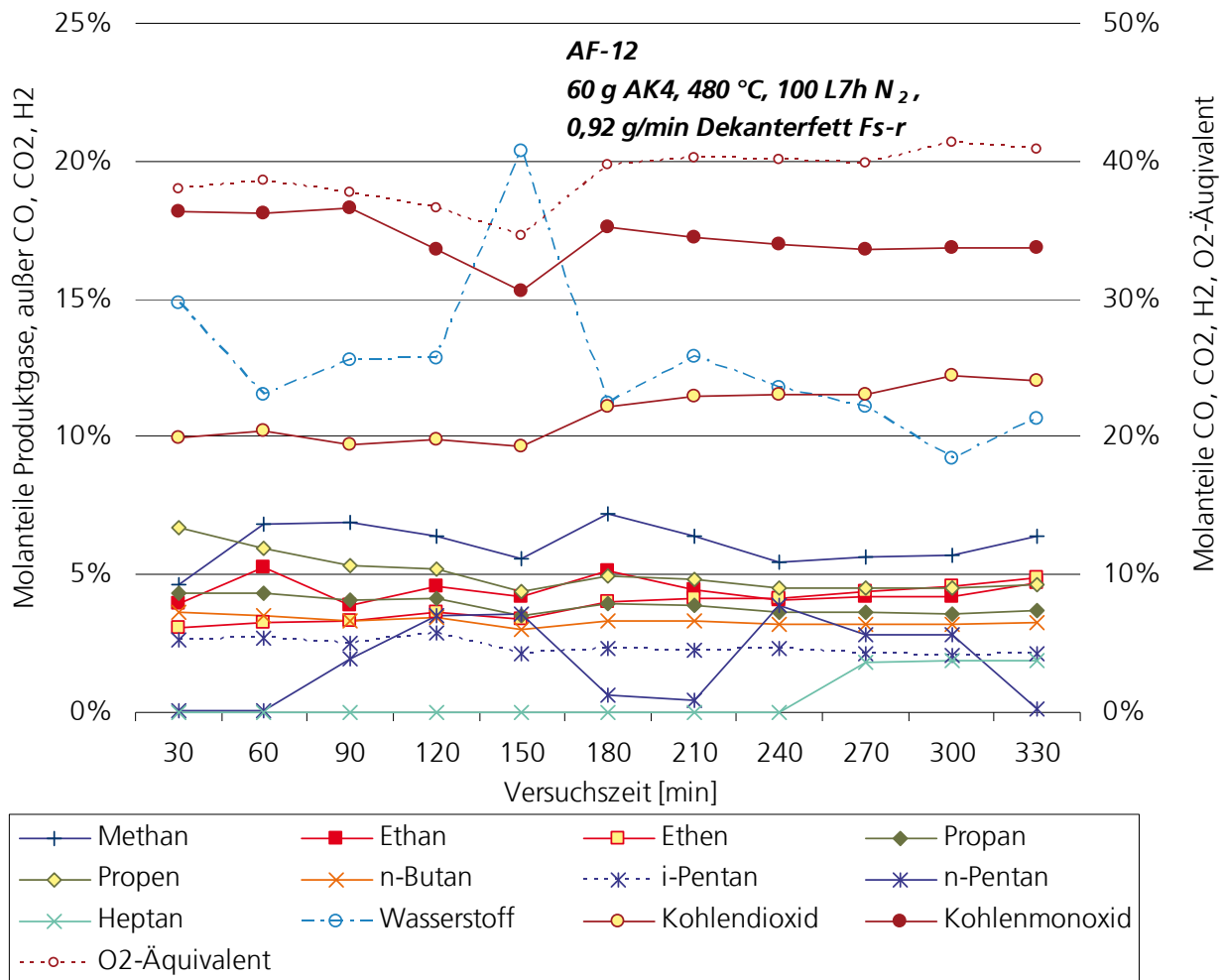


Abbildung 54: Verlauf der Gasphasenzusammensetzung des Versuchs AF-12

Die beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass die mehrfache Regeneration des Katalysators möglich ist, ohne dass dadurch eine Verschlechterung des Produktes eintritt. Es wird im Gegenteil sogar ein besseres Ergebnis im Sinne des vorliegenden Projektes erzielt. So wird bei Verwendung regenerierter Katalysatoren mehr flüssiges Produkt gebildet, und auch die Zusammensetzung des flüssigen Produktes scheint nach ersten Analysen für eine Verwendung als Dieselkraftstoff sogar besser geeignet zu sein, wenn regenerierte Aktivkohle verwendet wird.

Zur weiteren Interpretation der gezeigten Ergebnisse werden diese den Katalysatoreigenschaften in Tabelle 21 gegenübergestellt.

Tabelle 21: Vergleichswerte zur Oberfläche der AK4 nach der Regeneration

<i>Katalysator zustand AK4</i>		neu	nach 1 Zyklus	nach 2 Zyklen	nach 3 Zyklen
<i>Eingesetzt in Versuch</i>		AF-11	(nicht dargestellt)	AF-12	AF-13
Meso- + Mikro-poren	<i>Spez. Oberfläche (BET) [m²/g]</i>	1415	1164	1090	1206
	<i>Porenvolumen [cm³/g]</i>	0,62	0,53	0,45	0,5
Mesoporen	<i>Oberfläche der Mesoporen [m²/g]</i>	80	102	51	61
	<i>Mesoporen-Anteil (Oberfläche)</i>	0,06	0,09	0,05	0,05
	<i>Volumen der Mesoporen [cm³/g]</i>	0,08	0,10	0,05	0,07
	<i>Mesoporen-Anteil (Volumen)</i>	0,13	0,19	0,11	0,14
Mikroporen	<i>Oberfläche der Mikroporen [m²/g]</i>	1245	998	902	1030
	<i>Mikroporen-Anteil (Oberfläche)</i>	0,88	0,86	0,83	0,85
	<i>Volumen der Mikroporen [cm³/g]</i>	0,54	0,44	0,39	0,44
	<i>Mikroporen-Anteil (Volumen)</i>	0,87	0,83	0,87	0,88

Die Messungen zeigen, dass die gesamte spezifische Oberfläche und das gesamte Porenvolumen bei den reaktivierten Aktivkohlen deutlich unter den Werten der frischen Aktivkohle liegen. Diese Unterschiede sind nach den Ergebnissen in Tabelle 21 hauptsächlich auf Veränderungen im Bereich der Mikroporen zurückzuführen, während spezifische Oberfläche und spezifisches Volumen der Mesoporen sich nicht mit einem eindeutigen Trend ändern und bei der einmal reaktivierten Aktivkohle sogar höher sind als bei dem ungebrauchten Katalysator.

Ein Vergleich der Katalysatoreigenschaften aus Tabelle 21 mit den Versuchsergebnissen aus Abbildung 52 und Abbildung 53 zeigt ein Verhalten, dass sich mit früheren Versuchsergebnissen deckt: die langkettigen Primärprodukte nehmen mit steigender spezifischer Oberfläche (insbesondere der Mikroporen) ab, während die Sekundärprodukte (kürzere Kohlenwasserstoffe in der Flüssig- und Gasphase sowie aromatische Verbindungen) zunehmen. Dies deckt sich mit den in Kapitel 6.4.8 »Einfluss der Porenstruktur auf die katalytische Aktivität und Selektivität« im Abschlussbericht des Parallelvorhabens SNG und LPG /Heil-2012/ abgeleiteten Hinweisen darauf, dass der Hauptanteil der katalytischen Aktivität am ehesten im Bereich der Mikroporen zu finden sein wird.

Die kombinierten Ergebnisse aus experimentellen Untersuchungen und den Messungen der Bestimmung von Oberfläche, Porenvolumen und Porenradien der Aktivkohle zeigen, dass durch die Wahl der Aktivkohle sowie deren Regenerierung ein erheblicher Einfluss auf die entstehenden Produkte ausgeübt werden kann. Grundsätzlich konnte gezeigt werden, dass eine mehrfache Regenerierung der Aktivkohle möglich ist. Die Unterschiede zwischen den Versuchsergebnissen konnten mit den durch die Regeneration verursachten Unterschieden in der Porenstruktur korreliert werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Reaktivierung eine gute Option zur Verlängerung der Standzeit von Aktivkohlekatalysatoren beim katalytischen Cracken darstellt. Chemische Regenerierungsverfahren hingegen werden nicht weiter verfolgt. Dies engt als Konsequenz den Kreis der als Katalysatoren zu verwendenden Aktivkohlen auf die dampfaktivierten Sorten ein, da nur bei diesen die prinzipielle Möglichkeit gegeben ist, durch Reaktivierung den Zustand der Frischware wieder herzustellen.

In der Regel kann durch die Wahl der Parameter bei der Reaktivierung auch die entstehende Oberfläche zumindest teilweise beeinflusst werden. Hier ist daher noch ein deutliches Optimierungspotenzial bei der Entwicklung konkreter Einsatz- und Reaktivierungszyklen in der späteren Anwendung des Verfahrens gegeben.

6.7.11. Gezielte Erzeugung gasförmiger Wertstoffe

Im hier berichteten Vorhaben sollten erstmals orientierende Voruntersuchungen zur gezielten Herstellung gasförmiger Wertstoffe durch katalytisches Cracken biobasierter Fette und Öle durchgeführt werden. Hierzu wurden gemeinsam mit dem Projekt »SNG und LPG« Untersuchungen durchgeführt, welche zum Umbau der Versuchsanlage geführt haben, wie er in Kapitel 6.6 ab S. 31 beschrieben ist. In dem genannten Parallelprojekt wurden nachfolgend ausführliche Untersuchungen zur gezielten Wertschöpfung aus der Gasphase durchgeführt.

In diesem Vorhaben konnte gezeigt werden, dass sich aus biobasierten Fetten und Ölen mittels katalytischem Cracken an Aktivkohle nennenswerte Mengen gasförmiger n-Alkane gewinnen lassen, wobei deren molare Konzentration im Produktgas mit sinkender Molekülgröße zunimmt. Für die verschiedenen Bestandteile konnten Absatzpotenziale im Erdgas- und Flüssiggasmarkt, insbesondere als Substitution von fossilem LPG zur Herstellung von 100% biobasiertem Biomethan zur Einspeisung ins Erdgasnetz, aufgezeigt werden. Weitere Absatzpotenziale liegen in der Beimischung im Kraftstoffbereich (Flüssiggasfahrzeuge). Dennoch wird eine wirtschaftliche Umsetzung des Verfahrenskonzeptes nur in der gleichzeitigen Wertschöpfung aus den Flüssigprodukten möglich sein. Diese bestehen beim Einsatz von Aktivkohlekatalysatoren hauptsächlich aus n-Alkanen mit bis zu 17 C-Atomen. »Anorganische« (nicht kohlenstoffbasierte) Katalysatoren liefern im Gasprodukt erhöhte Mengen an Ethen und Propen, die als Chemierohstoffe einen zusätzlichen Absatzmarkt erschließen könnten. Jedoch sind hier bei den Flüssigprodukten teils Alkene, teils alkylierte Benzole vorherrschend, so dass auch hier Verwertungsmöglichkeiten abseits der Alkane als typische biobasierte Dieselsubstituenten gewählt werden müssen.

An Aktivkohle als Katalysator wurden bis zu 34 Gew.-% Ausbeute entsprechend 47 % energetischer Ausbeute für den organischen Anteil am Gasprodukt (OGP) erzielt. Mit einem HZSM-5-Zeolithen als »anorganischem« Katalysator konnten bis zu 43 Gew.-% Ausbeute entsprechend 64 % energetischer Ausbeute für das OGP erreicht werden. Geeignete Reaktortemperaturen für die gezielte Wertschöpfung aus der Flüssigphase lagen bei 475 – 500 °C.

In Versuchsreihen zur Verfahrensentwicklung konnte gezeigt werden, wie sich neben der Einstellung der Reaktortemperatur als wichtigste Prozessgröße auch die Variation des spezifischen Katalysatoreinsatzes (Katalysator-zu-Feedstrom-Verhältnis) und der Verweilzeit, die Wahl des Katalysators und eine Rückführung des organischen Flüssigproduktes zur Steuerung des Prozesses verwenden lassen.

Für eine detailliertere Beschreibung der Ergebnisse sei auf den Schlussbericht des Vorhabens (/Heil-2012/) verwiesen. Darüber hinausgehende Versuche unter gasausbeuteoptimierten Bedingungen sind im vorliegenden Bericht mit den Versuchen HV-03 in Kapitel 6.7.5 »Umsetzung von Havariefett« und AF-08 in Kapitel 6.7.7 »Umsetzung von Fettsäureproduktionsrückständen« beschrieben. Auch die Versuche AF-09 und AF-10 im letztgenannten Kapitel sind ganz oder teilweise mit Reaktortemperaturen durchgeführt worden, wie sie zur gezielten Gasproduktherstellung Verwendung finden.

6.7.12. Einfluss der Porenstruktur auf die katalytische Aktivität

Um den Einfluss der Porenradienverteilung der Aktivkohlekatalysatoren auf die Leistungsfähigkeit beim katalytischen Cracken zu untersuchen, wurden eine frische und eine gebrauchte, ausgedampfte Probe der Aktivkohle AK1 mittels N_2 -Adsorption untersucht. Die Ergebnisse wurden im Rahmen des Projektes 03KB028 »SNG und LPG« ausgewertet, sollen wegen ihrer Relevanz für das hier berichtete Projekt jedoch an dieser Stelle kurz zusammengefasst werden.

Als Indiz für die erste Beurteilung einer Aktivkohle hinsichtlich ihrer Eignung für das katalytische Cracken bieten sich Größen an, die sowohl den Mikro- als auch den Mesoporenbereich umfassen. Die spezifische Oberfläche nach *Brunauer, Emmett* und *Teller* ist hier eine geeignete Größe, da sie den gesamten relevanten Bereich abbildet und zudem für viele Aktivkohlen in den Datenblättern verfügbar ist /Brunauer-1938/DIN 66 131/. Für eine weitergehende Beurteilung bietet sich nach derzeitigem Kenntnisstand die kumulative spezifische Oberfläche der Mikroporen von bis $r = 0,2 - 0,4$ nm entsprechend $d = 0,4 - 0,8$ nm, behelfsweise auch der kumulative spezifische Oberfläche des gesamten Mikroporenbereichs nach *Horvath* und *Kawazoe* an, wie sie sich aus der Stickstoffadsorption ableiten lässt /DIN 66 135-4/. Die Berücksichtigung noch kleinerer Poren (Mikroporen unterhalb von $r=0,2$ nm sowie Submikroporen) erscheint nicht sinnvoll, da die katalytisch zu beeinflussenden Moleküle zu groß für den Eintritt in diese Poren sind. Für die ausführliche Auswertung sei hier auf den 4. Zwischenbericht des Projektes »SNG und LPG« verwiesen.

Die Jodzahl nach CEFIC misst Poren mit Abmessungen ab 1 nm /CEFIC-1986/Gergova-1993/ /Girgis-2002/. Der wie oben ausgeführt als besonders relevant anzusehende Mikroporenbereich mit Radien von 0,2 - 0,4 nm entsprechend $d = 0,4 - 0,8$ nm wird mit der Jodzahl gerade nicht abgebildet. Wenn die Jodzahl häufig mit der katalytischen Aktivität der Aktivkohle beim katalytischen Cracken korreliert, so ist dies dennoch nicht verwunderlich, da bei der Bildung und Verblockung des Porensystems nicht selten der gesamte Mikroporenbereich ($d = 0,4 - 2,0$ nm) betroffen ist. Insbesondere bei stark mikroporösen Adsorbentien ist eine ansatzweise Linearität zwischen »BET-Oberfläche« und Jodzahl jedoch nicht mehr gegeben, da hier die hohe spezifische Oberfläche meist auf Poren mit Radien unterhalb von 0,5 nm beruht. Gergova et al. beispielsweise berichten von Fällen, in denen die Jodzahl bei (auf sehr hohem Niveau) steigender »BET-Oberfläche« abnimmt, wobei die hohe spezifische Oberfläche in erster Linie auf Poren mit Durchmessern unterhalb 1 nm zurückzuführen ist /Gergova-1993/. Die Jodzahl kann also sehr wohl als Indiz, insbesondere bei hohen Zahlenwerten jedoch nicht als eindeutiges Maß für die katalytische Aktivität eines Adsorbens beim katalytischen Cracken herangezogen werden.

Für detailliertere Ergebnisse sei auf das Kapitel 6.4.8 »Einfluss der Porenstruktur auf die katalytische Aktivität und Selektivität« im Schlussbericht des Vorhabens »SNG und LPG« (dort S. 78 ff.) verwiesen.

6.7.13. Prozessparameter

Ein Ziel des Projektes war es, möglichst optimale Parameter festzulegen, die eine effektive Umsetzung von fett- und ölhaltigen Reststoffen in flüssige Kraftstoffkomponenten erlauben. Hierfür wurden insbesondere Parameter wie der notwendige Vorreinigungsgrad der Rohstoffe zum Schutz der Einsatzstoffpumpen, Verdampfungstemperatur, Art der Aktivkohle, Reaktionstemperatur und Verweilzeit untersucht.

Hinsichtlich dieser Untersuchungen lässt sich feststellen, dass ein Großteil der Parameter vor allem vom Einsatzstoff und dessen Zusammensetzung abhängt.

Bezüglich der Verdampfungstemperatur konnten speziell in den Laboruntersuchungen wichtige Erkenntnisse gewonnen werden. Werden Rohstoffe eingesetzt, deren Zusammensetzung hauptsächlich aus Triglyceriden besteht, so liegt deren Verdampfungstemperatur hauptsächlich zwischen 400°C und 450°C. Reaktionstemperaturen über 450 °C führen zu verstärktem sekundären Cracken, niedrigere Temperaturen (wie Vorerfahrungen zeigen) zu unvollständigem Umsatz. Daher ist es bei diesen Einsatzstoffen zumindest im Versuchsmaßstab sinnvoll, sowohl die Verdampfer- als auch die Reaktortemperatur zu 450°C zu wählen. Auf einen Produktüberhitzer kann hier verzichtet werden.

Werden jedoch Stoffe eingesetzt, deren Siedebereich oder Siedepunkt deutlich unterhalb der Reaktionstemperatur liegt, wie dies bei Gemische mit mit einem hohen Gehalt an freien Fettsäuren oder insbesondere an Methylestern der Fall ist, so wird vor dem Reaktor noch ein Überhitzer benötigt, wie er in der Technikumsanlage eingesetzt wird, um die verdampften Substanzen auf die Reaktionstemperatur aufzuheizen und so zu verhindern, dass die Stoffe erst im Reaktor aufgeheizt werden müssen.

Die Versuche haben weiterhin gezeigt, dass die drei wichtigsten variablen Parameter für die entstehenden Produkte eine Kombination aus der Reaktionstemperatur, der Verweilzeit und der Art der Aktivkohle sind. So zeigt sich, dass möglichst eine Temperatur von 450-460°C im Reaktor gewählt werden sollte, was zu einem maximalen Anteil flüssiger Produkte führt, gleichzeitig aber auch die Bildung aromatischer Verbindungen und Verkokungen verringert und so die Lebensdauer des Katalysators erhöht. Bezüglich des Katalysators selbst kann gesagt werden, dass insbesondere durch dessen spezifische Oberfläche und die Porenstruktur die später entstehenden Produkte beeinflusst werden. Weiterhin ist im Falle von Aktivkohle eine spätere Regenerierbarkeit sowie eine hohe Festigkeit für einen Produktionsprozess von großer Bedeutung. Bevorzugt sollten hier dampfaktivierte Aktivkohlen verwendet werden, da diese leicht regenerierbar sind und eine höhere mechanisch Festigkeit als chemisch aktivierte Aktivkohlen aufweisen. Die Lebensdauer bzw. Standzeit der Kohlen hängt insbesondere von deren Belastung ab. Das maximal erreichbare Verhältnis von Katalysator- zu Feedmasse bis zur Deaktivierung des Katalysators ließ sich zu etwa 0,15 ermitteln. Danach konnte nicht mehr sicher ein vollständiger Umsatz erzielt werden.

Eine Erhöhung der Verweilzeit im Katalysatorbett, welche hauptsächlich durch den aufgewandten Stickstoffstrom und die zugegebene Menge Feed gesteuert wird, kann zu einer Verringerung der Aromatenbildung und Verkokung genutzt werden. Zur Einstellung der optimalen Verweilzeit müssen jedoch noch weitergehende Versuche durchgeführt werden. Erste Ergebnisse zeigen zwar positive Tendenzen, jedoch konnte auch teilweise kein vollständiger Umsatz in den Versuchsreihen erreicht werden. Durch eine optimale Anpassung der Verweilzeit in Kombination mit der Reakti-

onstemperatur kann in Zukunft allerdings erreicht werden, dass ein einheitlicheres Produkt entsteht und sich die Standzeit des Katalysators im Prozess erhöht. Zu diesem Zweck sind jedoch keine starren Parameter, sondern Temperaturrampen in Kombination mit einem variablen Stickstoffstrom oder auch Wasserdampfzugabe nötig. Aus energetischer Sicht wäre sicherlich die Nutzung von im Prozess entstehendem Gas eine effiziente Variante, um die Verweilzeit einzustellen.

6.8 Technikumsuntersuchungen

6.8.1. Aufbau der Technikumsanlage

Grundsätzlich folgt der Aufbau der Technikumsanlage dem Verfahrensprinzip der kleineren, in Kapitel 6.6 ab S. 31 beschriebenen Laboranlage. Insgesamt können im Gegensatz zur Laboranlage aber etwa 3 l/h Altfett umgesetzt werden, was einem Scale-up-Faktor von etwa 50 entspricht. Zwei weitere wichtige Unterschiede stellen die Konzepte zur Verdampfung und Überhitzung sowie zum Kühlen des Produktes nach dem Reaktor dar. Während in der Laboranlage ein schräg liegendes Rohr für das Aufheizen, Verdampfen und Überhitzen des Feedstromes verwendet wird, erfordert der Aufbau in der wesentlich größeren Technikumsanlage ein dreigeteiltes Konzept. Daher wird für das Aufwärmen, Verdampfen und Überhitzen jeweils eine einzelne Teiloperation genutzt. Der aus dem Reaktor austretende Produktgasstrom wird mittels einer Quenche abgekühlt und so das OLP auskondensiert (in der Laboranlage wurde dieser Teil mittels zweier Schlangenkühler umgesetzt). Die Anlage wird zudem automatisiert betrieben, so dass während eines Versuches kein Zugang zur Anlage benötigt wird. Sämtliche Messdaten laufen auf einem Rechner in der Leitwarte zusammen, von wo auch alle Teile der Anlage gesteuert und überwacht werden können.

Abbildung A - 2 auf S. 132 im Anhang zeigt ein Fließbild der Technikumsanlage in Form eines Screenshots der Anlagensteuerung.

Die Technikumsanlage erstreckt sich über insgesamt vier Etagen, wobei auf der untersten Ebene die thermische Nachverbrennung und auf der obersten Ebene ein Wassertank zur Prozesswasserversorgung der Anlage montiert wurde. Der hauptsächliche Teil der Anlage ist in Abbildung 55 und Abbildung 56 zu sehen. Die Fotos zeigen die Anlage noch ohne Isolierung und zum Teil ohne Heizung, so dass der eigentliche Aufbau besser zu erkennen ist. Vor Beginn der Versuche wurden die einzelnen Anlagenteile komplett isoliert.



Abbildung 55: Aufbau der Technikumsanlage vor Isolierung, Teil 1

Im Behälter B2100 wird das Edukt unter Rühren auf etwa 80°C erwärmt und homogenisiert. Gefördert wird das Feed nicht über die in der Abbildung dargestellte Pumpe P2010, sondern mit der auch im Labor verwendeten und in Kapitel 6.6.1 (S. 31 ff.) beschriebenen Schlauchpumpe, da nur mit dieser ein kontinuierlicher Massenstrom eingestellt werden konnte und auch keine Gefahr einer Beschädigung der Pumpe durch eventuell vorhandene Feststoffe besteht. Die Pumpe fördert das Edukt in einen Vorwärmer W3220, wo es auf 350°C erwärmt wird. Von dort gelangt es in den Verdampfer A3000, der ebenfalls elektrisch beheizt wird. Zur besseren Wärmeleitung wurden die Heizelemente mit einem Wärmeleitcement ausgekleidet. Der Verdampfer wurde als Sumpfverdampfer ausgeführt und besteht aus zwei miteinander verschraubten Klöpperböden, denen zuvor der zylindrische Schuss entfernt wurde. In den Verdampfer kann optional Wasserdampf eingeleitet werden. Unterhalb des Verdampfers befindet sich der Behälter B3100, in den bei Bedarf während oder nach einem Versuch über ein elektrisches Ventil nicht verdampfbare Edukte abgelassen werden kann. Dies kann bei manchen Einsatzstoffen notwendig sein, insbesondere, wenn diese einen hohen Anteil mineralischer, hochsiedender oder zur Polymerisation neigender Komponenten enthalten, welche sich mit der Zeit anreichern und dann die innere Oberfläche des Verdampfers mit einer wärmeisolierenden Schicht bedecken würden. Mit Hilfe der Ab-

lassvorrichtung kann dem vorgebeugt werden, indem während des Prozesses abschnittsweise ein kleiner sogenannter Bleedstream aus dem Verdampfer abgelassen und so ein Verkrusten der Oberfläche verhindert wird.

Nach dem Verdampfen gelangt das Edukt in einen 2,5 m langen Überhitzer W3210, welcher aus einem ebenfalls elektrisch beheizten und mit Füllkörpern bestückten Rohr besteht. Unterhalb des Überhitzers (oder alternativ in den Verdampfer A3000) wird auch der zur Prozessführung benötigte und bereits auf 450°C aufgeheizte Stickstoff hinzugegeben. Der Überhitzer dient dazu, das Gasgemisch auf die gewünschte Reaktionstemperatur von in der Regel 450 °C zu erwärmen, was insbesondere für unterhalb der Reaktionstemperatur siedende Komponenten, wie etwa freien Fettsäuren oder Methylestern, sehr wichtig ist, da diese ansonsten erst im Reaktor aufgeheizt würden und so ein Großteil der Katalysatorschüttung nicht für die Reaktion genutzt werden kann, was dann zu einem nicht vollständigen Umsatz oder unerwünschten Produkten führen könnte.

Der wiederum elektrisch beheizte Festbettreaktor C3050 wird von oben nach unten durchströmt und hat ein Volumen von etwa 6 l, so dass bei einer mittleren Schüttdichte der Aktivkohle von ca. 420 g/l der Reaktor mit etwa 2,5 kg Katalysator befüllt werden kann. Das Katalysatorfestbett wird von einer Lochplatte getragen, auf welcher zusätzlich Glaswolle aufliegt, um den Austrag der Schüttung während eines Versuches zu verhindern. Nach dem Reaktor wird das Produkt in eine Quenche A6000 geleitet. Die Quenche besteht aus einem Rohr, in welchem am oberen Ende zwei Hohlkegeldüsen übereinander angeordnet sind. Im unteren Teil des Rohres kann eine Schüttung aus Destillations-Füllkörpern eingebracht werden. Über die Kegeldüsen wird Wasser in den heißen Gasstrom gesprüht, welcher so abkühlt und zum Teil kondensiert. Im als Dekanter fungierenden unteren Bereich des Rohres findet eine Phasentrennung zwischen dem Wasser und den Kohlenwasserstoffen statt. Die flüssigen Kohlenwasserstoffe werden über einen Überlauf in den Produktbehälter überführt; das gasförmige Produkt wird zusammen mit dem Stickstoff in die thermische Nachverbrennung geleitet und dort verbrannt. Das Wasser der Quenche wird mit einem temperierten Kühlmittel rückgekühlt und so im Kreis geführt. Die Phasengrenze zwischen OLP und Wasser sowie der Füllstand werden mit einer Kamera an einem Schauglas der Quenche überwacht, die dem Anlagenfahrer die Einstellung des Volumenstroms für das Wasser und so auch die Füllstandseinstellung erlaubt. Somit wird sichergestellt, dass keine größeren Mengen Wasser in das Produkt und umgekehrt auch kein brennbares Produkt in die Pumpe gelangen.



Abbildung 56: Aufbau der Technikumsanlage vor Isolierung, Teil 2

6.8.2. Versuche an der Technikumsanlage

Ein echter Umbau der Technikumsanlage zur Anpassung auf die Anforderungen der zu verwendenden Einsatzstoffe war im Projektrahmen nicht geplant. Während der Projektlaufzeit wurden jedoch verschiedene Optimierungen an der vorhandenen Technikumsanlage zum katalytischen Cracken vorgenommen, um einen aussagekräftigen Betrieb zu gewährleisten. So wurden die Steuerungstechnik der Technikumsanlage optimiert, verbesserte Regelungsmechanismen implementiert und eine verbesserte Einsatzstoffdosierung implementiert.

In einem ersten Versuch zum katalytischen Cracken von biobasiertem Altfett in der Technikumsanlage wurde ursprünglich präferierte Aktivkohle AK1 nach Tabelle 11 (S. 39) eingesetzt. Der Katalysator erwies sich dabei als mechanisch zu instabil für diese Anwendung: ein bedeutender Teil der Aktivkohlemasse wurde bereits vor Zugabe des Feedstromes abgerieben und fand sich als

Ablagerung in der oberen Schicht der Füllkörper der dem Reaktor nachgelagerten Quenche wieder. Dort erzeugte der Aktivkohlestaub einen Druckverlust, wie er ohne Ablagerungen praktisch nur durch ein näherungsweise Fluten des Füllkörperbettes hervorgerufen werden könnte. Das Prozessleitsystem versetzte die Anlage daraufhin automatisiert in den Zustand des kontrollierten Herunterfahrens.

Als erste Konsequenz wurden zusätzliche Maßnahmen zur Katalysatorstaubrückhaltung ergriffen. Ein Feinstaubfilter, wie er für den Einsatz der AK1 sowie von Aktivkohlen mit ähnlich hoher Abriebneigung notwendig wäre, lässt sich jedoch nicht installieren, da das hierdurch provozierte Risiko der Verblockung des Produktausgangsweges nicht eingegangen werden kann.

Als Ergebnis aus diesem Versuch ist festzuhalten, dass bereits im kleintechnischen Einsatz deutlich mehr Wert auf die Abriebfestigkeit der Katalysatoren gelegt werden muss, als dies im Labormaßstab der Fall ist. Da die Phosphorsäureaktivierung von Aktivkohlen im Allgemeinen stark zu Lasten der mechanischen Festigkeit geht, wurden im weiteren Projektverlauf nur noch gasaktivierte Aktivkohlen als Katalysator verwendet.

Diese Konsequenz deckt sich mit dem Resümee aus Kapitel 6.7.7, wo aufgrund der deutlich besseren Regenerierbarkeit ebenfalls dampfaktivierte Aktivkohlen als die Katalysatoren der Wahl für den weiteren Projektverlauf identifiziert wurden.

Die Parameter für die ersten Versuche an der Technikumsanlage wurden basierend auf den gesammelten Erkenntnissen aus Versuchen an der Laboranlage ausgewählt. Trotz des grundsätzlich ähnlichen Aufbaus sind jedoch die gewählten Parameter an einer größeren Anlage nicht immer vollständig umzusetzen. Zudem muss damit gerechnet werden, dass es aufgrund der im vorherigen Kapitel beschriebenen Unterschiede bezüglich Verdampfung und Kondensation zu abweichenden Ergebnissen trotz gleicher Einstellungen kommen kann. Weiterhin müssen durch den vergrößerten Maßstab auch einige Bedingungen angepasst werden. So wird es in der Technikumsanlage vermutlich zu geringeren Wärmeverlusten als in der Laboranlage kommen; andererseits kann es, bedingt durch den wesentlich größeren Querschnitt des Reaktors, auch zu Problemen bei der Energiezuführung in den Reaktionsraum geben. Dies ist speziell dann von Bedeutung, wenn es aufgrund des höheren Massenstroms zu einer ausgeprägten Wärmetönung der Reaktion kommt. Dies konnte bislang im kleinen Maßstab nicht beobachtet werden, könnte jedoch im Technikum eine wichtige Einflussgröße sein.

Die wichtigsten Prozessparameter der Technikumsversuche sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

In jedem Versuch wurden 6 l Aktivkohle verwendet, was einer Masse von etwa 2,5 kg entspricht. Der Massenstrom wurde an der Pumpe auf den maximal möglichen Wert von 50 g/min eingestellt. Der tatsächliche Wert des zugeführten Eduktes schwankt jedoch während eines Versuches aufgrund zu überwindender Höhenunterschiede und durch den Verdampfungsprozess bedingter Druckschwankungen stark, so dass die Massenbilanz erst nach einem Versuch anhand der aus dem Vorlagenbehälter entnommenen Menge und der am Ende erhaltenen Menge erstellt werden kann. Der Stickstoffstrom wurde während der Versuche reduziert und letztlich auf den minimal möglichen Wert von 1000 l/h eingestellt. Die Reaktortemperatur wurde auf 460°C bzw. 450 °C festgelegt. Die Versuchsdauer betrug bis auf T-03 jeweils 4 Stunden. Die gewählten Parameter entsprechen mit Ausnahme des Stickstoffvolumenstroms jeweils dem Scale-up-Faktor von 50, bezogen auf die Laboranlage.

Tabelle 22: Basisdaten der Technikumsversuche

<i>Ken- nung</i>	<i>Aktivkohle typ nach Tabelle 11 (S.39)</i>	<i>Aktivkohle- einsatz [l]</i>	<i>Einsatzstoff nach Tabelle 9 (S. 37)</i>	<i>N₂-Strom [Nm³/h]</i>	<i>Feedstrom [g/min]</i>	<i>T_{soll} Reaktor [°C]</i>	<i>Erzeugtes OLP [kg]</i>
T-01	AK4	6	Smeu	1,5	50	460	2,4
T-02	AK4	6	HV-2	1,5	50	460	3,3
T-03	AK4	6	HV-2	1,1	50	460	3,2
T-04	AK3	6	HV-2	1	50	450	0,9
T-05	AK3	6	HV-2	1	50	450	3,2

6.8.3. Ergebnisse aus Versuchen an der Technikumsanlage

Aufgrund der Betriebserfahrungen bei den Versuchen wurden zwischen diesen verschiedene Parameteranpassungen oder Umbauten vorgenommen. Aus diesem Grund sind die Versuche in der Technikumsanlage untereinander nur bedingt vergleichbar. Insbesondere sind jedoch bei den beschriebenen Versuchen die Ungenauigkeiten in der Bestimmung einzelner Produktklassen so groß, dass keine aussagekräftigen Massenbilanzen angegeben werden können. Beispielsweise deuteten beim letzten durchgeführten Versuch ein am Schauglas der Quenche sichtbarer Nebel sowie ein bei der Gasprobennahme an der Zuleitung zur thermischen Nachverbrennung sichtbares Aerosol auf einen vermutlich bedeutenden Verlust von zuvor nicht kondensierten Substanzen hin. Diese Stoffe werden in der thermischen Nachverbrennung mit verbrannt und werden so für die Massenbilanz nicht erfasst.

Abbildung 57 zeigt beispielhaft für den Versuch T-05 einige Temperaturverläufe in der Anlage. Aufgrund der Konstanz der Temperaturen in der Aktivkohleschüttung von etwa 120 – 250 min. Versuchszeit kann allerdings davon ausgegangen werden, dass in etwa ein stationärer Betriebspunkt erreicht wurde.

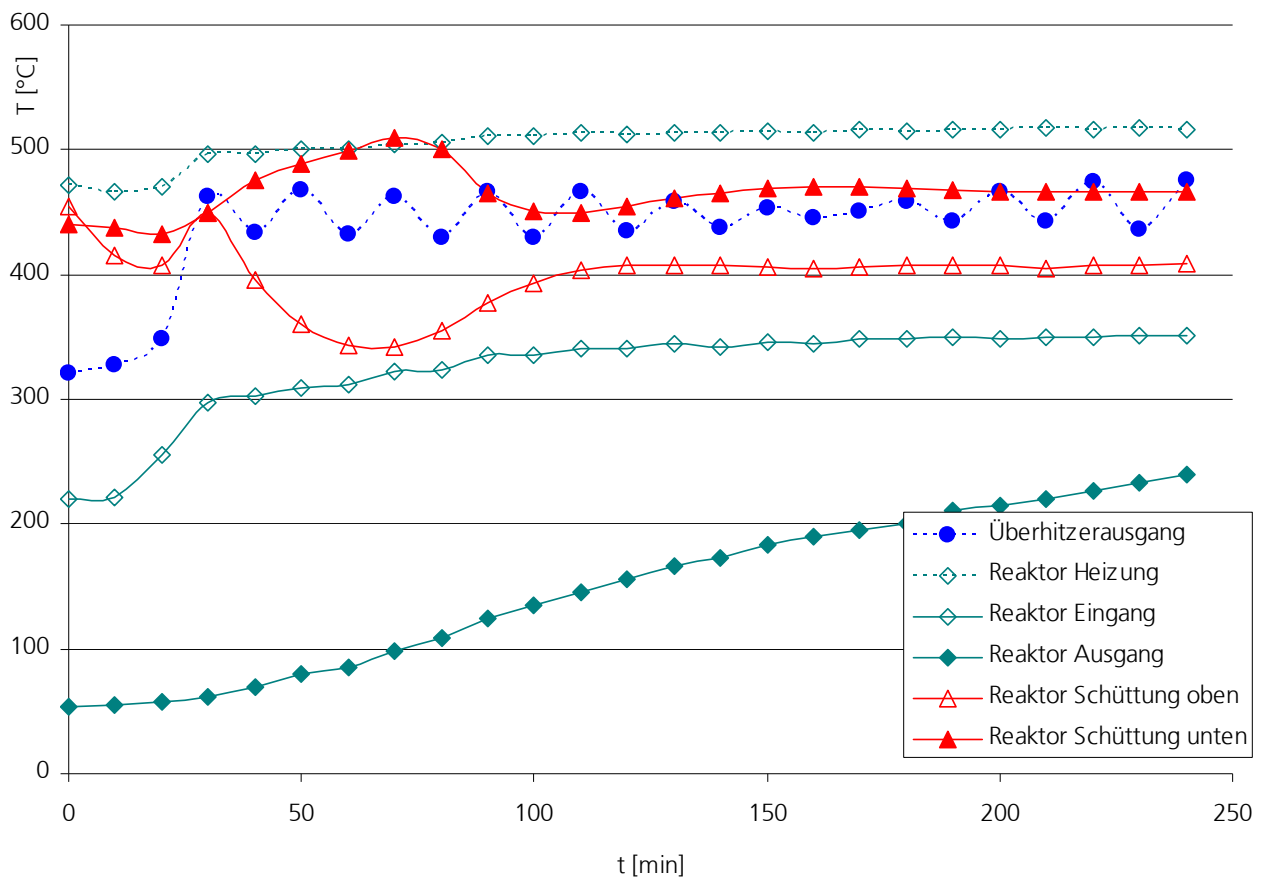


Abbildung 57: Temperaturprofile im Versuch T-05

Anhand der gesammelten Versuchsdaten und Analyseergebnisse des Produkts sind positive Trends erkennen, welche zeigen, dass die Umsetzung der Laborergebnisse in den Technikumsmaßstab erfolgreich realisiert werden konnte. So zeigen beispielsweise die Analyseergebnisse des flüssigen Produkte aller Technikumsversuche in Abbildung 58 (und in detaillierterer Form beispielhaft für den Versuch T-03 in Abbildung 59) sowie die in Abbildung 60 beispielhaft für den Versuch T-05 gezeigte Zusammensetzung des organischen Teils der Gasphase Ergebnisse, die sich mit denen aus der Laboranlage weitgehend decken.

Auch wenn aufgrund der in den Versuchen unterschiedlichen Prozessparameter keine Vergleiche zwischen den einzelnen Versuchen untereinander gezogen werden können, zeigen die Ergebnisse jedoch einen Trend, der eine gelungene Maßstabsvergrößerung bestätigt. Es konnten beispielsweise in keinem der Versuche Fettsäuren oder Triglyceride im Produkt nachgewiesen werden, was auf einen nicht vollständigen Umsatz schließen lassen würde. Ebenso scheint die Aufteilung der einzelnen Substanzgruppen dem zu entsprechen, was bereits aus den Ergebnissen der Laboruntersuchungen bekannt ist. So geht ein hoher Anteil mono- und polyaromatischer Verbindungen zum Beispiel mit einem erhöhten Anteil der Alkane bis C11 einher.

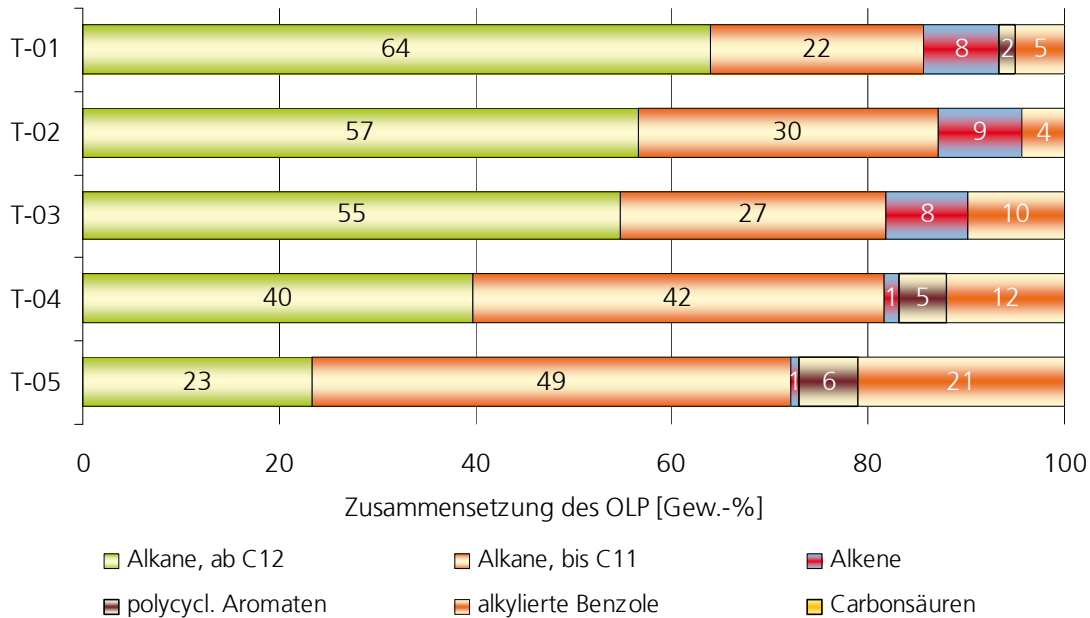


Abbildung 58: Zusammensetzung der Flüssigphase in den Technikumsversuchen

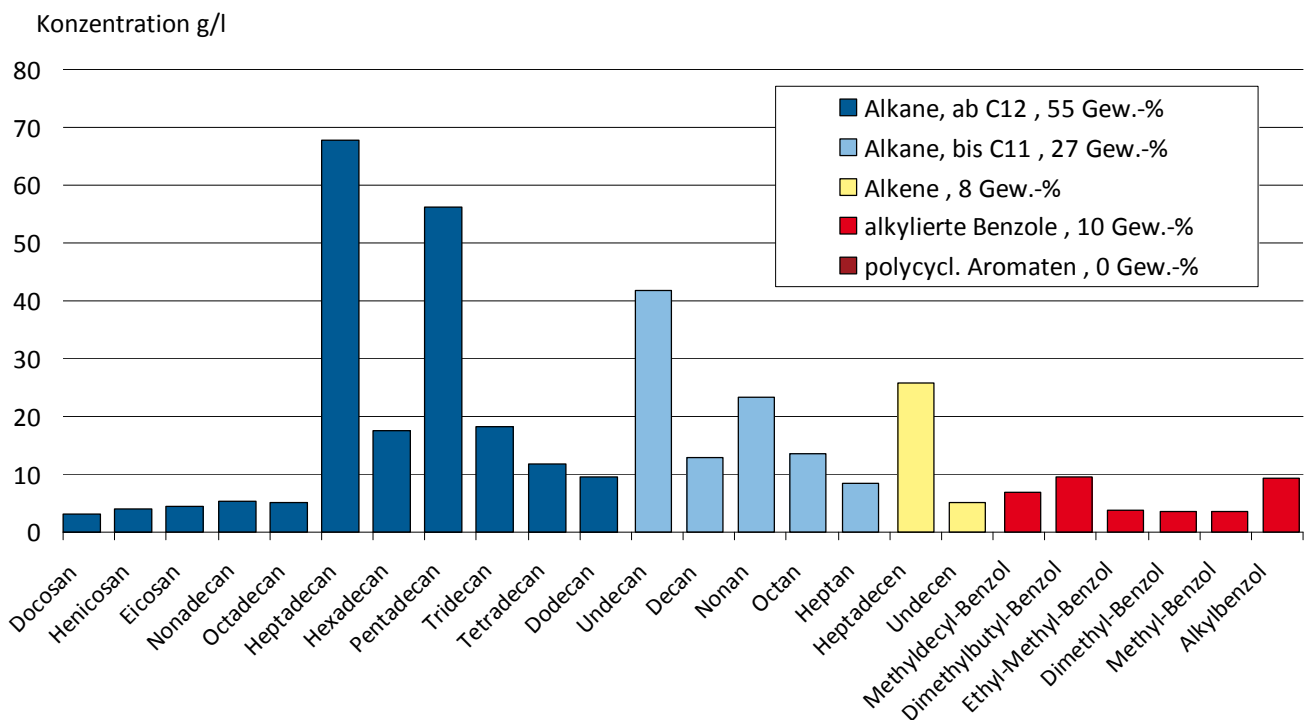


Abbildung 59: detaillierte Zusammensetzung der Flüssigphase im Technikumsversuch T-03

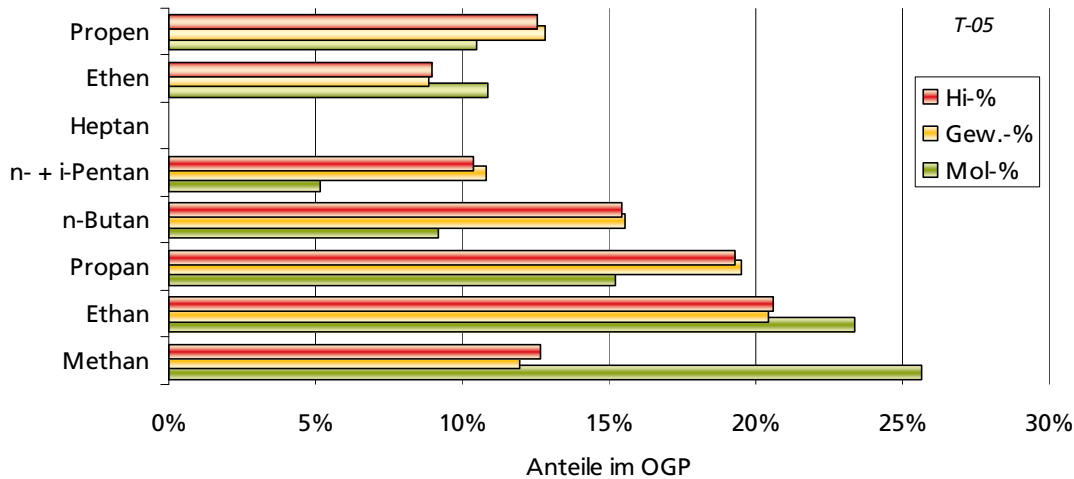


Abbildung 60: Zusammensetzung des organischen Teils der Gasphase im Technikumsversuch T-05

Der auftretende Unterschied in den Versuchen hinsichtlich der Zusammensetzung könnte auf die Unterschiede im Stickstoffvolumenstrom zurückzuführen sein, der bei den Versuchen T-04 und T-05 deutlich geringer war als in den Versuchen T-01 und T-02. Ein verringerter Stickstoffvolumenstrom und damit verbunden eine längere Verweilzeit führt wie in Kapitel 6.7.9 (S. 61 ff.) beschrieben zu einem erhöhten Anteil von Folgereaktionen.

Auch die Ergebnisse der in Abbildung 60 beispielhaft gezeigten Gasphasenanalyse sind vergleichbar mit Ergebnissen aus Versuchen an der Laboranlage (z.B. Abbildung 27, S. 50). So entstehen vor allem kurzkettige Alkane und auch Alkene wie Ethen und Propen.

Zusätzlich wurde von der Probe aus dem Versuch T-02 eine Siedekurve aufgenommen. Dabei handelt es um ein Standard-Analyseverfahren, welches zur Charakterisierung von Kraftstoffen dient: eine Probe von 100 ml wird verdampft und anschließend wieder kondensiert, wobei die Temperatur stetig erhöht wird. Gemessen wird dabei die aufgefangene Kondensatmenge bei der entsprechenden Temperatur. Das Ergebnis einer solchen Messung zeigt Abbildung 61. Es ist zu erkennen, dass sich der Siedebereich der Probe von etwa 120 bis 310°C erstreckt. Danach ist die innerhalb eines Zeitintervalls verdampfte Menge zu gering für die weitere Analyse, und die Messung wird von dem Gerät automatisch beendet. Etwa 25% des Gesamtvolumens bleiben als Rückstand im Kolben zurück. Basierend auf der Siedekurve lassen sich etwa 20 Vol-% dem Benzinsiedeschnitt (etwa 30-180°C) zuordnen. Der mit 80 Vol-% weitaus größte Teil des verdampfbaaren OLP-Volumens fällt in den Bereich des Siedeschnittes für Dieselkraftstoff (180-360°C). Diese Ergebnisse decken sich ungefähr mit den GC-Analysen des Versuches, bei dem die Alkanen bis C11 bei 30 Ggew.-% der Probe liegen. Hierbei muss noch beachtet werden, dass Undecan mit einem Siedepunkt von 195°C auch noch unter den Dieselsbereich fallen würde. Ebenfalls können auch die im Kolben verbleibenden Rückstände noch Verunreinigungen enthalten, die nicht in einem Kraftstoff zugelassen sind. Der Hauptteil des Rückstandes ist allerdings dem Dieselsiedeschnitt zuzuschreiben.

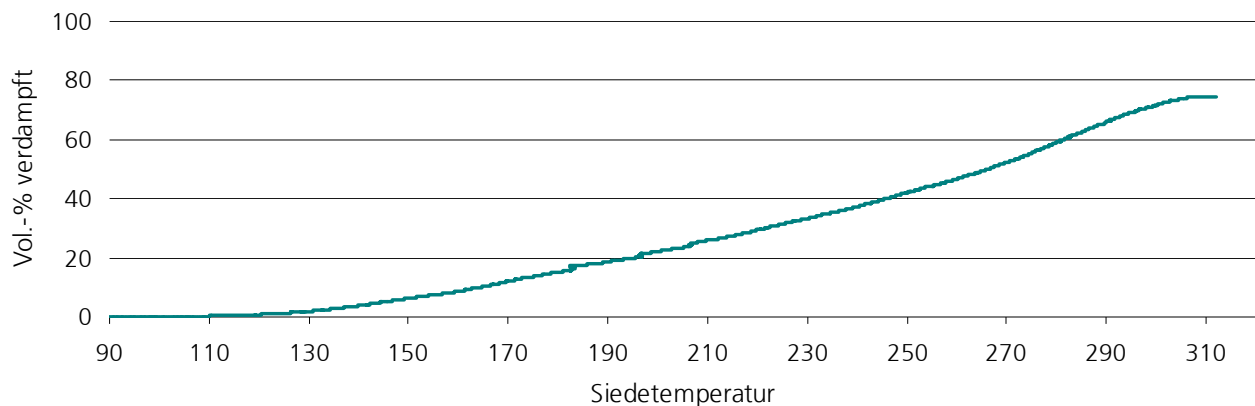


Abbildung 61: Siedekurve zum OLP aus Versuch T-02

6.8.4. Fazit zu den Technikumsversuchen

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Maßstabsvergrößerung um den Faktor 50 vom Labor in den Technikumsmaßstab erfolgreich durchgeführt wurde. Insgesamt konnten 16 kg an organischem Flüssigprodukt erzeugt werden. Die Ergebnisse der Technikumsversuche bestätigen die Ergebnisse, welche unter ähnlichen Bedingungen im Labor erreicht werden konnten, wenn diese auch gemäß den theoretisch ableitbaren Erwartungen maßstabsbedingt nicht 1:1 auf den größeren Maßstab übertragen werden können.

Die größten Herausforderungen für die nachfolgenden Arbeiten wird nun darin liegen, eine geschlossene Massenbilanz zu erstellen, wobei diesbezüglich eine kontrollierte Förderung des Eduktes sowie eine verbesserte vollständige Kondensation des Produktes die wichtigsten Verbesserungspunkte darstellen.

6.9 Entwicklung technischer Konzepte zum Upscaling

Wie in Kapitel 6.6.2 ab S. 32 beschrieben wird, wurde in diesem Vorhaben das Konzept umgesetzt, einen »Schrägrohrverdampfer« dem im Abstrom betriebenen Festbett vorzuschalten. Hierdurch wird ein problemloses Verdampfen des Feedstromes, unabhängig vom Wassergehalt, sowie ein vollständiger, rückkondensationsfreier Eintrag des verdampften Stoffstromes in den Reaktor gewährleistet. Dieses Konzept hat sich bewährt und sollte als Startpunkt für die Entwicklung der Verdampfer- und Reaktoreinheit der kommenden Versuchs- und Produktionsanlagen dienen.

Für die Förderung des Feeds hat sich der Einsatz einer Schlauchpumpe bewährt, da diese Pumpen besonders robust gegenüber Feststoffen sind und auch problemlos funktionieren, wenn erwärmte flüssige Fette nach Versuchsende in den Leitungen wieder hochviskos werden. Mit Nutzung einer Schlauchpumpe kann sehr flexibel auf den Einsatz von nahezu allen eingesetzten Stoffen reagiert werden.

Die im technikumsmaßstab bereits realisierte Feeddampfüberhitzung sollte bei der Maßstabsvergrößerung beibehalten werden, sofern der Einsatz von Stoffgemischen mit Siedebereichen ab deutlich unter 450 °C nicht ausgeschlossen werden kann.

Die in den Kapiteln 6.7.10.2 - 6.7.10.4 ab S. 68 beschriebenen Versuche zur Katalysatorreaktivierung zeigen, dass gasaktivierte Bruch- und Formaktivkohle sich auf diesem Wege als Katalysatoren für das katalytische Cracken zurückgewinnen lassen. Hierbei werden - relativ zur Herstellung frischer Aktivkohlen - die Bereitstellungskosten für die Bruch- und Formlingskarbonisate als letzte Vorstufen der Aktivkohlen eingespart; die Aktivierung als letzter Herstellungsschritt ist vom Prinzip her bei der Aktivkohleherstellung und ihrer Reaktivierung identisch. Damit bietet sich für die technische Gestaltung der Reaktoreinheit als Zentraleinheit des Verfahrens ein System aus mehreren umlaufend betriebenen Reaktoren an. Hierbei würden jeweils ein oder mehrere Reaktoren parallel oder in Reihe geschaltet zum katalytischen Cracken betrieben, während andere Reaktoren zur Reaktivierung eingesetzt würden. Dies kann entweder durch Reaktivieren in der Anlage selbst oder aber durch Entleeren / Befüllen des einzelnen Reaktors und Reaktivieren in einer separaten Anlage geschehen. Zusätzlich sind bei einem solchen umlaufenden Betrieb noch Zeiten zum Abkühlen / Aufheizen und zum Inertisieren einzuplanen. Auch im Fall des Reaktivierens in einer separaten Anlage besteht die Option, diese on-site, gegebenenfalls mit Wärmeintegration zur Crackanlage, durchzuführen. Für die Reaktivierung hat sich im kleinen Maßstab die aus der industriellen Aktivkohleherstellung bekannte Verwendung eines Drehrohrreaktors mit Hubschaufeln / Verteilerelementen bewährt.

Bei der Stofftrennung wäre es aus energetischer Sicht wünschenswert, die Abkühlung des gesamten Produktgemisches mit seiner Auftrennung in die gewünschten Siedebereichsfraktionen, beispielsweise in einer Rektifikationskaskade mit abnehmender Kolonnentemperatur, zu verbinden. Jedoch fällt selbst bei gezielter Produktion großer Flüssigproduktanteile eine erhebliche Menge an Permanentgasen an (z.B. 0,24 g $\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$ und 0,13 g organisches Gasprodukt je g kondensierbares organisches Flüssigprodukt im Versuch HV-02, Abbildung 28 auf S. 52). Diese Permanentgase würden bei der genannten Auftrennungsweise durch alle Rektifikationskolonnen durchgeleitet werden müssen und mit zunehmendem Trennfortschritt (und damit abnehmender Menge kondensierbarer Bestandteile) zunehmend zu betriebstechnischen Problemen in den Rektifikationskolonnen führen. Daher sollte das Gesamtprodukt zunächst in die beiden Fraktionen OLP und Permanentgase aufgetrennt werden. Hierzu bietet sich eine Quenche (»Quenchkühler«) an, die im Gegensatz zur in Kapitel 0 ab S. 82 beschriebenen Technikumsanlage jedoch nicht mit Wasser, sondern mit gekühltem OLP betrieben werden sollte, um unnötigen Stofftrennaufwand zu sparen. Eine dekantierende Abtrennung des OLP vom Reaktionswasser ist dennoch unumgänglich.

Auch wenn sich das katalytische Cracken biobasierter Fette und Öle zur Realisierung in dezentralen Anlagen eignet, bringt die Integration in ein entsprechend ausgerüstetes technisches Umfeld mit dem vorhandenen Fachpersonal doch deutliche Kostenvorteile mit sich. Hier werden Transportkosten der Rohstoffe und Produkte einerseits und Betriebskosten andererseits in der Praxis gegeneinander abzuwägen sein. Ferner lässt sich durch die Integration von Stoff- und Wärmeströmen in einen Anlagenverbund neben den laufenden Kosten auch die Ökobilanz des Produktes verbessern. Ein von dieser Warte aus idealer Anlagenstandort wäre eine Erdölraffinerie. Hier besteht auch die Möglichkeit zum Vor-Ort-Blenden der erzeugten Kraftstoffbestandteile zu fossilen Kraftstoffen an verschiedensten Stellen des Raffinerieprozesses. Aus betriebswirtschaftlicher Sicht wäre hier allerdings die rechtliche Anerkennung des Vorproduktblendings als Biokraftstoffbeimischung vorteilhaft. Jedoch können sich auch andere Standorte als lukrativ erweisen; die Einbindung einer Anlage zum katalytischen Cracken in das technische Umfeld und die Infrastruktur jeweils lokaler vorhandener Produktionsanlagen wird mit entscheidend dafür sein, dass die hier vorgestellte Technologie auch abseits von Raffineriestandorten zur Stärkung regionaler Wertschöpfung beitragen kann.

Ergänzend sei darauf hingewiesen, dass im parallel bearbeiteten Projekt »SNG und LPG« ein überdimensioniertes vereinfachtes R&I-Fließbild des katalytischen Crackens biobasierter Fette und Öle aufgestellt wurde, welches im Kapitel 6.5.1 »Prozesskonzeption« auf S. 84 ff. des Abschlussberichtes beschrieben wird. Ferner werden in den Kapiteln 6.5.2.3, 6.5.2.5 und 6.5.2.7 auf S. 91 ff., S. 97 ff. und S. 103 ff. Konzepte zur Energieintegration erläutert und durchgerechnet, welche die Wirtschaftlichkeit und ökologische Effizienz des Verfahrens über das bereits beschriebene Maß hinaus verbessern können /Heil-2012/.

7 Klimawirkungen

7.1 Ziel und Untersuchungsrahmen

Die Bestimmung der Treibhausgasbilanz erfolgt anhand des Methodenhandbuchs des deutschen Biomasseforschungszentrums vom Dezember 2011, welches auf der in der Biomassestrom-Nachhaltigkeitsverordnung zugrunde gelegten Methodik zur Erstellung von Ökobilanzen aufbaut /DBFZ-2011/BioSt-NachV-2010/. Neben der Bilanzierung des Verfahrens sind die Ziele der Treibhausgasbilanz die Identifikation von Verbesserungspotentialen sowie ein Vergleich der Ergebnisse mit einem fossilen Referenzsystem.

Als Bezugssystem wird die Anlage zum Cracken eines Fettgemisches gemäß der Versuchsreihen Reg. 02 und Reg. 03 (5 Versuche insgesamt) zu Grunde gelegt. Funktionelle Einheit des Systems ist 1 MJ Output der Anlage bestehend aus einem durch Destillation aufgetrennten Flüssigprodukt (OLP). Da sich die flüssige Fraktion im Output aus verschiedenen Stoffen zusammensetzen, findet der Vergleich zum fossilen Referenzsystem anhand des Gesamtheizwertes der Flüssigfraktion statt. Als fossile Referenz wird für das Flüssigprodukt (OLP Heizwert 43,4 MJ/kg) eine Mischung aus Diesel- und Otto-Kraftstoff (Verhältnis 67 Gew.-% zu 33 Gew.-%) gewählt, wobei die Gewinnung und die Verbrennung der fossilen Treibstoffe betrachtet wird. Neben dem Flüssigprodukt fällt in der Reaktion eine Gasfraktion an. Die Gasfraktion wird im Sinne der Bilanz vollständig verbrannt, die dabei gewonnene thermische Energie in den Prozess integriert (interne Nutzung der Wärme). Im Anschluss an die Bilanz wird eine Sensitivitätsanalyse mit verschiedenen Wärmenutzungskonzepten unterschiedlicher Integrationsstufen durchgeführt (keine Nutzung der Verbrennungswärme, Stromauskopplung und externe Wärmenutzung).

Zur Festlegung des Untersuchungsrahmens werden die folgenden Prämissen getroffen:

- Die Verbrennung von Produkten und Nebenprodukten biogener Herkunft ist CO₂-neutral, da nur zuvor gebundener Kohlenstoff in der Verbrennung freigesetzt wird.
- Gase und Flüssigkeiten wie Stickstoff oder Wasser, die einen Kreislauf im Prozessverlauf bilden, werden nicht in der Bilanzierung berücksichtigt (siehe Kapitel 6.5, S. 84 ff. im Schlussbericht des Vorhabens »SNG und LPG« /Heil-2012/).
- An der Katalysatoroberfläche (Aktivkohle) lagert sich im Verlauf des Prozesses Kohlenstoff an, der im Substrat gebunden war. Der »verbrauchte« Katalysator wird unter Einsatz von thermischer Energie regeneriert und dem Prozess anschließend wieder zugeführt.
- Der Wärmebedarf der Anlage wird soweit möglich prozessintern durch Verschaltung der thermischen Prozesse (Vorwärmer, Quenche etc.), der darüber hinaus gehende Wärmebedarf (Verdampfer, Wärmeverluste) durch die Verbrennung der Gasfraktion gedeckt.
- Sonstige Reststoffe (z. B. Filterreststoffe) werden der energetischen Verwertung zugeführt. Für die energetische Verwertung werden keine Gutschriften berechnet, da von einer Nutzung im Prozess ausgegangen wird.
- Emissionen aus dem Aufbau der Anlagen und der Anlageninfrastruktur werden nicht mitbilanziert.
- Emissionen aus der einmaligen Bereitstellung des Katalysators werden nicht mitbilanziert, da dieser nach der Regeneration mehrmals genutzt werden kann.
- Die Energie zum Betrieb der Pumpen (Einsatzstofftransport durch Exzentrerschneckenpumpe), der Kältemaschine und zur Regenerierung der Aktivkohle wird extern zur Verfügung gestellt und geht mit ihren Vorketten in die Bilanz ein.
- Standort der Anlage ist Deutschland. Die Bereitstellung thermischer und elektrischer Energie erfolgt durch das deutsche Erdgas- bzw. Stromnetz.
- Die Distribution der Produkte erfolgt analog zur Distribution der fossilen Referenzprodukte. Damit fallen die Emissionen im Vergleich der Prozesse heraus.

In der folgenden Abbildung sind die bilanzierten Prozesse, Bilanzgrenzen sowie Stoff- und Energieströme für die Treibhausgasbilanz dargestellt.

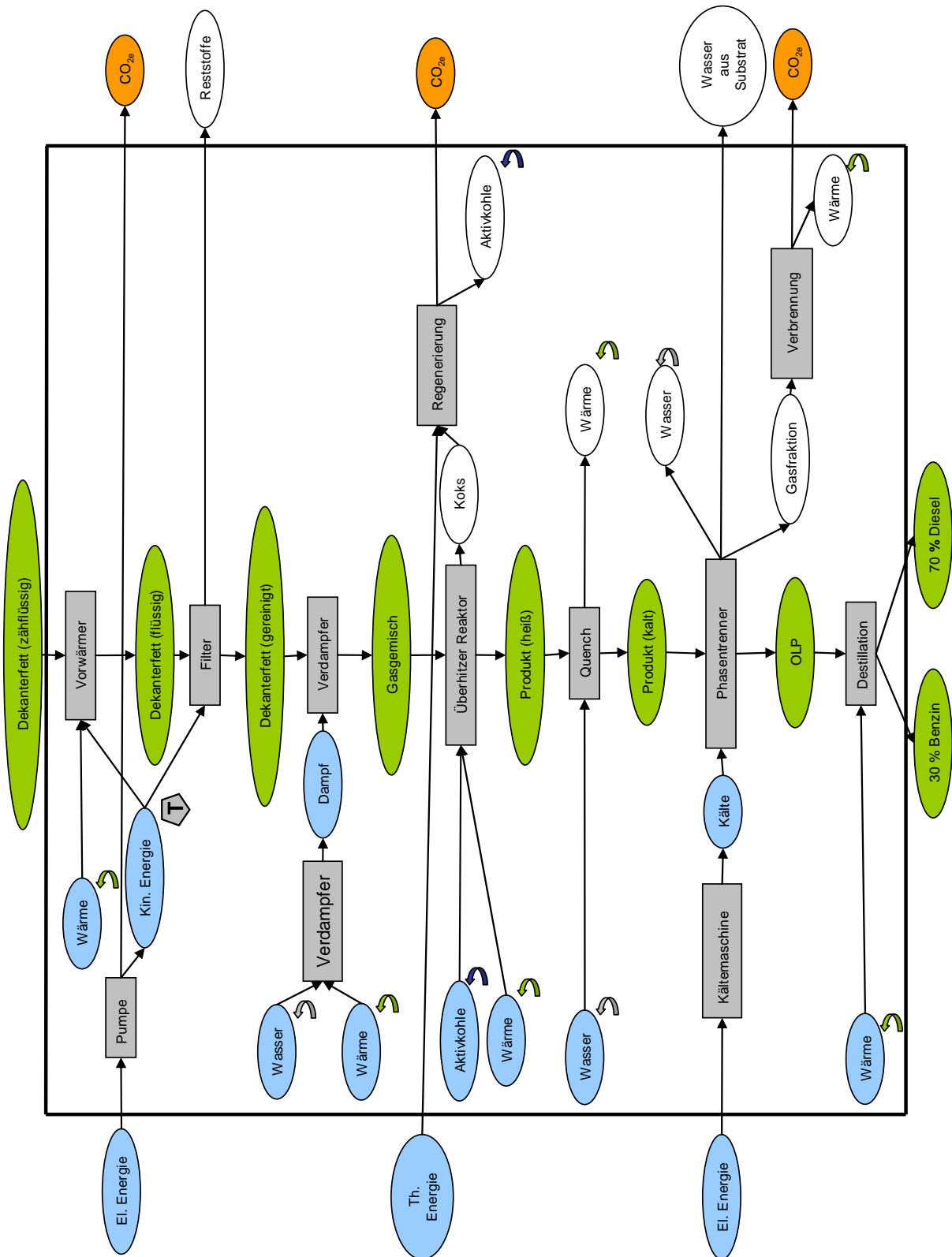


Abbildung 62: Rahmen der der THG-Bilanz »CRACKEN« (Legende: Tabelle 6, S. 14)

Tabelle 23 zeigt eine Übersicht über den Untersuchungsrahmen der Treibhausgasbilanz.

Tabelle 23: Untersuchungsrahmen der THG-Bilanz »CRACKEN«

<i>Funktionelle Einheit</i>	1 MJ Produkt (flüssig)
<i>Heizwerte Produkt</i>	43,4 MJ/kg
<i>Heizwerte Referenzsystem</i>	OLP: 67 % Diesel 33 % Benzin
<i>Verwendung Gasfraktion</i>	Verbrennung; Betrachtung unterschiedlicher Sensitivitäten zur Wärmenutzung (Abfackeln, Prozessintegration, externe Wärmenutzung) bei einem Heizwert von 24 kg/MJ
<i>Bezugsjahr und Bezugsort</i>	2011, Deutschland
<i>Inputstoff und Prozessparameter</i>	Fettgemisch gemäß der Versuchsreihen Reg-02 a-b und Reg-03 a-c gemäß Abbildung 46 (Durchschnitt)

Berücksichtigt werden muss die Regenerierung der Aktivkohle. Es wird davon ausgegangen, dass die Aktivkohle aus einem biogenen Rohstoff produziert wird. Die Gasaktivierung von Aktivkohle wird bei 900-1 000 °C im Drehrohrofen über 4 h mit Wasserdampf als Aktivierungsmittel durchgeführt /BAFU-2012/von Kienle-1980/. Theoretisch ließe sich die Regenerierung der Aktivkohle als autothermer Prozess durchführen; von diesem Fall ist jedoch in der Praxis nicht auszugehen. Es wird daher angenommen, dass die bei der Regenerierung freiwerdende Wärme nicht genutzt wird. Es wird stattdessen eine defensive Abschätzung vorgenommen, die sich am theoretischen Wärmebedarf des Prozesses orientiert. Zur Berechnung der Aktivierungsenergie wird von einer Erwärmung von Wasserdampf auf 1000 °C und zusätzlichen Wärmeverlusten des Ofens ausgegangen. Zusätzlich muss der Koks durch den Wasserdampf erwärmt und die Reaktionsenthalpie zur Umsetzung des Kohlenstoffes überschritten werden. Auf Basis dieser Annahmen wird von einem Wärmebedarf von 373 kJ/100 g Aktivkohle ausgegangen.

7.2 Sachbilanz

Zur Bilanzierung werden die Durchschnitte der Prozessdaten der Versuchsreihen Reg-02 a-b und Reg-03 a-c gemäß Abbildung 46 (S. 69) als *Referenzversuche* genutzt.

Die Betrachtung der Stoff- und Energieströme in Tabelle 24 erfolgt auf Basis des Fließbildes zur Prozesssimulation des Vorhabens »SNG und LPG« (/Heil2012/, Abbildung 58, S. 88). Abweichend davon wird jedoch kein Gasprodukt abgetrennt und als Wertstoff gewonnen, sondern das entstehende Brenngas zur Prozessbeheizung verwendet.

Tabelle 24: Datengrundlage der THG-Bilanz »CRACKEN«, Teil 1 von 2

Rahmenbedingungen	<i>Einheit</i>	<i>Daten</i>	<i>Bemerkung, Quelle</i>
Bezeichnung der Zielgröße (funktionelle Einheit)	[-]	1 MJ Produkt	nur Flüssigfraktion (OLP) /DBFZ-2011/
Referenzversuch			Durchschnitte der Prozessdaten der Versuchsreihen Reg-02 a-b und Reg-03 a-c gemäß Abbildung 46 (S. 69)
Massenausbeuten im Referenzversuch	Gew.-%	OLP 65, Gas gesamt 22	
Heizwert OLP	[MJ/kg]	43,4	Flüssigprodukt, siehe Kapitel 6.3.3
Masse OLP pro MJ	[kg/MJ]	2,30E-02	
Gas als Nebenprodukt			
Nebenprodukt pro MJ Output (Hauptprodukt)	[kg/MJ]	7,80E-03	22 Gew.-% Gasausbeute gesamt, 65 Gew.-% OLP-Ausbeute, Referenzversuch
Heizwert Gasprodukt	[MJ/kg]	24	Referenzversuch
Energie durch Verbrennung Gasprodukt pro MJ Output	[MJ/MJ _{Output}]	1,87E-01	
Referenzsystem			
Fossiles Referenzsystem OLP (Benzin)	[kg/MJ]	7,60E-03	33% Benzin im OLP, siehe Text S. 10 und Zeile »Masse OLP pro MJ« in dieser Tabelle
Fossiles Referenzsystem OLP (Diesel)	[kg/MJ]	1,54E-02	67% Diesel im OLP, siehe Text S. 10 und Zeile »Masse OLP pro MJ« in dieser Tabelle
Stoffströme			
	<i>Einheit</i>	<i>Daten</i>	<i>Bemerkung, Quelle</i>
Durchschnittliche Transportdistanz Sammlung	[km]	250	Annahme
ist eine Aufbereitung als Einsatzstoff notwendig?	[ja/nein]	nein	
Input Aktivkohle pro MJ Produkt	[kg _{Input} / MJ _{Produkt}]	5,91E-03	spezifischer Katalysatorverbrauch nach Gleichung 13 (S. 13): $\mu_{\text{KAT}} = 0,167$; defensive Abschätzung über alle Versuche
Wärmebedarf zur Regenerierung der Aktivkohle	[MJ/MJ _{Output}]	2,20E-04	373 kJ/100g Aktivkohle

Tabelle 24 (Forts.): Datengrundlage der THG-Bilanz »CRACKEN«, Teil 2 von 2

Energieströme	Einheit	Daten	Bemerkung, Quelle
Wärmebedarf (incl. Destillation)			bezogen auf 1184,55 kg OGP/h
Umrechnungsfaktor	[MJ/kWh]	3,6	1 kWh = 3,6 MJ
Befuerung Reaktor	[MJ/MJ _{Output}]	5,73E-03	4704 kW ⁹
Hot Oil (Vorwärmer)	[MJ/MJ _{Output}]	1,20E-03	987,3 kW ⁹
Befuerung Apparate	[MJ/MJ _{Output}]	1,59E-03	1309 kW ⁹
Gesamtwärmebedarf	[MJ/MJ _{Output}]	8,52E-03	nach Energieintegration; durch Verbrennung der Gasfraktion zu decken
Gesamtwärmeüberschuss	[MJ/MJ _{Output}]	1,79E-01	zur Deckung von Temperaturverlusten, Sensitivitäten für externe Nutzung, siehe Tabelle 24, S. 98
Kältebedarf			
Kühlwasser, Luftkühlung	[MJ/MJ _{Output}]	5,34E-03	148,9+110 kW bei 20 °C Luft-, / 30°C Wasserkühlung ⁹
Refrigerant	[MJ/MJ _{Output}]	9,43E-03	bis -1°C: 458,3 kW ⁹
Strombedarf (incl. Kältebedarf)			
Benötigte Pumpenergie	[MJ/MJ _{Output}]	2,78E-06	Angenommene Förderhöhe 8 m
Wirkungsgrad Pumpe	[-]	0,7	0,7-0,9
Wirkungsgrad E-Motor	[-]	0,6	0,6-0,9
Strombedarf Pumpe	[MJ/MJ _{Output}]	6,62E-06	
Wirkungsgrad Kältemaschine	[-]	0,4	
Strombedarf Kältemaschine	[MJ/MJ _{Output}]	1,39E-03	
Gesamtstrombedarf	[MJ _{el} /MJ _{Output}]	1,40E-03	

7.3 Wirkungsabschätzung

Daten für die Vorketten stammen aus der Datenbank *GaBi*¹⁰ und soweit verfügbar aus dem Methodenhandbuch des DBFZ. Die Treibhausgasemissionen wurden in GaBi gemäß CML2001

⁹ Übernommen aus Tabelle 34 »Datengrundlage der THG-Bilanz SNG und LPG«, S. 116-117 im Schlussbericht »SNG und LPG« /Heil-2012/. Diese Abschätzung ist konservativ, da die Reaktionstemperatur unter den im vorliegenden Bericht bevorzugten Reaktionsbedingungen niedriger liegen als bei der gezielten Gasprodukttherstellung im Vorhaben »SNG und LPG«.

¹⁰ Software »Ganzheitliche Bilanzierung« zur Ökobilanzierung, *PE International*, Version 4.4: <http://www.gabi-software.com/>

vom Nov. 09, Treibhauspotential (GWP 100 Jahre) berechnet und in kg CO₂-Äquivalenten ausgewiesen.

7.4 Auswertung

Tabelle 24 zeigt die Ergebnisse nach Prozessschritten. Die oberen rot gefärbten Zahlen stellen die Emissionen der Anlage dar. Die schwarzen Zahlen zeigen die Einsparungen durch die Substitution von fossilen Energieträgern.

Tabelle 25: *Ergebnisse der THG-Bilanz »CRACKEN«*
rote Zahlen: Emissionen, schwarze Zahlen: Einsparungen durch Substitution

Ergebnis gemäß Versuchsreihen Reg-02 a-b und Reg-03 a-c	
Herstellung	Ergebnis
	[g CO _{2e} /MJ _{Produkt}]
Emissionen Produkte (Gewinnung)	
Rohstoffbereitstellung	1,20
Prozesswärme	0,00
Stromverbrauch (Pumpe, Kältemaschine)	0,23
Regenerierung Aktivkohle	0,02
Verbrennung Restgas	0,00
Emissionen Produkte (Verbrennung)	
Emissionen Produkte gesamt	
1,44	
Ersetzte fossile Energieträger (Gewinnung)	
Benzin und Diesel für OLP	10,46
Bonus Restgasverbrennung	0,00
Ersetzte fossile Energieträger (Verbrennung)	
Benzin und Diesel für OLP	73,50
Emissionen fossile Referenz gesamt	
83,96	
Treibhausgaseinsparung durch das Verfahren	
82,52	

Haupteinflussfaktoren für die OLP-Herstellung sind der Stromverbrauch und die Rohstoffbereitstellung (Transporte). Alle anderen Aufwendungen sind nachrangig. Diese Emissionen werden bei weitem durch die Einsparungen (fossile Referenz) überkompensiert. Hier wurden die Förderung von Rohöl in der Lagerstätte, die Transporte und die Raffination berücksichtigt, die nicht mehr stattfinden müssen, wenn OLP eingesetzt wird.

Die höchste Einsparung wird durch die Verbrennung des fossilen Vergleichsproduktes erreicht. Beim OLP als biogenem und damit CO₂-neutralem Stoff fallen diese Emissionen weg.

7.5 Sensitivitäten

Je nach Anlagenaufbau ergeben sich unterschiedliche Einsparungen im Vergleich zum Standardfall. Betrachtet wurden die folgenden drei Szenarien zur Restgasnutzung:

Tabelle 26: Szenarien der Sensitivitätsrechnung

Szenario	Bedeutung
Ohne Restgasnutzung	Abfackeln der Restgasfraktion ohne Wärmenutzung
Erweiterte Restgasnutzung	Verbrennung des Restgasstroms zur Deckung des gesamten Energiebedarfs der Anlage (Wärme, Kälte, Strom)
Optimale Restgasnutzung	Siehe » Erweiterte Restgasnutzung«; zusätzliche externe Nutzung überschüssiger Wärme (Substitution von Wärme aus dem deutschen Erdgasnetz)

Das Ergebnis der Sensitivitätsrechnung zeigt Tabelle 27.

Tabelle 27: Ergebnisse der Sensitivitätsrechnung zur THG-Bilanz »CRACKEN«
rote Zahlen: Emissionen, schwarze Zahlen: Einsparungen durch Substitution

Ergebnis gemäß Versuchsreihen Reg-02 a-b und Reg-03 a-c Sensitivitäten Restgasnutzung			
Herstellung	Restgasnutzung		
	keine	erweitert	optimal
[g CO _{2e} /MJ _{Produkt}]			
Emissionen Produkte (Gewinnung)			
Rohstoffbereitstellung	1,20	1,20	1,20
Prozesswärme	0,69	0,00	0,00
Stromverbrauch (Pumpe, Kältemaschine)	0,23	0,00	0,00
Regenerierung Aktivkohle	0,02	0,02	0,02
Verbrennung Restgas	0,00	0,00	0,00
Emissionen Produkte (Verbrennung)			
Emissionen Produkte gesamt	2,13	1,21	1,21
Ersetzte fossile Energieträger (Gewinnung)			
Benzin und Diesel für OLP	10,46	10,46	10,46
Bonus Restgasverbrennung	0,00	0,00	1,45
Ersetzte fossile Energieträger (Verbrennung)			
Benzin und Diesel für OLP	73,50	73,50	73,50
Emissionen fossile Referenz gesamt	83,96	83,96	85,41
Treibhausgaseinsparung durch das Verfahren	81,83	82,75	84,20

Ohne Restgasnutzung (Abfackeln) steigen die Emissionen der Anlage auf 2,13 g CO₂/MJ_{Produkt}. Dadurch sinken die Gesamteinsparungen auf 81,83 g CO₂/MJ_{Produkt}. Bei einer erweiterten Restgasnut-

zung (Stromauskopplung) sinken die Emissionen der Anlage auf $1,21 \text{ g CO}_2/\text{MJ}_{\text{Produkt}}$ ab, und die Gesamteinsparungen steigen auf $82,75 \text{ g CO}_2/\text{MJ}_{\text{Produkt}}$.

Bei einer *optimalen Restgasnutzung* (externe Nutzung der Abwärme und Stromauskopplung) kann die Einsparung auf $84,20 \text{ g CO}_2/\text{MJ}_{\text{Produkt}}$ verbessert werden.

8 Voraussichtlicher Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die Wirtschaftlichkeit von Biokraftstoffen wird maßgeblich vom Rohölpreis beeinflusst. Das rechnerische Preismittel der Rohöl-Leitsorten schwankt derzeit seit 3 Monaten zwischen 100 und 120 US\$/Barrel und bewegt sich damit im Bereich des 2,5- bis 3-fachen des Preises zur Jahreswende 2008/2009, als der Rohölpreis durch die Weltwirtschaftskrise zeitweise auf unter 40 US\$/Barrel abgesunken war /Tecson-2012/. Die Weiterentwicklung von Verfahren zum katalytischen Cracken sollte angesichts dieser Marktpreisschwankungen als Ziel haben, mindestens bei einem moderaten Ölpreisniveau wirtschaftlich produzieren zu können. Andererseits sollten aber bei einem höheren Ölpreisniveau die dann möglichen höheren Gewinnmargen ausnutzbar sein. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, ist eine hohe Produktflexibilität: während bei hohen Rohölpreisen die Produktion biogener Kraftstoffe finanziell hochgradig attraktiv ist, kann es zu Zeiten niedriger Rohölpreise gewinnbringender sein, die Herstellung spezieller Fraktionen zu forcieren, welche beispielsweise als Kraftstoffadditive Verwendung finden können. Die in diesem Vorhaben erarbeiteten Ergebnisse legen hierzu einen guten Grundstock.

Mit den in Kapitel 0 ab S. 82 geschilderten Technikumsuntersuchungen werden erstmals Ergebnisse zu den im Maßstab einiger kg Feed/h erzielbaren Produktqualitäten vorgestellt. Damit wird eine wichtige Voraussetzung für die Maßstabsvergrößerung des Verfahrens hin zum Pilotmaßstab geschaffen.

Wirtschaftlich relevant als Konkurrenzverfahren zum katalytischen Cracken ist insbesondere die Pflanzenölhydrierung (»HVO«). Nach zwei kleineren Anlagen im finnischen Porvoo mit jeweils 190 000 t/a Kapazität hat das finnische Unternehmen *Neste Oil* zwei Großanlagen zum Hydrieren von Pflanzenölen nach ihrer »NExBTL-Diesel«-Technologie erstellt: eine Anlage mit 800 000 t/a Kapazität ist im Herbst 2010 in Singapur in Betrieb gegangen, eine zweite, gleich große ist im Herbst 2011 in Rotterdam in Betrieb genommen worden /Tuovinen-2010/NesteOil-2011/. Es wird für den wirtschaftlichen Erfolg des katalytischen Crackens entscheidend sein, ob die anhand der berichteten Versuche prognostizierte Wirtschaftlichkeit auch kleinerer Anlagen ab etwa 50 000 t/a Kapazität sich auch in den praxisnäheren Maßstäben bestätigen lässt. Ist dies der Fall, wird das Marktsegment dezentraler Anlagen mit einem hohen Anteil an Reststoffen und Koppelprodukten im Feedstrom durchaus vom katalytischen Cracken besetzbar sein, da hier die Anforderungen an die Vorbehandlung der Einsatzstoffe nach bisherigem Kenntnisstand wesentlich geringer sind als bei »klassischen« katalytischen Prozessen.

Ein spezieller Realisierungspfad in der Herstellung hochwertiger Kraftstoffe aus Reststoffen und Koppelprodukten biobasierter Fette und Öle ist in der Bio-Jet-Fuel-Herstellung gegeben. Hierzu ist

bei Fraunhofer UMSICHT eine Variante des katalytischen Crackens entwickelt worden, die auf spezielle Einsatzstoffe mit einem hohen Gehalt einfach ungesättigter Fettsäuren zurückgreift. Im Gegensatz zu Alternativansätzen wie dem von *Arend et al.* /Arend-2011/ (siehe auch S. 109) wird hier gezielt die Bevorzugung der einer Doppelbindung direkt und indirekt benachbarten Einfachbindungen als Bruchstellen beim katalytischen Cracken ausgenutzt. Mögliche projektrelevante Einsatzstoffe sind einerseits Reststoffe und Produktionsrückstände aus der Verarbeitung heimischer Ölpflanzen mit hohen Ölsäuregehalten. Beispiele sind Rapsöl und Sonnenblumenöl, insbesondere die so genannten »HO-Sonnenblumenöle« mit Ölsäuregehalten bis über 91 % /Frische-1999/. Aber auch Reststoffe aus der Palmölherstellung sind hier als Einsatzstoffe denkbar, da Ölsäure mit ca. 35 % nach Palminsäure die zweithäufigste Fettsäure in Palmöl darstellt /Alcena-1983/. Mit alternativen Einsatzstoffen, Katalysatoren und Prozessbedingungen ist auch die Herstellung aromatischer Verbindungen möglich, welche bei Aviation-Jet-Fuel unter anderem zur Sicherstellung der Selbstschmierung des Kraftstoffes benötigt werden. Informationen zu den Anforderungen für ein solches Verfahren sind aus dem auf zwei Jahre Laufzeit ausgelegte Projekt »Qualitätssicherung und Nachhaltigkeit bei der Bereitstellung von Biokraftstoffen für die Luftfahrt«, kurz: »QuaNaBioL«, zu erwarten. Fraunhofer UMSICHT als federführender Partner arbeitet hier mit Bauhaus Luftfahrt e.V. und dem Lehrstuhl für Flugführung und Luftverkehr der TU Berlin zusammen. Unterstützt wird das Projekt von der Deutsche Lufthansa AG sowie dem »Arbeitskreis Qualität und Zulassung« der aireg – Aviation Initiative for Renewable Energy in Germany e.V. Angesichts der Tatsache, dass die Luftfahrt 5 % des Weltkraftstoffverbrauches verbucht und für 2 % der globalen Treibhausgasemissionen verantwortlich ist /Kram-2009/, kann das ökonomische wie ökologische Potenzial dieses Marktsegmentes kaum überschätzt werden.

Die größten Erfolgsaussichten auf eine mittelfristige Realisierung des katalytischen Crackens bio-basierter Fette und Öle sowie ihrer Reststoffe und Koppelprodukte liegen in der Umsetzung durch die 2011 in Oberhausen/Rheinland gegründete *Greasoline GmbH*, welche sich die Weiterentwicklung des katalytischen Crackens zum Ziel gesetzt hat.

9 Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt Dritter

Dieses Kapitel fasst ausgewählte, projektrelevante Veröffentlichungen, die seit Abgabe der Vorhabensbeschreibung bekannt wurden, zusammen und diskutiert sie teilweise zusätzlich im Kontext des berichteten Vorhabens.

9.1 Katalytisches Cracken

Im März 2009 wurde das US-Patent »Process for conversion of biomass to fuel« der *North Carolina State University* veröffentlicht /Roberts-2009/. Es handelt sich dabei um ein mehrstufiges Verfahren zum thermischen Cracken einer »lipidischen Biomasse«, wobei ähnlich dem im vorliegenden Bericht untersuchten Verfahren der thermisch-katalytischen Sauerstoffabspaltung ein

Vorbehandlungsschritt vorausgeht, bei dem unter anderem freie Fettsäuren entstehen. Im Gegensatz zum dem vorliegenden Vorhaben zugrundeliegenden Prozess, bei dem der Vorbehandlungsschritt drucklos durchgeführt wird und primär thermischer Natur ist, wird hier jedoch unter Druck eine Hydrolyse durchgeführt und Glycerin (welches katalytischen Cracken triglyceridischer Öle sogar als Substrat zugegeben werden kann) als Nebenprodukt abgetrennt. Als Katalysatoren werden in den Unteransprüchen edelmetallhaltige, insbesondere palladiumhaltige Substanzen genannt. Weiterhin wird die Möglichkeit der Hydrierung zur Unterstützung des katalytischen Reaktionsschrittes explizit genannt (wobei der hierzu benötigte Wasserstoff derzeit noch fast ausschließlich aus nichtregenerativen Quellen erzeugt werden müsste). Diese von der *Diversified Energy Corporation*, Gilbert/Arizona, unter anderem in Zusammenarbeit mit der *BASF SE* unter dem Namen *Centia™* /Centia-2009/ angebotene Technologie zielt auf die gleichen Substrate und Produkte ab wie das in diesem Bericht beschriebene Verfahren. Soweit sich dies aus den zur Verfügung gestellten Informationen ableiten lässt, ist der Centia-Prozess jedoch deutlich aufwändiger und setzt auf merklich kostenintensivere Katalysatoren als das katalytische Cracken triglyceridischer Öle.

Später veröffentlichte die *Diversified Energy Corporation* auf ihrer Internetseite einige weitere Angaben zum Entwicklungsstand der einzelnen Prozessstufen /Centia-2010/. Demnach ist die eingangs stattfindende Hydrolyse erst im »Small scale reactor« getestet worden; ein Reaktor im Technikumsmaßstab (10 l/h) ist fertig gestellt. Die veröffentlichten Anlagenbilder der Decarboxylierung als zweitem, zentralem Reaktionsschritt lassen lediglich auf Versuche im Labormaßstab schließen.

Anfang des Jahres 2012 wird das *Centia*-Verfahren auf der Website der *Diversified Energy* nicht mehr erwähnt; unter dem Reiter »Biofuels« findet sich nur der Hinweis »*Thank you for considering Diversified Energy and our world-class technologies for advanced biofuels. We are currently upgrading our website. Check back soon for the latest information on our next-generation Biofuels offerings.*« Dieser Stand hat sich bis Mai 2012 nicht geändert /Centia-2012/.

Jiang et al. untersuchten das katalytische Cracken von C4-Alkanen an phosphormodifizierten HZSM-5-Katalysatoren /Jiang-2010/. Im Zusammenhang des hier berichteten Projektes ist dies zur Beschreibung sekundärer Crackreaktionen von Belang. An reinem HZSM-5 bei 600-650 °C Reaktionstemperatur erhielten die Autoren durchgängig mehr Ethen als Propen, was sich mit unseren Untersuchungen zur Umsetzung von Glycerin an HZSM-5 bei niedrigerer Temperatur deckt. Durch die Phosphormodifizierung wurde dieses Verhältnis zugunsten des Propens verschoben, und ab 1 Gew.-% Phosphor im Katalysator waren die Selektivitäten des Propens größer als die des Ethens. Bis 1 Gew.-% Phosphor im Katalysator zeigte sich zudem ein starker Anstieg der Selektivität der beiden Alkene in Summe mit steigendem Phosphorgehalt des Katalysators. Jedoch sank mit steigendem Phosphoranteil auch der Gesamtumsatz, so dass ab 3 Gew.-% Phosphor im Katalysator auch die Selektivität der beiden Alkene in Summe wieder abnahm. Im hier diskutierten Projektrahmen sind Ethen und Propen eher von untergeordneter Bedeutung; sollten diese jedoch zu bevorzugten Zielprodukten werden, ist der Einsatz phosphormodifizierter Zeolithe zur Umsetzung von Glycerin eine interessante Möglichkeit.

Tallöl, ein Koppelprodukt der Zellstoffherstellung und Rohprodukt zur Produktion von Fettsäuren, Kolophonium und synthetischem Kautschuk, kann als »Crude Tall Oil« (»CTO«) mit einem Fett-

säuregehalt von 40-50 % gewonnen werden. Damit stellt es einen interessanten Einsatzstoff für das katalytische Cracken dar. Im dritten Newsletter des FP7-Projektes »SUSTOIL«¹¹ wird berichtet, dass die schwedische Firma *SunPine AB* gegenwärtig in Piteå, Schweden, eine industrielle Anlage zur Konversion von CTO in Kraftstoffe aufbaut /BR3-2009, S. 25/. Dabei soll entweder »crude tall diesel« als Zwischenprodukt zur nachfolgenden Hydrierung oder aber zu Biodiesel nach EN 14214 umgewandelt werden. Die Route über das »crude tall diesel« benötigt wie alle Hydrierverfahren bedeutende Mengen an (derzeit nicht großtechnisch biogen herstellbarem) Wasserstoff. Die Biodieseleroute wird dadurch begünstigt, dass Oleinsäure und Linolsäure als wichtige Fettsäuren des Tallöls auch den Hauptanteil der Rapsöl-Fettsäuren stellen und daher die Spezifikationen der primär auf Rapsöl-Biodiesel abgestimmten EN 14214 prinzipiell einzuhalten sind /DIN EN 14214/. Ob sich die hierfür notwendigen Aufreinigungskosten und Ausbeuteverluste dieses Pfades gegenüber Alternativverfahren wie dem katalytischen Cracken langfristig rechnen werden, lässt sich nach gegenwärtiger Datenlage kaum entscheiden.

Busto et al. beschreiben Arbeiten zum simultanen Cracken und Isomerisieren, ebenfalls ausgehend von sauerstofffreien Alkanen. In einer neuartigen Synthese stellen sie Wolfram-promotete Zirkoniumkatalysatoren ($\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$) auf einem offenporigen Silicatträger her /Busto-2009/. Während C20+-Paraffine aus Gasölen und C18+-Paraffine aus Fischer-Tropsch-Synthesen die Zielsubstrate für eine spätere kommerzielle Verwendung sind, wird als Modellsubstanz n-Oktan bei 300 °C und Normaldruck umgesetzt. Als Haupt-Crackprodukte werden n-Butan und Isobuten genannt. Theoretisch leitet sich hieraus die Möglichkeit ab, die bei Normalbedingungen flüssigen Produkte (etwa C5-C10) aus dem Produktstrom des katalytischen Crackens ganz oder teilweise in der genannten Weise umzusetzen, um den Anteil gasförmiger Produkte zu erhöhen. Allerdings ist anzunehmen, dass dies im Vergleich zum einfachen Anheben der Crackschärfe durch Temperatur- und Verweilzeiterhöhung im katalytischen Cracken höchstens in Ausnahmefällen wirtschaftlich sein kann. Die Autoren machen zudem deutlich, dass die Wolframimprägnierung der Katalysatoren noch verbessert werden muss. Die Ergebnisse dieser Arbeiten bleiben abzuwarten, ehe konkreter über mögliche Synergien mit dem katalytischen Cracken nachgedacht werden sollte.

Hoang et al. berichten die Umsetzung von Glycerin und Ethylenglykol an verschiedenen zeolithischen Katalysatoren bei 300-400 °C und Normaldruck sowie 20 bar Überdruck (300 psig) /Hoang-2007/. Produkte waren Carbonyle, Aromaten und zyklische Ether. Aromaten entstanden nur bei Verwendung von Zeolithen mit dreidimensionaler Porenstruktur (HZSM-5, HY). Zum Mechanismus für ihren Aufbau werden C1-, C2- und C3-Carbonyle als mögliche Zwischenprodukte angegeben. Dies deckt sich mit unseren Ergebnissen, dass die Herstellung von alkylierten Benzolen aus Glycerin praktisch nur an HZSM-5, nicht aber an Aktivkohlen geschieht. Der Artikel gibt allerdings keine Flüssigkeitsausbeuten an; aufgrund unserer experimentellen Erfahrungen wären hier nur sehr geringe Ausbeuten zu vermuten. Der Artikel gibt jedoch Hinweise für eine mögliche Auswahl weiterer zeolithischer Katalysatoren.

Wiest et al. setzten Braunkohlekokse mit einer spezifischen Oberfläche (»BET«, /DIN 66131/) von 290 g/m² ein, um im Labormaßstab Teere aus der Buchenholzpyrolyse im N₂-Trägergasstrom zu cracken. Die bei 750 °C umgesetzte Buchenholzkohle wurde (wasserfrei gerechnet) zu 16,6 %

¹¹ » Developing advanced Biorefinery schemes for integration into existing oil production/transesterification plants. «,
<http://www.sustoil.org/>

Teer und 44 % Gas, bestehend aus CO, CO₂, CH₄ und H₂. Durch das nachfolgende Cracken an Braunkohle bei Temperaturen von 800-900 °C wurde die Gasausbeute auf 70 % und höher gesteigert. Dabei reagierte der gebildete Wasserdampf sowohl mit dem Teer als auch mit den primären Crackprodukten weiter. Zudem tritt in diesem Temperaturbereich bereits Gasaktivierung der Braunkohle mit dem Wasserdampf (und, ohne Erwähnung durch die Autoren, mit dem gebildeten CO₂) auf. Dies konnte jedoch die Koksbildung in der Braunkohle nicht kompensieren, so dass deren spezifische Oberfläche in den Versuchen auf 164-194 m²/g sank. Dabei nahm die erreichte spezifische Oberfläche mit zunehmender Temperatur ab, obwohl gleichzeitig nur ein geringer Anstieg des Teerumsatzes zu verzeichnen war /Wiest-2010/. Im Zusammenhang mit dem vorliegenden Projekt sind diese Versuche insofern interessant, als sie nahelegen, dass auch beim katalytischen Cracken die Primärprodukte im Temperaturbereich ab 800 °C in erster Linie zu CO, CO₂, CH₄ und H₂ umgesetzt würden und der im vorliegenden Projekt gewählte Temperaturbereich von unter 600 °C nicht zu höheren Temperaturen hin ausgeweitet werden sollte.

Ping et al. führten die Decarboxylierung von reiner Stearinsäure (Octadecansäure, C₁₇H₃₅COOH) aus der flüssigen Phase an hochdispersen Palladium-Nanopartikeln, geträgert auf ultraporösem mesozellulärem Silica-Schaum, im Labormaßstab durch. Die Umsetzung geschah bei 300 °C aus einer Dodekanlösung in 15-ml-Druckreaktoren im Batchbetrieb bei bis zu 6 h Reaktionszeit. Dabei wurden Umsätze von bis zu 90 % bei vollständiger Selektivität der reinen Decarboxylierungsreaktion erzielt /Ping-2010/. Im Zusammenhang mit dem hier berichteten Projekt ist festzuhalten, dass die *Ping et al.* erreichten Selektivitäten mit Aktivkohle wohl kaum erzielt werden könnten. Dies wird jedoch durch hochpreisige Katalysatoren und eine aufwändige Reaktortechnik erzielt. Um einer von beiden Technologien den Vorzug zu geben, ist hier eine vergleichende Wirtschaftlichkeitsberechnung erforderlich.

Sadrameli et al. legen eine Modellierung des katalytischen Crackens von Canolaöl vor und beziehen sich dabei auf experimentelle Ergebnisse von Katikaneni et al. Die Untersuchungen bestätigen, dass bei den typischen Temperaturen des katalytischen Crackens (ca. 400-500 °C) an HZSM-5 bedeutende Mengen (bis zu ca. 40 %) BTX-Aromaten, darunter bis zu mehr als 6 % Benzol gebildet werden /Sadrameli-2009/. Angesichts der Tatsache, dass der Benzolgehalt in Otto-Kraftstoffen nach DIN EN 228 auf maximal 1 Vol-% begrenzt ist /DIN EN 228/, spricht dies zumindest für den Europäischen Wirtschaftsraum gegen die Verwendung von Zeolithen als Katalysatoren und für den Einsatz der nach unseren Ergebnissen deutlich stärker zur Aliphatenbildung neigenden Aktivkohlen.

Taufiqurrahmi et al. untersuchten die Desaktivierung und Reaktivierbarkeit von nanokristallinem Beta-Zeolith beim katalytischen Cracken von gebrauchtem Palmöl /Taufiqurrahmi-2010/. Die Versuche zum katalytischen Cracken wurden bei Umgebungsdruck und 400-500 °C Reaktionstemperatur in einem Mikroreaktor mit ca. 1 g Katalysatormasse durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen wurden mit Öl-zu-Katalysator-Verhältnissen von 6:1 – 14:1¹² so gewählt, dass nicht umgesetztes Öl im Produkt gefunden wurde, so dass eine zeitabhängige Reaktionsgeschwindigkeit und daraus schließlich eine zeitabhängige Katalysatoraktivität errechnet werden konnte. Die

¹² Zum Vergleich: in den hier berichteten Versuchen beträgt das maximal erreichbare Verhältnis ca. 5:1, bevor Deaktivierung erwartet werden muss. Allerdings ist die anfängliche spezifische Oberfläche der Aktivkohle deutlich höher als die des Beta-Zeolithen, so dass für diesen zu vermuten ist, dass bereits bei einem geringeren Massenverhältnis als bei der Aktivkohle die Inaktivität beginnt.

Ausbeute an organischem Flüssigprodukt blieb konstant bei 70 %, während der Anstieg des Gesamtumsatzes von 81 über 86 auf 90 Gew.-%, bei der Temperaturerhöhung von 400 über 450 auf 500 °C hauptsächlich der Gasproduktausbeute zugute kam, die von 5 über 8 auf 14 Gew.-% anstieg. Gaszusammensetzungen werden jedoch nicht angegeben. Die spezifische Oberfläche nach *Brunauer, Emmett und Teller* (»BET«, /DIN 66131/) des Katalysators sank beim katalytischen Cracken von 525 m²/g auf 7 m²/g ab, konnte jedoch durch Regeneration (Verbrennen des Kokes im Sauerstoff-Stickstoff-Gasgemisch bei 500–650 °C) wieder auf 456 m²/g gesteigert werden. Der Verlust von 13 % des Ausgangswertes gegenüber dem ungebrauchten Katalysator ist jedoch zum größten Teil nicht auf einen Rückgang der Mikroporenoberfläche¹³, sondern der sonstigen Katalysatoroberfläche zurückzuführen.

In einer späteren Arbeit betrachteten *Taufiqurrahmi et al.* das katalytische Cracken von gebrauchtem Speise-Palmöl an nanokristallinen zeolithischen Katalysatoren ZSM-5, Beta und Y bei 400–500 °C im Festbettreaktor /Taufiqurrahmi-2011/. Zielgrößen waren die Maximierung des Umsatzes, der Ausbeute der organischen Flüssigphase (OLP) und des Produktes im Benzin-Siedeschnitt innerhalb des OLP.

Die maximale OLP-Ausbeute stellte sich bei allen drei Katalysatoren zwischen 450 und 475 °C Reaktortemperatur ein. Bei geringeren Temperaturen führte der stark unvollständige Gesamtumsatz zu geringen OLP-Ausbeuten, bei höheren Temperaturen stieg die Gasproduktausbeute zu Lasten der OLP-Ausbeute aufgrund verstärkt auftretender sekundärer Crackreaktionen an. (Damit bestätigen die Autoren identische Beobachtungen, die im Vorlauf des hier berichteten Projektes mit Aktivkohle als Katalysator gemacht wurden /Danzig-2007/ und die zu den in der vorliegenden Arbeit gewählten Reaktortemperaturen geführt haben.) Dieses Verhalten konnte auch für die Benzinfraktion gefunden werden.

Bei von den Autoren als optimal angesehenen Bedingungen konnten bis zu 53,4 Gew.-% OLP-Ausbeute bei 37,1 Gew.-% Benzinfraktionausbeute und Verwendung von ZSM-5 als Katalysator gefunden werden.

Bei 500 °C Reaktortemperatur an ZSM-5 wurden von *Taufiqurrahmi et al.* 40,6 bzw. 42,1 Gew.-% OLP-Ausbeute erhalten. Der Versuch JC-03 des Vorhabens »SNG und LPG« erzielte für die Umsetzung von *Jatropha-Curcas*-Öl über HZSM-5 bei 500 °C Reaktortemperatur 27,0 Gew.-% OLP, jedoch in Summe 68,1 Gew.-% Gasprodukt /Heil-2011/, S. 39, Abbildung 17). Da jedoch auch andere Faktoren wie etwa die Verweilzeit im Katalysatorbett einen deutlichen Einfluss auf die Verteilung der einzelnen Produktphasen untereinander haben (siehe hierzu die oben erwähnte Studie /Danzig-2007/), ist hierin kein Widerspruch zu sehen.

Miskolczi et al. führten eine katalytische Pyrolyse von Malayischen »refuse derived fuels (RDF)« mit Y-Zeoliten, kommerziellem Equilibrium-FCC (fluid catalytic cracker), ZSM-5, Ni–Mo-Katalysator,

¹³ »Mikroporen« sind nach IUPAC definiert als Poren mit einem Porendurchmesser von 0,4–2 nm /Guo-2000/. Die noch engeren »Submikroporen« werden bei der auf einer Stickstoffisothermenmessung basierenden »BET«-Auswertung /DIN 66131/ kaum noch bestimmt, da der Stickstoff aufgrund seines Moleküldurchmessers (Kinetischer Durchmesser / Lennard-Jones-Wert: 0,346 nm; Kritischer Moleküldurchmesser / van der Waals-Wert: 0,30 nm) nur noch in die größten Vertreter diese Porenklasse eindringen kann.

Co-Mo-Katalysator, Silica-Alumina und Alumina mit einem festen RDF-Katalysator-Verhältnis von 4:1 sowie als Referenz eine katalysatorfreie Pyrolyse durch. Die Reaktionen wurden über 45 min in einem 0,75 l-Batchreaktor unter Stickstoff bei 450 °C durchgeführt. Bei dem RDF handelt es sich um zerkleinerten und pelletierten Siedlungsabfall mit einem Kunststoffanteil von 59,8 %. Letztlich sind diese Untersuchungen daher in erster Linie als Variante des Altkunststoffprocessings anzusehen.

Hinsichtlich des vorliegenden Berichtes ist vor allem interessant, dass mit Abstand die höchsten Pyrolyseölausbeuten (17,8 %) mit Y-Zeolithen und mit Abstand die höchsten Gasausbeuten (27,8 %) mit dem ZSM-5-Zeolithen erzielt wurden. Im Gas fanden sich bei beiden Zeolithen ca. 27 % CO und 37 % CO₂. Abgesehen von ca. 1 % H₂ bildeten Alkane und Alkene die restlichen Gasfraktionen; sauerstoffhaltige Gase wurden nicht detektiert. Zu beachten ist noch, dass bei beiden Zeolithen, insbesondere jedoch beim ZSM-5, der Anteil an Isobutan gegenüber den anderen Katalysatoren bis zu einem Faktor 10 erhöht ist.

Auch in der Flüssigphase finden sich bei den beiden Zeolithen, aber auch bei dem FCC-Katalysator mit ca. 30 % deutlich mehr verzweigte Kohlenwasserstoffe, aber mit ca. 22 % auch mehr Aromaten als bei den anderen Katalysatoren. Den höchsten Anteil n-aliphatischer Substanzen im Flüssigprodukt weist mit 58,3 % das katalysatorfrei gewonnene Flüssigprodukt auf, dessen gesamte Pyrolyseölausbeute jedoch mit 9,8 % deutlich unter denjenigen der katalytischen Versuche bleibt. Die Gesamtausbeute an Aliphaten liegt beim Y-Zeolithen mit 8,2 % am höchsten von allen Versuchen.

Mentzel et al. mischten (neben anderen Oxygenaten) bis zu 50 Gew.-% Glycerin in Methanol ein und setzten die Mischungen bei 370 °C und Normaldruck an HZSM-5-Zeolithen um. Dabei zeigte sich, dass ein Optimum für die Konversionskapazität des Katalysators hinsichtlich des Glycerins (g umgesetztes Glycerin / g Katalysator) bei einer Konzentration von 5 Gew.-% Glycerin im Edukt liegt. Eine nennenswerte CO-Bildung setzt erst zwischen 2,5 und 5 Gew.-% Glycerin, eine nennenswerte CO₂-Bildung erst zwischen 10 und 25 Gew.-% Glycerin im Edukt ein. Die Selektivität der C₆-C₁₀-Aromaten steigt von 19 % (bei reinem Methanol-Feed) auf 45 % (bei 50 Gew.-% Glycerin im Feed) an. Auch Versuchsreihen mit 5 Gew.-% (also der optimalen Glycerinkonzentration – siehe oben) C¹³-markiertem Glycerin im Edukt zeigten deutlich, dass sich der Kohlenstoff aus dem Glycerin bevorzugt in den Aromaten, der aus dem Methanol bevorzugt in den gebildeten Aliphaten wiederfindet. Die Selektivität der ganz kurzen Kohlenwasserstoffe (C₁-C₃) stieg durch die Glycerinzugabe leicht von 22 auf 24 %, die des C₄-Moleküls Butan dagegen sank von 28 auf 15 % /Mentzel-2011/.

Buzetcki et al. legten praktisch erucasäurefreies Rapsöl in der flüssigen Phase in einem 0,4-l-Reaktor vor, gaben verschiedene Oberflächenkatalysatoren dazu und führten ein katalytisches Cracken bei Umgebungsdruck und 350 – 440 °C durch. Die höchsten Flüssigproduktausbeuten (bis 90 Gew.-%) erzielten sie mit Clinoptilolit, einem natürlichen Zeolithen, als Katalysator, gefolgt von Na- und H-aktivierten Y-Zeolithen (bis 88 Gew.-%) und Na-aktivierten ZSM-5-Zeolithen (bis 83 Gew.-%). Mit Aktivkohle konnte eine Flüssigproduktausbeute von 80 Gew.-% erzielt werden. Nennenswerte Gasproduktausbeuten ergaben sich nur mit aktiviertem (41 Gew.-%) und nicht aktiviertem (57 Gew.-%) γ -Aluminiumoxid sowie ohne Katalysator (27-28 Gew.-%). Als Nebenprodukt wurde Bitumen gebildet /Buzetcki-2011a/.

In anderen Arbeiten zeigen *Buzetcki et al.*, dass sich auch lignozellulotische Materialien und Abfallstoffe wie Sägemehl, Stroh, Holz, Heu, trockene Blätter und Altpapier als Katalysator für das katalytische Cracken eignen. Sie setzten mit diesen Materialien beispielsweise Rapsöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, *Jatropha Curcas*-Öl, gebrauchte Bratöle und Schmalz ein. Bei Temperaturen von 350–440 °C wurden die lignozellulotischen Materialien gemeinsam mit den Ausgangsstoffen für 20–30 min. in einem Batchreaktor vorgelegt. Als Erklärungsansatz für die katalytische Aktivität schlugen die Autoren vor, dass die eingesetzten lignozellulotische Materialien bei den Reaktionsbedingungen ein Porensystem ausbilden und dabei das enthaltene Kalium aktive Zentren im Porensystem formt.

Die Art des Einsatzstoffes und des lignozellulotischen Katalysators haben nach den Autoren keinen signifikanten Einfluss auf die Produktausbeute. / Buzetcki-2008/ Buzetcki-2011b/ (Anmerkung: Im Vergleich zu dem in der vorliegenden Arbeit verfolgten Verfahren hat die von *Buzetcki et al.* zugrunde gelegte Vorgehensweise den Vorteil des deutlich preisgünstigeren Katalysators. Allerdings besteht hierbei im Gegensatz zum Einsatz mikroporöser Feststoffkatalysatoren kaum eine Möglichkeit, die Produktausbeuten durch Auswahl des Katalysators zu beeinflussen. Auch dürfte sich die reaktionstechnisch sehr vorteilhafte Verwendung eines Festbettreaktors mit den lignozellulotischen Materialien als Katalysatoren bzw. Katalysatorvorstufen als äußerst schwierig gestalten.)

9.2 Hydrotreating / Katalytisches Cracken mit Hydrierung

Davis et al. beschreiben in ihrer internationalen Patentanmeldung WO2009095711 die simultane katalytische Desoxygenierung und Isomerisierung von Triglyceriden, Fetten und ihren Derivaten bei Temperaturen von 200–500 °C, bevorzugt 250–400 °C /Davis-2009/. Als Desoxygenierungskatalysatoren werden verschiedene Nichtedelmetalle und Edelmetalle, bevorzugt Platin und Palladium, genannt. Erfindungsgemäße Katalysatoren zur Isomerisierung oder Cyclisierung sind Zeolithe, Silica-Alumina-Phosphate und sulfatierte Zirkonoxide. Obwohl es in den Patentansprüchen erst sehr nachrangig erwähnt wird, behandeln die Beschreibung und die Beispiele insbesondere eine katalytische Behandlung mit Wasserstoff («Hydrotreating») unter erhöhtem Druck ab 10 bar aufwärts abzielt. Bei Temperaturen über 300 °C ist demnach mit verstärkten Crackreaktionen und damit auch vermehrt mit kürzerkettigen Produkten zu rechnen. Wenn auch im Patent selbst nur auf flüssige Zielprodukte eingegangen wird, so ergibt sich mit dieser erweiterten Variante des katalytischen Crackens doch die prinzipielle Möglichkeit, Isobutan, das einfachste Isoalkan, als gasförmigen Wertstoff aus biogenen Fetten und Ölen herzustellen.

Arend et al. führten eine Desoxygenierung von Ölsäure unter Wasserstoffzugabe bei 380–450 °C und 50–1 000 mbar Absolutdruck an Pd/-Katalysatoren durch. Es ließen sich zu einzelnen Versuchszeiten bis zu ca. 38 Mol-% Selektivität für C17-Aliphaten erzielen. Während Heptadecan anfänglich etwa 80 % der C17-Ausbeute ausmachte, verschob sich die Selektivität mit zunehmender Versuchszeit deutlich zugunsten der verschiedenen Heptadecen-Isomere, bis diese am Ende des Versuchs 80 % der C17-Ausbeute bestritten. Kürzerkettige Alkene und Alkane, die als sekundäre Crackprodukte hätten entstehen können, wurden im Flüssigprodukt nicht detektiert /Arend-2011/.

9.3 Pyrolyse von biobasierten Fetten und Ölen

Santos et al. untersuchten die pyrolytische Umsetzung landwirtschaftlicher Koppelprodukte (Sojaöl-Soapstock, Rindertalg und industrieller Geflügelabfall) ohne Katalysator zu Dieselkraftstoffen /Santos-2010/. Die Verteilung der schweren organischen Produkte zeigt ebenso wie beim im vorliegenden Bericht behandelten Verfahren ein deutliches Doppel-Peak-Maximum bei den direkten Desoxygenationsprodukten (C15 und C17) der vorherrschenden Fettsäuren, jedoch treten hier im Gegensatz zum typischen Ergebnis des katalytischen Crackens von Fetten und Ölen noch andere Peaks in einer ähnlichen Größenordnung auf. Im Kontext des hier berichteten Projektes ist interessant, dass aus Sojabohnen-Soapstock ohne Optimierung auf das Gasprodukt bereits 30 % Gasausbeute erzielt werden konnten, während die Gasausbeuten bei den tierischen Reststoffen jeweils nur bei ca. 10 % lagen. Sojabohnen-Soapstock oder auch generell Soapstock aus der Biodieselherstellung könnte daher auch für das gasproduktoptimierte katalytische Cracken ein interessanter Einsatzstoff sein.

Jiang et al. schlagen vor, Bio-Öl aus der Pyrolyse durch Blenden mit Biodiesel als Kraftstoff nutzbar zu machen /Jiang-2011/. Dazu blendeten sie Bio-Öl aus der Schnellpyrolyse von Weichholz-Rückständen im Volumenverhältnis 4:6 mit Biodiesel unter Zusatz von 4 % Oktanol als Emulgator, führten eine (trotz des Emulgators stattfindende) Phasentrennung durch und untersuchten die biodieselreiche, aufschwimmende Mischphase (73 Vol.-% der Gesamtmischung) als möglichen Treibstoff. Lignin und die anderen hochmolekularen Inhaltsstoffe des Bio-Öls sammeln sich in der unteren, Phase und werden auf diese Weise aus der als Kraftstoff vorgeschlagenen Mischung herausgehalten. Die aufschwimmende Mischphase weist für einige zur Verwendung als Kraftstoff relevante Eigenschaften wie Säurezahl, Viskosität und Wasseranteil deutlich günstigere Werte auf als das ursprüngliche Bio-Öl. Der Sauerstoffgehalt dieser Mischphase ist mit 21,5 Gew.-% deutlich geringer als derjenige des Bio-Öls (52,2 Gew.-%) und nur noch gut doppelt so hoch wie derjenige des Biodiesels (9,7 %).

Mit diesen Arbeiten legen die Autoren einen wasserstofffrei arbeitenden Alternativansatz zur hydrodeoxygenierenden Kraftstoffgewinnung aus pyrolytisch gewonnenen Bio-Ölen, wie sie beispielsweise von *Ahmad et al.* beschrieben wird, vor /Ahmad-2010/.

Kubátová et al. untersuchten das thermische Cracken von Canola- und Sojaöl. Die Versuche wurden batchweise mit 180 – 260 g Einsatzstoff und teils im anfänglichen Vakuum (30 mbar), teils unter Wasserstoffatmosphäre (2,2 bar) durchgeführt. Ein signifikantes Auftreten von Crackreaktionen beobachteten sie erst ab 420 °C. Bereits ab 400 °C Reaktionstemperatur hat die Wasserstoffatmosphäre nach diesen Untersuchungen keinen positiven Einfluss auf das thermische Cracken; es wird hinreichend viel Wasserstoff im Reaktionsnetzwerk gebildet, um die möglichen Hydrierreaktionen stattfinden zu lassen. Das Gasprodukt enthält dann noch etwa 5 Vol.-% Wasserstoff, 40-50 Vol.-% CO und 15-20 Vol.-% CO₂.

(Zum Vergleich einige Ergebnisse unserer eigenen Arbeiten: mit einem anorganischen Katalysator wurden bei der Altfettumsetzung jeweils etwa 50 Vol.-% CO₂, 5 Vol.-% H₂ und unter 20 Vol.-% CO im Gasprodukt erzeugt. Beim Einsatz der Aktivkohle AK1 entstanden etwa 20 Vol.-% CO₂, 5 Vol.-% H₂ und je nach Versuchsbedingungen zwischen 5 und 40 Vol.-% CO; siehe die Abbildungen 38, 41, 42 und 45 auf S. 63 ff im Schlussbericht des Projektes 03KB028 »SNG und LPG«). Bei 380 °C hingegen hat die Wasserstoffatmosphäre einen durchaus positiven Einfluss auf das Gesamtergebnis, insbesondere auf den Anteil der C7 – C16 – Kohlenwasserstoffe im organischen

Flüssigprodukt. Die Autoren stellen die wichtigsten Reaktionspfade des thermischen Crackens von Triglyceriden zusammen und zeigen mit ihren Ergebnissen die Bildung kurzkettiger Carbonsäuren als zusätzlich stattfindende Reaktion auf. Als Erklärung für diese bisher nicht beschriebene Reaktion schlagen sie einerseits die Abspaltung kürzerer Kohlenwasserstoffe von Seitenarmen des Triglycerids vor Auftrennung der Esterbindungen, andererseits einen möglichen Reaktionsweg über die Abspaltung stark reaktiver R-CO-O· - Radikale (anstatt von R-CO· - Radikalen) vom Triglycerid vor /Kubátová-2011/.

A. *Demirbas* legte eine alternative Route zur Synthese von dieselähnlichem Kraftstoff aus Triglyceriden am Beispiel von Rindertalg als Einsatzstoff vor (Rindertalg - englisch: »tallow« - ist eine Mischung aus Triglyceriden mit meist gesättigten Fettsäuren; Tristearin ist die Hauptkomponente) /*Demirbas-2009a*/ . Dieses tierische Produkt wurde zunächst rein thermisch pyrolysiert; die gesamte Flüssigkeitsausbeute zeigte ein Maximum bei 502 °C, während die Ausbeute an dieselähnlichen Flüssigprodukten ihr Maximum bei 602 °C aufwies und darüber steil abfiel. Alternativ wurde der Talg bei verschiedenen Temperaturen mit überkritischem Wasser behandelt (»Liquefaction«). Während die maximal erzielten Ausbeuten im Vergleich zur Pyrolyse in etwa gleich blieben (ca. 80 Gew.-% maximale gesamte Flüssigkeitsausbeute, 34 Gew.-% maximale Ausbeute an dieselähnlichen Flüssigprodukten), waren die hierfür benötigten Temperaturen mit 477 °C (Maximum der gesamten Flüssigkeitsausbeute) und 527 °C (Maximum der Ausbeute an dieselähnlichen Flüssigprodukten) deutlich kleiner als bei der reinen Pyrolyse.

Die Verwendung des überkritischen Wassers bewirkt also tendenziell einen ähnlichen Effekt wie der Einsatz des Katalysators beim katalytischen Cracken. Angesichts der Bereitstellungskosten für das überkritische Wasser (in den Versuchen das 0,5 – 2,0-fache der Triglyceridmasse), des notwendigen Aufbaus einer Hochdruckanlage (der kritische Punkt von Wasser liegt bei $t_c=373,95$ °C, $p_c=220,64$ bar /VDI-2006/) und der Anforderungen der bekannten Korrosivität überkritischen Wassers an die verwendeten Materialien wird diese Alternative zum katalytischen Cracken jedoch vermutlich eher wissenschaftlichen Charakter behalten.

9.4 Sonstige verwandte Verfahren

French und Czernik /*French-2010*/ berichten über Versuche zur Desoxygenierung der Pyrolyseöle zellulotischer und lignozellulotischer Biomasse durch katalytisches Cracken insbesondere an Zeolithen im kleinen Labormaßstab. Jeweils 10 mg Ausgangssubstanz (gemahlene Espenholz, Cellulosepulver oder aus Stroh gewonnenes Lignin) werden mit 50-100 mg porösem Katalysator überdeckt und dann in einen vorgewärmten Trägergasstrom gegeben. Bei Reaktionstemperaturen von 400-600 °C werden die Ausgangsprodukte zunächst zu sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen (bei diesen Temperaturen gasförmigen »Bio-Ölen«) sowie festen Rückständen (Asche und Koks) pyrolysiert. Die sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe durchströmen das Katalysatorbett und zeigen dort unterschiedliche Reaktionen, unter anderem Desoxygenierungen (Dehydrierung, Decarboxylierung, Decarbonylierung), welche zu sauerstofffreien Kohlenwasserstoffen, aber auch zu weiterer Koksbildung führen. Die durch katalytisches Cracken erzeugten Kohlenwasserstoffe konnten massenspektrometrisch zu Alkenen, Monoringaromaten, Naphthalenen und Methylantracen bestimmt werden. Die Molmassen der Produkte lagen zum größten Teil unterhalb von 156 g/mol (der Molmasse von Undecan). Es konnten Kohlenwasserstoffausbeuten bis zu 16 Gew.-% (davon 3.5 Gew.-% Toluol) erzielt werden.

Mit diesen Ergebnissen deuten die Autoren darauf hin, dass die Anwendung des katalytischen Crackens nicht nur auf triglyceridische Einsatzstoffe beschränkt bleiben muss. Sie weisen damit über ältere Arbeiten von *Yorgun und Simsek* hinaus, die 2008 bei Crackversuchen an *Miscanthus x giganteus* im Trägergasstrom keinen positiven Einfluss von aktiviertem Aluminiumoxid auf die Zusammensetzung des erzeugten Bio-Öls feststellen konnten */Yorgun-2008/*.

Die Produktzusammensetzung bei dem von *French und Czernik* gezeigten zweistufigen thermischen und katalytischen Cracken zellulotischer und lignozellulotischer Biomasse weicht erwartungsgemäß vom Produktspektrum des katalytischen Crackens triglyceridischer Fette und Öle ab: es finden sich keine Alkane und kaum Kohlenwasserstoffketten mit mehr als 11 C-Atomen. Auch sind die Kohlenwasserstoffausbeuten, wie zu erwarten war, deutlich geringer. Die Weiterverarbeitung von Bio-Ölen aus der thermischen Biomassepyrolyse sollte dennoch als mögliche Anwendung des katalytischen Crackens weiter beobachtet werden, auch wenn das Thema des hier berichteten Forschungsprojektes nur indirekt betroffen ist.

Eine dieses Vorhaben im Randbereich berührende Entwicklung ist das zunehmende Interesse am katalytischen Cracken von Pyrolyseölen. Diese stark sauerstoffhaltigen Öle lassen sich nach *Mercader et al.* beispielsweise durch hydrierendes Austreiben des Sauerstoffs («Hydrodeoxygenation») unter Druck (290 bar, mit Ru/C-Katalysator) derart vorbereiten, dass sie in einem Laborreaktor zur experimentellen Simulation des FCC-Prozesses in 20%-iger Zumischung mit kommerziellen FCC-Katalysatoren problemlos zu »Long Residue Oil« umzusetzen waren */Mercader-2010/*. Diese Pyrolyseöle haben chemisch wenig mit biobasierten Fetten und Ölen, wie sie in diesem Vorhaben untersucht werden, gemein; die angesprochene Beimischung zum FCC-Prozess, allerdings ohne vorherige »Hydrodeoxygenation«, könnte als mögliche Konkurrenzverwertung zum hier berichteten Verfahren relevant werden.

In eine ähnliche Richtung gehen Untersuchungen zur direkten »Catalytic fast pyrolysis« von zellulotischer Biomasse, Zuckeralkohol (Xylitol) und Zuckern an ZSM-5-Zeolithen, vorgelegt von *Carlson, Huber et al.* */Carlson-2009/*. Vergleichbar mit dem katalytischen Cracken biobasierter Öle sind hier noch am ehesten die Versuche mit Xylitol, welches als Mehrfachalkohol dem Glycerin nicht unähnlich ist. Hier ist vor allem der hohe Anteil an Aromaten (45 %) und die starke Koksbildung (> 30 %) zu verzeichnen */Carlson-2009/*. Bei unseren Versuchen zum katalytischen Cracken von Glycerin hingegen traten stets nur vernachlässigbare Mengen organischen Flüssigproduktes (OLP) auf. Dieser Unterschied wäre zunächst nicht unbedingt auf die Fahrweise als Schnellpyrolyse zurückzuführen, sondern vielmehr darauf, dass Glycerin als C3-Körper im Gegensatz zum Xylitol durch reine Crackreaktionen nicht zu OLP umzusetzen ist. Dennoch ist bei den in der Literaturstelle berichteten Versuchen zu bemerken, dass auch aus dem C5-Körper Xylitol die organischen Substanzen BTX und Naphthalin nicht durch Cracken, sondern nur durch komplexere, molekülaufbauende Reaktionen hervorgehen können. Zur gezielten Herstellung aromatischer Substanzen ist daher die Schnellpyrolyse an ZSM-5 als interessante Verfahrensvariante anzusehen.

Li, Tompsett und Huber unterzogen den fünfwertigen C5-Alkohol Xylitol und den sechswertigen C6-Alkohol Sorbitol der »aqueous-phase hydrodeoxygenation (APHDO)«. Die Versuche wurden bei 245 °C und 62,1 bar an einem Platin/Zirconiaphosphat-Katalysator unter Wasserstoffzugabe durchgeführt. Sorbitol ließ sich nahezu vollständig in CO₂, gasförmige Alkane (Methan bis Butan) sowie Benzinbestandteile umsetzen. Mit Xylitol als Einsatzstoff waren die Umsätze geringer, aber die Ausbeute und die Oktanzahl des Benzinproduktes waren höher als bei Sorbitol */Li-2010/*. Sor-

bitol und Xylitol lassen sich durch Hydrieren von Glucose und Xylose herstellen, wobei diese wiederum durch die Hydrolyse von Ahornholz gewonnen werden können /Li-2011/.

Die »Catalytic fast pyrolysis«, wie sie neben *Carlson, Huber et al.* und *Li, Tompsett und Huber et al.* beispielsweise auch von *Kazuhisa Murata et al.* vorgestellt wird, ist eigentlich eine thermische Pyrolyse lignozellulotischer Biomasse (oder z.B. für Forschungszwecke auch von Zuckern) mit nachgeschalteter katalytischer Umsetzung der gasförmigen und flüssigen Produkte an zeolithischen Katalysatoren. Die Zeolithe werden dabei im Reaktionsraum der Pyrolyse vorgelegt, so dass sie katalytisch weiterreagieren, bevor sie sich beispielsweise durch störende Polymerisationsreaktionen und sekundäre thermische Zersetzungen verändern können. Die wichtigsten Produkte sind Aromaten (einschließlich Benzol, das in unseren Produkten nie nachgewiesen wurde), Phenole, Alkohole, Ketone, Säuren, Ester, Ether und Aldehyde. Alkane, welche die Primärprodukte unseres Verfahrens darstellen, werden nicht in nennenswerten Konzentrationen gefunden. /Carlson-2010/Jae-2010/Mihalcik-2011/Murata-2011/

Im Januar 2009 veröffentlichte die Universität Gent einen Bericht »Valorization of side-stream products obtained during refining of vegetable oils« /ECHIM-2009/. Im Rahmen des FP7-Projektes »SUSTOIL«¹⁴. Biodiesel-Syntheserouten für Substrate mit einem hohen Gehalt an freien Fettsäuren (»FFA«) sind bekannt und Stand der Technik; diese häufig relativ aufwändigen Herstellungswege unter Verwendung saurer und heterogener Katalysatoren wurden bisher jedoch hauptsächlich für gebrauchte Frittierfette und synthetische saure Substrate untersucht oder angewendet; bereits im Antrag zu dem hier berichteten Vorhaben »Cracken« wurde die Nutzung von (ebenfalls FFA-reichen) Fetten aus der Tierkörperbeseitigung und Schlachtabfallfetten als Substrate aufgrund bestehender Verwertungsmöglichkeiten explizit ausgeschlossen. Zum Einsatz von Koppelprodukten aus der Biodiesel- und Nahrungsmittelproduktion (*Soapstock*, *Acid Oil* und Fettsäuredestillate aus der Desodorierung) zur Biodieselherstellung gab es in den letzten 50 Jahren immer wieder einzelne Forschungsberichte (z.B. /Eaves-1959/ Haas-2000/Luxem-2008/). Vorhabensrelevant ist nun, dass diese Option mit dem *SUSTOIL*-Vorhaben auf europäischer internationaler Ebene aufgegriffen wird. Wenn auch das katalytische Cracken eine deutlich höhere Toleranz gegenüber Zusammensetzung und Verunreinigungen der Einsatzstoffe aufweist als dieses auch bei sauer katalysierten Biodieselverfahren der Fall ist, so könnte es doch bezüglich des Einsatzes der genannten Biodiesel-Koppelprodukte langfristig zur Rohstoffkonkurrenz kommen.

Luxem und *Mirous* /Luxem-2008/ (zitiert in dem oben eingeführten Artikel /ECHIM-2009/ der Universität Gent) setzen sich in einem Übersichtsartikel kritisch mit den Möglichkeiten der Biodieselherstellung aus FFA-reichen Nebenprodukten auseinander. Am Beispiel der Biodieselherstellung aus *Acid Oil* führen sie aus, dass von den drei prinzipiellen Reaktionswegen zwei kaum wirtschaftlich umsetzbar sind. Die parallele Umesterung bzw. Veresterung von FFA und Glyceriden an sauren Katalysatoren bei erhöhter Temperatur (bis 180 °C) und unter Druck (bis 34 bar) ist nach Einschätzung der Autoren aufgrund der aufwändigen Technologie kaum wirtschaftlich durchzuführen. Dem zweiten Reaktionsweg, der katalytischen Veresterung der FFA mit Glycerin zu Glyceriden mit anschließender basisch katalysierter Biodieselherstellung steht für eine Realisierung die unvermeidliche parallele Erzeugung von hochgiftigem Acrolein im Wege. Der dritte Reaktionsweg, die

¹⁴ »Developing advanced Biorefinery schemes for integration into existing oil production/transesterification plants.«, <http://www.sustoil.org/>

zweistufige Veresterung (Stufe 1 mit saurem Katalysator und anschließender Neutralisation, alternativ mit heterogenem Katalysator, Stufe 2 als normale basisch katalysierte Umesterung) kann nach ihrer Einschätzung jedoch durchaus wirtschaftlich sein, obwohl noch zusätzliche Verarbeitungsschritte (Filtern zur Abtrennung von Phospholipiden und ggf. Lagerung des *Acid Oil* bei Temperaturen ab 65 °C zur Vermeidung von Ausfällungen) notwendig sind. Dieser Abschätzung legen sie US-amerikanische Verhältnisse zugrunde (Biodieselherstellung aus Sojaöl, dessen Rohstoffkosten 80 % der Biodiesel-Herstellungskosten ausmachen), die aber zumindest Anhaltspunkte für die Umsetzung im europäischen Kontext geben.

9.5 Entwicklung des regulatorischen Umfeldes biobasierter Flugzeugtreibstoffe

Die Dynamik bei der Entwicklung bio-basierter Flugzeugtreibstoffe wird durch die Einführung der Emissionshandelspflicht für den Flugverkehr von und zu europäischen Flughäfen ab 2012 verstärkt. Für 2012 hat die EU-Kommission die Obergrenze auf 212,9 Mio. Emissionszertifikate festgelegt. Die Verteilungsstruktur führt dazu, dass die Luftfahrtbranche nach ersten Hochrechnungen 40 % der benötigten Emissionsrechte zukaufen muss. Die Lufthansa will dem mit einer »Vier-Säulen-Strategie« begegnen, die neben effizienteren Triebwerken, neuen Materialien und einer verbesserten Infrastruktur am Boden den Einsatz von Biokraftstoffen umfasst /Eckert-2011/.

Am 8. Juli 2011 wurde in Berlin der Verein »Aviation Initiative for Renewable Energy in Germany – aireg e.V.« gegründet. Der Verein »will den Einsatz regenerativer Energien im Luftverkehr in Deutschland fördern und eine fundierte Grundlage für die politische Entscheidungsfindung bei der Einführung klimafreundlicher Flugkraftstoffe schaffen«. Hierbei liegt der Fokus auf Drop-in-Kraftstoffen. Die Gründungsmitglieder sind: *airberlin*, *Bauhaus Luftfahrt e.V.*, *Booz & Co.*, *Condor Flugdienst GmbH*, *Deutsches Biomasseforschungszentrum (DBFZ)*, *Deutsche Gesellschaft für Luft- und Raumfahrt e.V. (DGLR)*, *Deutsche Lufthansa AG*, *Deutsche Post AG*, *Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt (DLR)*, *EADS*, *Flughafen München GmbH*, *Forschungszentrum Jülich GmbH*, *ISCC System GmbH*, *JatroSolutions GmbH*, *Leuphana Universität Lüneburg*, *MTU Aero Engines GmbH*, *Rolls-Royce Deutschland Ltd & Co KG*, *Technische Universität Hamburg-Harburg (TUHH)*, *TUIfly*, *VERBIO Vereinigte BioEnergie AG* /AIREG-2012/Airportzentrale-2011/.

10 Erfolgte oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses

10.1 Vortragstätigkeiten und sonstige Maßnahmen zur Verbreitung der Ergebnisse

Es wurde auf verschiedenartigen Veranstaltungen über das Vorhaben berichtet. Dabei standen zu Beginn des Vorhabens die Zielsetzung und die angewandten Methoden, mit fortschreitender Projektdauer aber zunehmend die erzielten Ergebnisse im Vordergrund.

- Beim 3. IKS-Workshop »Kraftstoffe aus Abfällen« (IKS: Innovation & Kreislaufwirtschaft Sachsen e.V.) am 30. September 2009 wurde das Vorhaben in einem Kurzvortrag »greasoline®: Katalytisches Cracken von Öl- und Fett-Abfallstoffen zu LPG, Diesel- und Benzinkomponenten«, Christoph A. Unger et al., mit begleitender Posterpräsentation vorgestellt.
- In bundesweit ausgeschriebenen Veranstaltungen der vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Fraunhofer-Talent-School am 21.-23. Oktober 2009 und 3.-5. November 2011 bei Fraunhofer UMSICHT in Oberhausen wurden Oberstufenschülerinnen und -schüler aus verschiedenen Bundesländern im Workshop »Biotreibstoffe« mit dem katalytischen Cracken vertraut gemacht und konnten schließlich ihre unter Anleitung erstellten Anlagenfließbilder mit den real ausgeführten Versuchsanlagen vergleichen.
- Beim »Environmental Brokerage / Matchmaking Event«, welches die ZENIT GmbH als Teil des europäischen Netzwerks »Enterprise Europe Network« auf dem NRW-Stand der Messe ENTSORGA-ENTECO 2009 am 29. Oktober 2009 in Köln abhielt, wurde das hier berichtete Vorhaben als Teil der Arbeiten zum katalytischen Cracken vorgestellt. Die hierzu erstellte Projektbeschreibung wird als Datenbankeintrag über das »Enterprise Europe Network« zur Verfügung gestellt.
- Auf den Statusseminaren zum BMU-Förderprogramm »Optimierung energetische Biomassenutzung« wurde das Vorhaben gemeinsam mit dem mit dem Projekt 03KB028 »SNG und LPG« vorgestellt: am 16.-17. November 2009 in Leipzig in der Arbeitsgruppe 1 »Nachhaltige Ressourcenbereitstellung«, am 11.-12. Oktober 2010 in Berlin in der Arbeitsgruppe 4 »Systemintegration und integrierte, standortoptimierte Konzepte«.
- Auf der RRB6 »Sixth International Conference on Renewable Resources and Biorefineries«, 7.-9. Juni 2010, Düsseldorf, wurde das Vorhaben in einem Poster »Producing Gasoline-, Kerosene- and Diesel-quality Fuels from Bio-based Waste Fats by Catalytic Pyrolysis over Activated Carbon« vorgestellt.
- Heft 12/2009 der »mineralöltechnik«, dem Organ der UNITI Mineralöltechnologie GmbH, erschien mit dem Beitrag »Das greasoline® - Verfahren: Katalytisches Cracken von gebrauchten Pflanzenölen und Pflanzenprodukten« (Joachim Danzig, Anna Fastabend, Anna Grevé, Volker Heil, Marko Juricev-Spiric, Axel Kraft, Marcin Krzanowski, Karl Meller, Andreas Menne, Christoph Unger, Wolfgang Urban). Der 27 Seiten lange Artikel gibt in erster Linie Ergebnisse des 1. Berichtszeitraumes dieses Vorhabens sowie des 1. und 2. Berichtszeitraumes des Projektes 03KB028 »SNG und LPG« wieder.
- Auf einem Vortrag »Dieseltreibstoff und seine bio-basierten Alternativen« vor Oberstufenschülerinnen und -schülern des Bertha-von-Suttner-Gymnasiums, Oberhausen, am 12. April 2010 wurde auch das hier berichtete Projekt vorgestellt.
- Im Rahmen einer Gesamtvorstellung der Arbeiten zum katalytischen Cracken triglyceridischer Öle und Fette wird im Fraunhofer UMSICHT-Jahresbericht 2009/2010 auch das hier berichtete Vorhaben genannt und erläutert.

- In Zusammenarbeit mit Frau Bianca Stur, Frau Angela Gröber und Herrn Paul Trainer vom DBFZ wurde ein Projektsteckbrief zur Projektvorstellung auf der Internetseite www.energetische-biomassenutzung.de in deutscher und englischer Sprache erstellt und während des Projektes aktualisiert.
- Ebenfalls in Zusammenarbeit mit Frau Gröber wurde ein Projektposter erstellt, welches das Vorhaben auf der Ausstellung im Rahmen der 19. Europäischen Biomassekonferenz (EBC) am Stand »Biomass for energy« des BMU-Förderprogramms »Energetische Biomassenutzung« am 6.-9. Juni 2011 in Berlin vorstellte.
- In Zusammenarbeit mit Frau Bianca Stur vom DBFZ wurde ein Flyer »Biokraftstoffe aus Reststoffen« erstellt, der das hier berichtete Vorhaben gemeinsam mit dem Projekt 03KB028 »SNG und LPG« vorstellt.
- Auf der ProcessNet-Jahrestagung 2010 und 28. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen im Eurogress Aachen wurde am 22. September 2010 ein Vortrag »Volker Heil et al.: Sauerstofffreie Biokraftstoffe durch katalytisches Cracken« gehalten. Der Vortrag wurde dem Themenfeld »Nachwachsende Rohstoffe und Bioraffinerien« zugeordnet.
- Das Abstract des Vortrages vom 22. September 2010 wurde in der Sonderausgabe der »Chemie Ingenieur Technik« zur ProcessNet-Jahrestagung 2010 und 28. Jahrestagung der Biotechnologen vom September 2010 veröffentlicht (CIT 9/2010, 82. Jahrgang, S. 1564-1564).
- Auf der »Fachtagung Nachhaltige Biokraftstoffe«, am 28. Oktober 2010 im Wissenschaftspark Gelsenkirchen veranstaltet von der EnergieAgentur.NRW, wurde das Vorhaben mit ausgewählten Ergebnissen in dem Vortrag »Christoph Unger et al.: Die Produktion von Kraftstoffen aus biogenen Altfetten – Aktuelle Ergebnisse aus dem Greasoline-Projekt« in der Session »Zukünftige Anforderungen, Strategien und Optionen für Biokraftstoffe« vorgestellt.
- Anna Fastabend und Volker Heil berichteten in einem Artikel »Frittierfett als Energieträger – Benzin- und Dieselkomponenten aus biogenen Altfetten erzeugen« in der »LABORPRAXIS«, 35. Jahrgang, Februar 2011, S. 24-26 insbesondere über die Analytik und Auswertemethodik des Projektes.
- Auf dem »8th International Colloquium Fuels - Conventional and Future Energy for Automobiles«, 19.-20. Januar 2011 in Stuttgart / Ostfildern, veranstaltet von der Technischen Akademie Esslingen, berichtete Volker Heil in dem Vortrag »Hydrogen-Free Generation of Oxygen-Free Fuels from Bio-Based Oils and Fats« über das Vorhaben »CRACKEN«. Ein Kurzmanuskript erschien im Tagungsband, und die gezeigten Folien wurden den Veranstaltungsteilnehmern zum Download zur Verfügung gestellt.
- Durch Telefoninterviews sowie Bereitstellen von Informationen und Abbildungen ermöglichte die Fraunhofer UMSICHT-Arbeitsgruppe das Erstellen des Artikels »Bio-Autogas: Utopie oder Wirklichkeit? (Teil 2) - Das „Greasoline-Verfahren“: Aus Abfall werden Kraftstoffe« von Manfred Heinker im AutoGas Journal Heft 2, März/April /2011, S. 43-44.

11 Literatur

- Achten-2008 Achten, W.M.J.; Verchot, L.; Franken, Y.J.; Mathijs, E.; Singh, V.P.; Aerts, R.; Muys, B., *Review. Jatropha bio-diesel production and use.*; Biomass and Bioenergy 32 (2008), pp. 1063–1084
- ADM-2009 Internetauftritt der Firma ADM, Biodieselersteller, *Verwertung von Glycerin aus der Biodieselerstellung*, <http://www.biodiesel.de/index.php3?hid=010137> (letzter Zugriff: 04.08.2009)
- Ahmad-2010 M. M. Ahmad, M. F. R. Nordin und M. T. Azizan, *Upgrading of bio-oil into high-value hydrocarbons via hydrodeoxygenation*, American Journal of Applied Sciences, 6, 2010, 7, 746-755
- Airportzentrale-2011 airportzentrale.de - das Flughafenmagazin für Deutschland, *Forschung und Industrie gründen Initiative für Luftfahrt-Biokraftstoffe*, airportzentrale.de, 10.06.2011, <http://www.airportzentrale.de/?p=8223>, Download 10.06.2011
- AIREG-2012 Internetauftritt der aireg – Aviation Initiative for Renewable Energy in Germany e.V., Stand 22.06.2012
- Alcenaar-1983 J. W. Alencar, P. B. Alves und A. A. Craveiro, *Pyrolysis of Tropical Vegetable Oils*, J. Agric. Food. Chem., 1983, 31, 1268-1270
- Altfett-2012 Internetauftritte diverser Altfettsammler und Fachentsorgungsbetriebe, Zugriff 1. Halbjahr 2012, und persönliche Mitteilungen aus der Altfettbranche
- Arend-2011 M. Arend, T. Nonnen, W. F. Hoelderich, J. Fischer und J. Groos, *Catalytic deoxygenation of oleic acid in continuous gas flow for the production of diesel-like hydrocarbons*, Applied Catalysis A: General, 1-2, 2011, 399, 198-204
- ARGE-2002 Calligari, C., *Direkte energetische Verwertung von Altspisefett, Altspisefettsammlung und Verwertung*. Vortrag am 7. November 2002 in Minoriten Wels, http://www.abwasserverband.com/xoffi_files/file_20_301.pdf (letzter Zugriff: 04.08.2009)
- ARGE-2012 ARGE Energie & Treibstoff aus Fett – Bayern (Hrsg.), Webseite Öli – kommunales Sammel- und Verwertungssystem für gebrauchtes Speiseöl und –fett, <http://www.oeli-bayern.de/>, letzter Zugriff 21. 06. 2012
- ASTM D 3802:2010 ASTM International (Hrsg.), ASTM D 3802:2010, *Standard Test Method for Ball-Pan Hardness of Activated Carbon*, 2010

- AWWA-1987 The American Water Works Association (Hrsg.), *B600-78- AWWA Standard for Activated Carbon - Powdered Activated Carbon*, 1978
- BAFU-2012 Bundesamt für Umwelt BAFU, Schweizerische Eidgenossenschaft, *Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser*, <http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/01661/index.html?lang=de> (letzter Zugriff: 29.05.2012)
- Biomotor-2009 Internetauftritt der Firma Biomotor, Hersteller und Bertreiber von Pflanzenöl BHKWs, Pflanzenölraffination, Zugriffsdatum: 22.06.2009, http://www.savoa.de/index.php?option=com_content&task=view&id=89&Itemid=53
- BioSt-NachV-2010 *Verordnung über Anforderungen an eine nachhaltige Herstellung von flüssiger Biomasse zur Stromerzeugung (Biomassestrom-Nachhaltigkeitsverordnung - BioSt-NachV)* vom 23. Juli 2009 (BGBl. I S. 2174), geändert durch Artikel 2 des Gesetzes vom 31. Juli 2010 (BGBl. I S. 1061)
- BR3-2009 Marriott, Ray; Mozaffarian, Hamid (Koordinatoren), *Biorefinery Researcher Issue 3*. Newsletter der FP7-Programme *Sustoil* und *Bioref-Integ*, 2009. <http://www.york.ac.uk/res/sustoil/Pages/Biorefinery%20Researcher%20Issue%203.pdf>, Download 28.01.2010
- Brennan-2009 Brennan, L.; Owende, P., Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010), pp. 557–577
- Brunauer-1938 S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, *Journal of the American Chemical Society*, 2, 1938, 60, 309-319
- Busto-2009 Busto, M.; Lovato, M. E.; Vera, C. R.; Shimizu, K.; Grau, J. M., *Silica supported tungsta-zirconia catalysts for hydroisomerization-cracking of long alkanes*. *Applied Catalysis A: General* 355 (2009), 1-2, 123-131
- Buzetcki-2008 DE 102008060558 A1, E. Buzetcki, J. Cvengros, K. Kunze und W. Ligotzky, *Verfahren zum katalytischen Cracken von Pflanzenölen und tierischen Fetten*, Prioritätsdatum 04.12.2008
- Buzetcki-2011a E. Buzetcki, K. Sidorová, Z. Cvengrosová, A. Kaszonyi und J. Cvengros, The influence of zeolite catalysts on the products of rapeseed oil cracking, *Fuel Processing Technology*, 8, 2011, 92, 1623-1631
- Buzetcki-2011b E. Buzetcki, K. Sidorová, Z. Cvengrosová und J. Cvengros, *Catalytic role of lignocellulosic materials in triacylglycerol cracking*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2, 2011, 92, 314-323

- Carlson-2009 T. Carlson, J. Jae, G. Tompsett und G. W. Huber, *Aromatic production from biomass by catalytic fast pyrolysis*, Preprints of Symposia - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 2009, 54, 298
- Carlson-2010 T. R. Carlson, J. Jae, Y.-C. Lin, G. A. Tompsett und G. W. Huber, *Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: The combined homogeneous and heterogeneous reactions*, Journal of Catalysis, 1, 2010, 270, 110-124
- Carratalá-2010 J. Carratalá-Abril, M. A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano und D. Cazorla-Amorós, *Regeneration of activated carbons saturated with benzene or toluene using an oxygen-containing atmosphere*, Chemical Engineering Science, 65, 2190-2198
- CEFIC-1986 Europäischer Rat der Verbände der Chemikalienhersteller - CEFIC (Hrsg.), *Testmethoden für Aktivkohlen*, »Sektion Aktivkohle« des »Europäischen Rats der Verbände der Chemikalienhersteller« - CEFIC, 1986
- Centia-2009 Diversified Energy Corporation (Hrsg.)
Centia™ - A "Renewable Petroleum" Fuels Production System
http://www.diversified-energy.com/index.cfm?s_webAction=centia, Download 30.03.2009
- Centia-2010 Diversified Energy Corporation (Hrsg.)
Centia™ - A »Renewable Petroleum« Fuels Production System
http://www.diversified-energy.com/index.cfm?s_webAction=centia, Download 28.01.2010
- Centia-2012 Diversified Energy Corporation (Hrsg.), *Biofuels*
http://www.diversified-energy.com/index.cfm?s_webAction=biofuels, Download 20.01.2012
- Danzig-2007 Danzig, Joachim; Fastabend, Anna; Heil, Volker; Meller, Karl; Menne, Andreas; Unger, Christoph A.; Rossow, Silvana.; Wozniak, Kerstin,
Pyrolytische Katalyse an Aktivkohlen als Verfahrensoption zur Herstellung von Diesel- und Benzinkomponenten aus biogenen Altfetten. Mineralöltechnik 52 (2007), Heft 10, 1-24
- Davis-2009 Davis, David; Lok, Cornelis Martinus; Watson, Michael John; Zwijnenburg, Aalbert,
Process for the conversion of fatty acids and derivatives thereof.
 Internationale Patentanmeldung WO2009095711A1;
 Prioritätsdatum 01.02.2008/12.06.2008, veröffentlicht 06.08.2009
- DE10003660A1 J. Guderian, C. Horn, V. Heil und M. Feseker, *Verfahren zur Herstellung von Formaktivkohle*, 2000

- DE102008049778A1 V. Heil, A. Kraft, W. Urban, C. A. Unger, K. Meller, U. Seifert, A. Menne, A. Fastabend und S. Rossow, *Verfahren zur Gewinnung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen aus biogenen Rohstoffen*, Prioritätsdatum 30.09.2008, Veröffentlichungsdatum 01.04.2010
- Demirbas-2009a Demirbas, Ayhan, *Diesel-like fuel from tallow by pyrolysis and supercritical water liquefaction*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects 31 (2009) Nr. 10, 824-830
- DIN 66131 DIN 66131, *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller (BET)*, Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, 1993
- DIN 66134 DIN 66134, *Bestimmung der Porengrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche mesoporöser Feststoffe durch Stickstoffsorption - Verfahren nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH)*, DIN - Deutsches Institut für Normung e. V., 1998
- DIN 66135-3 DIN 66135-3, *Partikelmesstechnik - Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption - Teil 3: Bestimmung des Mikroporenvolumens nach Dubinin und Radushkevich*, DIN - Deutsches Institut für Normung e. V., 2001
- DIN 66135-4 DIN 66135-4, *Partikelmesstechnik - Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption - Teil 4: Bestimmung der Porenverteilung nach Horvath-Kawazoe und Saito-Foley*, Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, 2004
- DIN EN 228 DIN EN 228, *Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Ermittlung der Qualität von Ottokraftstoff und Dieseldieselkraftstoff - System zum Kraftstoffqualitätsnachweis (FQMS)*, Deutsche Fassung EN 228:2004
- DIN EN 16091 DIN EN 16091, *Flüssige Mineralölerzeugnisse - Mitteldestillat- und Fettsäuremethylesterkraftstoffe und Mischungen - Bestimmung der Oxidationsstabilität mit beschleunigtem Verfahren und kleiner Probenmenge*; Deutsche Fassung EN 16091:2011. Ausgabedatum: 2012-02
- DIN EN 14214 DIN EN 14214, *Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge - Fettsäure-Methylester (FAME) für Dieselmotoren - Anforderungen und Prüfverfahren*; Deutsche Fassung EN 14214:2008. Beuth Verlag, Berlin, 2009
- Divers-2011 Persönliche Angaben von Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter von Firmen und Institutionen aus den Bereichen Biohydrauliköl- und Bioschmierstoffherstellung, Ölpflanzenverarbeitung sowie Enstorgung biologischer und mineralischer Altöle im Zeitraum 2009 - 2011

- DOE-2010 Department of Energy (DOE), *National algal biofuels technology roadmap* U.S. Department of Energy (DOE), Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Biomass Program, 2010
- Eaves-1959 Eaves PH, Spadaro JJ, Gastrock EA, *Methyl Esters Directly from Acidulated Soapstock*, The Journal of the American Oil Chemists' Society 36 (1959), 230- 234
- EBB-2011 European Biodiesel Board (EBB), *Statistics, EU Biodiesel Industry* <http://www.ebb-eu.org/stats.php> (letzter Zugriff: 05.04.2011)
- Echim-2009 Echim C.; Verhé R.; Stevens C., *Valorization of side-stream products obtained during refining of vegetable oils. Deliverable D 2.2 of FP7-Project SUSTOIL - Developing advanced Biorefinery schemes for integration into existing oil production/transesterification plants*. Universität Gent, Januar 2009. <http://www.york.ac.uk/res/sustoil/Pages/Deliverable%202.2%20FINA.pdf> (letzter Zugriff: 04.08.2009)
- Eckert-2011 K. Eckert, *Luftfahrt auf der Suche nach CO2-Reduktionspotenzialen*, Energie & Management, 9/2011, 1. Mai, S. 8
- EEG-2008 *Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien* (Erneuerbare-Energien-Gesetz - EEG) in der Fassung nach Änderung vom 25. Oktober 2008 (BGBl. I S. 2074)
- EEG-2011 *Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien* (Erneuerbare-Energien-Gesetz - EEG) in der Fassung nach Änderung vom 22. Dezember 2011 (BGBl. I S. 3044)
- EMPA-2007 Zah, Rainer; Böni, Heinz; Gauch, Marcel; Hischier, Roland; Lehmann, Martin; Wäger, Patrick, *Ökobilanz von Energieprodukten – ökologische Bewertung von Biotreibstoffen*. Im Auftrag des Bundesamtes für Energie, des Bundesamtes für Umwelt und des Bundesamtes für Landwirtschaft, 2007, www.news-service.admin.ch/NSBSubscriber/message/attachments/8514.pdf (letzter Zugriff: 04.08 2009)
- FALK-2001 Falk, O.; Sutor, G.; Wiegand, S., Technische Universität München, *Altspeisefette: Aufkommen und Verwertung*, Studie im Auftrag von Josef Hollerith, MdB, <http://www.weihenstephan.de/blm/leu/forschung/altfettstudie.pdf> (letzter Zugriff: 04.08.2009)
- Festel-2012 Festel, Gunter; Haug, Peter; Heil, Volker; Kraft, Axel; Menne, Andreas, *Decarboxylation of fatty oils and fatty acids – a novel route towards bio-jet fuel*, Poster, präsentiert auf der RRB-8 - Eight International Conference Renewable Resources and Biorefineries, 4.-6. Jun1 2012, Toulouse, Frankreich, http://www.greasoline.com/Downloads/Poster_RRB8_greasoline.pdf

- FNR-2007 Fachverband Nachwachsende Rohstoffe e.V., Broschüre: *Daten und Fakten über NawaRo, NawaRo in der Industrie, Bioschmierstoffe*, Zugriffsdatum: 10.06.2009
http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf_303fg_dafa_071107.pdf
- FNR-2008 Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) (Hrsg.),
Markteinführungsprogramm Bioschmierstoffe - POSITIVLISTE - Hersteller- und Produktverzeichnis für auf nachwachsenden Rohstoffen basierende Schmierstoffe und Hydraulikflüssigkeiten, Stand: 18. September 2008. http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf_100-positivliste.pdf, Download 10.12.2009
- FNR-2009 Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) (Hrsg.), *Biokraftstoffe - Basisdaten Deutschland*, Stand: Oktober 2009,
http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf_174-basisdaten_biokraftstoff.pdf,
 Download 30.06.2010
- FNR-2009b Fachagentur Nachwachsender Rohstoffe e.V., *Biokraftstoffe - Eine vergleichende Analyse*, http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf_236-biokraftstoffvergleich_2009.pdf (letzter Zugriff: 02.05.2012)
- FNR-2011 Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (Hrsg.), *Basisdaten Bioenergie Deutschland*, September 2011, http://mediathek.fnr.de/downloadable/download/sample/sample_id/403/, Download 27.04.2012
- French-2010 French, Richard J.; Czernik, Stefan R., *Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production*. Fuel Processing Technology 91 (2010) Nr. 1, 25-32 (online vorveröffentlicht 2009)
- Frische-1999 Frische GmbH, Alzenau (Hrsg.), *Produktdatenblatt High Oleic Sonnenblumenöl 80+ (RBWD) - Produktdatenblatt (Spezifikationen) High Oleic Sonnenblumenöl 90plus®*, http://www.high-oleic.de/deu/downloads/hoso_download_dt.doc,
 Download 08.06.2012
- Frost & Sullivan-2010 Frost&Sullivan (Hrsg.), *World Algae Biofuels Market – Strategic Assessment*, 2010
- FZ Jülich-2004 Forschungszentrum Jülich, *Stoffstromanalyse zur nachhaltigen, energetischen Nutzung von Biomasse*, Zugriffsdatum: 15.06.2009, http://www.erneuerbare-energien.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/biomasse_vorhaben_endbericht.pdf, Seite 177 und 179
- Gergova-1993 K. Gergova, N. Petrov und V. Minkova, *A Comparison of Adsorption Characteristics of Various Activated Carbons*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1993, 56, 77-82
- GEXSI-2010 The Global Exchange for Social Investment (GEXSI), *Global Market Study on Jatropa. Final Report*. Prepared for the World Wide Fund for Nature (WWF). 2008

- Girgis-2002 B. S. Girgis und A.-N. A. El-Hendaway, *Porosity development in Activated carbon obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2002, 52, 105-117
- Graser-2008 S. Graser, N. Jack; S. Pantoulis (Hrsg.), *Agrarmärkte 2007*. Schriftenreihe der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft 4/2008, Zugriffsdatum: 26.06.2009, <http://www.energie-erneuerbare.com/palmoel/palmoel-42035.html>
- Guo-2000 J. Guo und A. C. Lua, *Preparation of Activated carbon from oil-palm-stone chars by microwave-induced carbon dioxide activation*, *Carbon*, 2000, 38, 1985-1993
- Gustavsson-2008 Gustavsson, J.; Cederberg, Ch.; Sonesson, U. (Swedish Institute for Food and Biotechnology (SIK) (Hrsg.)), *Global Food Losses and Food Waste, Extent, Causes and Prevention*, http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/ags/publications/GFL_web.pdf (letzter Zugriff: 25.04.2012)
- Heil-2012 Heil, Volker et al., *SNG und LPG aus biogenen Reststoffen – technische Machbarkeit und Verwertungspotenzial*, Abschlussbericht des gleichnamigen Vorhabens, Förderkennzeichen 03KB028, Kurztitel »SNG und LPG«, für das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Mai 2012 <http://publica.fraunhofer.de/eprints/urn:nbn:de:0011-n-2052263.pdf>
- Haas-2000 Haas MJ, Bloomer S, Scott K, *Simple, high-efficiency synthesis of fatty acid methyl esters from soapstock*. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 77 (2000), 373-379
- Hoang-2007 T. Hoang, G. Ballantyne, T. Danuthai, L. L. Lobban, D. E. Resasco und R. G. Mallinson, *Glycerol to gasoline conversion*, AIChE Spring National Meeting, Conference Proceedings, Houston, TX, United States, Apr. 22-27, 2007, 2007, p81317/1-p81317/5
- IDW-2007 Informationsdienst Wissenschaft, Pressemitteilung: *große Produktionsmenge von Glycerin bei der Biodieselherstellung*, Zugriffsdatum: 09.06.2009. Letzte Aktualisierung: 02.02.2007, <http://idw-online.de/pages/de/news194798>
- IE-2004 Institut für Energetik und Umwelt gGmbH (IE), *Technische Potenziale für flüssige Biokraftstoffe und Bio-Wasserstoff*, *Endbericht*, 2004
- ifeu-2012 Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH (ifeu), *Biogene Siedlungsabfälle/ Altspeisefett –öl*, Internetseite des ifeu, Stand 27.12.2010, <http://www.ifeu.de/index.php?bereich=abf&seite=altspeiseoele>, letzter Zugriff 18.06.2012

- Jae-2010 J. Jae, G. A. Tompsett, Y.-C. Lin, T. R. Carlson, J. Shen, T. Zhang, B. Yang, C. E. Wyman, W. C. Conner und G. W. Huber, *Depolymerization of lignocellulosic biomass to fuel precursors: maximizing carbon efficiency by combining hydrolysis with pyrolysis*, Energy & Environmental Science, 3, 2010, 3, 358-365
- Jiang-2010 G. Jiang, L. Zhang, Z. Zhao, X. Zhou, A. Duan, C. Xu und J. Gao, Highly effective P-modified HZSM-5 catalyst for the cracking of C4 alkanes to produce light olefins, Applied Catalysis A: General, 2008, 340, 176-182
- Jiang-2011 X. Jiang, N. Ellis und Z. Zhong, *Fuel properties of bio-oil/bio-diesel mixture characterized by TG, FTIR and 1H NMR*, Korean Journal of Chemical Engineering, 2011, 28, 133-137
- Joyner-1951 L. G. Joyner, E. P. Barrett und P. P. Halenda, *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*, Journal of the American Chemical Society, 1, 1951, 73, 378-380
- Kaganer-1959 M.G. Kaganer; Zhur. Fiz. Khim, 33, (1959), 2202
- Kantor-1997 Kantor, L.S.; Lipton, K.; Manchester, A.; Oliveira, V., *Estimating and Addressing America's Food Losses*, <http://www.ers.usda.gov/Publications/FoodReview/Jan1997/Jan97a.pdf> (letzter Zugriff: 25.04.2012)
- Katikaneni-1995 Katikaneni, S.P.R.; Adjaye, J.D.; Bakhshi, N.N., *Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemicals over Various Cracking Catalysts*. Canadian Journal of Chemical Engineering 73 (1995), 484-497
- Kram-2009 Kram, J. W., *Aviation Alternatives*. Biodiesel Magazine, Januar 2009. http://www.biodieselmagazine.com/article.jsp?article_id=3071&q=&page=all, Download 29.01.2010
- Kubátová-2011 A. Kubátová, Y. Luo, J. Stávová, S. M. Sadrameli, T. Aulich, E. Kozliak und W. Seames, *New path in the thermal cracking of triacylglycerols (canola and soybean oil)*, Fuel, 8, 2011, 90, 2598-2608
- Kumar-2005 Kumar, N.; Sharma, P.B. (Delhi College of Engineering), *Jatropha curcas – A Sustainable source for production of biodiesel*; Journal of Scientific & Industrial Research Vol. 64 (2005), pp. 883-889

- LAP-2004 Landesanstalt für Pflanzenbau Forchheim, Landinfo 2/2004, *Nutzung pflanzlicher Co-Substrate in der Biogasanlage und deren energetischer Wert*, http://www.landwirtschaft-mlr.baden-wuerttemberg.de/servlet/PB/show/1110469/Landinfo_Nutzung%20pflanzlicher%20Co-Substrate%20in%20der%20Biogasanlage.pdf (letzter Zugriff: 4. August 2009)
- Li-2010 N. Li, G. A. Tompsett und G. W. Huber, *Renewable High-Octane Gasoline by Aqueous-Phase Hydrodeoxygenation of C5 and C6 Carbohydrates over Pt/Zirconium Phosphate Catalysts*, *ChemSusChem*, 10, 2010, 3, 1154-1157
- Li-2011 N. Li, G. A. Tompsett, T. Zhang, J. Shi, C. E. Wyman und G. W. Huber, *Renewable gasoline from aqueous phase hydrodeoxygenation of aqueous sugar solutions prepared by hydrolysis of maple wood*, *Green Chemistry*, 1, 2011, 13, 91-101
- List-2005 List, G.R.; Wang, T.; Shukla, V.K.S., *Storage, Handling, and Transport of Oils and Fats*, http://uqu.edu.sa/files2/tiny_mce/plugins/filemanager/files/4281709/84607_63.pdf (letzter Zugriff: 25.04.2012)
- Luxem-2008 Luxem FJ and Mirous BK (2008), *Biodiesel from acidulated soapstock*, *Biocatalysis and Bioenergy*. John Wiley & Sons, Inc.:115-129
- LWK-NS-2008 Landwirtschaftskammer Niedersachsen, *Propylenglykol oder Glycerin in der TRM, ein Fütterungsversuch*, Zugriffsdatum: 15.06.2009, Letzte Aktualisierung: 25.09.2008, <http://www.lwk-niedersachsen.de/index.cfm/portal/1/nav/226/article/6941.html>
- Mentzel-2011 U. V. Mentzel und M. S. Holm, *Utilization of biomass: Conversion of model compounds to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5*, *Applied Catalysis, A: General*, 1-2, 2011, 396, 59-67
- Mercader-2010 F. de Miguel Mercader, M. J. Groeneveld, S. R. A. Kersten, N. W. J. Way, C. J. Schaverien und J. A. Hogendoorn, *Production of advanced biofuels: Co-processing of upgraded pyrolysis oil in standard refinery units*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 96, 57-66
- Mihalcik-2011 D. J. Mihalcik, C. A. Mullen und A. A. Boateng, *Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1, 2011, 92, 224-232
- Miskolczi-2011 N. Miskolczi, N. Borsodi, F. Buyong, A. Angyal und P. T. Williams, *Production of pyrolytic oils by catalytic pyrolysis of Malaysian refuse-derived fuels in continuously stirred batch reactor*, *Fuel Processing Technology*, 92, 925-932

- Murata-2011 K. Murata, Y. Liu, M. Inaba und I. Takahara, *Catalytic fast pyrolysis of jatropha wastes*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 0, 2011, in press, doi:10.1016/j.jaap.2011.11.008
- NesteOil-2009 Neste Oil Corporation, *NExBTL diesel*. <http://www.nesteoil.com/default.asp?path=1,41,11991,12243,12335>. Download 27.01.2009
- NesteOil-2011 Neste Oil Corporation (Hrsg.): Neste Oil starts up Europe's largest renewable diesel plant in Rotterdam, Pressemitteilung, <http://www.reuters.com/article/2011/09/20/idUS48166+20-Sep-2011+HUG20110920>, Download 22.06.2012
- Norseker-2010 Norsker, N.-H.; Barbosa, M. J., et al., *Microalgal production - A close look at the economics*, Biotechnology Advances Vol. 29.1 (2010), pp. 24-27
- Öko-2009 Öko-Comfort – Online Shop, Bioschmierstoffpreise, Zugriffsdatum: 16.06.2009, letzte Aktualisierung: keine Angaben, http://www.oeko-comfort.de/shop/index.php?cat=c53_BIO—le-Schmierstoffe.html
- OVID-2012 Verband der ölsaatenverarbeitenden Industrie in Deutschland (OVID), Daten & Grafiken, Kennzahlen Deutschland 2010, <http://www.ovid-verband.de/unsere-branche/daten-und-grafiken/> (letzter Zugriff: 25.04.2012)
- Panolin-2010 Internetauftritt der PANOLIN AG, Schweiz http://www.panolin.com/intde/products/bio_schmierstoffe/panolin_hlp_synth_e.php, Download 12.07.2010
- Petrotec-2009 Internetauftritt der Firma PRETROTEC Biodiesel, <http://www.petrotec.de>
- Ping-2010 E. W. Ping, R. Wallace, J. Pierson, T. F. Fuller und C. W. Jones, Highly dispersed palladium nanoparticles on ultra-porous silica mesocellular foam for the catalytic decarboxylation of stearic acid, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 132, 174-180
- Remmele-2009 Remmele, E., Handbuch, *Herstellung von Rapsölkraftstoff in dezentralen Ölge-winnungsanlagen*, Fachagentur nachwachsende Rohstoffe e. V. Glüzow (2009)
- Roberts-2009 Roberts, IV, William L.; Lamb, H. Henry; Stikeleather, Larry F.; Turner, Timothy L. *Process for conversion of biomass to fuel*. United States Patent Application 20090069610 A1, Prioritätsdatum 30.11.2007, veröffentlicht 12.03.2009
- Sadrameli-2009 S. M. Sadrameli, A. E. S. Green und W. Seames, *Modeling representations of canola oil catalytic cracking for the production of renewable aromatic hydrocarbons*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 86, 1-7

- Santos-2010 A. L. F. Santos, D. U. Martins, O. K. Iha, R. A. M. Ribeiro, R. L. Quirino und P. A. Z. Suarez, *Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking*, *Bioresource Technology*, 2010, 101, 6157-6162
- Schuchardt-2007 Schuchardt, F., *Palmöl: Saubere Produktion eines natürlichen Energieträgers Ein neuer Baustein zur umweltverträglichen Palmölproduktion*. ForschungsReport Ernährung • Landwirtschaft • Verbraucherschutz 2/2007. Die Zeitschrift des Senats der Bundesforschungsanstalten, Zugriffsdatum: 25.06.2009, <http://www.schattenblick.de/infopool/umwelt/landwirt/ulaee020.html>
- Seeger-1997 R. Seeger, *Thermische Reaktivierung von beladener Aktivkohle*, Vortrag auf der Tagung »Technischer Einsatz von Aktivkohle für die Sickerwasseraufbereitung«, 15.04.1997, Bildungsstätte BEW Duisburg-Rheinhausen
- sePura-2009 sePura (Hrsg.), *Informationen zum Einsatz von Glycerin in Biogasanlagen*, Zugriffsdatum: 10.06.2009, letzte Aktualisierung: keine Angaben <http://www.sepura.de/agrarservice.php?site=blank.php&name=Agrarservice>
- Siron-1989 Siron, R., *Changes in the fatty acid composition of Phaeodactylum tricornutum and Dunaliella tertiolecta during growth and under phosphorus deficiency*, *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 55 (1989), pp. 95-100
- Song-2006 Y. Song, S. Liu, Q. Wang, L. Xu und Y. Zhai, *Coke burning behavior of a catalyst of ZSM-5/ZSM-11 co-crystallized zeolite in the alkylation of benzene with FCC off-gas to ethylbenzene*, *Fuel Process. Technol.*, 2006, 87, 297-302
- Taufiqurrahmi-2010 N. Taufiqurrahmi, A. R. Mohamed und S. Bhatia, *Deactivation and coke combustion studies of nanocrystalline zeolite beta in catalytic cracking of used palm oil*, *Chemical Engineering Journal*, 2010, 163, 413-421
- Taufiqurrahmi-2011 N. Taufiqurrahmi, R. Mohamed Abdul und S. Bhatia, *Production of biofuel from waste cooking palm oil using nanocrystalline zeolite as catalyst: process optimization studies*, *Bioresource technology*, 22, 2011, 102, 10686-94
- Tecson-2012 Tecson GmbH (Hrsg.): *Effektiver Ölpreis in Dollar und Euro*. Stand/Download 22.06.2012, <http://www.tecson.de/historische-oelpreise.html>
- TLL-2008 Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft, *Rapssaatveredelung*, 2008
- Tuovinen-2010 P. Tuovinen, *NExBTL – current developments and challenges in regard to sustainability*, 2010, Vortrag auf der Tagung der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe am 23. und 24. Juni in Berlin, http://www.fnr-server.de/cms35/fileadmin/allgemein/images/veranstaltungen/Neue_Biokraftstoffe2010/Tuovinen-freigegeben.pdf, Download 03.02.2011

- UBA-2007 Umweltbundesamt (Hrsg.), *Stoffstrommanagement von Bioabfällen mit dem Ziel der Optimierung der Verwertung organischer Abfälle*, Zugriffsdatum: 12.06.2009, <http://www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3135.pdf>
- USDA-2012 United States Department of Agriculture, *Oilseeds: World Markets and Trade*, <http://www.fas.usda.gov/psdonline/circulars/oilseeds.pdf> Zugriffsdatum: 25.04.2012
- VDI-2006 Verein Deutscher Ingenieure, *VDI- Wärmeatlas*. 10. Auflage, Ausgabe 2006. Springer- Verlag Berlin Heidelberg 2006
- VDI-2009 Verein Deutscher Ingenieure, VDI Nachrichten, *Biosprit ist die „dritte tragende Säule emissionsarmer Mobilität“*, Zugriffsdatum: 23.06.2009, Letzt Aktualisierung: 19.06.2009, http://www.vdi-nachrichten.com/vdi-nachrichten/aktuelle_ausgabe/akt_ausg_detail.asp?cat=2&id=43667&source=page&cp=3
- Vital-2009 Firma Vital Fettrecycling GmbH, telefonische Auskunft: 17.06.2009, http://www.vitalfettrecycling.de/core/cms/front_content.php?idcat=20&lang=1
- von Kienle-1980 H. von Kienle und E. Bäder, *Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung: 4.3 Chemische Aktivierung; 4.4 Gasaktivierung*, Enke, Stuttgart, 1980
- Wagner-2010 Wagner, T.; Müller, O.; Eickelmeier, T. (Lehr- und Versuchsforstamt Arnsberger Wald des Landesbetriebs Wald und Holz Nordrhein-Westfalen), persönliche Auskunft vom 11.05.2010
- Welt-Online-2005 Welt-Online, Internetnachrichtendienst, *Streik legt größte Raffinerie Europas lahm*, vom 02.11.2005, http://www.welt.de/print-welt/article174956/Streik_legt_groesste_Raffinerie_Europas_lahm.html
- Wiest-2010 W. Wiest und J. Ho, *Heterogeneous degradation of pyrolysis oils in activated carbon*, DGMK Tagungsbericht, 2010, 2010-2, 109-117
- WO2010037756A3 V. Heil, A. Kraft, W. Urban, C. A. Unger, K. Meller, U. Seifert, A. Menne, A. Fastabend und S. Rossow, *Method for extracting gaseous hydrocarbons from biogenic raw materials*, Prioritätsdatum 30.09.2008, Veröffentlichungsdatum 08.04.2010
- Wu-2009 Wu, T.Y.; Mohammad, A.W.; Jahim, J.; Anuar, N.; A holistic approach to managing palm oil mill effluent (POME): Biotechnological advances in the sustainable reuse of POME, *Biotechnology Advances* 27 (2009), pp. 40-52
- Yorgun-2008 Yorgun, Sait, Simsek, Yunus Emre: *Catalytic pyrolysis of Miscanthus x giganteus over activated alumina*. *Bioresource Technology* 99 (2008) Nr. 17, 8095-8100

Anhang

A.1 Stoffdaten der Einsatzstoffe und Katalysatoren

Tabelle A - 1: Ausgewählte Stoffdaten als Feed eingesetzter Reststoffe

<i>Einsatzstoff</i>	Kennung	Kin. Viskosität (70 °C) [mm ² /s]	Wassergehalt [%]	Säurezahl [g/mg]	Jodzahl [g/100g]
<i>Havariefett</i>	HV-2	13,9	0,16	15,3	91,2
<i>Dekanterfett</i>	FS-r	11,7	0,5	119,4	90,5
<i>Smeu</i>	Smeu	18,82	0,1	14,0	78,3
Fettsäure- Destillationsrückstände	FS-DR	Ca. 47	< 0,5	9,5	66,3
<i>Literatur</i>		/DIN EN ISO 3104/	/DIN EN ISO 12937/	/DIN EN ISO 660/	/DIN EN ISO 3961/

Tabelle A - 2: Ausgewählte Stoffdaten der eingesetzten Aktivkohlen

Kennung	AK1	AK2	AK3	AK4	Literatur
Partikelgröße [mm]	0,5-2,0	2,5-5,0	2,4-4,8	d=4 mm	
Aktivkohletyp	chemisch aktivierte Aktivkohle	gasaktivierte Kornaktivkohle	Wasseraktivierte Kornaktivkohle auf Kokosschalenbasis	Wasseraktivierte Formaktivkohle auf Holzkohlebasis	
Spezifisches kumulatives Porenvolumen (Mesoporen) nach Barrett, Joyner und Halenda [cm ³ /g]	0,6038	0,0619	- ¹⁵	0,0804	/Joyner-1951/ /DIN 66 134/.
Spezifische kumulative Oberfläche (Mesoporen) nach Barrett, Joyner und Halenda [m ² /g]	441,08	55,93	- ¹⁵	79,97	/Joyner-1951/ /DIN 66 134/.
Spezifisches kumulatives Porenvolumen (Mikroporen) nach Horvath und Kawazoe [cm ³ /g]	0,5715	0,531	0,4639	0,5354	/DIN 66 135-4/
Spezifische kumulative Oberfläche (Mikroporen) nach Horvath und Kawazoe [m ² /g]	1 471	1 597	1 507	1 415	/DIN 66 135-4/
Spezifisches Mikroporenvolumen nach Dubinin und Raduskevich [cm ³ /g]	0,5252	0,5290	0,4687	0,4744	/DIN 66 135-3/
Spezifische Oberfläche (Mikroporen) nach Dubinin und Raduskevich / Kaganer [m ² /g]	1 479	1 490	1 320	1 336	/DIN 66 135-3/
Porenvolumen (Gurvich) [cm ³ /g]	1,0344	0,5726	0,482	0,6243	/DIN 66134/
Spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller [m ² /g]	1 270	1 256	1 086	1 254	/Brunauer-1938/ /DIN 66 131/
Jodzahl [mg/g]	> 800	800	1200	>1100	/CEFIC-1986/
Schüttdichte [g/l]	164	407	424	418	Angelehnt an /DIN EN ISO 787-11/
Rütteldichte [g/l]	185	422	435	428	Angelehnt an /DIN EN ISO 787-11/
Rollabriebshärte [%]	89,85	99,83	99,98	99,96	/Kienle-1980/
Ball-Pan-Härte	5,7	99,52	98,85 %	97,87 %	/ASTM D 3802:2010/

¹⁵ Der Mesoporenanteil der AK2 ist so gering, dass sich das spezifische kumulative Porenvolumen und die spezifische kumulative Oberfläche der Mesoporen nach Barrett, Joyner und Halenda nicht bestimmen lassen. Dies wird auch an der geringen Differenz zwischen dem gesamten Porenvolumen nach Gurtvich und dem Volumen der Mikroporen nach Horvath und Kawazoe deutlich.

A.2 Fließbilder der Versuchsanlagen

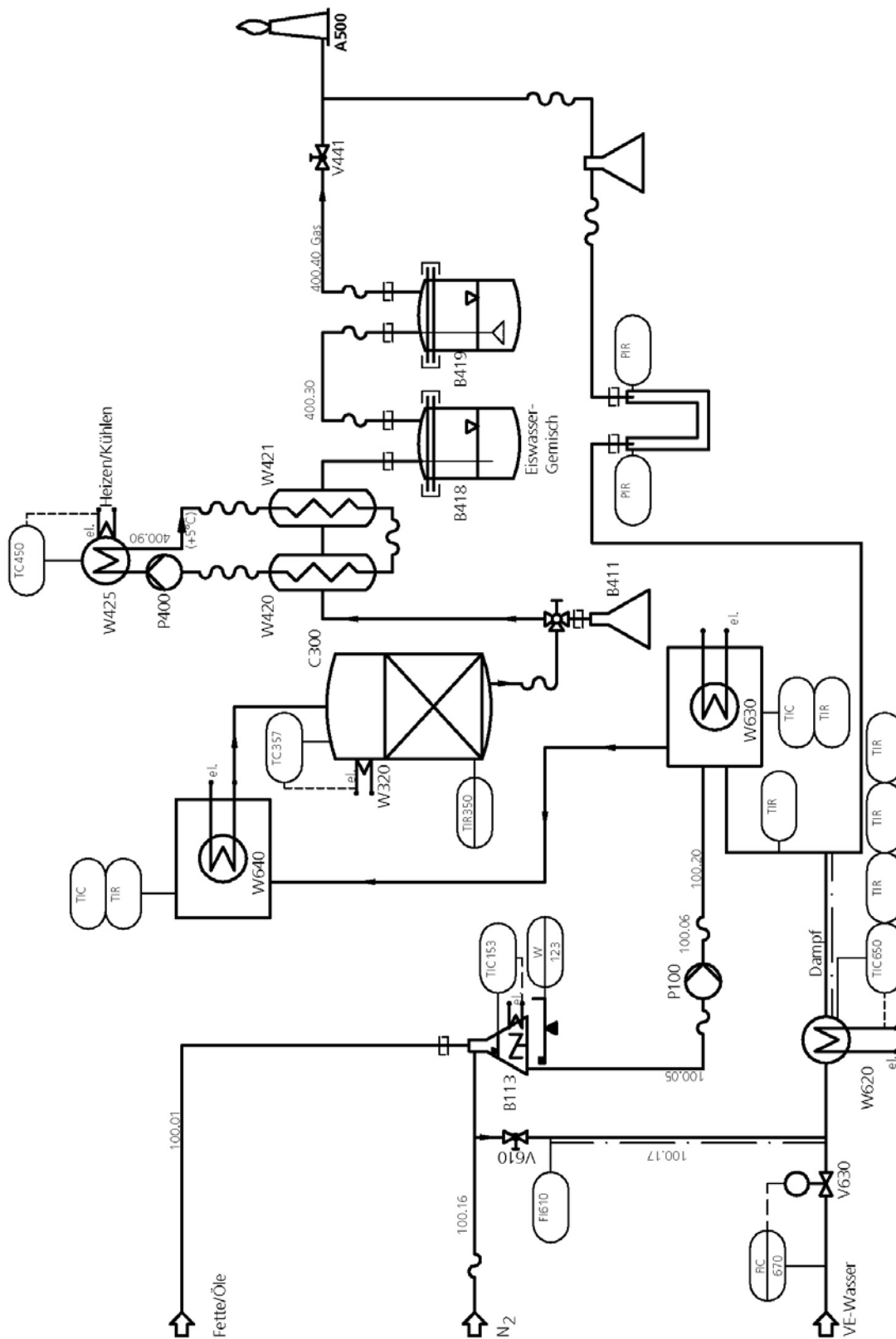


Abbildung A - 1: R&I-Fließbild der Laboranlage nach dem Umbau

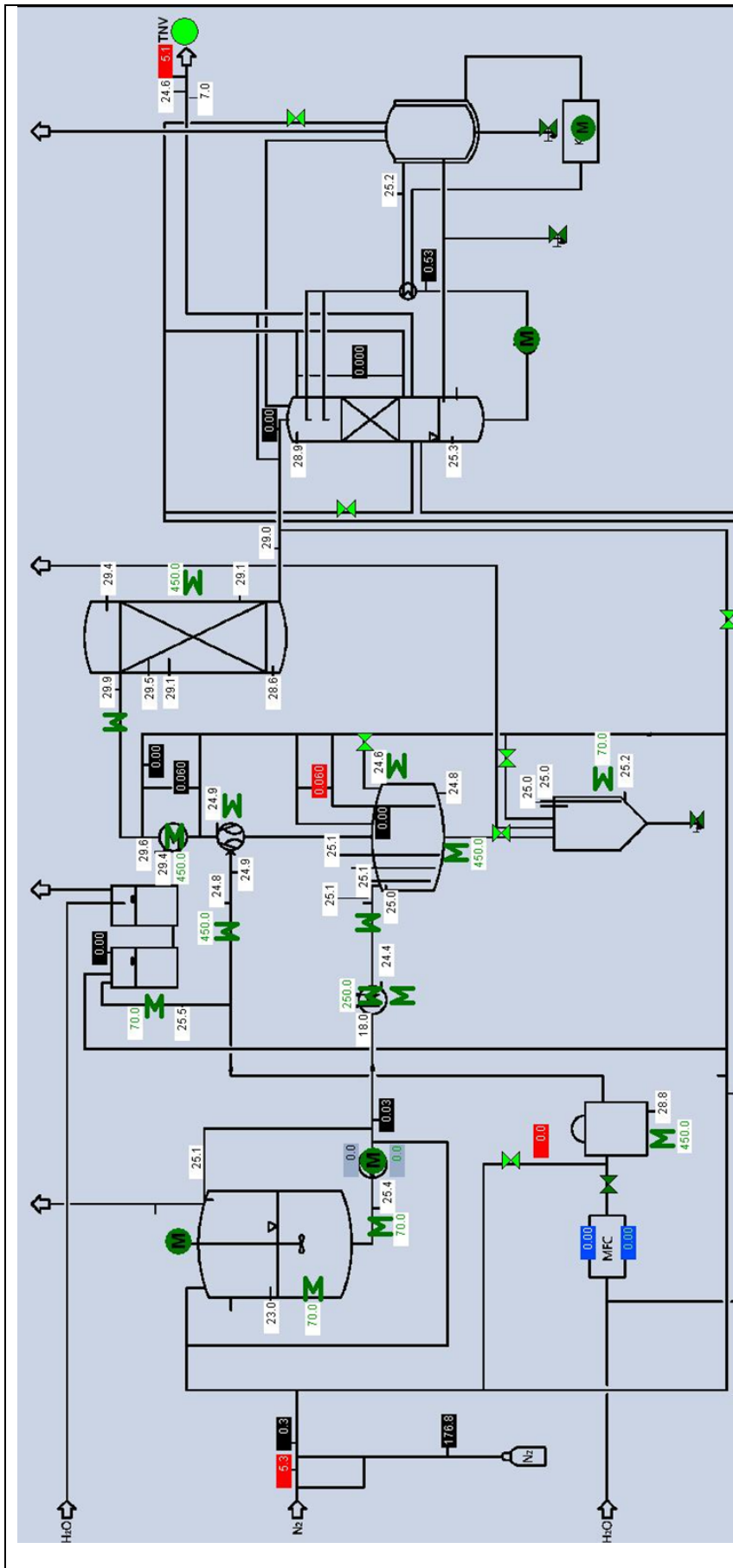


Abbildung A - 2:
R&I-Fließbild der
Screenshot der
Technikums-
anlage (im
kalten Zustand)