

Vergleichende technische Analyse von Konversionsverfahren zur Produktion von synthetisch paraffinischem Kerosin aus Algenöl

A comparative technical analysis of conversion
processes for the production of synthetic
paraffinic kerosene from algae oil

Robert Pujan

Master Thesis zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Engineering
M. Eng.

im Masterstudiengang Chemie- und Umweltingenieurwesen
mit Vertiefung chemische Verfahrenstechnik

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Robert Pujan, dass die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche gekennzeichnet.

Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Merseburg, 16.11.2015

.....

Robert Pujan

Danksagung

Diese Arbeit entstand am DBFZ gGmbH (Deutsches Biomasseforschungszentrum) in Leipzig im Zeitraum von März bis Oktober 2015. Für mich persönlich stellt sie den zweiten Teil meiner Arbeit im Forschungsfeld der Kraftstoffproduktion auf Basis von Mikroalgen dar. Nachdem ich durch meine Bachelor Thesis *Lipidextraktion von Mikroalgen* mit dem Thema in Kontakt kam, bin ich froh, dass ich meine Kenntnisse mit dieser Master Thesis vertiefen und um einige Forschungsschwerpunkte und Erfahrungen erweitern konnte.

Für die Möglichkeit der Erstellung meiner Master Thesis sowie der Betreuung, Beratung und Unterstützung möchte ich Frau Stephanie Hauschild recht herzlich danken.

In diesen Dank einbeziehen möchte ich die Mitglieder der AG Kraftstoff- und Fraktionierungsverfahren Herrn Arne Gröngröft, Frau Maria Braune, Herrn Roy Nitzsche und natürlich Herrn Marian Harms, die mir helfend zur Seite standen. Ebenso den gesamten Bereich Bioraffinerien des DBFZ, in dem ich ein angenehmes Arbeitsklima vorfand.

Weiterhin geht mein Dank an Herrn Prof. Dr. Thomas Martin, der die Betreuung von Seiten der Hochschule Merseburg übernahm.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen engsten Freunden.

Abstract

In dieser Master Thesis werden drei Verfahren zur Konversion Algenöls in synthetisch paraffinisches Kerosin (SPK) untersucht und vergleichend gegenüber gestellt. Dabei handelt es sich um HEFA (Hydrotreatment of Esters and Fatty Acids), FCC (Fluidized-bed Catalytic Cracking) und TC (Thermal Cracking). Durch Adaption von Literaturwerten werden mithilfe der Simulationssoftware Aspen Plus® Modelle erstellt, anhand derer die Verfahren stofflich und energetisch bilanziert werden und über Apparateauslegung ihre Investitionskosten anhand von Kostendiagrammen und Skalierung abgeschätzt werden können. Zur vergleichenden technischen Analyse wird als multikriterielle Entscheidungshilfe die Nutzwertanalyse herangezogen.

Im direkten technischen Vergleich schneidet das TC-Verfahren verhalten ab, während HEFA und FCC jeweils ein hohes Potential zeigen. FCC weist den höchsten Nutzwert der drei Verfahren auf. Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass in Zukunft neben dem häufig untersuchten HEFA- verstärkt das FCC-Verfahren in Betrachtungen der Algenölkonversion zu Biokraftstoffen einbezogen werden sollte. Ein expliziter Favorit innerhalb dieser beiden Verfahren kann beim derzeitigen Entwicklungsstand der Verfahren nicht ausgewählt werden.

In this master's thesis, three conversion processes for the production of synthetic paraffinic kerosene (SPK) from algae oil are under examination and in a comparative study. These processes are HEFA (Hydrotreatment of Esters and Fatty Acids), FCC (Fluidized-bed Catalytic Cracking) and TC (Thermal Cracking). Via flowsheet simulation with the software Aspen Plus® and the application of literature data, models are designed to obtain the materials and energy balances, laying-up technical devices and estimate investment costs via break-even charts and scaling. The comparative technical analysis is realized using the decision-matrix method.

By contrast with HEFA and FCC – both indicate grand potentials - the TC process is disappointing. FCC has the highest value of benefit among these analyzed processes. So in future FCC should be included in considerations about conversion processes for the production of biofuels from algae oil besides the already well-reviewed HEFA process. However, an outstanding favorite cannot be picked up at present development statuses of investigated processes.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	VII
1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	4
2.1 Lipide und Fettsäuren.....	4
2.2 Synthetisch paraffinisches Kerosin.....	5
2.3 Der HEFA-Prozess	7
2.4 Der FCC-Prozess.....	12
2.5 Der TC-Prozess.....	18
3. Methodik zur Bewertung verfahrenstechnischer Prozesse	21
3.1 Bilanzierung	21
3.1.1 Stoffbilanzierung	21
3.1.2 Energiebilanzierung.....	22
3.1.3 Prozesssimulation als Instrument zur Bilanzierung.....	24
3.1.4 Pinch-Analyse	28
3.2 Investitionskostenschätzung	30
3.2.1 Auslegungs- und Korrekturfaktoren.....	30
3.2.2 Auslegung von Trennbehältern	32
3.2.3 Auslegung von Wärmetauschern	34
3.2.4 Auslegung von Rektifikationskolonnen	34
3.2.5 Auslegung von Pumpen, Kompressoren und Vakuumpumpen	36
3.2.6 Auslegung von Reaktoren.....	36
3.2.7 Auslegung von Furnace, PSA und Zyklonen.....	38
3.2.8 Skalierung zur Kostenabschätzung.....	38
3.2.9 Überschlag der zusätzlichen Ausgaben	39
3.3 Technischer Vergleich verfahrenstechnischer Prozesse	41
3.3.1 Nutzwertanalyse als multikriterielle Entscheidungshilfe	41
3.3.2 Auswahl der Entscheidungskriterien.....	41
3.3.3 Gewichtung der Kriterien	42
3.3.4 Bewertung der Kriterien.....	42
3.3.5 Berechnung der Nutzwerte der Verfahren	43
4. Prozesssimulation	44
4.1 Feed-Modell	44
4.2 Allgemeine Annahmen und Vereinfachungen	46

4.3	Wiederkehrende Prozessschritte	49
4.3.1	Steam Reforming	49
4.3.2	Pressure-Swing-Adsorption	51
4.3.3	Hydrotreatment	52
4.3.4	Furnace	55
4.3.5	Thermische Fraktionierung durch Rektifikation	57
4.4	HEFA-Modellierung	58
4.4.1	HEFA000 - Gesamtprozess	58
4.4.2	HEFA200 –Steam Reforming	58
4.4.3	HEFA300 - Hydrotreatment	59
4.4.4	HEFA400 - Wasserstoffrecycling	60
4.4.5	HEFA100 –Furnace & Hydrocracking	61
4.4.6	HEFA500 - Downstreaming	63
4.5	FCC-Modellierung	70
4.5.1	FCC000 - Gesamtprozess	70
4.5.2	FCC100 - FCC-Einheit	70
4.5.3	FCC200 - Stripping	75
4.5.4	FCC300 – Furnace	75
4.5.5	FCC400 –SteamReforming	76
4.5.6	FCC500 - Hydrotreatment	76
4.5.7	FCC600 –H ₂ -Recycling	77
4.5.8	FCC700 - Downstreaming	78
4.6	TC-Modellierung	87
4.6.1	TC000 - Gesamtprozess	87
4.6.2	TC100 – Furnace & Thermal Cracking	87
4.6.3	TC200 –Steam Reforming	90
4.6.4	TC300 – Phasentrennung	90
4.6.5	TC400 - Hydrotreatment	91
4.6.6	TC500 - H ₂ -Recycling	93
4.6.7	TC600 - Downstreaming	93
5.	Auswertung	102
5.1	Stoffbilanzen	102
5.1.1	HEFA-Stoffbilanz	102
5.1.2	FCC-Stoffbilanz	103
5.1.3	TC-Stoffbilanz	104

5.2	Energiebilanzen	108
5.2.1	HEFA-Energiebilanz	108
5.2.2	FCC-Energiebilanz	111
5.2.3	TC-Energiebilanz	111
5.3	Investitionskosten	116
5.4	Verfahrensvergleich	118
6.	Zusammenfassung und Ausblick	122
	Literaturverzeichnis	126
	Abbildungsverzeichnis	131
	Tabellenverzeichnis	133
	Formelverzeichnis	135
	Appendix	

Nomenklatur

Abkürzungen

AG	Arbeitsgruppe
ASME	American Society of Mechanical Engineers
ASTM	American Society of Standards and Testing Materials
AUFWIND	Algenproduktion und Umwandlung zu Flugzeugtreibstoffen: Wirtschaftlichkeit, Nachhaltigkeit, Demonstration
BPD	Barrels per day
CAD	Computer Aided Design <i>Anlagenplanung unterstützende Software</i>
CEPCI_x	Chemical Engineering Plant Cost Index of X <i>Kostenindex von Anlagen für das Chemieingenieurwesen des Jahres X</i>
CR	Centrifugal pump (radial) <i>Kreiselpumpe</i>
CS	Carbon Steel <i>Kohlenstoffstahl</i>
CTO	Catalysator To Oil <i>Katalysator-Rohöl-Verhältnis</i>
DBFZ	Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH
DCO	Decarboxylierung
DCO₂	Decarboxylierung
DO	Deoxygenierung
DOE	U. S. Department of Energy
ETS	Emission Trading Scheme <i>Emissionszertifikatshandelsystem</i>
FAME	Fatty Acid Methyl Esters <i>Fettsäuremethylester</i>
FCC	Fluidized-bed Catalytic Cracking <i>Katalytisches Cracken in Wirbelschicht</i>
FS	Fettsäure
FFS	Freie Fettsäure
FTH	Fischer-Tropsch, kombiniert mit HT
FTS	Fixed tube sheet heat exchanger <i>Rohrbündelwärmetauscher</i>
GC	Gaschromatographie
GG	Gleichgewicht
GHSV	Gas Hourly Space Velocity <i>Gas-Raumgeschwindigkeit (pro Stunde)</i>
GuD	Gas- und Dampfturbinenkraftwerk
HC	Hydrocracking
HCO	Heavy Cycle Oil <i>Schweres Kreislauföl</i>
HDC	Hydrodecarbonierung
HDCO	Hydrodecarboxylierung

HDCO₂	Hydrodecarboxylierung
HDM	Hydrodemetallisation
HDN	Hydrodenitrogenisierung
HDO	Hydrodeoxygenierung
HDS	Hydrodesulfurisierung
HEFA	Hydrotreatment of Esters and Fatty Acids <i>Wasserstoffbehandlung von Estern und Fettsäuren</i>
HT	Hydrotreatment <i>Wasserstoffbehandlung</i>
KW	Kohlenwasserstoffe
LCA	Life cycle Assessment <i>Ökobilanz</i>
LCO	Light Cycle Oil <i>Leichtes Kreislauföl</i>
LPG	Light Petroleum Gas <i>Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe</i>
M%	Masseprozent
MSR	Mess-, Steuerungs- und Regeltechnik
NBS	U. S. National Bureau of Standards
NRC	National Research Council of Canada
NRTL	Non-Random-Two-Liquid <i>Thermodynamisches Berechnungsmodell</i>
PDG	Positive Displacement Gear <i>Verdrängerpumpe</i>
PSA	Pressure-Swing-Adsorption <i>Druckwechseladsorption</i>
PSRK	Predictive Soave-Redlich-Kwong <i>Thermodynamisches Berechnungsmodell</i>
RP	Reciprocating Pump <i>Hubkolbenpumpe</i>
RSC	Rotary Screw Compressor <i>Schraubenverdichter</i>
RWGS	Reverse Water-Gas-Shift
SA	Sensitivitätsanalyse <i>In Aspen Plus®: Sensitivity Study</i>
SF	Sicherheitsfaktor
SMR	Steam Methane Reforming <i>Methan-Wasserdampfpreformierung</i>
SPK	Synthetisch paraffinisches Kerosin
SRK	Soave-Redlich-Kwong <i>Thermodynamisches Berechnungsmodell</i>
STEAM-NBS	Wasserdampftabellen, aufgenommen von NBS und NRC
STEAM-NRC	Wasserdampftabellen, aufgenommen von ASME
SS	Stainless Steel <i>Edelstahllegierung</i>
TAG	Triacylglycerole (auch: Triglyceride)
TC	Thermisches Cracken
THG	Treibhausgas
UT	U-tube heat exchanger <i>U-Rohr-Wärmetauscher</i>
V%	Volumenprozent

WGS	Water-Gas-Shift
WI	Wärmeintegration
WT	Wärmetauscher
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil-5 <i>Zeolithischer Aluminosilikat-Katalysator</i>

Formelzeichen und Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
A	Fläche	m ² , ha
D, d	Durchmesser	mm, m, μm
C_{SB}	Konstante des Souders-Brown-Ansatzes	m s ⁻¹
E	Energie	J, MJ
f_i	Umsatzfaktor bzgl. Molekül i	-
f_M	Materialfaktor Kostenberechnung	-
f_O	Ortsfaktor Kostenberechnung	-
f_p	Druckfaktor Kostenberechnung	-
f_t	Zeitfaktor Kostenberechnung	-
f_€	Währungsfaktor Kostenberechnung	€ \$ ⁻¹
X	Skalierungsfaktor	-
H, h	Höhe	mm, m
H_u	Heizwert	MJ kg ⁻¹
H_o	Brennwert	MJ kg ⁻¹
I	Investitionskosten	€, \$
I[*]	Investitionskosten korrigiert	€, \$
I_a	Investitionskosten skaliert	€, \$
m	Masse	g, mg, kg, t
M	Molare Masse	g mol ⁻¹ , kg kmol ⁻¹
\dot{m}	Massenstrom	kg h ⁻¹
n	Stoffmenge	mol, kmol
\dot{n}	Stoffmengenstrom	kmol h ⁻¹
n_{real}	Reale Bodenzahl	-
n_{theo}	Theoretische Bodenzahl	-
p	Druck	bar, Pa, MPa
p_i	Partialdruck von Stoff i	bar, Pa, MPa
P	Leistung	W, kW, MW
Re	Reynoldszahl	
Q_L	Leckagerate	kPa m ³ s ⁻¹
Q	Wärmemenge	W, kW, MW, GW
\dot{Q}	Wärmemengenstrom	W s ⁻¹ , kW h ⁻¹

R	Reaktionsgeschwindigkeit	mol s^{-1}
S	Selektivität	-
T	Temperatur	K, °C
T_b	Siedetemperatur	K, °C
T_m	Schmelztemperatur	K, °C
t	Zeit	s, ms, min, h
u_B	Leerrohrgeschwindigkeit	m s^{-1}
u_t	Tropfensinkgeschwindigkeit	m s^{-1}
V	Volumen	l, m^3 , cm^3
\dot{V}	Volumenstrom	l h^{-1} , $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$, BPD
x	Molanteil	-
Y	Ausbeute	%
β_i	Molenbruch von Stoff i	mol%
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie	kJ mol^{-1} , MJ mol^{-1}
$\Delta_R H^\circ$	Standardreaktionsenthalpie	kJ mol^{-1} , MJ mol^{-1}
η_B	Bodenwirkungsgrad in der Rektifikation	-
η_E	Energetischer Wirkungsgrad	%
η_F	Dynamische Viskosität des Fluids	Pa s , $\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
η_M	Wirkungsgrad von Motoren	%
λ	Verbrennungsluftüberschuss	-
ϑ	Stöchiometrischer Koeffizient	-
Π	Verdichtungsrate	-
ρ	Dichte	
Σ	Summe	-
τ	Verweilzeit	s, ms, min, h
u	Molares Rückflussverhältnis	-
ϕ_i	Volumenanteil von Stoff i	V%, $\text{Ncm}^3 \text{cm}^{-3}$
ω_i	Massenanteil von Stoff i	M%

1. Einleitung

*„Der Mensch will immer, dass alles anders wird,
und gleichzeitig will er, dass alles beim Alten bleibt.“*

Paulo Coelho

Mit Beginn der wirtschaftlichen Nutzung des Erdöls Mitte des 19. Jahrhunderts wurde eine Ära eingeläutet, die schließlich die heutige Gesellschaft formte. Dieser günstige flüssige Energieträger begünstigte die Industrialisierung, Mobilität und Globalisierung, erschuf die Kunststoffe und hob den Lebensstandard in den Industrienationen. Heutzutage stammen etwa 80 % des weltweiten Energieaufkommens aus diesem fossilen Bodenschatz [1]. Die Menschheit ist nicht länger ein Nutznießer des Erdöls; sie ist davon abhängig. Initiiert durch den Fukushima-GAU läuft derzeit die Epoche der Kernenergie aus. Die Technologie zur Kernfusion steckt noch in den Kinderschuhen. Der globale Energiebedarf steigt stetig. Gleichzeitig bedeutet das 21. Jahrhundert auf die eine oder andere Weise das Ende des Erdölzeitalters. Dennoch wird der Mensch noch sehr lange Zeit auf flüssige Energieträger setzen müssen, will er seinen Lebensstandard beibehalten. Es gilt also Alternativen zu finden und umzusetzen.

Schritt für Schritt.

Etwa ein Drittel des globalen Energieverbrauchs wird für den Transportsektor benötigt, wobei Öl mit über 96 % in diesem den wichtigsten Primärenergieträger darstellt [2]. Betrag der weltweite Erdölbedarf im Jahre 2010 noch 14 Millionen $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$, so werden es laut der U. S. Energiebehörde (DOE) im Jahre 2040 bereits 18 Millionen $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$ sein [3]. Bereits zu Beginn des 21. Jahrhunderts gelangten durch Verbrennung fossiler Kraftstoffe jährlich über 22 Milliarden Tonnen CO_2 in die Atmosphäre - eine Menge, die nicht mehr vollständig durch Photosynthese von der Natur absorbiert werden kann [4]. Die Endlichkeit der fossilen Reserven und die mit ihrer Verbrennung verbundenen starken Treibhausgas-Emissionen (THG) erzwingen mittlerweile strenge Kraftstoffeinsparungen und technologische Entwicklung. Während Verbrauchssenkungen das Problem nur hinauszögern, ist Substitution durch regenerative Kraftstoffe eine der wenigen stringenten Alternativen. Als regenerativer Kraftstoff (Biokraftstoff) wird jegliche Art Kraftstoff definiert, die zum Zwecke der Reduzierung des fossilen Kraftstoffverbrauchs aus erneuerbaren Quellen (ergo Biomasse) gewonnen wird [5].

Im terrestrischen Transportsektor sind bereits erste Substitutionen in Planung, wie die Entwicklung von Elektromotoren und Brennstoffzellen zeigt. Im Gegensatz dazu existiert keine Technologie, die flüssige Energieträger in der Aviatik derzeit ersetzen kann. Dazu kommt, dass die Akzeptanz für neue Energieträger und deren Wirtschaftlichkeit weit größer sind, wenn sich diese mit bestehender Technik nutzen lassen. Die Luftfahrt ist für etwa 10 % des globalen Energieverbrauchs verantwortlich (dementsprechend für ein Drittel des Gesamttransportwesens) und es wird vermutet, dass sich ihr derzeitiger Kraftstoffverbrauch bis 2040 verdoppelt [6]. Aufgrund gesellschaftlichen und politischen

Drucks, Letzteres insbesondere durch Erweiterung des ETS (Emission Trading Scheme) der EU auf den Luftverkehr [7], haben sich große Teile der aviatischen Industrie selbst dazu verpflichtet eigene THG-Emissionen bis 2050 zu halbieren (im Vergleich zu 2005) und 2020 ein THG-neutrales Wachstum zu erreichen [6]. Ein sehr ambitioniertes Ziel, welches durch inadäquate Steuern und politische Rahmenbedingungen kaum erreichbar scheint, wie Chiaramonti, et al. in [6] schildern.

Flüssige Kraftstoffe weisen neben ihrer hohen Energiedichte weitere Vorzüge auf. So ist ihre Anwendungstechnologie bereits ausgereift, das Speichern von Energie in Form flüssiger Kraftstoffe ist unkompliziert und die Infrastruktur weitläufig ausgebaut. Insbesondere die schlechten Möglichkeiten zur Speicherung von H₂ (Druck und/oder Kühlung) oder Elektrizität (geringe Reichweite aufgeladener Akkumulatoren und lange Ladezeiten) begründen im aviatischen Transportsektor den Ersatz fossiler durch biogene Kraftstoffe.

Einiges spricht für die Nutzung von Mikroalgen als Rohstoffquelle zur Kraftstoffproduktion. Da sie für die primäre Nahrungsmittelproduktion nicht in Frage kommen, umgeht ihre Verwendung den Teller-oder-Tank-Konflikt. Gleichzeitig benötigt man zu ihrer Kultivierung nicht zwingend Ackerland (welches in absehbarer Zeit selbst zur Nahrungsmittelproduktion knapp wird), da ihr Anbau in Photobioreaktoren oder Open Ponds (offene Kultivierbecken) auch in der Landwirtschaft unzugänglichen Gefilden (urbane Bereiche, Salz-/ Wasserflächen, öde Gebiete, ...) gelingt. Außerdem weisen Mikroalgen erhebliche Reproduktionsraten sowie einen von Landpflanzen unerreichbaren Flächenertrag auf und können mehrmals jährlich geerntet werden. Kritisch zu sehen sind die enormen Mengen Wasser, welche zum Anbau benötigt werden, auch wenn sie größtenteils im Kreislauf geführt werden können. Zudem besteht in den Bereichen Kultivierung, Ertragssteigerung, Ernte, etc. weiterhin Forschungs- und Entwicklungsbedarf. Ebenso in den Möglichkeiten ihrer Weiterverarbeitung: Neben hydrothermalen Prozessen an und Pyrolyse oder Vergasung der kompletten Algenbiomasse liegt ein Forschungsschwerpunkt auf der Extraktion und Verwendung der energiereichsten Stoffwechselprodukte; den Lipiden, im Speziellen den Triacylglycerolen (TAG). Diese werden als Öl gewonnen und können sich auf die Hälfte der trockenen Algenmasse belaufen [8].

Auch wenn Mikroalgen genau genommen nicht zur Gattung der Pflanzen zählen, ist das aus ihnen gewonnene Algenöl chemisch sehr nah am Pflanzenöl - was die Adaption von Experimentalwerten, gewonnen aus vergleichbaren Pflanzenölen, auf das seltener experimentell untersuchte Algenöl ermöglicht. Allein, die Algenölgewinnung stellt sich aufwendiger dar. So ist vor der eigentlichen Verwertung eine Trocknung oder zumindest Aufkonzentration der Algensuspension meist unumgänglich. Ein Pressen wie z. B. bei Rapssamen reicht zur Algenölgewinnung nicht aus. Das begründet sich im meist kugelförmigen Aufbau der 5 bis 10 µm kleinen Zellen [9], der für eine zusätzliche mechanische Stabilität der Zellwand sorgt. So können Mikroalgenstämme wie die der Gattung *Chlorella vulgaris* Drücken bis 600 bar standhalten [9]. Ein Zellaufschluss wird meist durch Induktion von Scherkräften (durch Ultraschall, Hochdruckhomogenisierung, ...) erreicht. Anschließend kann das Algenöl durch überkritisches CO₂ oder Flüssig-Flüssig-Extraktion mit polar-unpolar-Lösungsmittelgemischen extrahiert werden. Diese Lipidextraktion stellt derzeit das entscheidende Nadelöhr der Mikroalgen-Prozessierung dar – die Ausbeuten sind zu gering, der Extraktionsmittel- und Energieaufwand zu hoch und das gewonnene Rohöl meist verunreinigt durch Lösungsmittel und Co-Extraktion unerwünschter Zellkomponenten wie Phospholipide. Nach derzeitigem Entwicklungsstand verschlingt die Extraktion 70–90 % des Energieverbrauchs zur Rohölbereitstellung [8].

Mikroalgen können laut [10] je nach Kultivierungsbedingungen und Stamm zwischen 6.000 und 250.000 Liter Öl je Hektar und Jahr produzieren. Dabei absorbiert eine Tonne Mikroalgen durch Photosynthese bis zu zwei Tonnen CO₂ [11]. Daher kann ein darauf gegründeter Kraftstoffzyklus trotz Abgabe des chemisch gebundenen CO₂ durch Verbrennung als THG-neutral angesehen werden, während bei der Nutzung fossiler Reserven CO₂ frei wird, welches der Atmosphäre vor Millionen von Jahren entzogen wurde und nun jenes Gleichgewicht der Atmosphäre gefährdet, welches sich durch natürliche Sequestrierung einstellte. Da in natürlichen Lipiden nahezu kein Schwefel, Stickstoff oder Metall gebunden ist, verursacht die Verbrennung biogener Kraftstoffe außerdem weit weniger Feinstaub- und Schadstoffemissionen wie NO_x oder SO_x. Die alleinige Nutzung von biogenen Kraftstoffen könnte im Vergleich zu fossilen 90 M% weniger THG-Emissionen verursachen [8]. Eine komplette Substitution des Welterdölverbrauchs einzig durch Algenöl ist jedoch nicht möglich. Immerhin würde der Ersatz von jährlich 5 Trillionen Litern Erdöl bei derzeitigem Technikstand der Kultivierung eine Fläche bis zu 400 Millionen Hektar benötigen [10] – zum Vergleich: Deutschland erstreckt sich über gerade einmal 35,7 ha[12].

Das schlussendlich gewonnene Algenöl hat wie Pflanzenöle einen hohen Energiegehalt, welcher fast 90 % dem fossilen Diesels entspricht, und ist relativ stabil [13]. Das hochviskose Auftreten - die meisten TAG weisen eine kinematische Viskosität zwischen 17,29 und 32,94 mm² s⁻¹ auf [14] – und weitere kritische Eigenschaften wie eine hohe Säurezahl (bedingt durch freie Fettsäuren) und ein hoher ungesättigter Grad, machen aus biogenen Rohölen einen unwirtschaftlichen, korrosiven und instabilen Kraftstoff [15]. Für die Nutzung der chemisch gebundenen Energie ist dementsprechend eine Konversion zu einem nutzbaren Kraftstoff notwendig. Der synthetisierte Biokraftstoff hat dabei möglichst ähnliche Eigenschaften zu fossilen Kraftstoffen zu erreichen, um hohe Mischungsanteile in herkömmlichen Kraftstoffen (Drop In) oder gar eine eigenständige (Stand Alone) Nutzung zu gewährleisten.

Diese Thesis befasst sich mit Konversionsverfahren, die aus Algenölen einen Biokraftstoff mit kerosinähnlichen Eigenschaften synthetisieren: das SPK (synthetisch paraffinisches Kerosin). Dieser Biokraftstoff zeigt großes Potential als Drop-In-Flugzeugtreibstoff und stellt eine Fraktion der anfallenden Konversionsprodukte dar. Weitere Kohlenwasserstoffe (KW), die in diesen Betrachtungen als Nebenprodukte bewertet werden, da der Fokus im Aviatik-Sektor liegt, fallen in diesel- und naphtha-ähnliche Fraktionen oder als LPG (Light Petroleum Gases) an.

In der Fachliteratur werden neben der Fischer-Tropsch-Synthese und dem Alcohol-to-Jet-Prozess (ATJ) vorrangig drei Konversionsverfahren beschrieben, die sich zur SPK-Produktion eignen: HEFA (Hydrotreatment of Esters and Fatty Acids), FCC (Fluidized-bed Catalytic Cracking) und TC (Thermal Cracking). Allesamt Adaptionen aus der Erdölraffination. Genannte drei Verfahren gilt es durch Anwendung einer multikriteriellen Entscheidungshilfe einer vergleichenden technischen Analyse zu unterziehen. Zur Generierung von Vergleichswerten werden die Prozessrouten der Verfahren vom Algenöl zum Biokraftstoff-Produktgemisch stofflich und energetisch bilanziert. Da Experimentalwerte (besonders zur Algenölprozessierung) weitläufig fehlen, erfolgt die Bilanzierung primär durch Aufstellung von Verfahrensmodellen mithilfe von Simulationssoftware. Fehlende Bilanzierungsdaten sind durch Literaturwerte und Annahmen zu ersetzen.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Lipide und Fettsäuren

Lipide sind Derivate langkettiger aliphatischer Säuren, den Fettsäuren (FS). Bei neutralen Lipiden (Fette, Wachse) sind die Fettsäuren durch eine Esterbindung an Alkohole gebunden [16]. Handelt es sich bei dem Alkohol um Glycerin, so lautet die Klassifizierung Glycerollipide (umgangssprachlich: Fette bzw. fette Öle). Je nachdem wie viele der drei Alkoholgruppen des Glycerins durch Esterbindungen mit FS verbunden sind, treten Glycerollipide als Mono- oder Di- (in geringen Mengen da Intermediate des Fettstoffwechsels [16]) und größtenteils als Triacylglycerole (TAG, geläufiger: Triglyceride) auf. TAG werden von Organismen aufgrund ihrer hohen Energiedichte vorrangig als Reservestoffe produziert. Ist nur eine Sorte an FS im TAG-Molekül gebunden, spricht man von einfachen, sonst von gemischten TAG. Neben den gebundenen FS der Lipide liegen sie auch als freie Fettsäuren (FFS) im Pflanzen- und Algenöl vor. In Letzterem selten mehr als zu 5 M% [17].

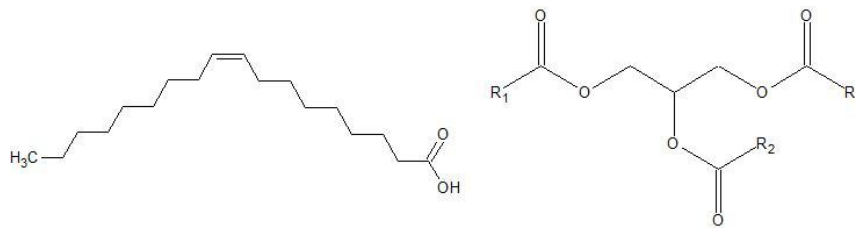


Abb. 1: Strukturformel einer ungesättigten C₁₈-FS (Ölsäure - links) und allgemeine Strukturformel eines TAG (rechts)

In Algenöl variiert die Länge enthaltener FS zwischen C₁₂ und C₂₂ [18]. Sie verfügen über eine gerade C-Anzahl, da sie sich in der Biosynthese aus C₂-Einheiten zusammensetzen [16]. Die Doppelbindung ist stets cis-ständig und bei mehrfach ungesättigten FS, befinden sich die Doppelbindungen in einem Divinylmethan-Rhythmus [16]. Pflanzenöle bestehen zu großen Teilen aus ungesättigten FS (Ölsäure, Linolsäure, ...), so auch Algenöle. Diese Ungesättigtheit und ihr hoher Sauerstoffgehalt machen Pflanzen- und Algenöle zu korrosiven Medien, sodass eine Co-Prozessierung in bestehenden Anlagen bzw. die Nutzung handelsüblicher Raffinationsanlagen nicht ohne Umbauten vorstattengehen dürfte. Teilweise wird davon ausgegangen, dass eine Vorsynthese der Lipide zu Fettsäuremethylestern (FAME) zwar die Produktionskosten steigert, sich aber wirtschaftlicher erweisen könnte als der Korrosionsschutz einer kompletten Anlage. Diese These ist jedoch nicht tragbar, da auch FAME-Moleküle zwei Sauerstoffatome enthalten, die reaktiv und sauer wirken. So ist ihr korrosives Verhalten selbst bei geringen Mischungsanteilen nachgewiesen [19].

Es ist wichtig, dass zur Analyse der Reaktionsmechanismen und -kinetiken in Versuchsreihen echte Pflanzenöle verwendet werden, anstatt der üblichen Modellsubstanzen (Tristearat, Stearinsäure, Methylstearat,...), da nur so diffuse Effekte berücksichtigt werden können, die sich zwangsläufig aus der zwischenmolekularen Interaktionen in einer komplexen Mischung verschiedener Moleküle ergeben, wie sie bei Ölen der Fall ist [5]. Dementsprechend werden in dieser Arbeit nur Literaturbezüge zu experimentellen Daten realer Öle herangezogen.

2.2 Synthetisch paraffinisches Kerosin

Damit ein Biokraftstoff als ernst zu nehmender Drop-In-Kraftstoff gilt oder auf lange Sicht sogar als Stand-Alone-Kraftstoff genutzt werden kann, muss er chemisch ähnlich zu konventionellen (fossilen) Kraftstoffen sein. Das gewährleistet die Nutzbarkeit in etablierten Verbrennungssystemen, höhere Substitutionsraten und gleiche bzw. bessere motorische Eigenschaften. Diese Zielsetzung schließt große Mischungsanteile Bioethanol, FAME oder anderer sauerstoffhaltige Kraftstoffzusätze aus. In der Aviatik erfolgt der Antrieb durch Gasturbinen. Anforderungen an terrestrische Biokraftstoffe, wie Zündverhalten und Klopfestigkeit, gelten hier nicht. Dafür ist der Fokus auf Niedertemperatureigenschaften bezeichnend. Blakey, et al. fassen in ihrer Review dreizehn Anforderungen an Flugzeugtreibstoffe zusammen, zwischen denen Kompromisse zu finden sind [20]:

- Gutes Verdampfungsverhalten
- Schnelle Zerstäubung
- Gute Verbrennungscharakteristik, insbesondere auf Flughöhe
- Hoher Energiegehalt bzw. hohe Energiedichte
- Geringes Explosionsrisiko
- Große spezifische Wärmekapazität
- Leichtes Lagern und Handling
- Frei von Kontaminierungen
- Gute thermische/ chemische Stabilität
- Umweltverträgliche Verbrennungsprodukte
- Weites Einsatzfeld bei akzeptablen Kosten
- Niedriges Rußaufkommen
- Geringe Viskosität, hohe Flüchtigkeit, niedriger Gefrierpunkt

Großes Potential diese Anforderungen zu erfüllen zeigt SPK. Insbesondere dessen hohe Cetanzahlen zwischen 55 und 90 wecken reges Interesse [21]. Bei SPK handelt es sich um ein Gemisch paraffinischer (langkettiger) KW, frei von intramolekularem Sauerstoff oder anderen Heteroatomen, in einem Siedebereich, der mit dem kommerziellen fossilen Kerosins Jet A-1 vergleichbar ($T_b = 150 \dots 300 \text{ °C}$ [22]) und dementsprechend problemlos mit fossilen Kraftstoffen mischbar ist [5]. Im engeren Sinne enthält SPK keine Aromaten, kann je nach Syntheseroute diese aber aufweisen. Üblicherweise macht der Aromatenanteil von Kerosin 8 M% aus (um unterhalb auftretende Zersetzung von Dichtungen zu vermeiden), sodass bei SPK-Zumischungen meist zusätzlich Aromaten hinzugefügt werden müssen [20]. Die Qualitätsstandards für Jet A-1 werden von der ASTM (American Society for Testing and Materials) in ASTM D1655 [23] definiert. Da diese Norm das Beimischen von Biokraftstoffen nicht betrachtet, existiert mittlerweile der Standard ASTM D7566, der sich mit der Beimischung synthetischer KW zu herkömmlichem Kerosin befasst. In diesem wird eine maximale Zumischrate an SPK von 50 M% spezifiziert [24]. Wasserstoffbehandeltes Fischer-Tropsch-SPK (kurz: FTH-SPK) erfüllt bereits die ASTM-Standards [3]. Eine Vielzahl an Testflügen mit unterschiedlichen SPK-Mischungsanteilen unterschiedlicher Syntheseart ist in der Literatur veröffentlicht (unter anderem in [1]) und verifiziert somit die Einsetzbarkeit von SPK.

Die in dieser Arbeit betrachteten Adaptionen zur SPK-Synthese produzieren neben dem eigentlichen Zielprodukt weitere Wertprodukte, die mit herkömmlichen Kraftstofffraktionen vermischbar sind und dementsprechend bezeichnet werden: LPG, Naphtha und Diesel. Um die biogene Herkunft zu

beschreiben, ist es in der Literatur gängig den Präfix Bio- (Biokerosin, Bio-LPG, ...) zu verwenden. Diesel dagegen wird als erneuerbarer oder grüner Diesel bezeichnet, da sich der Terminus Biodiesel bereits für FAME durchgesetzt hat.

Die Produktion von SPK zur Nutzung dessen als Biokerosin wurde und wird in verschiedenen Projekten untersucht und entwickelt. Meist auf Basis von Pflanzenölen bzw. der Nutzung der kompletten gewählten Biomasse. Mit Algenöl als Edukt der SPK-Produktion befasst sich unter anderem das Forschungsvorhaben AUFWIND (Algenproduktion und Umwandlung zu Flugzeugtreibstoffen: Wirtschaftlichkeit, Nachhaltigkeit, Demonstration). Dieses Vorhaben setzt auf die HEFA-, FCC- und TC-Verfahren. Andere Projekte beschäftigen sich mit hydrothermalen Prozessen, FTH, ATJ, usw.

2.3 Der HEFA-Prozess

Der Begriff HEFA bezeichnet die Behandlung von tierischen Fetten oder Pflanzenölen mit Wasserstoff und wurde in Anlehnung zum hydrokatalytischen Cracking in Erdölraffinerien ausgearbeitet. Der Prozess besteht im Wesentlichen aus den zwei Verfahrensschritten Hydrotreatment (HT) und Hydrocracking (HC) (vgl. Abb. 2).

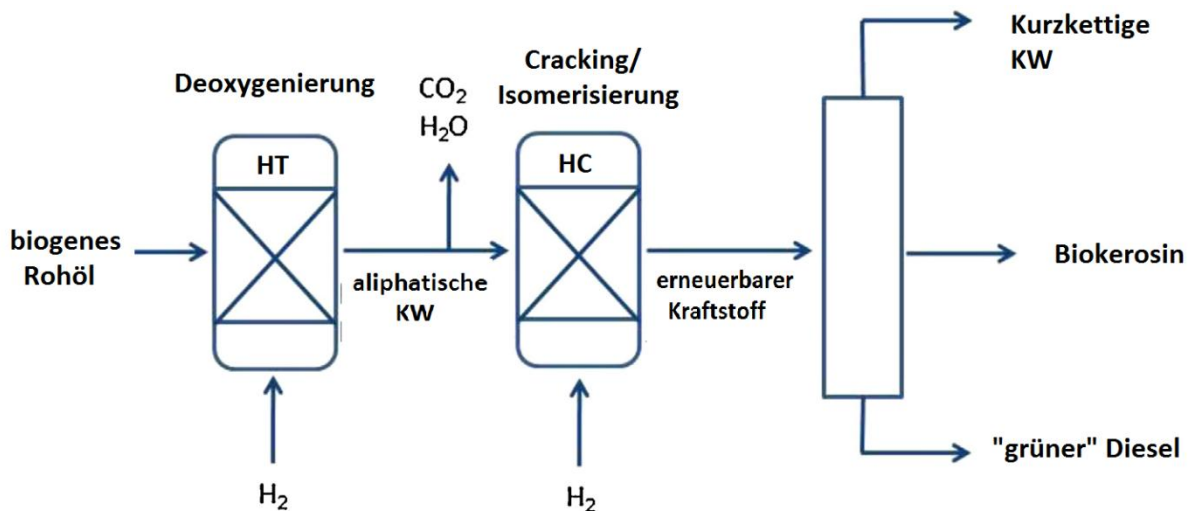


Abb. 2: Schematische Darstellung des HEFA-Prozesses (nach [25])

Die Wasserstoffbehandlung dient der Entfernung verschiedenster Heteroatome sowie der Sättigung von Olefinen. Dafür sind hohe H_2 -Partialdrücke nötig. Dem Rohöl werden dabei Sauerstoff (HDO - Hydrodeoxygenierung), Schwefel (HDS - Hydrodesulfurierung), Stickstoff (HDN - Hydrodenitrogenierung) oder Metalle (HDM - Hydrodemetallisierung) entzogen. Die Mechanismen dieser Reaktionen ähneln sich, sind aber nicht zwangsläufig identisch [26]. Aufgrund hoher Schwefelanteile im Rohöl, ist für die Erdölraffination HDS von vorrangiger Bedeutung, während bei einem üblichen Sauerstoffgehalt unter 3000 ppm [5] HDO eher wenig Beachtung findet. Beim Prozessieren von Ölen biogenen Ursprungs stellt HDO jedoch einen kritischen Reaktionsschritt dar, beläuft sich der Sauerstoffgehalt doch meist über 500.000 ppm [5], während Schwefel nur in Spuren enthalten ist.

Bei der Hydroprozessierung von biogenen Ölen beinhaltet das HT zusätzlich die TAG-Aufspaltung. Dabei zerfallen die Esterbindungen in Propan und FFS, wie in Abb. 4 dargestellt wird. Diese Hydrogenolyse läuft bereits unterhalb von 270 °C ab [27]. Es konnte durch [28] gezeigt werden, dass die Hydrierung (Abb. 3) der ungesättigten FS dieser TAG-Aufspaltung vorausgeht. Schließlich setzt die Hydrierung bereits zwischen 100 und 130 °C ein [29].

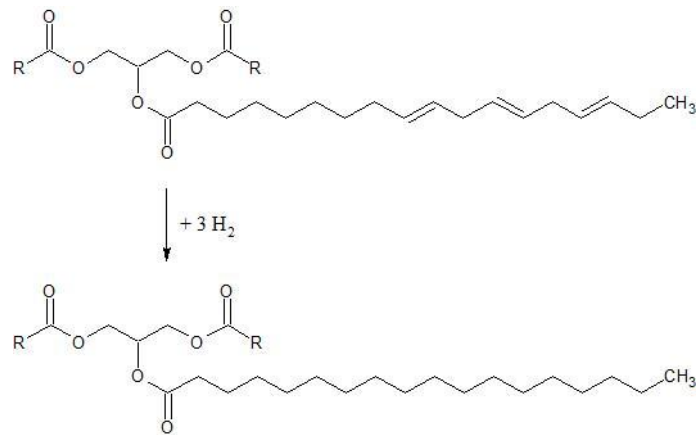


Abb. 3: Hydrierung der ungesättigten Fettsäurereste in Triacylglyceriden

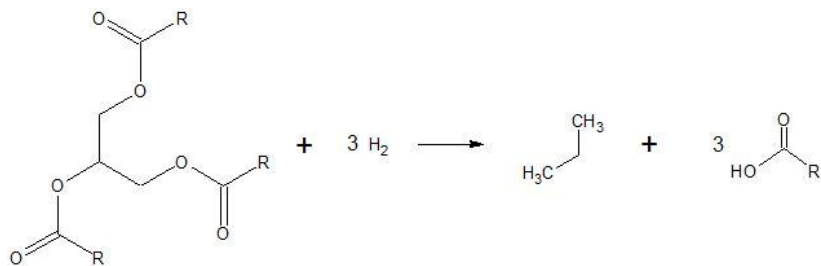
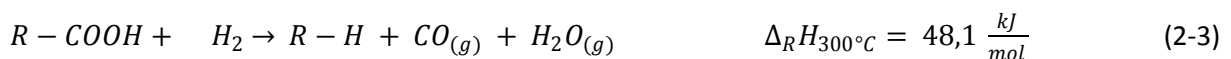


Abb. 4: Wasserstoffinduzierte Aufspaltung der TAG in Propan und FFS

In den Studien [5] und [30] wird eine vollständige Umsetzung von Pflanzenölen, d. h. die Aufspaltung aller TAG, belegt. Den danach vorliegenden gesättigten FFS wird durch die H_2 -Atmosphäre anschließend der Sauerstoff entzogen. Die Deoxygenierung setzt bei $300 - 330\text{ °C}$ ein [27] und kann über Kondensation verlaufen, bei der die C-Kette ihre Länge behält (die eigentliche HDO) oder über die Entfernung der Carboxylgruppe (HDC - Hydrodecarbonierung), wodurch das resultierende Alkan um ein Glied kürzer wird. Die HDC wiederum kann über Entstehung von CO_2 ($HDCO_2$ - Hydrodecarboxylierung) oder CO ($HDCO$ - Hydrodecarbonylierung) ablaufen. Die Netto-Reaktionsgleichungen dieser drei Mechanismen sind in den Gl. (2-1) bis (2-3) definiert.



Die Reaktionsenthalpien sind [26] entnommen und zeigen, dass die HDC-Reaktionen schwach endotherm sind, während HDO exotherm ist. Die Deoxygenierung wird durch hohe Drücke

begünstigt – so konnten in [5] ab einem Druck von 14 MPa keine FFS mehr nachgewiesen werden. Da HDC Energieeinsatz benötigt und durch Kohlenstoffentzug die Kraftstoffausbeute verringert, ist trotz des höheren H₂-Verbrauchs HDO vorzuziehen. Dieser wird durch ein erhöhtes H₂-Rohöl-Verhältnis begünstigt. So berichtet [27] von einer Steigerung des HDO-Anteils an der Deoxygenierung auf bis zu 75 %; bei Einstellung eines H₂-Öl-Verhältnisses von 1000 Ncm³ cm⁻³. Dazu nutzt er einen NiMoS₂/γ-Al₂O₃-Katalysator.

Kim, et al. stellen in [26] heraus, dass Mo-basierte sulfidische Katalysatoren wie NiMoS_x/γ-Al₂O₃ oder CoMoS_x/γ-Al₂O₃ HDO begünstigen, während Edelmetalle bzw. Legierungen aus diesen (ebenfalls übliche HT-Katalysatoren) HDC begünstigen. Mo-basierte sulfidische Katalysatoren bluten jedoch beim Prozessieren von biogenen Ölen mit der Zeit aus, d. h. dass gebundener Schwefel vom Rohöl aufgrund dessen geringen Schwefelanteils aufgenommen und somit dem Katalysator entzogen wird. Dieser Entschwefelung kann durch Zugabe von schwefelhaltigen Substanzen am Reaktoreingang entgegengewirkt werden.

Der HDC-Anteil an der Deoxygenierung ist möglichst Richtung HDCO₂ zu steuern, da diese keinen H₂ verbraucht. Das Verhältnis von HDCO₂ zu HDCO steigt mit zunehmender Temperatur, jedoch senken hohe Temperaturen auch den Anteil langkettiger Produkte [5].

Neben diesen Reaktionen in der Flüssigphase treten beim HT Gasphasenreaktionen wie Water-Gas-Shift (WGS) - unter HT-Bedingungen als Reverse Water-Gas-Shift (RWGS) - und Methanisierung auf (Gl. (2-4) bis (2-6)) [26].



Da diese Reaktionen Wasserstoff verbrauchen ohne einen Mehrwert für die Kraftstoffproduktion zu liefern, sind sie möglichst zu unterdrücken. Dies ist über eine Senkung des H₂-Öl-Verhältnisses möglich, was aber ebenfalls HDO hemmen würde. Außerdem zeigt [26], dass ein hohes H₂-Öl-Verhältnis in kontinuierlichen Prozessen der Katalysatorlebensdauer förderlich ist. Vermutlich aufgrund der Umsetzung von CO (Gl. (2-6)), einem bekannten Katalysatorgift. Geringfügig können auch Cyclisierung und Aromatisierung auftreten, jedoch nur wenn in großen Anteilen polyungesättigte FS enthalten sind, sodass diese Reaktionen beim HT von biogenen Ölen meist vernachlässigbar sind [21]. Außerdem tritt unter HT-Bedingungen kein Cracking auf [21].

Dafür ist dem HT-Reaktor ein HC-Reaktor nachgeschaltet, in dem höhere Temperaturen herrschen, da Hydrocracking und Hydroisomerisierung erst bei Temperaturen über 360 °C einsetzen [27]. Durch Einsatz geeigneter Katalysatoren ist auch eine Kombination von HT und HC in einem Reaktor möglich. Forschungsreihen zu diesem Ein-Schritt-HEFA-Prozess sind z. B. in [31], [32] und [33] veröffentlicht.

Da es sich beim Cracken und Isomerisieren um statistische Prozesse handelt, sind kurze Verweilzeiten und nicht übermäßig hohe Temperaturen für den Erhalt langkettiger Kraftstofffraktionen nötig.

Der HEFA-Prozess ist im Vergleich zu anderen Verfahren weit fortgeschritten; so bestehen laut [5] letzte Entwicklungslücken nur noch in der Optimierung. Außerdem wird in vielen Studien bereits Algenöl prozessiert. Dieser Rohstoff kam in Untersuchungen zu FCC oder TC bisher nicht zum Einsatz. Bisherige Studien zu dem Verfahren führen größtenteils Untersuchungen an batch-Prozessen durch. Betrachtungen an kontinuierlichen Prozessen sind insbesondere durch Simacek, et al. durchgeführt worden und in [21] sowie [35] veröffentlicht. Im Vergleich zu FCC und TC ist die Untersuchung und Entwicklung eines kontinuierlichen Prozesses beim HEFA bereits weit fortgeschritten und kommerzialisiert worden, nicht zuletzt durch die Inbetriebnahme mehrere Anlagen. Üblicherweise zur Dieselproduktion aber nach [3] allesamt mit der Fähigkeit Kerosin zu produzieren. So hat die finnische Firma NesteOil in Poryoo (Finnland) bereits zwei Anlagen zur Hydroprozessierung von Pflanzenölen mit einer Kapazität von jeweils 238.000 m³ erneuerbaren Diesels in Betrieb genommen und zwei mit jeweils 1.000.000 m³ in Singapur und den Niederlanden [3]. Das HEFA-Verfahren ist als einziges der drei betrachteten Verfahren bereits ASTM-zertifiziert [24].

2.4 Der FCC-Prozess

Der Prozess des Katalysatorwirbelschicht-Crackens (FCC) ist ein in der Erdölraffinerie weit verbreitetes und etabliertes Verfahren zur Aufbereitung von Rohölen. Die eigentliche Konversionszone, genannt FCC-Einheit, besteht dabei aus zwei gekoppelten Reaktoren: Riser und Regenerator, denen der Stripper zwischengeschaltet ist. Dieser klassische Aufbau ist in Abb. 7 dargestellt. Der Einheit sind meist aufwendige Downstream-Prozesse wie Separation und Hydrotreatment nachgeschaltet.

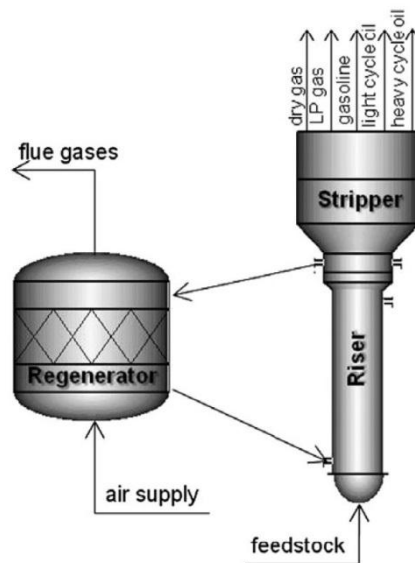


Abb. 7: Schematischer Aufbau einer typischen FCC-Einheit (entnommen aus [36])

Dem Riser fällt dabei die Aufgabe des Crackens zu, während im Stripper Katalysator und Koks vom Produktstrom abgetrennt und im Regenerator aufgearbeitet werden.

Der Eduktstrom wird vor Eintritt in die FCC-Einheit auf etwa 200 °C vorgeheizt; die eigentliche Verdampfung und Erhitzung des Rohöls auf Reaktionstemperatur findet jedoch erst bei Kontakt mit dem heißen Katalysator am Riser-Eingang statt [36], [37]. Das verdampfte Rohöl steigt den Riser nach oben und reißt durch den somit erzeugten Unterdruck und Auftrieb restliche Flüssigkeitstropfen und einen Teil der Katalysatorpartikel mit [38]. Während dieses Reaktionsgemisch den Riser passiert, finden auf der Katalysator-Oberfläche und in den -Poren Reaktionen statt. Da die Nettoenergie aller beim Cracken ablaufenden Reaktionen endotherm ist, sinkt das Temperaturprofil über die Riser-Länge von eingangs 560 - 580 °C auf 510 – 545 °C am Riser-Ausgang [36]. Bei der Behandlung von fossilem Rohöl reicht das Spektrum erhaltener Fraktionen von HCO (Heavy Cycle Oil) über Benzin, LCO (Light Cycle Oil) und LPG bis hin zu Trockengas (H₂ und KW bis C₂) [36]. Die zu erwartende Produktverteilung kann durch die Riser-Ausgangstemperatur kontrolliert und über die Einstellung des Katalysator-Rohöl-Verhältnisses (CTO) variiert werden [36]. Außerdem beeinflussen Riser-Verweilzeit und -Temperatur stark die Produktverteilung. Eine Erhöhung dieser steigert die

Konversion aber auch den Crackinggrad, während ein zu hohes CTO zu übermäßiger Koksbildung führt [39].

Nach dem Riser werden im Stripper durch Zykclone die gasförmigen Produkte von den Feststoffen Katalysator und Koks abgetrennt und zur Nachbehandlung aus der FCC-Einheit entzogen, während die zurückgehaltenen Feststoffe in den Regenerator geleitet werden.

Im Regenerator wird durch Einspeisung von Luft eine Katalysatorwirbelschicht erzeugt. Diese kann durch deren Eigenschaften und Zusammensetzungen in zwei Bereiche unterteilt werden: Die Kompaktphase (dense phase), in der sich vorrangig Feststoff befindet und die Verbrennung abläuft sowie - darüber liegend - die eigentliche Wirbelschicht (dilute phase bzw. freeboard), in der sich kaum Feststoff befindet. Damit die eingeblasene Luft das Katalysatorbett verflüssigen kann, sind die Katalysatorpartikel auf eine Größenverteilung zwischen 55 und 70 μm ausgelegt [36]. Durch die Verbrennung des auf dem Katalysator haftenden Kokses mit Luftsauerstoff bei 680 – 710 °C entsteht Wärme, welche die Katalysatorpartikel absorbieren und am Riser-Eingang an das Rohöl abgeben [36]. Überschüssige Wärme kann und wird oftmals zur Dampferzeugung bzw. dem Betrieb von Leistungsrückgewinnungsturbinen (zum Verdichten der dem Regenerator zuzuführenden Luft einsetzbar) genutzt. Somit ist die FCC-Einheit energetisch nahezu selbstversorgend. Diese Energieeffizienz wird zusätzlich dadurch gesteigert, dass das als Nebenprodukt erhaltene Trockengas direkt verbrannt und somit zur Wärmeproduktion genutzt werden kann [36].

Es ist möglich den Regenerator in zwei Betriebsweisen zu fahren, welche das Verhältnis von CO zu CO_2 im entstehenden Rauchgas stark beeinflussen: Partielle und vollständige Verbrennung. Die Prozessführung wird über die Luftzufuhr eingestellt und kann über die im Regenerator herrschende Temperatur und das im Rauchgas verbleibende O_2 kontrolliert werden (Letzteres nur bei vollständiger Verbrennung möglich) [36]. Die Prozessführung vollständiger Verbrennung ist als konventioneller anzusehen [37].

Bei einem Großteil bisheriger Forschungsarbeiten zur Adaption des FCC-Prozesses auf Pflanzenöle und Tierfette fanden Festbett-Mikroreaktoren im batch-Betrieb Verwendung. Lediglich Dupain et al. und Bielansky et al. entwickelten für ihre Forschungsreihen in [39], [40], [41] und [42] kontinuierliche Prozesse. Eine schematische Darstellung der dazu entwickelten FCC-Einheit ist in Abb. 8 zu sehen. Der innovative Aufbau vereint die üblicherweise getrennten Reaktoren Riser und Regenerator in einem FCC-Reaktor.

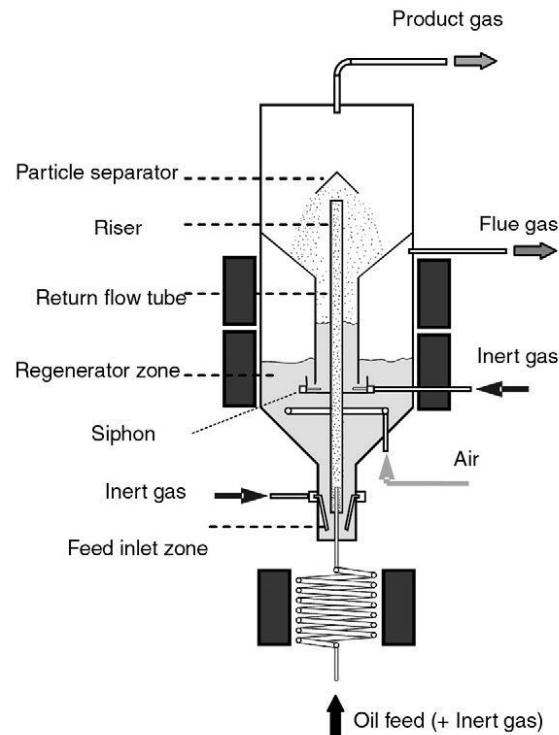


Abb. 8: Aufbau einer FCC-Einheit mit internem Katalysator-Kreislauf (entnommen aus [42])

Bei dem entwickelten Verfahren wird dem Rohöl am Riser-Eingang und am Siphon zwischen Regenerator- und Stripperzone das Inertgas N_2 zugeführt. Dies dient vorrangig als Trennphase zwischen Riser-, Regenerator- und Stripper-Zone [42]. Da in den durchgeführten Versuchsreihen [41] und [42] dem FCC-Reaktor direkt eine GC-Analyse nachgeschaltet wurde, diente das N_2 vermutlich zusätzlich als GC-Trägergas. Ob N_2 ebenso wie Wasserdampf im üblichen FCC zur GHSV-Steigerung (Gas Hourly Space Velocity) angedacht oder für den Prozess sogar nötig ist, wurde nicht angemerkt.

Ein zweiter beträchtlicher Unterschied findet sich in der Gas-Feststoff-Separation in der Stripper-Zone am Riser-Ausgang: Die Feststoffpartikel werden nicht wie in der Erdölraffinerie üblich durch Zyklone vom gasförmigen Produktstrom abgetrennt, sondern verfangen sich an einem Strömungsblech bzw. Abtrennsieb und fallen hinab in die Regenerator-Zone.

In den oben angeführten Forschungsarbeiten zum kontinuierlichen Prozess wird darauf hingewiesen, dass die Verweilzeit im Riser in zwei Zeitspannen unterschieden werden muss. So liegt in den ersten 50 ms (Initial-Phase) auch eine katalytische aber überwiegend radikalische Konversion vor; beides stark thermisch beeinflusst [40]. Die Reaktionen finden in dieser Phase ausschließlich auf der Katalysatoroberfläche statt und nur in dieser Phase bildet sich Koks [39]. Der Grad der Verkokung ist primär von den Edukteigenschaften abhängig. So bildet sich nach [40] beim Cracken von Rapsöl (aufgrund des hohen Anteils ungesättigter Verbindungen) doppelt so viel Koks wie bei gleicher Behandlung von Fischer-Tropsch-Hydrowachsen. Dies begründet sich im thermischen Wesen der Koksbildung, da erwiesenermaßen kein katalytischer Einfluss besteht [39]. In der anschließenden Zeitspanne, der stationären Phase, tritt die katalytische Konversion in den Vordergrund, was zu einem selektiveren Reaktionsmechanismus hinsichtlich der Kraftstofffraktionen führt [39].

Allgemein werden für das katalytische Cracken von biogenen Ölen drei Reaktionsmechanismen als Schlüsselschritte postuliert: Deoxygenierung, Cracken und Aromatisierung mit H-Transfer [41]. Bei der Konversion von TAG ist zusätzlich deren Aufspaltung zu nennen. Diese muss aufgrund von fehlendem freiem H_2 einen anderen Reaktionspfad als in Abb. 4 (Seite 8) nehmen. Folgender Reaktionsmechanismus wird von Dupain, et al. in [40] angenommen:

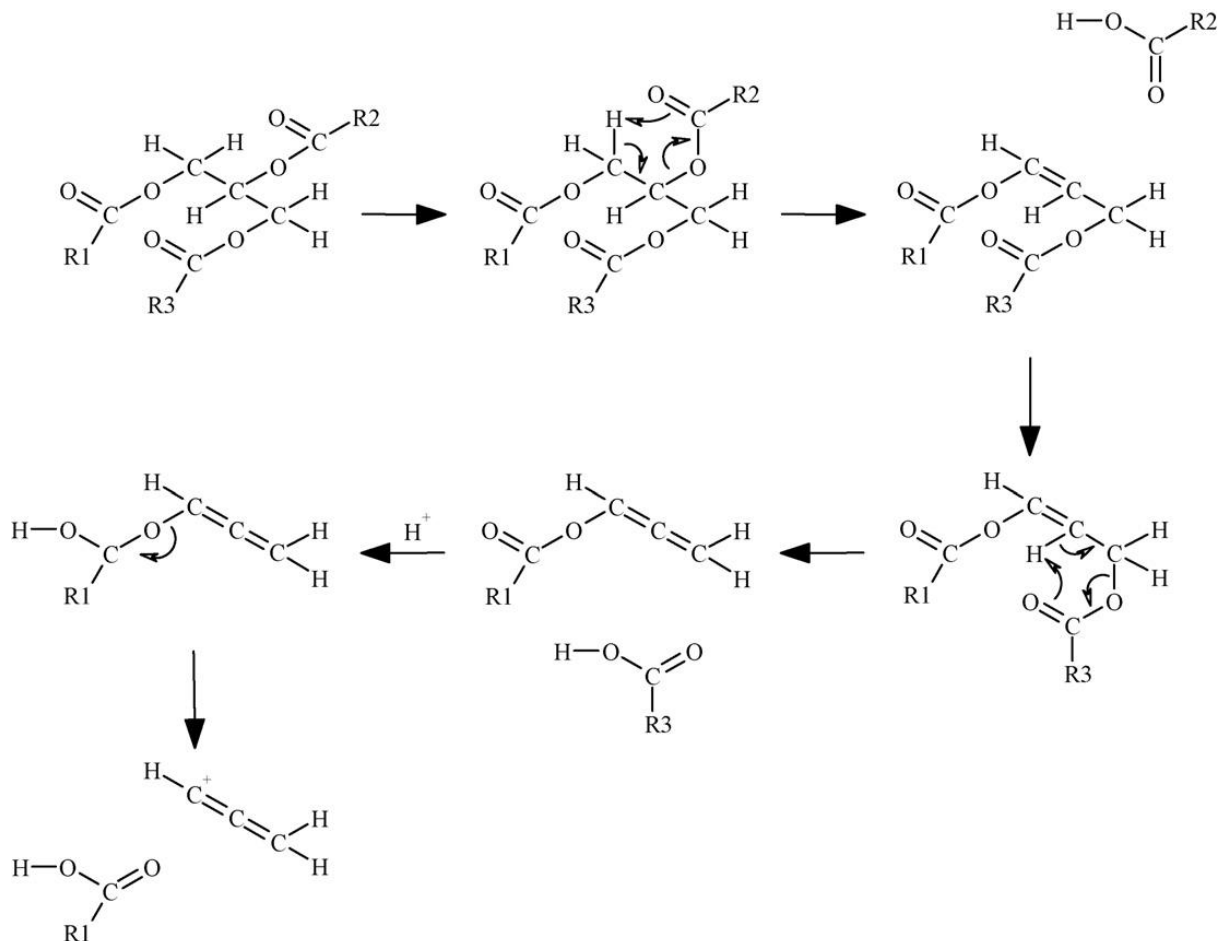


Abb. 9: Reaktionsmechanismus der TAG-Aufspaltung unter FCC-Bedingungen (entnommen aus [40])

Begründet wird diese These dadurch, dass eine Radikalbildung durch Spaltung der C-O-Esterbindung eine Aktivierungsenergie von 400 kJ mol^{-1} benötigt, während der dargestellte Mechanismus nur etwa die Hälfte braucht [40]. Diese TAG-Aufspaltung scheint allen weiteren Schlüsselschritten voranzugehen, da man annehmen kann, dass die TAG-Moleküle zu groß zum Penetrieren der Katalysatorporen sind und sich somit erst aufspalten müssen [41]. Dupain et al. kommen weiterhin zu dem Schluss, dass das entstehende Allyl-Carbenium-Ion zu einem hohen Massenanteil an C_3 -Komponenten im Produkt führen müsste, tatsächlich in den Ergebnissen von [40] nur 4,2 M% nachgewiesen werden, die auch allein durch Cracken entstanden sein könnten. Folglich endet das Allyl-Carbenium-Ion hauptsächlich als Koks. Und Koks bildet sich nur in der Initial-Phase, lange vor den postulierten Schlüsselschritten. Vorrangig läuft die Verkokung vermutlich über den Reaktionspfad Cyclisierung, Aromatenbildung durch Dehydrierung und anschließender

Polymerisierung ab [41]. Die entstandenen FFS sind laut [40] fähig die Katalysatorporen zu penetrieren und in diesen alle weiteren Reaktionen einzugehen.

Durch Ergebnisse aus [40] und [41] konnte nachgewiesen werden, dass der Sauerstoff vorrangig in Form von H_2O entfernt wird. Dies geschieht analog zu der postulierten HDO-Reaktion, die bereits in Gl. (2-1) (Seite 8) dargestellt wird, weshalb hier darauf verwiesen sei. Ferner wird aus diesen Versuchsreihen ersichtlich, dass eine vollständige Deoxygenierung aller FFS möglich ist. Der dafür nötige Wasserstoff kann nur durch Dehydrogenierung bereitgestellt werden. Diese ist nach [40] unter FCC-Bedingungen in Verbindung mit dem Einsatz von ZSM-5-Katalysatoren (zeolithische Aluminosilikat-Katalysatoren) thermodynamisch favorisiert. Das führt zu einem höheren ungesättigten Grad, welcher wiederum den Aromatisierungsgrad erhöht [41]. Dies wird durch den Katalysator verstärkt, da dessen brönsted-saure Reaktionszentren C-C-Doppelbindungen leicht aktivieren, was zu Alkylierung, Cyclisierung und Aromatisierung führt [40]. Der Grad der Katalysatorverkokung bleibt davon anscheinend unbeeinflusst [41]. ZSM-5 verfügt ebenso über eine hohe Größenselektivität, was ein mildes Sekundär cracking (das weiterführende Cracken nach dem Initialcrack der TAG-Aufspaltung) bewirkt und somit die Produktion an LPG verringert. Ferner konnten Bielansky et al. in [41] zeigen, dass auch nach über 100 Betriebsstunden keine dauerhafte Deaktivierung des Katalysators nachweisbar ist.

Nach [39] stellen C_3 -Komponenten die kürzesten Spaltprodukte des Crackens dar, welche über β -Spaltung entstehen. Der angenommene Mechanismus ist in Abb. 10[39] exemplarisch dargestellt.

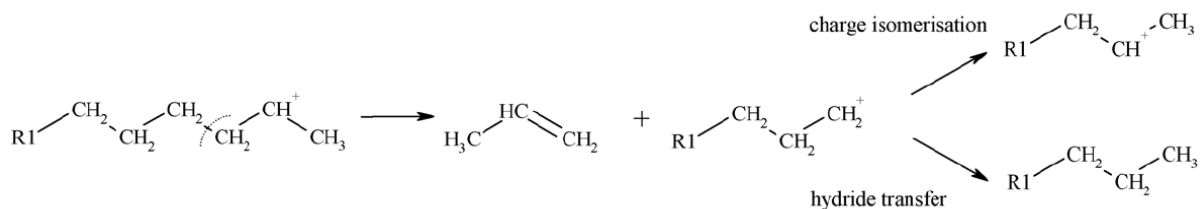


Abb. 10: Cracken durch β -Spaltung (entnommen aus [39])

Es wird allgemein davon ausgegangen, dass die Cyclisierung über den Diels-Alder-Reaktionsmechanismus abläuft (siehe Abb. 11). Dies erklärt die relativ hohen Aromatenkonzentrationen im Produkt (entstehen aus den gebildeten cyclischen Alkenen), da es sich dabei um eine sehr schnelle katalytische Reaktion (per se schneller als das katalytische Cracken) handelt [40], [41]. In biogenen Ölen gibt es zumeist nicht genügend Doppelbindungen, die die Entstehung einer großen Menge cyclischer KW per Diels-Alder-Mechanismus rechtfertigen, was als Nachweis von Dehydrogenierung und Deoxygenierung per HDO gewertet werden kann.

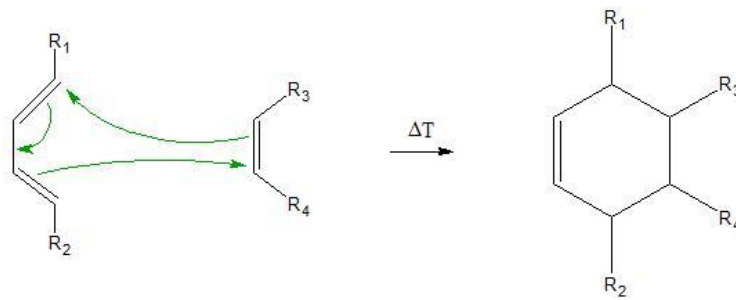


Abb. 11: Diels-Alder-Mechanismus nach [43]

Die durch Diels-Alder und nachfolgender Dehydrierung erhaltenen aromatischen Ringe sind unter FCC-Bedingungen nicht reaktiv, ab etwa 540 °C ist jedoch eine Dealkylierung sehr wahrscheinlich [41]. Dupain et al. kommen in [40] zu dem Schluss, dass die Paraffine im Produkt (in dieser Forschungsreihe größtenteils im Bereich der Naphthafraktion) vorrangig über Dealkylierung der Aromatenringe entstehen.

2.5 Der TC-Prozess

Das rein thermische Cracken zur Kraftstoffproduktion ist heute aus der Erdölraffination nahezu verschwunden. So wurde bereits in den 1930er Jahren das katalytische Cracking entwickelt und in den 1960er Jahren um das Hydrocracking erweitert [44]. Erste Adaptionsversuche auf die Prozessierung von Pflanzenölen wurden bereits in der Ölkrise der 1970er Jahre unternommen und in den vergangenen Jahren wieder aufgegriffen [13]. Der TC-Prozess verzichtet auf Zugabe von Katalysatoren oder reaktiver Substanzen und setzt beim Cracken lediglich auf das Einbringen thermischer Energie. Der Grad des Crackens lässt sich demzufolge nur über die Parameter Aufheizrate, Crackingtemperatur und Verweilzeit beeinflussen. Für den Prozess spricht, dass keine weiteren Betriebsmittel benötigt werden und die Konversion in der Regel nach wenigen Sekunden abgeschlossen ist. Die Untersuchungen aus [45] weisen sogar nach, dass bei Temperaturen über 400 °C extern zugeführter H₂ das TC nicht positiv beeinflusst. Nachteilig dagegen ist die Produktqualität (hoher ungesättigter Grad und verbleibender Anteil Heteroatome), die es in aufwendigen Downstream-Prozessschritten noch zu raffinieren gilt. Außerdem bedeuten eine geringe Zahl an Prozessparametern auch weniger Feineinstellungsmöglichkeiten.

Dennoch sind durch TC mit vergleichsweise geringen Betriebskosten aus Pflanzenölen Kraftstoffe produzierbar, die in ihren Eigenschaften z. B. denen herkömmlichen Diesels ähnlich sind [13]. Die in der Review [13] aufgelisteten Studien zur TC-Pflanzenölkonversion weisen als Hauptprodukte Alkane und 1-Alkene nach, während sekundär Aromaten, Cycloalkane, Carbonsäuren und Aldehyde in großen Anteilen anfallen. Die meisten Versuchsreihen arbeiten dabei mit Crackingtemperaturen um die 400 °C, vereinzelt sogar mit bis zu 1000 °C. Aktuellere Veröffentlichungen zur Adaption von TC auf die Pflanzenölprozessierung sind nur vereinzelt zu finden. Der Fokus der Forschungsarbeit lag in den letzten Jahren verstärkt auf dem HEFA-Prozess und anderen Biokraftstoffsynthese-Alternativen.

Ein Grund dafür ist, dass die Reaktionsmechanismen im TC bisher nur teilweise geklärt sind [45]. Allgemein angenommen wird, dass bei Temperaturen zwischen 240 und 300 °C der Initialcrack der TAG in schwere (langkettige) sauerstoffhaltige Komponenten und Acrolein einsetzt (vgl. Abb. 12). Diese Annahme wurde von Idem, et al. in [46] aufgestellt, der auch den in Abb. 13 dargestellten Reaktionsmechanismus postulierte.

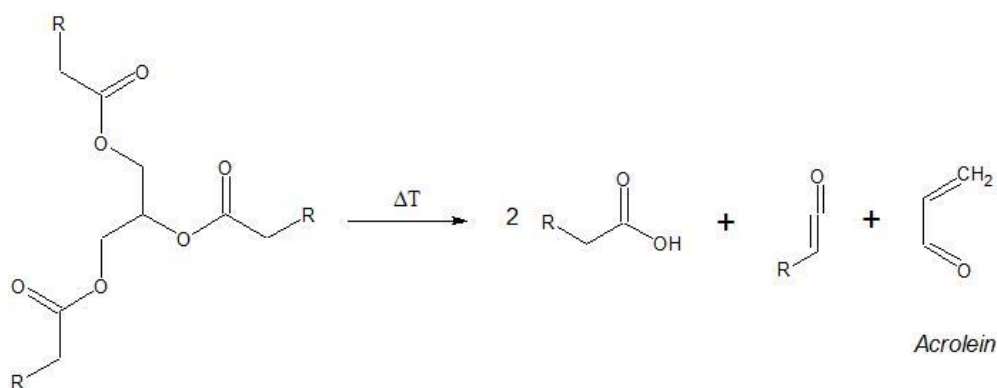


Abb. 12: TAG-Aufspaltung unter TC-Bedingungen nach [46]

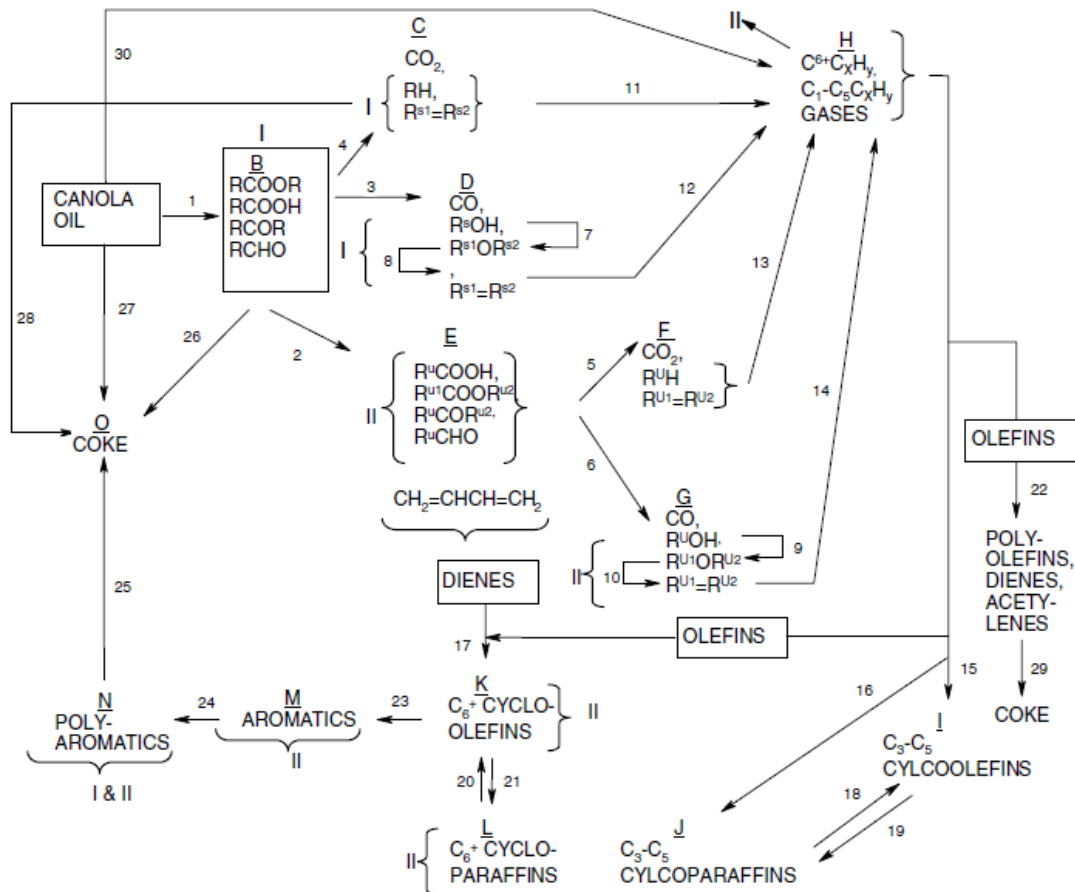


Abb. 13: Reaktionsmechanismus des TC (entnommen aus [46])

1: Initialcrack des Pflanzenöls; 2: Spaltung C-C-Bindung ungesättigter oxygenierter KW ; 3: DCO gesättigter oxygenierter KW; 4: DCO₂ gesättigter oxygenierter KW; 5: DCO₂ kurzkettiger oxygenierter KW; 6: DCO kurzkettiger oxygenierter KW; 7: bimolekulare Dehydratation von Alkoholen; 8: Dehydratation von Ethern; 9: bimolekulare Dehydratation kurzkettiger Alkohole zur Bildung kurzkettiger Ether; 10: Dehydratation kurzkettiger Ether; 11-14: Ethyleneliminierung, Isomerisierung und Hydrogentransfer; 15: Cyclisierung zur Bildung von C₃- bis C₅-Cycloolefinen; 16: Cyclisierung zur Bildung von C₃- bis C₅-Cycloalkane; 17: Diels-Alder-Reaktion zur Bildung von C₆₊-Cycloolefinen; 18: Dehydrierung von C₃- bis C₅-Cycloalkanen zu Cycloolefinen; 19: Rückreaktion von 18; 20: Dehydrierung von C₆₊-Cycloalkanen zur Bildung von Cycloolefinen; 21: Rückreaktion von 20; 22: Polymerisierung/ Olefin-Dehydrierung zur Bildung von Dienen, Acetylenen und Polyolefinen; 23: Aromatisierung von C₆₊-Cycloolefinen zur Bildung von Aromaten; 24: Aromaten-Polymerisierung zur Bildung von Polyaromaten; 25: Verkokung von Polyaromaten; 26: Verkokung durch Polykondensation oxygenierter KW; 27: Verkokung durch Polykondensation des Pflanzenöls; 28: Aufbruch langkettiger KW in ihre Elemente und schlussendlich Koks; 29: Polymerisierung von Olefinen zur Koksbildung; 30: Direkte Bildung von C₁ bis C₅ aus den TAG-Molekülen

I: Restöl

II: Organische Flüssigphase

Es sollte deutlich werden, dass die im TC ablaufenden Reaktionen undifferenzierbar miteinander verworren sind, was die Aufstellung eines Reaktionsschemas erschwert und erklärt, warum das Produktspektrum so vielschichtig auftritt. Erwiesen ist, dass durch Initialcrack gebildete schwere sauerstoffhaltige KW in weiterführenden Schritten eine Deoxygenierung eingehen, die zur Entstehung verschiedenster Alkyl- bzw. Alkenyl-Radikalen führt, welche sich als (vorrangig aliphatische) Alkane bzw. Alkene stabilisieren [47]. Dass Keteneeliminierung, Decarboxylierung (DCO₂) und Decarbonylierung (DCO) bei der Deoxygenierung dominieren, wird allgemein angenommen, beruht jedoch nur auf einer Vermutung aus [46].

Ein Punkt ist von besonderem Interesse für die TC-Prozessierung von Pflanzenölen: Das Cracking findet vorrangig an C-C-Doppelbindungen statt (setzt ab etwa 400 °C ein [13]). Den Beweis liefert [45], indem größtenteils Paraffinketten zwischen C₇ und C₁₀ im Produkt nachgewiesen werden. Schließlich besitzen alle ungesättigten C₁₈-Fettsäuren eine C-C-Doppelbindung zwischen C₉ und C₁₀. Das würde üblicherweise nur zu einer C₉-Fraktion führen, beim Auftreten von DCO oder DCO₂ auch zu einer nachweisbaren C₈-Fraktion. Die Anteile an C₇ und C₁₀ werden in [45] jedoch nicht beleuchtet. Es kann nur vermutet werden, dass diese Fraktionen entstehen, weil die Doppelbindungen sich über Hydrogentransfer um ein Glied verschieben; zumindest spricht [46] diesem Transfer (bei vergleichsweise niedrigen Cracking-Temperaturen) eine nicht zu vernachlässigende Rolle zu. Dennoch zeigt dieser Fakt, dass TC von Pflanzen- und Algenölen (die vorrangig ungesättigte FS enthalten) zur Produktion schwerer Kraftstofffraktionen ungeeignet ist. Die Produkte befinden sich zwangsläufig zu großen Teilen in der Naphthafraktion. Die Ausgangsstoffe müssten dementsprechend durch ein vorgeschaltetes Hydrotreatment abgesättigt werden oder in der Eduktauswahl auf vorrangig gesättigte tierische Fette gesetzt werden - beides keine vielversprechenden Alternativen.

Wie beim Cracking (gleich mit welchem Verfahren) allgemein bekannt, bewirken auch beim TC hohe Temperaturen und lange Verweilzeiten Produkte mit geringer molarer Masse. Ein sogenanntes Niedertemperatur-Cracking sollte demnach favorisiert werden. Die Crackingtemperatur darf nicht unter 370 °C fallen, da [46] diese als Grenze ausmacht, unter der TC unwirtschaftlich wird. In diesem Temperaturbereich weist [48] DCO als dominierenden Deoxygenierungsschritt nach, während bei höheren Temperaturen DCO₂ zunehmend dominiert. Ebenso steigt mit zunehmender Temperatur und Verweilzeit die Aromatenkonzentration im Produkt [15]. Diese Aromaten bilden sich unter Dehydrogenierung, wie beachtliche H₂-Anteile im Produktstrom von bis zu 5 V% der Gasphase beweisen [46], [45]. Durch [47] wird belegt, dass sich unter milden Temperaturen nur ein geringer Teil in der Gasphase sammelt (4 – 7 M% des Rohöls), während 15 – 20 M% des Öls sich zu Koks und Teeren umsetzt und eine polare Phase (vorrangig Wasser) fast 5 M% ausmacht. Somit konnte durch [47] eine Ausbeute organischer Flüssigphase um die 70 % erreicht werden. Der entscheidende Punkt der genannten Studie liegt jedoch in dem Schluss, dass der dominierende Cyclisierungsmechanismus im TC die intramolekulare Alkenylradikal-Cyclisierung sein muss und nicht, wie in nahezu jeder anderen Literaturquelle angenommen, Diels-Alder. Schließlich ist dieser bereits in Abb. 11 dargestellte Mechanismus eine Reaktion, die auf Katalysatoroberflächen stattfindet und nicht als Gasphasenreaktion, was sie im TC zwangsläufig sein muss [47].

Eine interessante Methode zu Verringerung der Reaktor-Verweilzeit untersucht [46]: Co-Feeding mit Wasserdampf. Die Untersuchung kommt zu dem Ergebnis, dass Wasserdampf die TAG-Aufspaltung durch Hydrolyse unterstützt ohne Sekundär cracking zu begünstigen. Das Verhältnis von Wasserdampf zu Rohöl sollte jedoch nicht zu groß gewählt werden, da eine Abnahme des Rohölumsatzes ebenfalls nachgewiesen werden konnte.

Abschließend lässt sich somit sagen, dass die thermische Aufspaltung von Pflanzenölen in Anwesenheit von Katalysatoren sehr viel effektiver als ein direktes TC ist. Aufgrund der Produktkomposition kommt [21] zu der Einschätzung, dass selbst dieses sogenannte thermokatalytische Cracking eher zur Produktion von Benzin geeignet ist, denn zu der höherkettiger KW. Außerdem weist [15] Katalysatoren als unabdingbar nach, sofern ein hoher Aromatenanteil erwünscht ist.

3. Methodik zur Bewertung verfahrenstechnischer Prozesse

Zur Durchführung der Modellierung und des technischen Vergleichs verschiedener Konversionsverfahren kommen in dieser Arbeit die in diesem Kapitel beschriebenen methodischen Ansätze zum Einsatz.

3.1 Bilanzierung

In der Stoff- und Energiebilanzierung werden alle Stoff- und Energieströme eines betrachteten Systems (Bilanzraum) erfasst. In das System eingehende Stoffströme werden als Einsatzstoff oder Eduktstrom (auch: Feed), ausgehende als Produkt- bzw. Nebenproduktstrom bezeichnet. Energie, die den Bilanzraum betritt, ist dem System durch Arbeitsleistung oder Wärmeeintrag zuzuführen, während austretende Energieströme dem Prozess durch Kühlung entzogen werden müssen. Um eine Vergleichbarkeit unterschiedlicher verfahrenstechnischer Prozesse zu gewährleisten, sind einheitliche Systemgrenzen zu wählen. Ströme hinein oder heraus sind bezüglich ihrer Masse, Stoffzusammensetzung und ihres Energiegehaltes zu beschreiben. Grundlage der Bilanzierung bilden die naturwissenschaftlichen Grundgesetze der Massen- und Energieerhaltung.

Zur Unterstützung der Bilanzierung kommen oftmals sogenannte CAD-Programme (Computer Aided Design) zum Einsatz. Dies wird unter 3.1.3 erläutert.

3.1.1 Stoffbilanzierung

Nach dem Massenerhaltungsgesetz kann Masse weder vernichtet noch geschaffen werden, sodass die Gesamtmasse eines betrachteten Systems stets konstant ist. Daraus folgt, dass die Summe der Masse m_{ein} aller zugeführten Stoffe gleich der Summe der Massen m_{aus} aller abgeführten Stoffe ist, wie in Gl. (3-1) definiert.

$$\sum m_{\text{ein}} = \sum m_{\text{aus}} \quad (3-1)$$

Durch die Stoffbilanzierung können Verfahrensschritte auf ihre Eignung hin untersucht und Apparate ausgelegt werden, was Daten für die Investitionskostenrechnung liefert. Zur Beschreibung von Konversionsprozessen werden üblicherweise die Begriffe Ausbeute Y_i , Umsatz X_i und Selektivität S_i verwendet. In den hier zu bilanzierenden Prozessen können die allgemeinen Definitionen jedoch nicht angewandt werden. So verbleibt in den Ausgangsströmen keinerlei Algenöl, sodass der Umsatz stets 1 ist und somit keine vergleichbare Aussage liefert. Außerdem sind bisher keine maximal erreichbaren Ausbeuten zu den Prozessen experimentell validiert und die Komplexität der Reaktionen und Produktgemische ist für eine stöchiometrische Bewertung zu komplex (eine massebezogene Betrachtung bietet sich hier eher an). Zum Vergleich verschiedener Verfahren kann

aber die Einsatzmenge des Rohstoffes auf einen Wert normiert werden, sodass die anfallende Masse an Produkten direkte Rückschlüsse auf die Effektivität der Verfahren liefert. Dementsprechend werden die Begriffe Ausbeute und Selektivität in dieser Arbeit abweichend definiert.

Die Ausbeute Y_i sei in dieser Arbeit als das Verhältnis von der im Prozess entstandenen Masse m_i des Produktgemisches i zu der eingesetzten Masse Algenöl $m_{\text{öl}}$ definiert (vgl. (3-2)).

$$Y_i = \frac{m_i}{m_{\text{öl}}} \quad (3-2)$$

Die Selektivität S_i wird als das Verhältnis einer Kraftstofffraktion i zu der insgesamt produzierten Masse Kraftstoff m_K gesetzt (siehe (3-3)).

$$S_i = \frac{m_i}{m_K} \quad (3-3)$$

Durch diese Festlegungen können vergleichbare Aussagen zu den Konversionsprozessen getroffen werden. Katalysator wird in der Stoffbilanzierung nicht einbezogen. Weil keine nutzbaren Daten zur Quantität und Qualität eingesetzter Katalysatoren oder deren Erneuerungsintervallen existieren, können keine vergleichbaren Aussagen dazu getroffen werden. Im technischen Vergleich wird dieses Kriterium daher anderweitig bearbeitet, wie unter 3.3 erläutert wird.

3.1.2 Energiebilanzierung

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ist die Summe der Energiemengen E_{ein} aller zugeführten Ströme gleich der Summe aller Energiemengen E_{aus} der abgeführten Ströme und aller Energieverluste E_V , wie in (3-4) definiert wird.

$$\sum E_{\text{ein}} = \sum E_{\text{aus}} + \sum E_V \quad (3-4)$$

In der Bilanzierung dieser Untersuchungen relevante Energieformen sind thermische, mechanische, elektrische und chemische Energie. Im Falle der Betrachtung von Konversionsprozessen zur Kraftstoffproduktion ist besonders der Übergang der im Rohstoff chemisch gebundenen Energiemenge in das Produkt als Energieträger (Brennstoff) entscheidend.

Zur Beschreibung des Energieinhalts eines Stoffstromes gibt es zwei Möglichkeiten: Die Berechnung des Heizwertes H_U oder die Berechnung des Brennwertes H_O . Beide Optionen geben die thermische Energiemenge an, welche bei vollständiger Verbrennung einer Masseneinheit Brennstoff und anschließender Rückführung der Verbrennungsprodukte auf Normdruck und Raumtemperatur frei wird. Der Brennwert entspricht dabei dem Heizwert zuzüglich der Kondensationsenthalpie im Brennstoff enthaltenen Wassers. In der Energiebilanzierung dieser Arbeit stellt sich das Problem, dass weder H_U noch H_O des eingesetzten Algenöls oder (aufgrund abweichender Zusammensetzung)

produzierter Kraftstofffraktionen in der Literatur beschrieben sind. Zur Berechnung der Heizwerte solcher Stoffe bietet sich die empirische Modifikation der Dulong'schen Verbandsformel durch den deutschen Ingenieur Werner Boie an [49]:

$$H_U = 34,8 c + 93,9 h + 10,5 s + 6,3 n - 10,8 o - 2,44 w \quad (3-5)$$

Mithilfe jener empirischen Formel (3-5) werden in dieser Arbeit die Energiegehalte aller ein- und ausgehenden Stoffströme näherungsweise bestimmt. Der Heizwert reinen Wassers ist mit Null definiert.

Zusätzlich zu den Heizwerten der Stoffströme wird der nötige Einsatz elektrischen Stroms in die Energiebilanz einbezogen. Die übliche Einheit elektrischer Energie, Watt, wird dazu in MJ h^{-1} umgerechnet.

Für einen technischen Vergleich ist außerdem der energetische Wirkungsgrad η_E eines Verfahrens wichtig. Er wird analog zu (3-6) als das Verhältnis von der Summe aller nutzbaren Energieströme E_N zur Summe aller zugeführten Energiemengen E_{ein} definiert.

$$\eta_E = \frac{\sum E_N}{\sum E_{\text{ein}}} = \frac{(\sum E_{\text{ein}} - \sum E_V)}{\sum E_{\text{ein}}} \quad (3-6)$$

Dafür ist entscheidend welche Energieformen als nutzbare Energie und welche als Energieverlust definiert werden. In der Auswertung dieser Arbeit werden neben den Energiegehalten der produzierten Kraftstoffe alle Energiemengen als Nutzenergie betrachtet, welche durch Produktion von Wasserdampf verschiedener Druckniveaus (vgl. Abschnitt 4.2) dem Prozess entzogen werden. Die vom Kühlwasser aufgenommenen Energiemengen werden aufgrund ihres kaum nutzbaren Temperaturniveaus von 25°C jedoch zum Energieverlust gezählt. In diesen gehen auch die Wärmeverluste von Brennern (vgl. 4.3.4), die chemisch im Abgas gebundenen Energiegehalte und bei Entspannung nicht aufgefangene mechanische Energie ein.

3.1.3 Prozesssimulation als Instrument zur Bilanzierung

Oftmals fehlen in der Prozessentwicklung und –untersuchung reale Messdaten. Um einen verfahrenstechnischen Prozess dennoch bilanzieren zu können, wurden in den letzten Jahrzehnten verschiedene Programme zur Prozesssimulation (sogenannte Flowsheeting Software) entwickelt. In dieser Arbeit kommt die Simulationssoftware Aspen Plus® der Firma AspenTech zum Einsatz, die den internationalen Marktführer in der chemischen Industrie darstellt. Durch Integration verschiedener Stoffdatenbanken und thermodynamischer Modelle ist die Implementierung einer kompletten Prozessstruktur samt Stoff- und Energiebilanz möglich. Dazu wird auf der graphischen Oberfläche des Programms aus der gegebenen Modellpalette ein Prozessschema modelliert. Dies geschieht über Initialisierung verfahrenstechnischer Grundoperationen (Vorgabe von Operationsparametern) und eingehenden Strömen (Vorgabe von Zustandsgrößen, Menge und Zusammensetzung) und Verknüpfung dieser. Umfassende Berechnungen wie die von Phasengleichgewichten und Enthalpien werden dabei zeitsparend vom Programm durchgeführt und die Ergebnisse ausgegeben. Verwendete Grundoperationen sind samt Beschreibung und Symbolik in Tab. 1 gelistet.

Eine große Rolle bei der Erstellung von Prozessmodellen spielt die Sensitivitätsanalyse (SA). Mit ihr ist es möglich im Simulationsprogramm eine Variable über ein definiertes Intervall zu verändern und dabei Werte aufzunehmen und graphisch darzustellen. Dies ermöglicht das Auffinden optimaler Prozessbedingungen für verschiedene Prozessschritte wie z. B. die Gas-Flüssig-Separation oder die optimale Feed-Temperatur und –Lage von Rektifikationskolonnen. In Abb. 14 ist anhand der Auftragung von theoretischer Trennstufenzahl (blau) und nötiger Wärmemenge zur Sumpfverdampfung (grün) über die Ordinate der Änderung des Rücklaufverhältnisses (hier: RR) die Anwendung der SA zur Auslegung einer Rektifikationskolonne exemplarisch dargestellt.

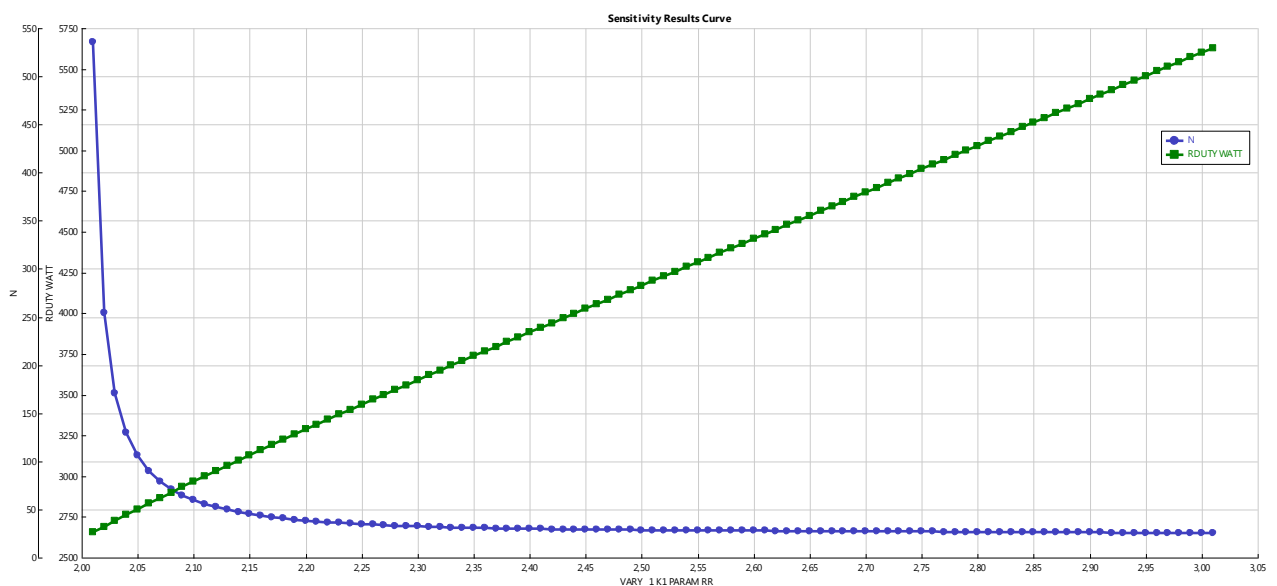
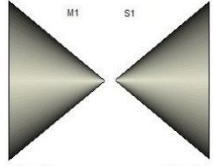
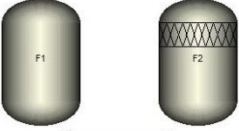




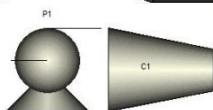
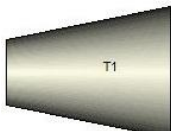









Abb. 14: Graphische Darstellung einer exemplarischen Sensitivitätsanalyse in Aspen Plus®

Tab. 1: Modellpalette der Grundoperationen in Aspen Plus®

Symbol und ID in Aspen Plus®	Bezeichnung	Operation
	Mixer	Zusammenführung von Stoffströmen
	FSplit	Aufteilung von Stoffströmen nach einem Split-Verhältnis
	Flash	Gas-Flüssig-Trennung
	Decanter	Flüssig-Flüssig-Trennung
	Heater	Wärmetauscher bei Nutzung von Kühlwasser, Strom, etc. oder Aufnahme von Wärmeströmen wie Reaktorabwärme
	HeatX	Wärmetauscher für Wärmeübergang zwischen zwei Prozessströmen
	Pump Compressor	Förderung von Flüssigkeiten Kompression von Gasen
	Turbine	Entspannung von Gasen zur Energierückgewinnung, hier als Modell für Vakuumpumpe verwendet
	Valve	Ventil zum Druckabbau
	RStoic	Über Stöchiometrie definierter Reaktor
	RYield	Über Ausbeutevorgabe definierter Reaktor
	RGibbs	Reaktor, der Reaktionsausbeuten unter Beachtung der freien Gibbs'schen Energie ausgibt
	RadFrac	Rektifikationsmodell mit eingebautem Verdampfer und Kondensator
	Cyclone	Zyklonabscheider zur Gas-Feststoff-Trennung
	Sep2	Aufteilung von Stoffströmen nach komponentenspezifischen Split-Verhältnissen/ Massenanteilen/ Molbrüchen

In der Konversion biogener Rohöle zu Biokraftstoffen sind die unterschiedlichsten Stoffe zu berücksichtigen. Neben einfachen chemischen Komponenten wie Wasser, O_2 , CO_2 und CH_4 , welche in der Prozessbetrachtung vorrangig die Rolle als Nebenprodukte oder Betriebsmittel einnehmen, ist der Einsatzstoff Algenöl als komplexe Mischung großer (teilweise polarer) organischer Moleküle wie TAG und FFS bekannt. Diese Stoffe werden in den Konversionsverfahren zu unpolaren (größtenteils paraffinischen) Alkanen umgesetzt, in geringeren Anteilen auch zu Aromaten, Cycloalkanen und Isoalkanen. Intermediär ist außerdem ein weites Spektrum ungesättigter Verbindungen (sowohl polar als auch unpolar) zu erwarten. Somit ist von nichtidealen Mischungen auszugehen. Bei Berechnung der Gas-Flüssig- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte (in Abhängigkeit zur Zusammensetzung, Temperatur und Druck) solch differenzierten Stoffaufkommens ist die richtige Wahl der Berechnungsgrundlage und Kenntnis dieser entscheidend. Als Entscheidungshilfe kann Abb. 15 herangezogen werden.

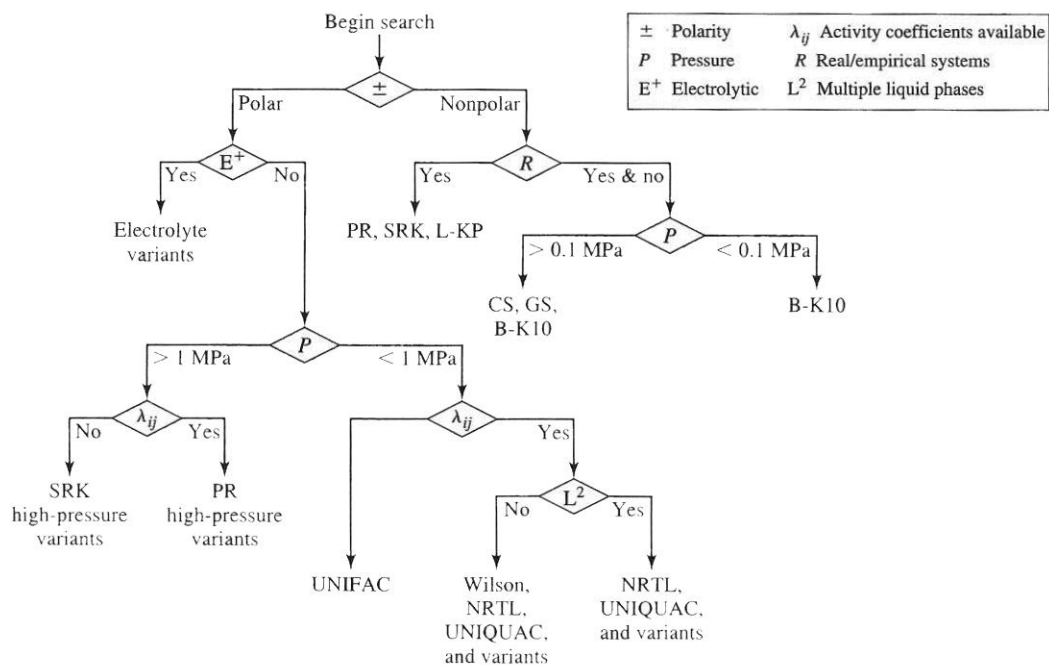


Abb. 15: Entscheidungsbaumdiagramm der Berechnungsgleichungen (entnommen aus [50])

Anhand der Selektionsgraphik wird ersichtlich, dass für polare Gemische bis mittleren Drücken das auf Aktivitätskoeffizienten basierende NRTL-Modell (Non-Random-Two-Liquids) die beste Wahl ist, sofern die Aktivitätskoeffizienten der untersuchten Stoffe in der Datenbank vorrätig sind. Dementsprechend ist NRTL in der Literatur das empfohlene Berechnungsmodell in der Simulation von Bioraffinerien [3]. Der entscheidende Vorteil der NRTL-Gleichung gegenüber anderen Aktivitätskoeffizientenmodellen ist die Möglichkeit stark nichtideale Mischungen und Mehrkomponentensysteme mit Mischungslücken beschreiben zu können. Die empirisch gewonnenen Parameter sind jedoch nur für geringe bis mittlere Drücke zulässig [51].

Bei hohen Drücken und komplexen unpolaren Mischungen liefert SRK (von Soave modifizierte Redlich-Kwong-Gleichung) zutreffendere Ergebnisse, versagt aber bei der Beschreibung von stark polaren oder assoziierenden Stoffen [51]. So sind SRK und seine Erweiterung PSRK (Predictive-SRK; verwendet bei sehr hohen Temperaturen) in der Erdölraffination die meistverwendeten Berechnungsmodelle [52].

In dieser Arbeit wird hauptsächlich NRTL zur Berechnung verwendet, weil an den meisten Prozessschritten polare Komponenten sowie Systeme mit Mischungslücken beteiligt sind und die Prozessbedingungen meist im mittleren Bereich angesiedelt sind. Bei der thermischen Fraktionierung dient dagegen SRK als Berechnungsgrundlage, da nach der Konversion das zu fraktionierende Produkt sehr komplex und unpolar ist, aber keine Mischungslücken aufweist.

Im Simulationsmodell werden zwei Wasserdampf Tabellen verwendet, die in Aspen Plus® hinterlegt sind: Bei Berechnungsgrundlage SRK kommen die Tabellen STEAM-NBS (aufgenommen vom U. S. National Bureau of Standards (NBS) und National Research Council of Canada (NRC)) zur Anwendung, bei Nutzung von NRTL werden die Tabellen STEAM-TA (aufgenommen von der American Society of Mechanical Engineers (ASME)) verwendet.

3.1.4 Pinch-Analyse

Durch die simplen heuristischen Vorgaben der Pinch-Analyse, die ausführlich in [53] beschrieben werden, ist es möglich eine Wärmeintegration am Prozess ohne Aufstellung komplexer mathematischer Beziehungen durchzuführen. Zu ihrer Durchführung ist die Kenntnis der Enthalpien und Temperaturen aller Stoffströme im System nötig. Diese Werte können an bestehenden verfahrenstechnischen Anlagen gemessen oder, wie in dieser Betrachtung der Fall ist, aus der Prozesssimulation gewonnen werden. Das Verhältnis von übertragener Wärmemenge \dot{Q} (auch mit ΔH beschrieben) zu dadurch entstehender Temperaturänderung ΔT gibt dabei das Produkt CP aus Massenstrom \dot{m} und spezifischer Wärmekapazität c_p an, wie in (3-7) dargestellt ist.

$$CP = \dot{m}c_p = \frac{\dot{Q}}{\Delta T} \quad (3-7)$$

Alle in der Pinch-Analyse zu betrachtenden Stoffströme sind in heiße (abzukühlende) und kalte (aufzuheizende) Ströme einzuteilen. Zur Untersuchung aller Systemströme in einer Analyse, ist die Erstellung von einer heißen und einer kalten Summenkurve nötig. Kommen n Ströme in einem Temperaturintervall ΔT_x vor, so ist der mittlere Wärmeübergang in diesem Intervall \dot{Q}_x über (3-8) zu berechnen [53].

$$\dot{Q}_x = \Delta T_x (CP_1 + CP_2 + \dots + CP_n) \quad (3-8)$$

Um in der Analyse stets den 2. Hauptsatz der Thermodynamik zu erfüllen, ist die Einbeziehung von ΔT_{\min} nötig. Würde diese minimale Temperaturdifferenz genullt werden, könnte zwar die maximale Wärmemenge im Prozess zurückgewonnen werden, doch aufgrund der nicht vorhandenen Triebkraft wäre die benötigte Wärmeaustauscherfläche $A_{WÜ}$ unendlich groß, da zwischen beiden ein umgekehrt proportionales Verhältnis besteht (siehe auch Gl. (3-19) auf Seite 34). Die Wahl von ΔT_{\min} ist somit stets ein Kompromiss zwischen Betriebskosten (zusätzliche Kühlung/ Heizung) und Investitionskosten ($A_{WÜ}$). Üblich ist $\Delta T_{\min} = 10 \text{ K}$, sodass dieser Wert auch hier zum Einsatz kommt. Diese 10 K werden in die Betrachtungen einbezogen, indem $0,5 \Delta T_{\min}$ von den Temperaturen der heißen Ströme abgezogen und den kalten hinzugefügt werden. Diese angepassten Temperaturen werden auch als Shifted Temperaturen S bezeichnet.

Die somit erhaltenen Summenkurven werden im Diagramm zur Ordinate Temperatur T über die Abszisse Enthalpie H aufgetragen. Die Kurven können auf der Abszisse gegeneinander verschoben werden (da nicht die gesamte Enthalpie sondern die Enthalpieänderung ΔH in einem Temperaturintervall von Bedeutung ist; diese bleibt konstant) bis es zu einem oder mehreren (in der Praxis eher selten der Fall) Schnittpunkten kommt (siehe Abb. 16). Bei diesem Schnittpunkt handelt es sich um den namensgebenden Pinch Point (Betriebspunkt). Durch Einbeziehung von ΔT_{\min} besteht dieser Punkt aus der oberen (für heiße Ströme) und der unteren Pinch-Temperatur (für die kalten). Der Überstand der heißen Summenkurve über der kalten gibt die minimal extern abzuführende Wärmemenge $\dot{Q}_{K \min}$ an. Der Überstand der kalten Kurve die minimal extern zuzuführende $\dot{Q}_{H \min}$.

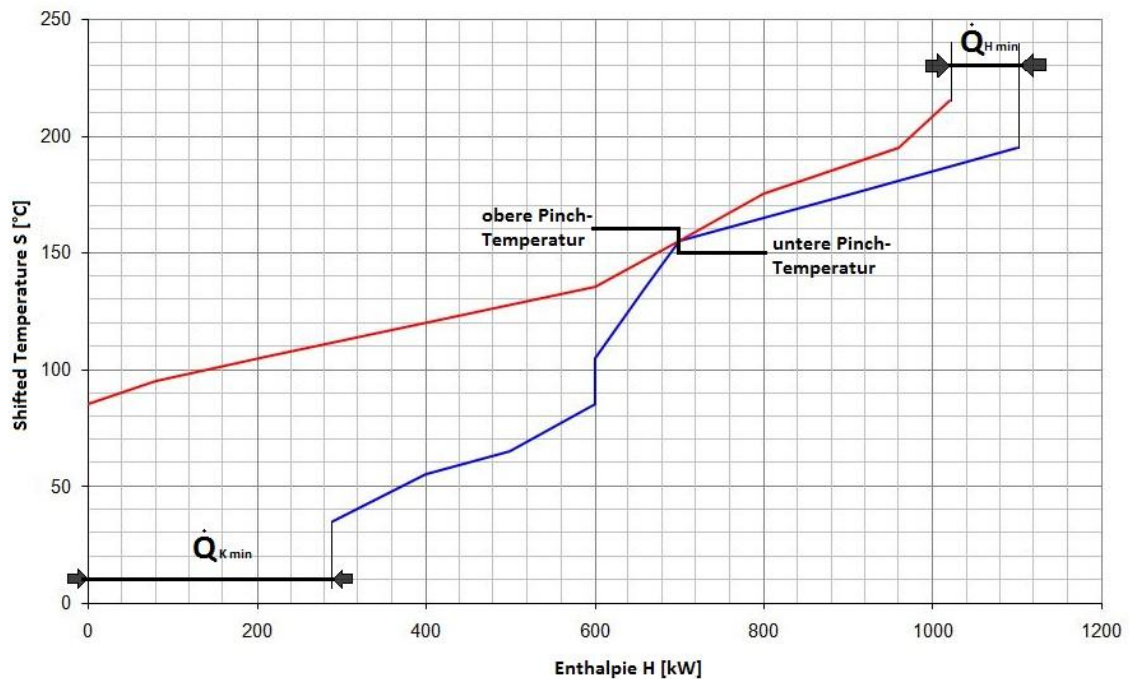


Abb. 16: Beispiel der graphischen Darstellung der Pinch-Analyse

Daraus ergeben sich die heuristischen Grundregeln der Pinch-Analyse:

- Es wird kein Wärmestrom durch den Pinch-Punkt geführt (jeder Wärmeübergang endet an der Pinch-Temperatur)
- Über der Pinch-Temperatur wird keine externe Kühlung eingesetzt
- Unterhalb der Pinch-Temperatur keine externe Heizung

Weiterhin sei zu beachten, dass über dem Pinch (vor allem nahe zu diesem) der CP eines heißen Stromes nicht größer als der des zu koppelnden kalten ist. Unter dem Pinch gilt das Gegenteil. Es kann vorkommen, dass eine dieser Heuristiken gebrochen werden muss. Die Pinch-Analyse garantiert das energiesparsamste Wärmetauschernetzwerk, durch den Einbau von mehr Wärmetauschern aber nicht das garantiert wirtschaftlichste.

3.2 Investitionskostenschätzung

Durch Prozesssimulation werden neben der Stoff- und Energiebilanzierung auch Parameter gewonnen, die für die Anlagenplanung Rückschlüsse auf Größe und Art zu konstruierender Apparate und Behälter liefern. Da für einen technischen Vergleich verschiedener Verfahren die Wirtschaftlichkeit dieser ein entscheidendes Kriterium ist, sind in dieser Arbeit die Verfahren ebenfalls darauf zu untersuchen. Aufgrund des frühen Entwicklungsstandes der drei Verfahren fehlen jedoch einige Wirtschaftlichkeitsdaten. So können derzeit keine Produktionskosten bzw. minimale Verkaufspreise der hergestellten Biokraftstoffe berechnet werden, da sich vorrangige Prozesse wie Algenkultivierung und Lipidextraktion derzeit in der Entwicklung befinden und somit noch kein Preis für den Konversionsrohstoff Algenöl eindeutig bestimmbar ist. Ebenso fehlt es den Verfahren meist an Erfahrungswerten für Personal- und Wartungsaufwand, die erst durch Bau einer Pilotanlage gesammelt werden können. Dementsprechend reduziert sich die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung dieser Arbeit auf die näherungsweise Berechnung der Investitionskosten für eine Pilotanlage je Verfahren. Die in Kapitel 5.3 ermittelten Kostenschätzungen dienen somit nur dem technischen Vergleich und sind eher als Überschlag zu verstehen.

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Auslegung von Apparaten und Behältern und erläutert wie daraus die Investitionskosten in dieser Arbeit bestimmt werden. Letzteres lehnt sich stark an die Näherungsmethoden aus [50] und [54] an. Zur Preisabschätzung werden die Kostendiagramme aus [50] verwendet.

3.2.1 Auslegungs- und Korrekturfaktoren

Zu beinahe jeder Apparateart bietet [50] Kostendiagramme, mit deren Hilfe in Abhängigkeit zu signifikanten Parametern (Behälterabmaße, Durchsatz, Wärmeaustauscherfläche, ...) Preise näherungsweise bestimmt werden können. Doch diese Parameter reichen für eine gültige Kostenschätzung nicht aus. Ebenfalls preisentscheidend sind der im Apparat vorherrschende Druck und das verwendete Material. Letzteres ist abhängig von Druck, Temperatur und Korrosivität des passierenden Stoffstroms. Die Kostendiagramme geben zumeist Kurven für die entsprechenden Druckniveaus an oder nennen explizite Druckfaktoren f_p , sodass eine eigene Druckfaktorbestimmung nicht stattfindet. In den Verfahren auftretende Temperaturen sind an sich für die gewählten Materialien (gleich ob Kohlenstoffstahl (carbon steel - CS) oder Edelstahl (stainless steel - SS)) ebenfalls keine nennenswerte Belastung. In den zu untersuchenden Verfahren stellt H_2 (insbesondere in Verbindung mit hohen Temperaturen und/oder Drücken) somit das vorrangige Problem für Material und Ex-Schutz dar. Anhand von Abb. 17 kann ermittelt werden, welches Material bei gegebenem H_2 -Partialdruck p_{H_2} und Temperatur der Belastung standhält. Dafür wird p_{H_2} über Gl. (3-9) berechnet. Der H_2 -Molenbruch β_{H_2} ist wie der herrschende Druck p aus der Prozesssimulation zu entnehmen.

$$p_{H_2} = \beta_{H_2} p \quad (3-9)$$

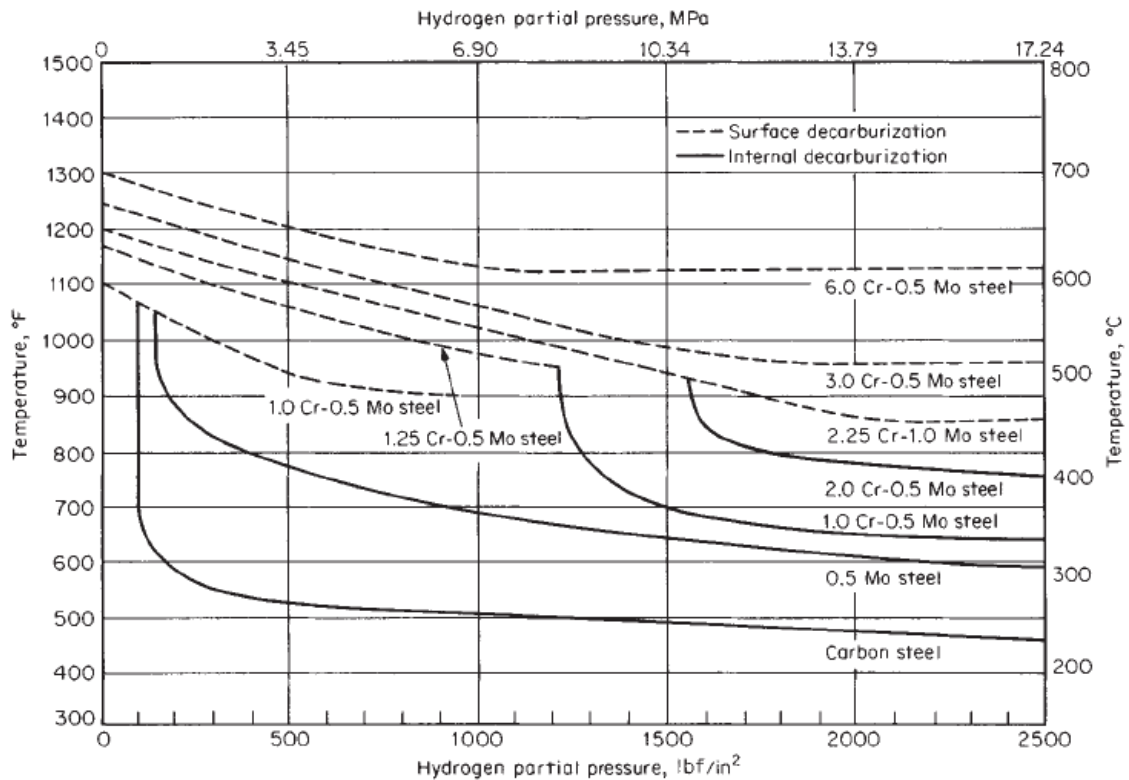


FIG. 28-1 Operating limits for steels in hydrogen service. Each steel is suitable for use under hydrogen-partial-pressure-temperature conditions below and to the left of its respective curve. (Courtesy of National Association of Corrosion Engineers.)

Abb. 17: Materialgrenzen in Abhängigkeit zu H₂-Partialdruck und Temperatur (entnommen aus[55])

Dadurch werden die einzusetzenden Materialien bestimmt, die durch Preisabschätzung an einer materialspezifischen Kurve oder durch Übernahme eines passenden gegebenen Materialfaktors f_M ihren Eingang in die Investitionskosten finden.

In den Kostendiagrammen von [50] werden bis auf wenige Ausnahmen (z. B. Elektromotoren) keine Faktoren für Ex-Schutz berücksichtigt. Aus Mangel an Alternativen können in dieser Arbeit durch Ex-Schutz bedingte Zusatzkosten nicht berücksichtigt werden.

Aus Kostendiagrammen gewonnene Investitionskosten I müssen weiterhin meist einer Korrektur unterzogen werden. So sind die genutzten Diagramme aus [50] in US-Dollar (im Folgenden kurz \$) angegeben. Diese Währung wird durch den Währungsfaktor f_ϵ angeglichen. In dieser Arbeit findet die Währungsumrechnung nach dem Kurs vom 12.08.2015 statt. Dieser betrug dato 0,8964 € je \$ [56].

Außerdem sind die in [50] angegebenen Kosten aus dem Jahr 2002 und somit nicht mehr aktuell. Dem wird durch den Zeitfaktor f_t Rechnung getragen. Dieser berechnet sich nach (3-10), wobei der CEPCI₂₀₀₂ (Chemical Engineering Plant Cost Index of 2002) mit 395,6 angegeben wird und CEPCI₂₀₁₄ mit 576,1 (CEPCI₂₀₁₅ zum Zeitpunkt der Untersuchung noch nicht veröffentlicht) [57].

$$f_\epsilon = \frac{CEPCI_{\text{aktuell}}}{CEPCI_{\text{Bezugsja hr}}} \quad (3-10)$$

Weiterhin ist je nach gewählter Lokalität der Anlage eine Ortskorrektur mit dem Faktor f_o vorzunehmen. Dieser trägt der Anbindung zur Infrastruktur bezüglich Anlieferung und Entfernung

zum Lieferanten Rechnung. Für Mitteleuropa kann mit dessen guten Verkehrsanbindung und hohen Lieferantendichte $f_0 = 1,05$ gesetzt werden [54]. Unter Berücksichtigung all dieser Faktoren wird die abgelesene Investition I durch (3-11) zu I^* korrigiert.

$$I^* = I f_{\epsilon} f_t f_0 \quad (3-11)$$

Dieser korrigierte Endpreis geht direkt oder über Skalierung (vgl. 3.2.8) in die Investitionskosten ein und wird zur Bestimmung der Installationskosten (siehe 3.2.9) des betreffenden Equipments genutzt.

3.2.2 Auslegung von Trennbehältern

Trennbehälter können zur Trennung von Fluiden vertikal oder horizontal ausgelegt werden. Während Ersteres ausschließlich für die Gas-Flüssig-Separation (bei einem gegebenen Gasanteil von 80 M% oder mehr) Verwendung findet, wird die horizontale Variante stets zur Flüssig-Flüssig-Trennung und bei einem Gasanteil unter 80 M% eingesetzt [54]. In dieser Arbeit finden nach jenen Kriterien ausschließlich horizontale Trennbehälter Verwendung, weswegen hier nur deren Auslegung beschrieben sei.

In der Separation zweier Phasen wird der Trennbehälter vom zu trennenden Strom mit der horizontal orientierten Geschwindigkeit u_B durchströmt, während sich Tropfen mit der vertikalen Geschwindigkeit u_t abscheiden. Damit eine erfolgreiche Trennung stattfindet, muss demnach der Behälter in Länge L_B und Durchmesser D_B dem Verhältnis von u_B zu u_t entsprechend ausgelegt sein. Ein wirtschaftliches Verhältnis wird durch (3-12) definiert [54]:

$$\frac{L_B}{D_B} = \frac{u_B}{2 u_t} \quad (3-12)$$

Das Größenverhältnis des Behälters wird durch den im Behälter vorherrschenden Druck definiert. So wird bis 21 bar ein L_B - D_B -Verhältnis von 3 gewählt und zwischen 21 und 36 bar 4. Durch Berechnung der Tropfensinkgeschwindigkeit u_t kann somit die einzustellende Stromgeschwindigkeit u_B berechnet werden.

Für die Berechnung von u_t ist die Kenntnis des bestehenden Strömungsbereiches entscheidend. Dieser kann anhand der Reynoldszahl Re abgeleitet werden, die sich allgemein nach (3-13) über die Strömungsgeschwindigkeit u , charakteristische Länge d , Dichte ρ und dynamische Viskosität η berechnet. Für die Abtrennung einer dispersen aus einer kontinuierlichen Phase leitet sich Re_p nach (3-14) ab, wobei d_p der Tropfendurchmesser die charakteristische Länge ist und Index F Eigenschaften der kontinuierlichen Phase kennzeichnet.

$$Re = \frac{u d \rho}{\eta} \quad (3-13)$$

$$Re_p = \frac{u_t d_p \rho_F}{\eta_F} \quad (3-14)$$

Ein Re_p unter 1 lässt auf eine laminare Strömung schließen, über 1000 auf eine turbulente. Dazwischen befindet sich der Übergangsbereich. Um den Strömungsbereich zu definieren, muss jedoch zuvor bereits ein u_t ermittelt worden sein. In dieser Arbeit erfolgt das durch die Stokes-Gleichung (Gl. (3-15)), welche gleichzeitig auch als Berechnungsgrundlage von u_t im laminaren Bereich zulässig ist [54].

$$u_t = \frac{g |\rho_P - \rho_F| d_p^2}{18 \eta_F} \quad (3-15)$$

Die Dichten der beiden Phasen werden näherungsweise bestimmt, indem die Dichten der beiden Ausgangsströme des zugehörigen Separators in der Prozesssimulation herangezogen werden. Der Tropfendurchmesser wird im Allgemeinen bei Gas-Flüssig-Separationen mit $150 \mu\text{m}$ und bei zwei flüssigen Phasen mit $250 \mu\text{m}$ gesetzt [54]. In den Prozessströmen dieser Arbeit stellen sich die kontinuierlichen Phasen meist als komplexe Gasgemische dar, sodass die zugehörige dynamische Viskosität nicht bestimmt werden kann. Näherungsweise wird in diesen Fällen der Tabellenwert Kohlendioxids aus [58] gewählt, da er meist einen großen Anteil an den Gasgemischen hat und mit $1,498 \cdot 10^{-5} \text{Pa s}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 bar) einen guten Mittelwert verschiedener Gase darstellt.

Durch Kontrolle auf Re_p ergibt sich, ob die Stokes-Gleichung zulässig ist. Befindet sich die Strömung jedoch im Übergangszustand, so ist die Berechnung von u_t über eine Näherungsgleichung durchzuführen. In dieser Arbeit findet dazu die empirische Näherungsgleichung nach Darby Anwendung [59]:

$$u_t = \frac{\eta_F}{\rho_F d_p} \left[\left(14,4 + 1,8 \sqrt{\frac{g \rho_F |\rho_P - \rho_F| d_p^3}{\eta_F^2}} \right)^{0,5} - 3,8 \right]^2 \quad (3-16)$$

Somit wird über (3-12) u_b berechnet. Diese ist in der Gas-Flüssig-Separation üblicherweise nicht größer als 3 m s^{-1} und beim Dekantieren von Flüssig-Flüssig-Mischungen nicht über $0,03 \text{ m s}^{-1}$ [54]. Das Behältervolumen V_B , wird üblicherweise so ausgelegt, dass der Flüssigstand den halben Behälter füllt. Der Flüssigstand im Behälter V_L ergibt sich aus dem Volumenstrom \dot{V}_{ges} (dem Simulationsmodell entnommen) und der Verweilzeit im Behälter τ_B . Die Verweilzeit sollte zwischen 180 und 600 s liegen, üblich sind 300 s [54]. Daraus ergibt sich (3-17), worin \dot{V}_{ges} bereits mit einem Sicherheitsfaktor (SF) von 1,25 belegt wurde und x das gewählte Größenverhältnis des Behälters beschreibt.

$$D_B = \sqrt[3]{\frac{10 \tau_B \dot{V}_{ges}}{x \pi}} \quad (3-17)$$

Über das bekannte Größenverhältnis ergibt sich ebenso L_B . Mit diesen Parametern lässt sich in [50; Fig. 12-54] der Preis ablesen. Zuvor ist mit (3-18) eine Kontrolle vorzunehmen, ob sich bei den berechneten Größen u_b innerhalb seiner Grenzen befindet. Sollte dies nicht der Fall sein, ist mit einem gewählten gültigen u_b eine neue Iteration einzuleiten.

$$u_B = \frac{L_B}{\tau_B} \quad (3-18)$$

3.2.3 Auslegung von Wärmetauschern

Der Preis eines Wärmetauschers (WT) wird durch dessen für die Wärmeübertragung nötigen Fläche $A_{W\ddot{U}}$ bestimmt. Diese wird über (3-19) berechnet, wobei sich die logarithmische Temperaturdifferenz ΔT_{ln} über (3-20) ergibt [60]. In dieser Arbeit werden alle WT als Gegenstrom-WT ausgeführt, sodass sich die Temperaturdifferenz einer WT-Seite aus dem heißen Eingangs- und kalten Ausgangsstrom ($T_{H\alpha} - T_{C\omega}$) ergibt, während sie an der anderen Seite der heiße Ausgangs- gegenüber dem kalten Eingangsstrom ($T_{H\omega} - T_{C\alpha}$) ist.

$$A_{W\ddot{U}} = \frac{\dot{Q}}{U \Delta T_{ln}} \quad (3-19)$$

$$\Delta T_{ln} = \frac{(T_{H\alpha} - T_{C\omega}) - (T_{H\omega} - T_{C\alpha})}{\ln(T_{H\alpha} - T_{C\omega}) - \ln(T_{H\omega} - T_{C\alpha})} \quad (3-20)$$

Der übertragene Wärmestrom \dot{Q} ist durch die Prozesssimulation bekannt. Für den Wärmeübergangskoeffizient U können aus [60] stoffspezifisch Näherungswerte entnommen werden. Die so ermittelten $A_{W\ddot{U}}$ werden als Preiskriterium in den Kostendiagrammen [50; Fig. 14-17] (U-Rohr-WT) und [50; Fig. 14-18] (Rohrbündel-WT) verwendet.

Zur Definierung der eingesetzten WT-Bauart (in dieser Arbeit kommen nur U-Rohr- und Rohrbündel-WT zum Einsatz), werden in Anlehnung an [50] folgende Heuristiken angewandt:

- Der Strom, der aufgrund von Korrosivität oder Druck den Einsatz eines höherwertigen WT-Material bewirkt, wird bevorzugt im Rohr geführt, da so nur die Verrohrung höherwertig ausgelegt werden muss
- Medien, die vermutlich zu Ablagerungen führen, werden in dem WT-Raum geführt, der leichter zu reinigen ist
- Verdampfende bzw. kondensierende Ströme werden im Rohr geführt
- In Verdampfern und Kondensatoren von Rektifikationskolonnen werden die heizenden bzw. kühlenden Ströme im Rohr geführt

3.2.4 Auslegung von Rektifikationskolonnen

Durch RadFrac-Berechnungsmodelle für Rektifikationskolonnen wird die theoretische Trennstufenzahl n_{theo} bestimmt. Den Kolonnenprofilen wird außerdem die maximale Dampfbelastung \dot{G}_{max} und der Flüssigvolumenstrom im Sumpf $\dot{V}_{L,S}$ entnommen. Die Dichte der Gasphase ρ_G schwankt durch Temperaturänderungen über das Kolonnenprofil, sodass ρ_G vom Punkt der höchsten Dampfbelastung gewählt wird. Als Dichte der Flüssigphase ρ_L wird näherungsweise die Dichte des abgezogenen Sumpfproduktes gewählt. Aus diesen Werten können die Kolonnen ausgelegt werden. In dieser Arbeit wird die Rektifikation durch Bodenkolonnen ausgeführt.

Der Durchmesser der Kolonne D_K wird ähnlich zu D_B aus allgemeingültigen Zusammenhängen in (3-21) abgeleitet. In dieser Gleichung wird \dot{G}_{max} mit einem SF von 1,25 belegt. Die für D_K nötige

Tropfensinkgeschwindigkeit u_t wird nahe dem Flutungspunkt der Kolonne ausgelegt und nach dem Ansatz von Souders und Brownin (3-22) berechnet, in dem C_{SB} näherungsweise als Konstante angenommen und üblicherweise mit $0,1 \text{ m s}^{-1}$ eingesetzt wird [54].

$$D_K = \sqrt{\frac{5 \dot{G}_{max}}{\pi u_t}} \quad (3-21)$$

$$u_t = C_{SB} \sqrt{\frac{|\rho_L - \rho_G|}{\rho_G}} \quad (3-22)$$

Die Berechnung der Kolonnenhöhe H_K erfolgt nach Gl. (3-23). In die Kolonnenhöhe wird ebenfalls der Abstand zwischen dem letzten Boden und dem Flüssigkeitsstand im Sumpf einbezogen, welcher näherungsweise h_B beträgt.

$$H_K = h_B(n_{real} + 1) + h_L \quad (3-23)$$

Zur Berechnung von H_K wird zunächst nach (3-24) die reale Bodenzahl n_{real} bestimmt. Der dafür nötige Bodenwirkungsgrad η_B wird für Siebböden näherungsweise mit 0,8 angegeben [61].

$$n_{real} = \frac{n_{theo}}{\eta_B} \quad (3-24)$$

Die Höhe der Trennböden h_B wird bei einem D_K unter einem Meter mit 0,5 m bezeichnet - sollte D_K größer sein, so wird h_B nach (3-25) bestimmt [54].

$$h_B = 0,5 D_K^{0,3} \quad (\text{für } D_K \geq 1 \text{ m}) \quad (3-25)$$

In H_K wird außerdem die Sumpfhöhe h_L einbezogen. Diese berechnet sich durch (3-27) (V_L wurde ebenfalls mit SF 1,25 multipliziert) und sollte maximal 10 – 20 % von H_K ausmachen [54]. Das Sumpfvolumen V_L wird über (3-26) berechnet. Die Verweilzeit im Sumpf τ_L rangiert normalerweise zwischen 300 und 600 s [54]. Hier wird τ_L mit 450 s eingesetzt.

$$V_L = \tau_L \dot{V}_{LS} \quad (3-26)$$

$$h_L = \frac{5 V_L}{\pi D_K^2} \quad (3-27)$$

Schlussendlich kann das Volumen der Kolonne V_K nach (3-28) berechnet werden. Anhand von V_K wird aus dem Kostendiagramm [50; Fig. 15-11] der Preis der leeren Kolonne bestimmt.

$$V_K = \frac{\pi}{4} D_K^2 H_K \quad (3-28)$$

Dazu addiert sich der Preis der eingebauten Trennböden. Dieser ist abhängig von D_K und der Trennbodenart. In dieser Arbeit wird angenommen, dass handelsübliche Siebböden für den gewünschten Trennschnitt ausreichen. Je nach Anzahl benötigter Böden (laut [50] sollten 10 % mehr

bestellt werden, als durch n_{real} berechnet) kann in die Kostenschätzung ein Mengenrabatt einkalkuliert werden. Die Siebbödenkosten werden aus Diagramm [50; Fig. 15-13] abgelesen.

Kondensator und Verdampfer der Kolonnen werden analog zu 3.2.3 als Wärmetauscher ausgelegt und berechnet.

3.2.5 Auslegung von Pumpen, Kompressoren und Vakuumpumpen

Bei Pumpen, Kompressoren und Vakuumpumpen stellt die Kapazität zu fördernden Fluids \dot{V}_F das preisentscheidende Kriterium dar. Dieser Wert kann der Prozesssimulation entnommen werden. Der Preis wird weiterhin von Material und Drucksteigerung beeinflusst, was in den folgend angeführten Kostendiagrammen durch f_M und f_p ausgedrückt wird.

Zunächst wird der Typus ausgewählt. So werden die Apparate nach ihrer Kapazität, maximalem Systemdruck, minimaler Druckstufenanzahl und allgemeiner Eignung bei geringen Kosten ausgewählt. Dazu werden Angaben genutzt, welche [50], Tab. 12-4 (Pumpen), Tab. 12-6 (Vakuumpumpen) und Fig. 12-25 (Kompressoren) entstammen. In [50] werden zusätzlich typische Wirkungsgrade verschiedener Pumpen-/Kompressor-Bauarten angegeben. Diese werden nachträglich in die Simulationsmodelle eingepflegt um einen genaueren Leistungseintrag zu erhalten. Als Antrieb wird stets ein Elektromotor gewählt. Der Preis für diesen ist in den Kompressor- [50; Fig. 12-30 und 12-31] und Vakuumpumpen-Kostendiagrammen [50; Fig. 12-21] bereits enthalten. Für Pumpen wird er [50; Fig. 12-24] entnommen. Die Pumpenkosten sind in [50; Fig. 12-22 und 12-23] abgebildet.

3.2.6 Auslegung von Reaktoren

In dieser Arbeit werden alle eingesetzten Reaktoren außer der FCC-Einheit als Rohrreaktoren ausgelegt. Im Speziellen handelt es sich bei dem WGS-Reaktor im Steam Methane Reforming (SMR) um einen Membran-Rohrreaktor [62], der TC-Reaktor ist ohne Rohrfüllung geplant und die HT- und HC-Reaktoren werden als Festbett-Rohrreaktoren betrachtet.

Laut [50] kann der Preis von Rohrreaktoren auf die gleiche Weise bestimmt werden, wie der von Rohrbündelwärmetauschern. Dementsprechend verläuft ihre Auslegung analog zu Kapitel 3.2.3. Dazu muss auf die Mantelfläche der Rohre im Reaktor geschlossen werden, da dies bei der Auslegung von WT der Wärmeübergangsfläche $A_{WÜ}$ entspricht. Üblich ist in Rohrreaktoren ein Durchmesser d_R von 0,01 m [63].

Der Prozesssimulation ist der maximale Volumenstrom im Reaktor $\dot{V}_{RG \text{ max}}$ zu entnehmen. Zur Ermittlung des Volumens V_{RG} , welches dauerhaft im Reaktor vorliegt, wird für (3-29) dessen Verweilzeit τ_{RG} benötigt. Die angenommenen τ_{RG} der jeweiligen Reaktoren, sind in Tab. 2 aufgezählt.

$$V_{RG} = \tau_{RG} \dot{V}_{RG \max} \quad (3-29)$$

Tab. 2: Angenommene Verweilzeiten in den untersuchten Reaktoren

Reaktor	τ_{RG} [s]	Literaturbezug
SMR-Reaktor	0,4	τ im SMR zwischen 0,2 und 0,41 s [63]
WGS-Reaktor	1	[62]
HT-Reaktor	600	kein τ bekannt, daher der von HC-Reaktor übernommen
HC-Reaktor	600	[64]
TC-Reaktor	30	[15]

Die Anzahl der einzusetzenden Rohre ergibt sich durch das Verhältnis V_{RG} zum zur Verfügung stehenden Volumen V_R eines Rohres. Beim TC-Reaktor entspricht dieses freie Volumen dem Rohrvolumen. Bei den restlichen Rohrreaktoren wird ein Teil x des Volumens jedoch durch das Katalysatorbett eingenommen, sodass nur der Anteil $(1-x)$ von V_R frei bleibt. Durch Zusammenführung der Berechnungsformeln für Zylindervolumen und –oberfläche sowie Einbeziehung des Katalysatorvolumens ergibt sich somit (3-30), mit der die Gesamtoberfläche aller Reaktorrohre A_M berechnet wird.

$$A_M = \frac{4 V_{RG}}{(1-x)d_R} \quad (3-30)$$

In dieser Betrachtung wird davon ausgegangen, dass das Katalysatorbett 50 % der Rohrvolumina ausmacht.

Für Membran-Rohrreaktoren existieren keine allgemeinen Auslegungsmethoden. Da ihre Größe proportional zum SMR-Reaktor ist, werden in dieser Arbeit die WGS-Reaktoren mit dem gleichen Preis wie die zugehörigen SMR-Reaktoren behaftet.

Die Investitionskosten der FCC-Einheit wurden von der TU Wien nicht veröffentlicht. Wie unter 4.5.2 erläutert wird, sollte ein FCC-Reaktor im Pilotmaßstab etwa um den Faktor 40 größer ausfallen. Dementsprechend wird die FCC-Einheit nach Größenangaben aus [41] als vertikaler Behälter mit der Höhe 2,5 m und einem Durchmesser von 0,18 m ausgelegt. Dies entspricht circa 0,064 m³. Dieses Labormaßstabs-Volumen wird mit dem Faktor 40 auf Pilotmaßstab gebracht und unter der Annahme der neue Behälter würde 5 m hoch sein, auf dessen Durchmesser runter gerechnet. Dieser beträgt an die 0,8 m. Im Kostendiagramm [50; Fig. 12-54] kann dadurch ein Preis ermittelt werden. Da dies die Kosten für einen leeren Behälter darstellt, die FCC-Einheit aber verschiedenste Einbauten benötigt und seiner Einzelanfertigung entsprechend teurer ausfällt, wird der Preis der FCC-Einheit in dieser Betrachtung als das Doppelte des korrigierten Preises definiert.

3.2.7 Auslegung von Furnace, PSA und Zyklonen

Für Sonderbauten wie Furnace, PSA-Einheit (Pressure-Swing-Adsorption) und Zykclone konnten keine allgemeinen Auslegungsmethoden in der Literatur gefunden werden, weshalb ihre Kostenschätzung in diesem Abschnitt gesondert behandelt wird.

Anhand der vom Furnace zu produzierenden Wärmemenge kann aus dem Kostendiagramm [50; Fig. 14-37] ein Kaufpreis abgelesen werden. Dieser ist abhängig vom Typus des Furnace. Da in den Prozesssimulationen von einem Furnace-Betrieb mit atmosphärischen Brennern ausgegangen wird, kann im Diagramm der Preis am Graphen des Pendant's Process-fired Heater (bis 3450 kPa) abgelesen werden. Als abzulesende Wärmeproduktion wird dafür die Wärme gewählt, die in der Simulation im Furnace insgesamt vom Abgasstrom bis zu dessen Austritt aus dem Prozess abgegeben wird (vgl. 4.3.4).

Die PSA-Einheiten werden in dieser Arbeit nicht ausreichend modelliert (erläutert in 4.3.2), als dass man diese auslegen könnte. Aus [65] ist aber bekannt, dass sich die Investitionskosten der PSA zwischen 120 und 150 € je aufzureinigendem Kilowatt H₂ bewegen. In dieser Arbeit wird aufgrund des vergleichsweise kleinen Maßstabs die obere Grenze von 150 € gewählt (Größendegressionseffekt). Durch [66] wird der Heizwert von gasförmigem H₂ mit 33,3 kWh kg⁻¹ angegeben. Bei bekanntem H₂-Durchsatz der PSA kann somit auf deren Investitionskosten geschlossen werden.

Für Zykclone konnte keine befriedigende Kostenschätzung gefunden werden, sodass sich an den Preisen des Anbieters [67] zu Zyklonabscheidern ähnlicher Größenordnung orientiert wird.

3.2.8 Skalierung zur Kostenabschätzung

Oftmals fehlen in der Anlagenplanung Apparatkosten für die benötigte Größe. Besonders bei der Planung einer Pilotanlage ist damit zu rechnen, dass auch Kostendiagramme diesen geringen Maßstab nicht abbilden. Ist der Investitionspreis I_b eines gleichen Equipments b anderer Größe bekannt, so kann von diesem durch eine Näherungsrechnung auf den unbekanntem Preis I_a von Equipment a geschlossen werden. Eine Möglichkeit dazu ist die six-tenths factor rule aus [50], die in (3-31) formuliert wird. Dabei ist X der Skalierungsfaktor, sprich der Größenunterschied.

$$I_a = I_b X^{0,6} \quad (3-31)$$

Dieser Überschlag wird nur bei Fehlen besserer Kostenschätzungen eingesetzt. Außerdem sollte sich X nur in den Grenzen 0,1 bis 10 bewegen. Der Exponent von 0,6 ist nur eine ganz allgemeine Vereinfachung. Für einige Equipmentarten und Größenordnungen können [50] bessere Exponenten entnommen werden. In Tab. 3 sind die verwendeten angegeben.

Tab. 3: Typische Exponenten der six-tenths factor rule (nach [50])

Equipment	Anmerkung	Exponent
Rohrbündelwärmetauscher	$A = 10 - 40 \text{ m}^2$; CS	0,44
U-Rohrwärmetauscher	Annahme: gleicher Exponent wie Rohrbündel-WT	0,44
Zentrifugalpumpe	$Q_L = 4 - 40 \text{ kPa m}^3 \text{ s}^{-1}$	0,33
Vakuum-/ Verdrängerpumpe	$\dot{V} = 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	0,34
Schraubenverdichter	$\dot{V} = 0,05 - 0,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	0,79
Gebläse	$\dot{V} = 0,5 - 5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	0,44
Turm (Kolonne)	$5 \cdot 10^2 - 10^6 \text{ kg}$; CS	0,62
Furnace	Annahme: Aufbau ähnelt Turm, ergo dessen Exponent	0,62
Siebböden	$D = 1 - 3 \text{ m}$; CS	0,86
Reaktor	$V = 0,2 - 2,2 \text{ m}^3$; ummantelt; emailliertes Material Annahme: gilt auch für nicht emaillierte Rohrreaktoren	0,54
Trennbehälter	kein anderer Exponent benannt	0,60

3.2.9 Überschlag der zusätzlichen Ausgaben

Zur Investition in eine Anlage addieren sich auf Equipmentkosten die anfallenden Ausgaben wie z. B. für Anlieferung, Installation und MSR-Technik (Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik). Diese können nach [50] über Faktoren der insgesamt anfallenden Equipmentkosten überschlagen werden (siehe Tab. 4). Die Faktoren der Installationskosten sind gesondert in Tab. 5 aufgezählt, da sie durch unterschiedlichen Installationsaufwand je nach Apparateart schwanken. Anfallende Kosten für den Ankauf von Gelände werden nicht einbezogen, da davon ausgegangen wird, dass die Raffinerie im Pilotprojekt an einem Standort mit der Algenzucht und Lipidextraktion gebaut wird. Insbesondere die Algenzucht benötigt so viel Fläche, dass das Konversionsverfahren nur einen vernachlässigbaren Anteil an der Gesamtanlage haben wird.

Tab. 4: Überschlag der Zusatzkosten durch Faktoren (in Anlehnung an [50])

Zusatzkosten	Faktor der Gesamt-Equipmentkosten
Anlieferung	0,10
Installation	Siehe Tab. 5
Rohrleitungen	0,68
MSR-Technik	0,26
Stromverkabelung	0,225
Immobilie	0,05
Personaleinrichtungen	0,3

Tab. 5: Überschlagn der Installationskosten durch Faktoren (in Anlehnung an [50])

Zu installierendes Equipment	Faktor der jeweiligen Equipmentkosten
Wärmetauscher	0,3
Pumpe und Vakuumpumpe	0,25
Kompressor	0,3
Kolonne	0,6
Furnace	0,45
Trennbehälter, Reaktor, Zyklon, PSA	0,3

Außerdem sollten indirekt anfallende Kosten des Anlagenbaus einkalkuliert werden, wie Vertragsgebühren und eine Risikoeinlage für nicht kalkulierbare Eventualitäten. Diese werden durch Faktoren des Festkapitals nach [50] in Tab. 6 überschlagen. Näherungsweise wird in dieser Arbeit das für Equipment mitsamt Zusatzkosten nötige Kapital als Festkapital genommen.

Tab. 6: Überschlagn indirekt anfallender Kosten durch Faktoren (in Anlehnung an [50])

Indirekte Zusatzkosten	Faktor des Festkapitals
Konstruktion und Abnahme	0,08
Aufbaunebenkosten	0,08
Vertragsgebühren	0,01
Unternehmersteuer	0,015
Risikoeinlage	0,08

3.3 Technischer Vergleich verfahrenstechnischer Prozesse

Im folgenden Abschnitt wird die Auswahl der Nutzwertanalyse als multikriterielle Entscheidungshilfe erläutert und anschließend die daran angelehnte Methodik geschildert.

3.3.1 Nutzwertanalyse als multikriterielle Entscheidungshilfe

Im Idealfall sollte ein Prozess der technischen Bewertung mehrerer Verfahren methodisch strukturiert und erschöpfend sein. So hat laut [68] eine erschöpfende Technikbewertung sowohl sämtlich Aspekte der Natur- und Ingenieurwissenschaften zu berücksichtigen, wie auch alle wirtschaftlichen, sozialen und geisteswissenschaftlichen. Da dieser Idealfall nicht erreicht werden kann, ist wie bei der Prozesssimulation das Aufstellen theoretischer Modelle nötig. Nach dem Grundprinzip der Modellierung hat somit auch ein technischer Vergleich so einfach wie möglich und so genau wie nötig zu sein.

Der Technikbewertung stehen verschiedenste Methoden zur Auswahl. In dieser Arbeit wird die Methode der Nutzwertanalyse nach Zangemeister [69] adaptiert. Sie bietet sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen bei übersichtlicher Strukturierung komplexer Bewertungsprobleme [68]. Ebenso eignet sie sich für die Aufstellung von Bewertungshierarchien und wenn eine monetäre Bewertung der Alternativen nicht durchgehend möglich ist [70]. Nachteilig ist die zu erwartende Subjektivität der Gewichtung zu sehen. Außerdem kann die Vergleichbarkeit verschiedener Kriterien zu Problemen führen. Trotz kritischer Aspekte ihrer Methodik wird die Nutzwertanalyse in der Praxis häufig angewandt [70].

3.3.2 Auswahl der Entscheidungskriterien

Die Auswahl der Entscheidungskriterien des technischen Vergleichs orientiert sich an der VDI-Richtlinie VDI 3780: Technikbewertung [68]. Diese gibt vor, dass Kriterien zum Vergleich technischer Verfahren in folgende Werte einzuordnen sind:

- Funktionalität
- Wirtschaftlichkeit
- Wohlstand
- Persönlichkeitsentfaltung und Gesellschaftsqualität
- Gesundheit
- Umweltqualität
- Sicherheit

Die Kriterien sind dabei nutzenunabhängig, vergleichbar und ohne Doppelung zu wählen. Außerdem sollte das Modell sich auf die entscheidenden Kriterien beschränken. Durch Adjektive wie „hoch“ oder „niedrig“ werden die gewünschten Ausrichtungen der Kriterien definiert.

Die Entscheidungskriterien können hierarchisch strukturiert werden. In dieser Arbeit wird eine Hierarchie über vier Ebenen genutzt. Dabei werden Elemente der obersten Ebene als Oberziele

bezeichnet, welche sich aus den Unterzielen zusammensetzen. Letztere können in Oberkriterien differenziert werden, die sich wiederum aus den Elementen der untersten Ebene, den Unterkriterien, aufbauen.

3.3.3 Gewichtung der Kriterien

Die Gewichtung der Kriterien erfolgt nach dem Matrixverfahren. Dies ermöglicht die nachvollziehbare Erhebung der Gewichtung und schränkt durch paarweisen Vergleich jedes Kriteriums mit einem anderen die subjektive Färbung der Nutzwertanalyse etwas ein. Die Gewichtung gibt dabei die relative Bedeutung des jeweiligen Kriteriums an der Technikbewertung an. Die Gewichtungssumme aller Kriterien ergibt stets 100 %. Zu diesem Zweck wird bei jedem Paarvergleich eine von vier Punktzahlen vergeben:

- 3 Punkte wenn das Kriterium wichtiger ist als das Vergleichskriterium
- 2 Punkte wenn beide Kriterien als gleichwertig anzusehen sind
- 1 Punkt wenn das Kriterium weniger wichtig eingestuft wird
- 0 Punkte wenn in der Matrix das Kriterium auf sich selbst trifft

Dieses Vorgehen ist in Tab. 7 exemplarisch dargestellt. Es wird deutlich, dass die Summierung aller Punktwerte einer Zeile die Endpunktzahl des zugehörigen Kriteriums ergibt. Die Addition dieser Summen wiederum ergibt die Gesamtmenge vergebener Punkte, die 100 % darstellen. Daher gibt das Verhältnis der Kriterienpunktzahl zur Gesamtmenge die relative Gewichtung an.

Tab. 7: Beispiel einer Kriteriengewichtung nach dem Matrixverfahren

	A	B	C	Erreichte Punktzahl (Gesamtpunktzahl: 12)	Gewichtung
A	0	1	3	4	33 %
B	3	0	2	5	42 %
C	1	2	0	3	25 %

Diese Gewichtung ist auf jeder Ebene einzeln vorzunehmen. So werden die Oberziele gegeneinander gewichtet, in der nächsten Ebene werden die Unterziele gewichtet und so weiter. Jedoch sind nur Kriterien gegeneinander zu gewichten, die zu einem Oberkriterium gehören.

3.3.4 Bewertung der Kriterien

Üblicherweise werden in der Nutzwertanalyse Kriterien durch eine Skalierung bewertet. Da der Technikstand der drei zu vergleichenden Verfahren in manchen Bereichen nicht ausgereift ist, liegen oftmals keine bekannten Optimalwerte vor, anhand derer Skalen erstellt werden könnten. Eine reine Rangfolge der Werte wird ebenfalls abgelehnt, da sie nicht den Unterschied zwischen den Verfahrenswerten abbilden kann. Die Bewertung dieser Nutzwertanalyse wird daher abgewandelt durchgeführt.

Bei allen Kriterien ist bekannt, ob sie im Idealfall gegen Null oder gegen Eins gehen sollten. Richtung dieser Grenzwerte bewegen sich also die Kriterien, können aber nicht daran bewertet werden, da z. B. die Investitionskosten zwar möglichst gering sein sollten, aber nicht gegen Null gehen können. Eine Bewertung durch Verhältnisaufstellung erreichter Investitionskosten gegen den Idealfall (keine Investitionen) wäre somit nicht nur unrealistisch, sondern würde auch die Aussagekraft des technischen Vergleichs schmälern. Schließlich bekämen die Kriterien in der Skalierung vorrangig geringe Bewertungen (weil der Abstand zum Idealwert mitunter sehr groß ist) und der Bewertungsunterschied zwischen den Verfahren geht im Extremfall gegen Null. Ziel dieses technischen Vergleichs ist es, auszusagen ob eines der Verfahren gegenüber den anderen favorisiert werden kann. Dementsprechend wird in dieser Betrachtung folgende Methodik angewandt:

1. Es wird definiert, ob das Kriterium ideal gegen Null oder Eins tendieren soll
2. Das Verfahren mit dem Vergleichswert, der diesem Ideal am nächsten kommt, wird als Referenzwert gesetzt
3. Das Verhältnis aus Vergleichswert zu Referenzwert ergibt bei Idealwert Eins die Bewertung - bei Tendenz des Idealfalls gegen Null ist aus diesem Verhältnis das Reziproke zu ziehen

Somit wird sich am besten Wert der verglichenen Verfahren orientiert. Dadurch ist gewährleistet, dass geringe Unterschiede nicht stark ins Gewicht fallen aber auch nicht vernachlässigt werden. Sollte der eigentliche Referenzwert genau Null sein, wird der höchste Wert gewählt, da aus Null kein Quotient gezogen werden kann. Die Wertung ergibt sich dann aus dem Verhältnis Vergleichswert zu Höchstwert, abgezogen von Eins.

3.3.5 Berechnung der Nutzwerte der Verfahren

Das Produkt aus der Gewichtung g_i eines Kriteriums i und dessen Bewertung b_i ergibt die gewichtete Bewertung N_i (den Teilnutzwert) (siehe (3-32)).

$$N_i = g_i b_i \quad (3-32)$$

Dabei stellt die Summe aller N_{ji} eines Oberkriteriums j die Bewertung b_j dessen dar.

$$\sum N_{ji} = b_j \quad (3-33)$$

Die Summe aller Teilnutzwerte N_a der Oberziele eines Verfahrens A ergibt schließlich den Nutzwert N_A , der mit den Nutzwerten der anderen Verfahren in Relation gesetzt werden kann.

$$\sum N_a = N_A \quad (3-34)$$

4. Prozesssimulation

In diesem Kapitel werden die Simulationsmodelle der drei Verfahren HEFA, FCC und TC dargestellt und erläutert. Die in den Prozesssimulationen verwendeten Stoffe sind im Appendix in den Abschnitten A2-1 (HEFA), B2-1 (FCC) und C2-1 (TC) aufgelistet.

Zunächst erfolgt in Abschnitt 4.1 eine Beschreibung des erstellten Modells des Algenöls. In 4.2 werden alle allgemeingültigen Annahmen sowie Modellierungsvereinfachungen erläutert und in 4.3 Prozessschritte, welche in allen drei Verfahren auftreten. Schließlich werden ab 4.4 die drei Modelle beschrieben. Die Fließbilder sind jeweils am Ende einer jeden Prozessbeschreibung dargestellt. In diesen sind direkt am Strom gegebenenfalls die Temperatur in °C (runde Umrandung) und der Druck in bar (eckige Umrandung) angegeben.

4.1 Feed-Modell

Wie bereits in 2.1 hervorgeht, sind biogene Öle Mischungen unterschiedlichster Fettsäuren, manche ungebunden vorliegend als FFS, größtenteils jedoch gebunden in Form von Glycerolen. Die Zusammensetzung variiert selbst zwischen Mikroalgenstämmen stark. Das Algenöl-Modell dieser Thesis lehnt sich an den Mikroalgenstamm *Chlorella vulgaris*, einen der meistuntersuchten Stämme, an.

In Tab. 8 wird das von [17] erstellte FS-Muster der Mikroalge *Chlorella vulgaris* tabellarisch aufgelistet und um eine Sortierung der Fettsäuren nach ihrem ungesättigtem Grad erweitert. Zu beachten sei dabei, dass ein Fettsäuremuster stets ein Abbild der insgesamt im Öl vorkommenden FS darstellt – gleich ob sie als FFS oder in TAG gebunden vorliegen.

Um das Modell des Algenöls so einfach wie möglich zu gestalten, werden folgende Zusammenfassungen getroffen: Zur Abbildung aller gesättigten FS in der Modellspezies wird Palmitinsäure (16:0) ausgewählt, da sie mit über 14 M% die Mehrheit in dieser Gruppe darstellt. Aus dem gleichen Grund werden Ölsäure (18:1), Linolsäure (18:2) und α -Linolensäure (18:3 (ω -3)) zur Darstellung der einfach, doppelt und mehrfach ungesättigten Fettsäuren herangezogen. Die im GC-Chromatogramm von Ötles und Pire nicht definierten Peaks („Sonstiges“) werden den Dienen zugeordnet, um z. B. zur Sättigung der Verbindungen durch H_2 den Wasserstoffverbrauch nicht zu hoch einzuschätzen oder gar zu vernachlässigen.

Da FFS nur einen sehr geringen Massenanteil des Algenöls darstellen, werden sie im Modell vernachlässigt. Außerdem ist zu erwarten, dass Reaktionen wie HDO, Cracking etc. auch an FFS ablaufen und somit eine Umsatzverringeringung ausbleibt. Demnach werden die in Tab. 8 ermittelten Massenanteile der einzelnen FS-Sorten auf die korrespondierenden einfachen TAG (d. h. TAG die nur entsprechende FS gebunden haben) übertragen. Anteile an Di- oder Monoglycerolen sind ebenfalls vernachlässigbar [16]. Somit besteht das Modell des Algenöls als zu prozessierenden Feed aus den in Tab. 9 aufgezählten Substanzen zu den gelisteten Massenanteilen.

Tab. 8: Massenanteile Fettsäuren in Mikroalge *Chlorella vulgaris* nach [17] und Zusammenfassung dieser zu Modell-Fettsäuren (a:b = FS aus a Kohlenstoffatomen, die b Doppelbindungen enthält)

Fettsäure	Massenanteil an Fettsäuren	X:0	X:1	X:2	X:3
4:0	0,20	0,20			
6:0	2,77	2,77			
8:0	0,26	0,26			
11:0	1,39	1,39			
11:1	2,17		2,17		
12:0	0,87	0,87			
12:1	0,41		0,41		
13:0	1,03	1,03			
14:0	0,69	0,69			
15:0	1,70	1,70			
15:1	3,53		3,53		
16:0	14,42	14,42			
16:1	4,04		4,04		
16:2	5,34			5,34	
16:3	4,90				4,90
17:0	0,12	0,12			
17:1	0,27		0,27		
18:0	1,57	1,57			
18:1	17,62		17,62		
18:2 (ω-6)	11,97			11,97	
18:3 (ω-6)	-				
18:3 (ω-3)	15,79				15,79
20:0	0,14	0,14			
20:2 (ω-6)	-				
20:3 (ω-8)	-				
20:5 (ω-3)	-				
22:1	-				
22:6 (ω-3)	0,30				0,30
23:0	-				
24:0	0,22	0,22			
24:1	-				
Sonstiges	8,28			8,28	
Σ [M%]		25,38	28,04	25,59	20,99
<i>Modell-FS</i>		<i>Palmitinsäure</i>	<i>Ölsäure</i>	<i>Linolsäure</i>	<i>α-Linolensäure</i>

Tab. 9: Bestandteile des Algenöl-Modells

Trivialname TAG	Kürzel	Summenformel	Massenanteil [M%]
Tripalmitin	TRIPALM	C ₅₁ H ₉₈ O ₆	25,38
Triolein	TRIOLE	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	28,04
Trilinolein	TRILIN	C ₅₇ H ₉₈ O ₆	25,59
Trilinolenin	TRILEN	C ₅₇ H ₉₂ O ₆	20,99

4.2 Allgemeine Annahmen und Vereinfachungen

Die Simulation der drei Verfahren wird in der Größenordnung einer Pilotanlage ausgearbeitet. Für diese Entscheidung gibt es im Wesentlichen zwei Gründe:

1. Die Problematik der Lipidextraktion von Mikroalgen ist bis heute nicht zufriedenstellend gelöst worden, sodass auch in naher Zukunft nicht mit einer hohen Verfügbarkeit an Algenöl zu rechnen ist
2. Nach Experimentalreihen im Labor- und Technikumsmaßstab ist eine Prozessuntersuchung im Pilotmaßstab der nächste logische Schritt; einem direkten Sprung zum großindustriellen Einsatz ist wie bei allen neuen Verfahren abzuraten

Die Menge eingesetzten Algenöls wird auf 100 kg je Stunde festgelegt. Eine Normierung der drei zu simulierenden Prozesse auf eine gleiche Feed-Menge führt zu einer besseren Vergleichbarkeit. Die jährliche Betriebszeit wird mit 8000 Stunden beschrieben. So sind Eventualitäten wie Reparaturarbeiten, Shut-Downs etc. gut abgedeckt. Immerhin würde es sich um ein Pilotprojekt handeln, dessen Aufgabe der Feinschliff der Prozessparameter wäre.

Das Algenöl wird bei Umgebungsbedingungen in Tanks gelagert. Da es jedoch erst bei 65 °C prozessgeeignete Fließeigenschaften aufweist [64], wird es durch Aufheizen des Ablassventils erwärmt (dargestellt durch einen elektrischen Heizer H1).

Bei der Modellierung wurde darauf geachtet, dass alle ein- und ausgehenden Ströme unter Umgebungsbedingungen vorliegen. Die Temperatur der ausgehenden Ströme wird jedoch bei 30 statt der üblichen 25 °C belassen. Dies begründet sich in der Nutzung von Kühlwasser als Kühlmittel, welches sich bei der Prozesskühlung von 20 auf 25 °C erwärmt (vgl. App. D) und somit bei einem dafür gewählten ΔT_{\min} von 5 K einen Strom nicht unter 30 °C abkühlen kann. Andere abgeführte Stoffströme weisen oftmals ebenfalls von den Normbedingungen abweichende Temperaturen auf. So ist Abwasser meist kühler als die Umgebungstemperatur, was sich durch Vermischung mit anderem Abwasser in einer hypothetischen Wasseraufbereitung vor Ort aber von allein ausgleicht. Feststoffe wie Koks und Katalysator werden meist mit sehr hohen Temperaturen dem Prozess entzogen. Eine Kühlung findet in der Bilanzierung nicht statt. Dies begründet sich einerseits in der verschwindend geringen Menge Feststoff, die dem Prozess entzogen binnen weniger Minuten komplett ausgekühlt ist; ohne die Anlage aufzuheizen oder das Personal zu gefährden. Andererseits fällt zwar eine beachtliche Menge heißen Feststoffes an, doch kann dieser in Auffangbehältern gesammelt werden und an der frischen Luft auskühlen – ein pragmatisches Vorgehen wie es aus Gießereien im Umgang mit Schlacke bekannt ist.

Mit Ausnahme von Zyklonen werden alle Grundoperationen wie WT und Kolonnen ohne Druckverlust berechnet. Dieser kann bei den geringen Durchsätzen als vernachlässigbar angesehen werden und könnte sich in keinem der untersuchten Prozesse auffallend aufwiegen, da regelmäßige Druckwechsel in den Prozessen vorgenommen werden müssen.

Pumpen und Kompressoren sind stets isentropisch berechnet, sodass bei Interesse die nötige Kühlung der Einheit durch einen nachgeschalteten Wärmetauscher bilanziert werden kann. Die Effizienz ϵ von Pumpen und Kompressoren wird zunächst mit 0,7 angenommen. Nachdem in der Investitionskostenrechnung unter 5.3 die Bauarten der eingesetzten Pumpen und Kompressoren

bestimmt wurden und somit die allgemeinen typspezifischen Effizienzen bekannt sind, ersetzen diese den voreingestellten 0,7er Wert um den nötigen Leistungseintrag genauer bestimmen zu können. Der Wirkungsgrad η_M der Elektromotoren von Pumpen und Kompressoren ist üblicherweise 0,9 [50].

Da Datenbanken selbst heutzutage nicht jedes Isomer oder jeden bekannten Stoff führen und eine hohe Anzahl eingesetzter Stoffe den Rechenaufwand der Simulation stark erhöhen kann, werden einige Vereinfachungen bezüglich der eingebundenen Stoffe getroffen:

- Isomere sind stets gesättigt, ihre Verzweigung ist immer ein 1-Methylrest
- Ungesättigte Verbindungen (ausgenommen Aromaten) sind stets einfach ungesättigt
- Bei bekanntem Aromatenanteil in einer Kraftstofffraktion oder polyaromatischem Koks wird stellvertretend eine Modellsubstanz ausgewählt (Tetracen als polyaromatischer Koks; Benzen als Aromat in Naphthafraktion und Naphthalin im SPK-Bereich)

Eingesetzte Luft wird vereinfacht dargestellt: Der O_2 -Anteil wird mit den bekannten 23,1 M% definiert, während die restlichen 76,9 M% als N_2 beschrieben werden. Für atmosphärische Brenner in Heizkesseln ist ein Verbrennungsluftverhältnis λ von 1,4 bekannt [50], welches sich nach (4-1) berechnet.

$$\lambda = \frac{m_{O_2 \text{ eingesetzt}}}{m_{O_2 \text{ stöchiometrisch benötigt}}} \quad (4-1)$$

Müssen Ströme mit hohen Temperaturen abgekühlt werden, so empfiehlt sich oftmals die Nutzung dieser Abwärme zur Produktion von Wasserdampf. So kann unter anderem Prozesswärme zum Betrieb von prozessinternen GuD-Kraftwerken (Gas- und Dampfturbinen-Kraftwerk) verwendet werden. Darauf wird in diesen Simulationsmodellen aus Gründen der Komplexität verzichtet. Um dennoch potentielle Wärmequellen im Prozess bzw. nutzbare Abwärme lokalisieren und bemessen zu können, wird durch Abwärme Wasserdampf verschiedener Druckniveaus produziert (Spezifikationen unter App. D). Dabei wird darauf geachtet, dass sich die Dampfproduktion an gegebener Stelle rentieren würde, d. h. dass nicht für wenige Watt Abwärme ein Wärmetauscher zur Dampfproduktion installiert werden würde. Zur Dampfproduktion wird ein ΔT_{\min} von 10 K festgelegt. Je nach Temperaturniveau kommen drei Druckniveaus zum Einsatz:

- Hochdruckdampf (HDD), verdampft zwischen 249 und 250 °C, sodass heiße Ströme bis auf 260 °C abgekühlt werden können
- Mitteldruckdampf (MDD), verdampft von 174 auf 175 °C, sodass heiße Ströme bis auf 185 °C abgekühlt werden können
- Niederdruckdampf (NDD), verdampft zwischen 124 und 125 °C, womit heiße Ströme auf 135 °C abgekühlt werden können

Die entsprechenden Verdampfungseinheiten werden in den Fließbildern mit HDD, MDD und NDD bezeichnet. Abwärme unter dem Temperaturniveau von NDD, d. h. unterhalb 135 °C, die nicht im Prozess integriert werden kann, wird mittels Kühlwasser abgefangen. Weil sich Kühlwasser nur auf 25 °C erwärmt, kann die darin übertragene Wärmeenergie als verloren bezeichnet werden, da in einen unbrauchbaren Zustand überführt. Einiges dieser verlorenen Wärmemenge könnte in einer kompletten Konversionsanlage dennoch verwertet werden, z. B. zur Warmwasserbereitstellung oder Algenkultivierung, was hier jedoch nicht betrachtet werden kann.

Üblicherweise werden Kraftstofffraktionen nach ihren Siedebereichen klassifiziert. Die Definition über Länge der enthaltenen C_x -Ketten schwankt je nach Literaturquelle und Schnittwahl. In den Berechnungen zu den erstellten Simulationsmodellen ist diese C_x -Klassifizierung jedoch nötig und in Tab. 10 definiert.

Tab. 10: Gewählte Definition der Kraftstofffraktionen

Kraftstofffraktion	Molekülgröße aliphatischer Komponenten
Diesel	$C_x \geq 16$
SPK	$10 \leq C_x \leq 15$
Naphtha	$5 \leq C_x \leq 9$
LPG	$C_x \leq 4$

Weiterhin wird bei der Simulation darauf geachtet, die Fehlertoleranz nicht über 10^{-4} zu setzen, da sich Bilanzungenauigkeiten in einer Reihenschaltung mehrerer Grundoperationen aufmultiplizieren. Bei vorgegebenem maximalem Fehler beträgt die Genauigkeit der Rechnung selbst bei 50 aufeinander folgenden Operationsschritten noch über 99,5 %.

Da in den untersuchten Verfahren weit mehr heiße Ströme existieren als kalte und in komplexen verfahrenstechnischen Systemen die energetischen Ziele $\dot{Q}_{H \min}$ und $\dot{Q}_{K \min}$ oftmals nicht erreichbar sind, dient die Pinch-Analyse in dieser Arbeit nur als Orientierungshilfe zur Erstellung einer realisierbaren Wärmeintegration. Die zur Pinch-Analyse genutzten Wärmestromdiagramme der drei Verfahren sind im Appendix A3, B3 und C3 aufgeführt.

4.3 Wiederkehrende Prozessschritte

4.3.1 Steam Reforming

Das Steam Reforming, zu Deutsch auch Wasserdampf-Reformierung, stellt in der Petrochemie und Erdölraffinerie das Standardverfahren zur H_2 -Bereitstellung dar. Wird zur Reformierung Methan als KW-Quelle verwendet, spricht man auch vom Steam Methane Reforming (SMR). Dabei wird Wasserdampf erzeugt, der mit CH_4 vermischt und in einem Festbettrohrreaktor bei 20 bar stark erhitzt (bis 760 °C) zu folgenden Reaktionen führt [71]:



Da keine Ausbeuten in der Literatur vorlagen, wird als Annahme ein CH_4 -Umsatz von 99 M% (49,5 M% Umsatz je Reaktion) eingegeben. Laut [63] sind CH_4 -Umsätze über 90 M% gut erreichbar. Der allgemeine Aufbau einer SMR-Einheit ist in Abb. 18 dargestellt.

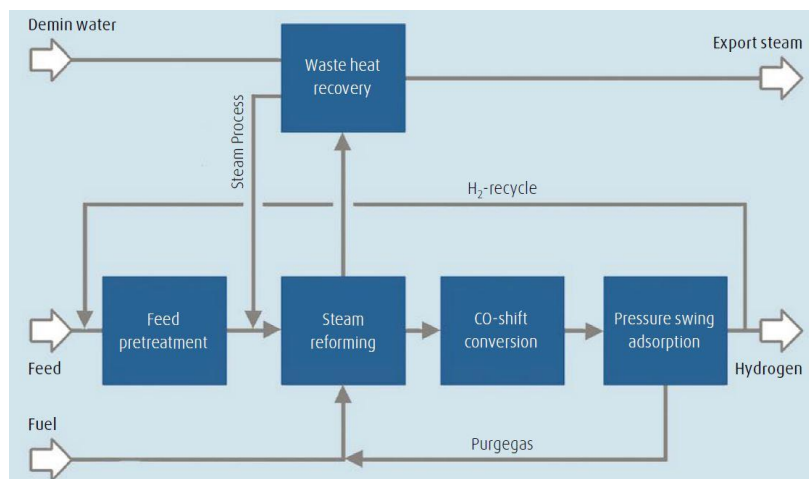


Abb. 18: Schematische Darstellung des SteamReforming (entnommen aus [72])

In Abb. 19 ist der Prozess des SMR dargestellt, wie er in allen Verfahren zur H_2 -Bereitstellung in Anlehnung an [72] modelliert wird.

4.3.2 Pressure-Swing-Adsorption

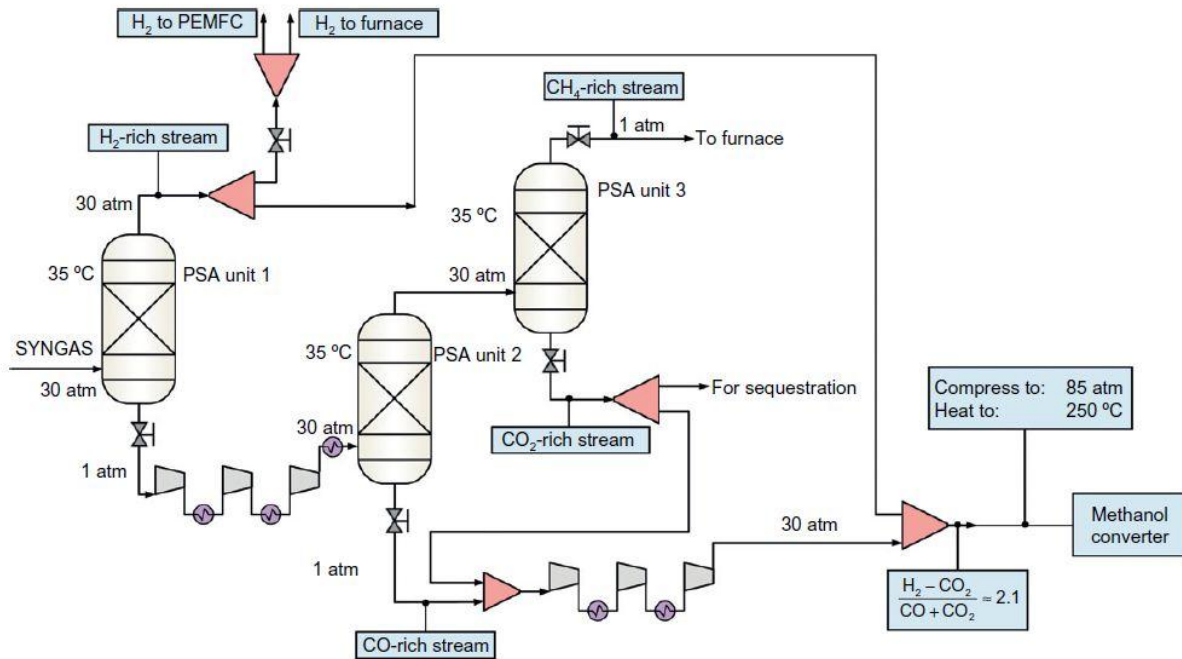


Abb. 20: Exemplarisches Simulationsmodell einer PSA-Einheit (entnommen aus [73])

Es gibt unzählige Varianten der Simulation einer PSA-Einheit. Die meisten arbeiten mit mehreren Adsorptionseinheiten und einer komplizierten computergestützten Ventilschaltung, wie beispielhaft in Abb. 20 dargestellt wird. Da die PSA in den drei Verfahren nur zur H₂-Aufreinigung verwendet wird, das Hauptaugenmerk aber auf anderen Prozessschritten liegt, wurde auf solche Schaltungen zugunsten eines idealen Separators, der nach Literaturdaten arbeitet, verzichtet. Der Druckwechsel wird dabei durch ein Ventil am Abgasstrom der PSA-Einheit simuliert, der das Gas auf 1 bar entspannt. Dies gestaltet das Fließbild übersichtlicher und senkt durch Modellierung eines stationären Zustandes die für die Simulation nötige Rechenleistung, da auf eine dynamische Simulation verzichtet wird.

Der Prozessschritt der PSA verspricht zur H₂-Aufreinigung bei milden Bedingungen (30 bar und Umgebungstemperatur) hohe H₂-Ausbeute und -Reinheit [73]. Dabei verbleiben 90 M% des zugeführten H₂ im Produktstrom; die Reinheit dessen kann leicht 99,99 mol% erreichen [65]. Dementsprechend ist die PSA-Einheit mit Split H₂ = 0,9 definiert und CO₂, CO und CH₄ ergeben im H₂-Produktstrom zusammen 0,001 M%. Verbleibende Feuchtigkeit oder Verunreinigung durch andere organische Stoffe im H₂-Strom wurden als vernachlässigbar eingestuft, sodass alle weiteren Bestandteile im Abgas verbleiben.

Die 30 bar Adsorptionsdruck werden in der Simulation adaptiert, die Temperatur wird jedoch mit 30 °C etwas über Umgebungstemperatur angenommen. Grund dafür ist die Kühlung des Eingangsstroms durch Kühlwasser, mit welchem nach Annahmen in 4.2 keine Temperaturen unter 30 °C erreicht werden können.

4.3.3 Hydrotreatment

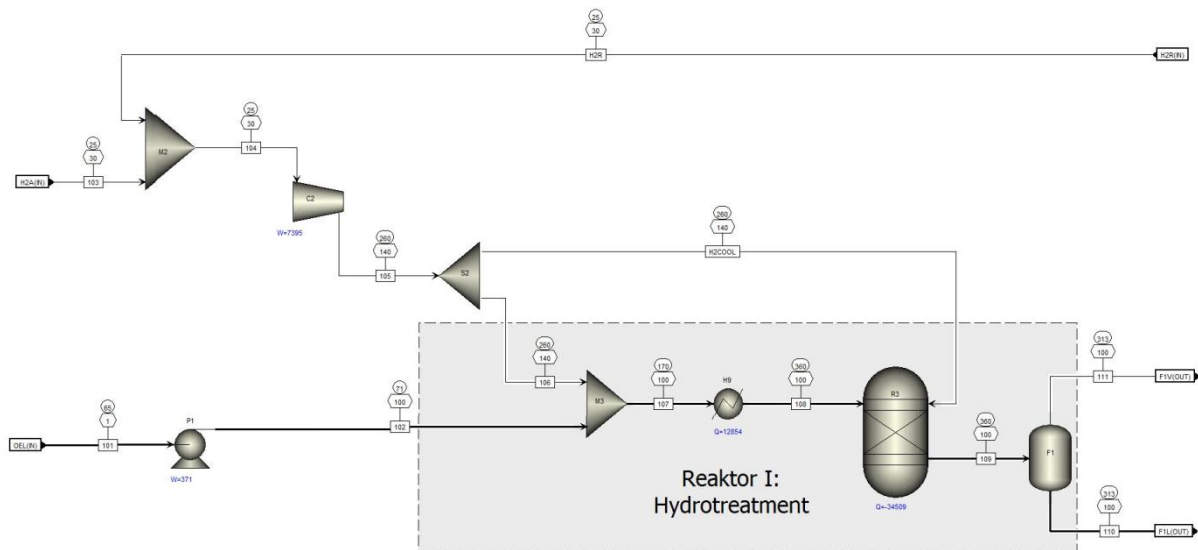


Abb. 21: Prozesssimulation eines Hydrotreatment-Reaktors

Der Hydrotreatment-Prozess wird bereits unter 2.3 ausführlich betrachtet. Im Folgenden erfolgt eine Erläuterung der zur Prozesssimulation adaptierten Annahmen.

Wie in Abb. 21 zu sehen, wird das Rohöl im stöchiometrischen Reaktor bei 360 °C und 100 bar prozessiert [5], [35]. Die Reaktionstemperatur ist durch Wärmeabfuhr konstant zu halten [30]. Wird in Experimentalreihen der Literatur meist ein Festbettreaktor genutzt, so sollte in einer Pilotanlage ein Festbettröhrenreaktor genutzt werden, schließlich verspricht dieses Reaktormodell im Allgemeinen eine effizientere Wärmeabfuhr.

[21] gibt in seinen batch-Versuchsreihen H_2 bei Umgebungstemperatur und 140 bar zu. Um Kühlmittel zu sparen, wird in dieser Modellierung der H_2 beim Verdichten nicht gekühlt, sodass er bereits mit 260 °C dem Reaktor zugegeben wird. Außerdem wird der H_2 -Strom gesplittet und ein Teil (wie in artverwandten Prozessen üblich; z. B. Quench-Reaktoren) ungeheizt direkt in das Katalysatorbett gepumpt, sodass der Katalysator nicht überhitzt. Dies verringert auch die abzuführende Wärmemenge. Die Summe aus der Wärmemenge, die für das Vorheizen nötig ist und der abzuführenden Wärmemenge ist konstant. Die für konstante 360 °C vom Reaktor abzuführende Wärmemenge kann im Prozess zum Aufheizen andere Ströme genutzt werden. Demnach ist nur die benötigte Energie zum Vorheizen der Reaktionsmasse wirklich von Interesse und sollte niedrig gehalten werden. Da der eingespeiste H_2 durch die vorrangegangene Kompression bereits erhitzt wurde, besteht jedoch kein linearer Zusammenhang zwischen dem Anteil von H_2 im Reaktorfeed und der zuzuführenden Wärmemenge zum Erreichen der nötigen 360 °C. Dies begründet sich im Auftreten zweier entgegen gesetzter Effekte: Zum einen bedeutet ein höherer H_2 -Anteil mehr aufzuheizende Masse (ergo mehr Energieeintrag nötig), zum anderen bringt H_2 mit seinen etwa 260 °C bereits einen beachtlichen Energieeintrag mit. Bis zu einem unbekanntem Punkt wird der H_2 -Energieeintrag die nötige Vorwärmeenergie dementsprechend senken, danach wird der H_2 -Masseneintrag diese jedoch erhöhen. Dieser Punkt stellt das Minimum dar und wurde somit über

eine SA ermittelt (Auftrag des Splitverhältnisses von H_2 über die vom Heizer verbrauchte Energiemenge), sodass 95 M% des H_2 direkt in das Katalysatorbett gelangen.

Laut [27] sollte das H_2 -Öl-Verhältnis $1000 \text{ Ncm}^3 \text{ cm}^{-3}$ ausmachen um ein optimales HT zu gewährleisten. In allen drei Verfahren wird dazu die H_2 -Masse ermittelt, die bei Normbedingungen ($25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 bar) das tausendfache Volumen des zu prozessierenden Rohöls einnimmt und im Prozess eingestellt.

Die Gleichgewichtskonstante K_p des WGS kann laut [74] nach folgender empirischen Gleichung näherungsweise bestimmt werden (Werte für die Koeffizienten A – E des WGS finden sich in Tab 11):

$$\log K_p = A + \frac{B}{T} + C \log T + D T + E T^2 \quad (4-4)$$

A,B,C,D,E: empirische Koeffizienten

T: Absoluttemperatur in K

K_p : ohne Einheit

Tab. 11: Koeffizienten zur Berechnung von K_p des WGS nach (4-4) (entnommen aus [74])

Koeffizient	Wert
A	- 8,000980
B	2456,620
C	1,984098
D	- 0,3329441 10^{-3}
E	0,563315 10^{-7}

Bei einer Prozessierung von $360 \text{ }^\circ\text{C}$ (das Gleichgewicht ist vom Druck unabhängig) liefert diese Näherung einen K_p -Wert von 17,75. Das Gleichgewicht liegt somit auf Seiten des CO_2 . Als Annäherung kann beim HT von einem Umsatzfaktor f_{CO_2} von K_p^{-1} ausgegangen werden [74].

Alle allgemeingültigen Annahmen für das HT sind in Tab. 12 mit Literaturbezug aufgelistet.

Tab. 12: Für HT aus Literatur adaptierte Annahmen

Parameter	Wert	Literaturbezug
Druck	100 bar	Prozessierung mit 7 bis 15 MPa [35]
Temperatur	360 °C	[5]
H₂-Öl-Verhältnis	1000 Ncm ³ cm ⁻³	[27], [26]
TAG-Aufspaltung	100 %	ab 360 °C vollständige Umsetzung [5]
Grad der Sättigung	100 %	Additive Hydrierung ist erste und sehr schnelle Reaktion [35]
Grad der Deoxygenierung	100 %	[3]
Anteil HDO&Deoxygenierung	75 %	NiMo-Kats bevorzugen HDO; 75 % bei H ₂ /Öl = 1000 Ncm ³ cm ⁻³ [26]
Anteil HDCO₂ an Deoxygenierung	23 %	HDCO ₂ mach 95 % des HDC aus [3]
Anteil HDCO an Deoxygenierung	2 %	HDCO mach 5 % des HDC aus [3]
Methanisierung von CO	100 %	[30]
Methanisierung von CO₂	22 %	[30]
Umsatz CO₂ durch RWGS	0,056	Berechnung nach [74]

4.3.4 Furnace

Werden in Prozessen hohe Temperaturen benötigt, so kommt oftmals ein Furnace zum Einsatz. Dieser besteht aus einem Heizturm und einer Brennkammer. Die heißen Abgase der Verbrennungsreaktionen in der Brennkammer steigen im Heizturm auf, in dem sie ihre Wärme an Rohrleitungen abgeben und somit die Ströme in diesen erhitzen. Dieser Aufbau ist schematisch in Abb. 22 dargestellt.

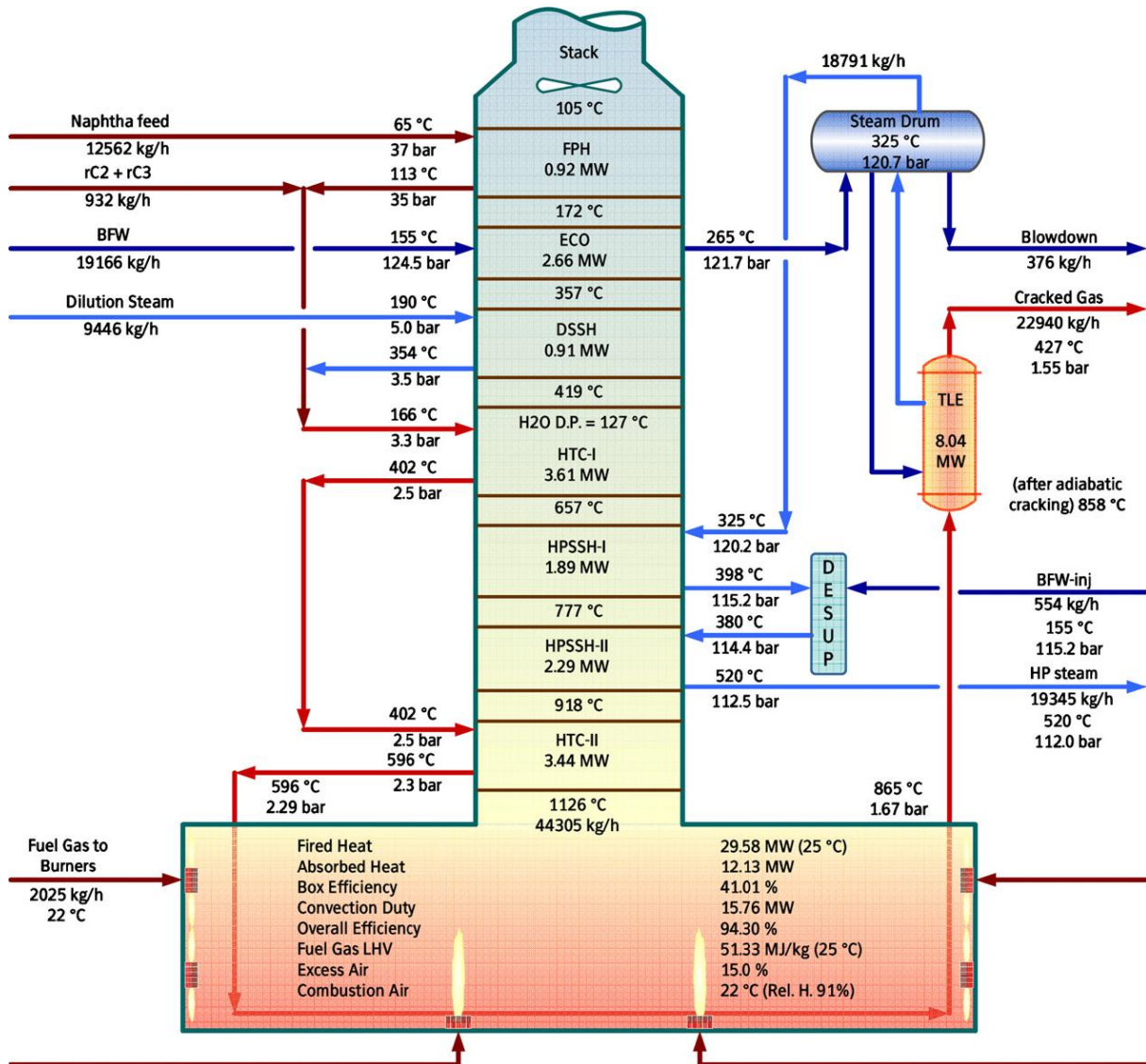


Abb. 22: Schematische Darstellung eines brennerbetriebenen Furnace (entnommen aus [52])

Die Verbrennung wird mittels Gibbs-Reaktor simuliert, in dem 1100 °C als Reaktionstemperatur vorgegeben werden (übliche Brennerflammentemperatur bei atmosphärischem Betrieb [75]). Der Gibbs-Reaktor wird mit den Werten initialisiert, die in Tab. 13 aufgelistet sind.

Tab. 13: Spezifikationen am Gibbs-Reaktor zur Modellierung eines Brenners

Spezifikation	Einstellung
p [bar]	1
T [°C]	1100
Rechnungsoption	Berechne Phasengleichgewicht und chemisches Gleichgewicht
Produkteinstellung	Identifiziere mögliche Produkte
Mögliche Produkte	H ₂ O ₂ N ₂ CO ₂ CO H ₂ O

Aus [52] ist bekannt, dass Brenner beim thermischen Cracken von fossilem Rohöl gerade etwas über 40 % der freiwerdenden Energie an den Kessel leiten können, der Rest geht als Strahlungswärme verloren. In der Prozesssimulation strahlt der Gibbs-Reaktor, sprich das Brennermodell, etwa 40 % der freiwerdenden Energiemenge ab, während die Enthalpie des entstehenden Rauchgasstroms 60 % ausmacht. Das ist getroffen Vereinfachungen und unterschiedlichen Verbrennungsgaszusammensetzungen von Literatur und eigener Prozesssimulation geschuldet. Die Abwärme des Gibbs-Reaktors wird als Strahlungswärme definiert und könnte z. B. zum Aufheizen von Wasserströmen vor Ort verwendet werden.

Der Abgasstrom geht direkt in eine Reihe von WT, in welchen er den Großteil seiner Wärme an Prozessströme, die durch den Furnace geleitet werden, abgibt. Das entspricht dem Modell des Wärmeübergangs von aufsteigendem Abgas an die im Heizturm installierten Rohrleitungen. Da in allen drei Verfahren das Steam Reforming die höchsten Temperaturen benötigt, sind die SMR-Ströme die ersten, welche aufgeheizt werden. In einer Realisierung würden diese Ströme dementsprechend in Rohrleitungen nahe der Brennkammer geführt werden. Im HEFA-Prozess wird der Furnace außerdem zur Aufheizung des Hydrocrackers genutzt, im TC-Prozess zum thermischen Cracken. Im FCC-Verfahren wird der Furnace zusätzlich zur Temperierung der FCC-Einheit verwendet. Die restliche Wärme kann ebenfalls verwendet werden, z. B. zur Produktion von Wasserdampf, ehe er auf angemessene Temperaturen abgekühlt dem Prozess entzogen wird. Diese letzte Abgasabkühlung kann in einem Kühlturm durchgeführt werden. Zur Modellvereinfachung wurde die Kühlung über Abgabe der restlichen Abwärme an Kühlwasser simuliert.

Die Menge zuzuführender Verbrennungsluft wird nach Gl. (4-1) mit $\lambda = 1,4$ berechnet.

4.3.5 Thermische Fraktionierung durch Rektifikation

Da keine Daten zur optimalen thermischen Trennung der Kraftstofffraktionen vorliegen, werden die Kolonnenparameter folgendermaßen bestimmt:

Zur Ermittlung wichtiger Parameter wie Trennstufenanzahl n , Rücklaufverhältnis u sowie Lage und Temperatur des Feeds wurde zunächst das zu trennende Gemisch mithilfe einer Shortcut-Kolonne, die nach der Winn-Underwood-Gilliland-Methode arbeitet, durchgerechnet. Dafür sind lediglich Kolonnendruck, Trennschnitt mit molarem Anteil im Kopfprodukt und u oder n vorzugeben. Der Trennschnitt bei Abtrennung der Naphtha- von der SPK-Fraktion wird durch einen Schnitt zwischen C9 und C10I und bei der Trennung von SPK und Diesel zwischen C15 und C16I vorgenommen. Somit sind C9 und C15 als Light Keys (LK) anzusehen. Als Heavy Keys (HK) wurden die Isomere eingesetzt, da ihre Siedetemperaturen unterhalb der ihrer aliphatischen Analogen liegen. Der Übergang der LK in das Kopfprodukt wurde stets auf 0,99 mol% und der HK-Rest darin auf 0,01 mol% gesetzt. Die Shortcut-Modelle geben mit diesen Vorgaben entscheidende Daten aus, wie Feedbodenlage, minimales Rücklaufverhältnis u_{\min} , Trennstufenzahl bei gegebenem u und das molare Destillat-Feed-Verhältnis. Laut [50] ist ein optimales u im Umfeld von $1,3 u_{\min}$ zu wählen, sodass sich daran bei der Wahl des genutzten u orientiert wurde.

Mit diesen so erhaltenen Daten kann ein RadFrac-Kolonnenmodell eingestellt werden, das genauer rechnet. Dieser sind die nachfolgend aufgezählten Daten vorzugeben, welche allesamt aus dem Modell der Shortcut-Kolonne extrahiert werden:

- Rücklaufverhältnis u
- Trennstufenzahl n
- Lage Feedboden
- Molares Destillat-Feed-Verhältnis
- Kolonnendruck

Zur Berechnung von unpolaren Mischungen mit einem weiten Siedebereich unter hohen Temperaturen empfiehlt sich analog zu Abschnitt 3.1.1 die SRK-Methode. Diese wird vorrangig in der Simulation von Erdölraffinerien verwendet und findet somit auch in den Destillationskolonnen dieser Simulationsmodelle Anwendung. Außerdem werden die Sumpfvverdampfer als Kettle-Verdampfer eingestellt und die Konvergenz der Kolonnen auf Petroleum/ Wide-boiling gesetzt. Die Kondensation am Kopf ist ebenfalls als vollständig oder partiell zu definieren, was sich je nach Kopfprodukt entscheidet.

4.4 HEFA-Modellierung

4.4.1 HEFA000 - Gesamtprozess

Das HEFA-Verfahren besteht im Wesentlichen aus den Prozessschritten Hydrotreatment in Reaktor 1 (Hierarchie HEFA300) sowie Hydroisomerisierung und Hydrocracking in Reaktor 2 (HEFA100). Zwischen diesen Reaktoren werden Nebenprodukte wie CO_2 , CO und CH_4 sowie das für den Cracking-Katalysator schädliche Wasser abgetrennt (HEFA400). Außerdem wird verbliebener H_2 aufgereinigt und erneut in den Prozess eingespeist. Der für den Prozess nötige H_2 wird vor Ort über Steam Reforming produziert und dem Prozess direkt zugeführt (HEFA200). Die Downstream-Prozedur erfolgt über thermische Fraktionierung (HEFA500), an deren Ende das gewünschte SPK nebst der Nebenprodukte Diesel und Naphtha steht. Die für das Steam Reforming und HC nötigen Temperaturen werden durch einen Furnace in HEFA100 bereitgestellt. Das Hauptfließbild ist in Abb. 23 auf Seite 64 dargestellt.

Die im HEFA-Simulationsmodell genutzten Stoffe sind in App. A2-1 aufgelistet.

Dank der Pinch-Analyse und Nutzung der Abwärme zur Produktion von Wasserdampf verschiedener Druckniveaus konnte der energetische Wirkungsgrad η_E des Prozesses gesteigert werden. Zum Vergleich sind in App. A4 die Fließbilder des Grundprozesses aufgelistet.

4.4.2 HEFA200 –Steam Reforming

Das Steam Reforming (siehe Abb. 25) wird identisch zu Kapitel 4.3.1 modelliert.

Der eingeleitete Wasserstrom wird durch die Abwärme des HT-Reaktors in HEFA300 verdampft, während das CH_4 durch den im HC produzierten Gasstrom aufgeheizt wird. Anschließend erfolgt eine Vorheizung des Reaktionsgemisches durch den Produktstrom des SMR-Reaktors, ehe es im Furnace auf die benötigte Reaktionstemperatur von 760 °C gebracht wird. Da der Produktstrom somit sogar unter die für das WGS nötigen 440 °C fällt, muss er im Furnace erneut aufgeheizt werden. Die Temperatur des SMR-Reaktors wird ebenfalls durch den Furnace konstant gehalten. Die beim WGS frei werdende Wärme wird vom Eduktstrom des HT-Reaktors aufgenommen. Für die PSA ist eine weitere Temperaturerniedrigung nötig. Diese erfolgt über Produktion von HDD, MDD und HDD. Die restliche Abwärme wird von Kühlwasser aufgenommen, sodass das Produktgas mit 30 °C in die PSA-Einheit eingespeist wird. Die bei der isentropischen Verdichtung in C2 zusätzlich entstehende Wärme wird durch Direktkühlung des Verdichters mit Kühlwasser (im Modell als nachgeschalteter Kühler H7 simuliert) dargestellt. Die für die Verdichtung nötige Leistung entspricht ungefähr der, die

in HEFA400 bei der Entspannung des HT-Gasstroms produziert wird. Das Koppeln des Verdichters C2 auf einer Welle mit einer Turbine nach dem HT kann demnach zur Energieeinsparung genutzt werden, wird industriell aber erst bei einer übertragenen Arbeitsleistung von mehreren tausend Kilowatt umgesetzt [50].

Das vom H₂ abgespaltene Abgas wird zur Verbrennung in den Furnace in HEFA100 geleitet.

4.4.3 HEFA300 - Hydrotreatment

Der HT-Reaktor (siehe Abb. 26) ist aufgebaut wie unter 4.3.3 beschrieben. Damit das H₂-Öl-Verhältnis sich auf die nötigen 1000 Ncm³ cm⁻³ belüftet, werden dem Reaktor R4 über 5,5 kg h⁻¹ H₂ zugeführt, wovon etwa 2 kg h⁻¹ aus dem in HEFA400 recycelten H₂ bestehen. Das entspricht einem Anteil recycelten H₂ am HT über 36,3 M%. Zum Vergleich: Das ist weniger als die Hälfte des Recyclingwertes im FCC-HT-Reaktor. Fast 95 M% des eingesetzten H₂ werden zur Reaktorkühlung direkt in das Katalysatorbett eingespeist. Am Reaktorausgang sammeln sich je Stunde über 30,3 kg Gase, vorrangig bestehend aus H₂, Wasserdampf, CH₄ und Propan (natürlich geht geringfügig auch Produkt verloren), während die Flüssigphase annähernd 75,2 kg h⁻¹ ausmacht. Beide Fraktionen werden in HEFA400 geleitet, wo die Gasphase zur H₂-Rückgewinnung aufgearbeitet und der Flüssigstrom von restlichen enthaltenen Gasen durch einen Gas-Flüssig-Separator befreit wird. Im HT-Reaktor werden die in Tab. 14 aufgelisteten Reaktionen definiert, die in Reihe durchgerechnet werden.

Tab. 14: Reaktionsgleichungen, die in HT-Reaktor des HEFA-Prozesses eingespeist wurden

Lfd. Nr.	Reaktionsgleichung				Umsatzfaktor f _i
1	TRIOL	+ 3 H ₂	→ TRISTEA		f _{TRIOL} = 1
2	TRILIN	+ 6 H ₂	→ TRISTEA		f _{TRILIN} = 1
3	TRILEN	+ 9 H ₂	→ TRISTEA		f _{TRILEN} = 1
4	TRIPALM	+ 12 H ₂	→ 3 C16	+ 6 H ₂ O + C3	f _{TRIPALM} = 0,75
5	TRISTEA	+ 12 H ₂	→ 3 C18	+ 6 H ₂ O + C3	f _{TRISTEA} = 0,75
6	TRIPALM	+ 3 H ₂	→ 3 C15	+ 3 CO ₂ + C3	f _{TRIPALM} = 0,95
7	TRISTEA	+ 3 H ₂	→ 3 C17	+ 3 CO ₂ + C3	f _{TRISTEA} = 0,95
8	TRIPALM	+ 6 H ₂	→ 3 C15	+ 3 H ₂ O + C3 + 3 CO	f _{TRIPALM} = 1
9	TRISTEA	+ 6 H ₂	→ 3 C17	+ 3 H ₂ O + C3 + 3 CO	f _{TRISTEA} = 1
10	CO ₂	+ H ₂	→ CO	+ H ₂ O	f _{CO2} = 0,056
11	CO	+ 3 H ₂	→ CH ₄	+ H ₂ O	f _{CO} = 1
12	CO ₂	+ 4 H ₂	→ CH ₄	+ 2 H ₂ O	f _{CO2} = 0,22

Im Modell soll dargestellt werden, dass die Abwärme des HT-Reaktors zur Vorheizung des Eingangsstroms genutzt wird und die verbleibende Wärmemenge zur Verdampfung von HDD und dem Einsatzwasser des SMR-Prozessschrittes Verwendung findet. Dies wäre durch voneinander

getrennte Kühlzonen im Rohrreaktor realisierbar. In Aspen Plus[®] kann jedes Modell aber nur einen Wärmestrom abgeben. Dieses simulationstechnische Problem wurde dadurch gelöst, dass der Eingangsstrom sämtliche Abwärme des Reaktors aufnimmt (H8) und die überschüssige (d. h. nach den Hauptsätzen der Thermodynamik nicht von R4 auf Strom 307 übertragbare Wärmeleistung) in mehreren Wärmetauschern dem Prozesswasser (H9) und der HDD-Produktion HDD3 übermittelt. Dies ist ein für die Bilanzierung notwendiger Kniff.

Der Eingangsstrom von R4 wird anschließend als Kühlmittel des WGS-Reaktors in HEFA200 verwendet, ehe er am Reaktoreingang von R4 schlussendlich durch den Gasstrom des HC-Reaktors auf die Reaktionstemperatur von 360 °C gebracht wird. Der mit CONTROL bezeichnete Heizer stellt nochmals sicher, dass der Eingangsstrom 360 °C hat. Er dient somit der Erreichung des stationären Zustandes im Simulationsmodell und hat keinen weiteren praktischen Nutzen.

4.4.4 HEFA400 - Wasserstoffrecycling

Wie in Abb. 27 zu erkennen, wird der Flüssigstrom des HT-Reaktors nochmals in einen Flash überführt. Nach Druckreduzierung durch ein Ventil auf 16 bar lösen sich weitere Gase (CO₂, CH₄ und Propan) aus dem Intermediat, die der Abgasreinigung zuzuführen sind. Die Flüssigphase wird derweil in HEFA100 zum Hydrocracking überführt. Der maximale Druck für eine ausreichende Abspaltung an Wasserdampf und Gasen aus dem Intermediat, ohne Mitreißen der Zwischenprodukte, wurde über eine SA ermittelt. Somit werden letztendlich der Abgasreinigung drei Gasströme zugeführt: Die Gasphase des HT-Reaktors (F1V), die restliche Gasphase, die dem Intermediat noch entzogen werden kann (404) und die Gasphase des HC-Reaktors (F4V). Diese vermischten Gasströme sind durch den enthaltenen Wasserdampf sehr feucht. Um eine großflächige Kondensation in der PSA-Einheit zu vermeiden, wird der gesammelte Abgasstrom auf 50 °C abgekühlt. Diese Temperatur wurde für einen Druck von 16 bar durch eine weitere SA bestimmt. Eine Senkung des Drucks wurde nicht in Betracht gezogen, da zum einen hohe Drücke die Kondensation von Wasser begünstigen und zum anderen der nötige Energieaufwand zur anschließenden Abgas-Verdichtung auf 30 bar gering gehalten wird. Allein die Masse der organischen Verunreinigungen im Kondensat steigt mit zunehmendem Druck, konnte bei 16 bar aber als vertretbar eingestuft werden.

Analog zu 4.3.2 folgt eine PSA des Abgases an dessen Ende ein H₂-Recyclingstrom mit 99,99 M% Reinheit verbleibt, der dem HT-Reaktor in HEFA200 zugeführt wird. Die verbleibenden 0,01 M% teilen sich CO₂, CO, CH₄ und Propan zu gleichen Teilen. Durch Druckabfall desorbieren circa 13,2 kg h⁻¹ Abgas aus der PSA-Einheit. Die durch Druckabfall induzierte Temperatursenkung des Abgasstromes wird im Modell zur Abkühlung des Naphthas verwendet, ehe das Abgas im Furnace vollständig verbrannt wird.

4.4.5 HEFA100 –Furnace & Hydrocracking

Das Modell des Furnace wird analog zu 4.3.4 simuliert. Im HEFA-Prozess findet der Furnace außerdem zur Aufheizung des HC-Feeds und der HC-Reaktortemperatur Anwendung. Zur Verbrennung werden den Brennern des Furnace neben 250 kg h^{-1} Frischluft die beiden Abgasströme aus Steam Reforming und H_2 -Recycling sowie das Nebenprodukt LPG zugeführt.

Aus der Literatur ist bekannt, dass der HC-Reaktor bei 400 °C und 200 bar arbeitet und dabei ein Produkt herstellt, das zu $50,2 \text{ M\%}$ aus Biokerosin und $16,7 \text{ M\%}$ erneuerbaren Diesel besteht [34]. Außerdem liegen 40 M\% am Ende als iso-Alkane vor [21].

Wie in Abb. 24 dargestellt, werden dementsprechend Intermediat und H_2 zunächst auf 200 bar verdichtet und am Reaktoreingang auf 400 °C erhitzt. Die stöchiometrischen Reaktoren R5 und R6 stellen dabei das Modell für einen HC-Reaktor dar. Der Vorgang musste in der Modellierung in zwei stöchiometrische Reaktoren unterteilt werden, da in ASPEN Plus® die Isomerisierung und das Cracking nicht zufriedenstellend in einem Reaktor dargestellt werden konnten. Der erste Reaktor wird adiabatisch simuliert, der zweite Reaktor wiederum ist isotherm eingestellt, sodass nur ein Wärmestrom zu installieren ist um zu ermitteln welche Heizleistung vom Furnace bereitgestellt werden muss. Es wird angenommen, dass das Cracking Kettenlängen von C_3 bis C_8 abspaltet und ein multiples Cracking (Produkte des primären Cracks gehen einen Sekundär-crack ein) wird als vernachlässigbar eingestuft.

Um das nach [34] erreichbare Produkt auch im Modell darstellen zu können, wurde zunächst in Microsoft Excel® ein Baumdiagramm vom Algenöl-Feed bis zum Endproduktgemisch erstellt. Anteile HDO, HDC etc. sind aus der Literatur hinlänglich bekannt. Die unbekanntenen „Wahrscheinlichkeiten“, sprich die Selektivitäten vom C_x -Cracking und der Isomerisierung, mussten mit dem Solver berechnet werden. Die so erhaltenen Umsatzfaktoren liefern ein Produkt gleicher Zusammensetzung, sind jedoch nur eine von unendlich vielen Lösungen und somit mehr ein Modell denn eine exakte Aussage. Die Berechnung wird in App. A1 genauer erläutert. Die auf diesem Wege ermittelten und in die Reaktoren R5 und R6 eingespeisten Reaktionsgleichungen sind in Tab. 15 und Tab. 16 aufgelistet. Die Reaktionen verlaufen innerhalb der Reaktoren parallel.

Tab. 15: Reaktionsgleichungen, die in R5 eingespeist wurden

Lfd. Nr.	Reaktionsgleichung	Umsatzfaktor f_i
1	$\text{C18} \rightarrow \text{C18I}$	$f_{\text{C18}} = 0,5$
2	$\text{C17} \rightarrow \text{C17I}$	$f_{\text{C17}} = 0,5$
3	$\text{C16} \rightarrow \text{C16I}$	$f_{\text{C16}} = 0,5$
4	$\text{C15} \rightarrow \text{C15I}$	$f_{\text{C15}} = 0,5$

Der Prozessschritt benötigt knapp $0,2 \text{ kmol h}^{-1} \text{ H}_2$. Nur diese Menge zuzugeben, würde die Reaktionen unnötig hemmen, dementsprechend wird ein Drittel mehr, also insgesamt $0,3 \text{ kmol h}^{-1} \text{ H}_2$, zugegeben. Bei dieser Menge handelt es sich um eine bloße Abschätzung, da keine Mengen in der Literatur angegeben sind. Sie beruht auf der Annahme, dass ein Überschuss an H_2 zur Beschleunigung der Reaktion und vollständigen Sättigung aller Crackingprodukte nötig ist, ein zu

Tab. 16: Reaktionsgleichungen, die in R6 eingespeist wurden

Lfd. Nr.	Reaktionsgleichung				Umsatzfaktor f_i
1	C18	+ H ₂	→ C3	+ C15	$f_{C18} = 0,00621$
2	C18	+ H ₂	→ C4	+ C14	$f_{C18} = 0,00499$
3	C18	+ H ₂	→ C5	+ C13	$f_{C18} = 0,00854$
4	C18	+ H ₂	→ C6	+ C12	$f_{C18} = 0,00851$
5	C18	+ H ₂	→ C7	+ C11	$f_{C18} = 0,01558$
6	C18	+ H ₂	→ C8	+ C10	$f_{C18} = 0,94517$
7	C18I	+ H ₂	→ C3	+ C15I	$f_{C18I} = 0,10521$
8	C18I	+ H ₂	→ C4	+ C14I	$f_{C18I} = 0,09300$
9	C18I	+ H ₂	→ C5	+ C13I	$f_{C18I} = 0,47006$
10	C18I	+ H ₂	→ C6	+ C12I	$f_{C18I} = 0,00341$
11	C18I	+ H ₂	→ C7	+ C11I	$f_{C18I} = 0,00358$
12	C18I	+ H ₂	→ C8	+ C10I	$f_{C18I} = 0,00375$
13	C17	+ H ₂	→ C3	+ C14	$f_{C17} = 0,00668$
14	C17	+ H ₂	→ C4	+ C13	$f_{C17} = 0,00907$
15	C17	+ H ₂	→ C5	+ C12	$f_{C17} = 0,03001$
16	C17	+ H ₂	→ C6	+ C11	$f_{C17} = 0,04839$
17	C17	+ H ₂	→ C7	+ C10	$f_{C17} = 0,87815$
18	C17	+ H ₂	→ C8	+ C9	$f_{C17} = 0,00503$
19	C17I	+ H ₂	→ C3	+ C14I	$f_{C17I} = 0,44344$
20	C17I	+ H ₂	→ C4	+ C13I	$f_{C17I} = 0,02481$
21	C17I	+ H ₂	→ C5	+ C12I	$f_{C17I} = 0,02558$
22	C17I	+ H ₂	→ C6	+ C11I	$f_{C17I} = 0,02637$
23	C17I	+ H ₂	→ C7	+ C10I	$f_{C17I} = 0,02720$
24	C17I	+ H ₂	→ C8	+ C9I	$f_{C17I} = 0,05262$
25	C16	+ H ₂	→ C3	+ C13	$f_{C16} = 0,15639$
26	C16	+ H ₂	→ C4	+ C12	$f_{C16} = 0,04135$
27	C16	+ H ₂	→ C5	+ C11	$f_{C16} = 0,00296$
28	C16	+ H ₂	→ C6	+ C10	$f_{C16} = 0,00282$
29	C16	+ H ₂	→ C7	+ C9	$f_{C16} = 0,00291$
30	C16	+ H ₂	→ C8	+ C8	$f_{C16} = 0,39226$
31	C16I	+ H ₂	→ C3	+ C13I	$f_{C16I} = 0,77572$
32	C16I	+ H ₂	→ C4	+ C12I	$f_{C16I} = 0,30000$
33	C16I	+ H ₂	→ C5	+ C11I	$f_{C16I} = 0,00311$
34	C16I	+ H ₂	→ C6	+ C10I	$f_{C16I} = 0,18569$
35	C16I	+ H ₂	→ C7	+ C9I	$f_{C16I} = 0,00307$
36	C16I	+ H ₂	→ C8	+ C8I	$f_{C16I} = 0,00314$
37	C15	+ H ₂	→ C3	+ C12	$f_{C15} = 0,00090$
38	C15	+ H ₂	→ C4	+ C11	$f_{C15} = 0,00068$
39	C15	+ H ₂	→ C5	+ C10	$f_{C15} = 0,00431$
40	C15	+ H ₂	→ C6	+ C9	$f_{C15} = 0,42203$
41	C15	+ H ₂	→ C7	+ C8	$f_{C15} = 0,08669$
42	C15	+ H ₂	→ C8	+ C7	$f_{C15} = 0,00300$
43	C15I	+ H ₂	→ C3	+ C12I	$f_{C15I} = 0,60949$
44	C15I	+ H ₂	→ C4	+ C11I	$f_{C15I} = 0,03379$
45	C15I	+ H ₂	→ C5	+ C10I	$f_{C15I} = 0,04331$
46	C15I	+ H ₂	→ C6	+ C9I	$f_{C15I} = 0,06369$
47	C15I	+ H ₂	→ C7	+ C8I	$f_{C15I} = 0,04785$
48	C15I	+ H ₂	→ C8	+ C7I	$f_{C15I} = 0,00299$

hoher Überschuss jedoch die Isomerisierung hemmen würde. Der überschüssige H_2 und andere flüchtige Gase werden am Reaktorausgang abgezogen und gelangen in HEFA400 zur Abgasreinigung. Der Produktstrom (die Flüssigphase) wird anschließend zur thermischen Fraktionierung in HEFA500 geleitet.

4.4.6 HEFA500 - Downstreaming

Zunächst wird, dargestellt in Abb. 28, der Produktstrom entspannt. Da die mittlere Fraktion, sprich das SPK, über 50 M% ausmacht und das Schwersiedergemisch Diesel nur etwa 16 M%, wird eine indirekte Destillation angewandt. Bei dieser wird zunächst das leichtsiedende Nebenprodukt, bestehend aus LPG und Naphtha, abgetrennt, ehe in einer zweiten Kolonne das gewünschte Produkt SPK über den Kopf abgezogen wird. Dies verspricht das energetisch günstigste Vorgehen zu sein. Dafür spricht auch die Anwendung dieses Aufbaus in der Erdölraffinerie.

Der Produktstrom wird zunächst durch Verdampfung der Sümpfe von K1 und K2 sowie durch HDD-Produktion und Aufheizung des Feeds von K2 abgekühlt. Anschließende Entspannung auf Normaldruck und weitere Drucksenkung auf 0,1 bar kühlen das Produktgemisch weiter ab. Zuletzt werden mit Kühlwasser 40 °C eingestellt. Das hat sich als optimale Feed-Temperatur herausgestellt, wie die Parameter der Destillationskolonnen in Tab. 17 zeigen.

Das Kopfprodukt wird erneut auf 1 bar gebracht und durch Kühlwasser abgekühlt, ehe es in LPG und Naphtha aufgetrennt wird. Das LPG wird direkt im Furnace zur Wärmeintegration verbrannt und das Naphtha, welches sich durch die Gas-Flüssig-Trennung erwärmt hat, mit dem Abgasstrom des H_2 -Recycling abgekühlt.

Das Sumpfprodukt wird anschließend vorgewärmt und in K2 in SPK (Kopfprodukt) und Diesel (Sumpfprodukt) fraktioniert. Beide Fraktionen werden wie gehabt auf Normdruck und 30 °C gebracht.

Tab. 17: Parameter der Destillationskolonnen K1 und K2 in HEFA500

Parameter	Wert K1	Wert K2
Druck [bar]	0,1	0,1
Trennstufenzahl n	20	17
Feedstufe	14	7
Feed-Temperatur [°C]	40	169
Rücklaufverhältnis v (molar)	1,1	0,85
Molares Destillat-Feed-Verhältnis	0,468022	0,813
Kondensation	partiell	vollständig

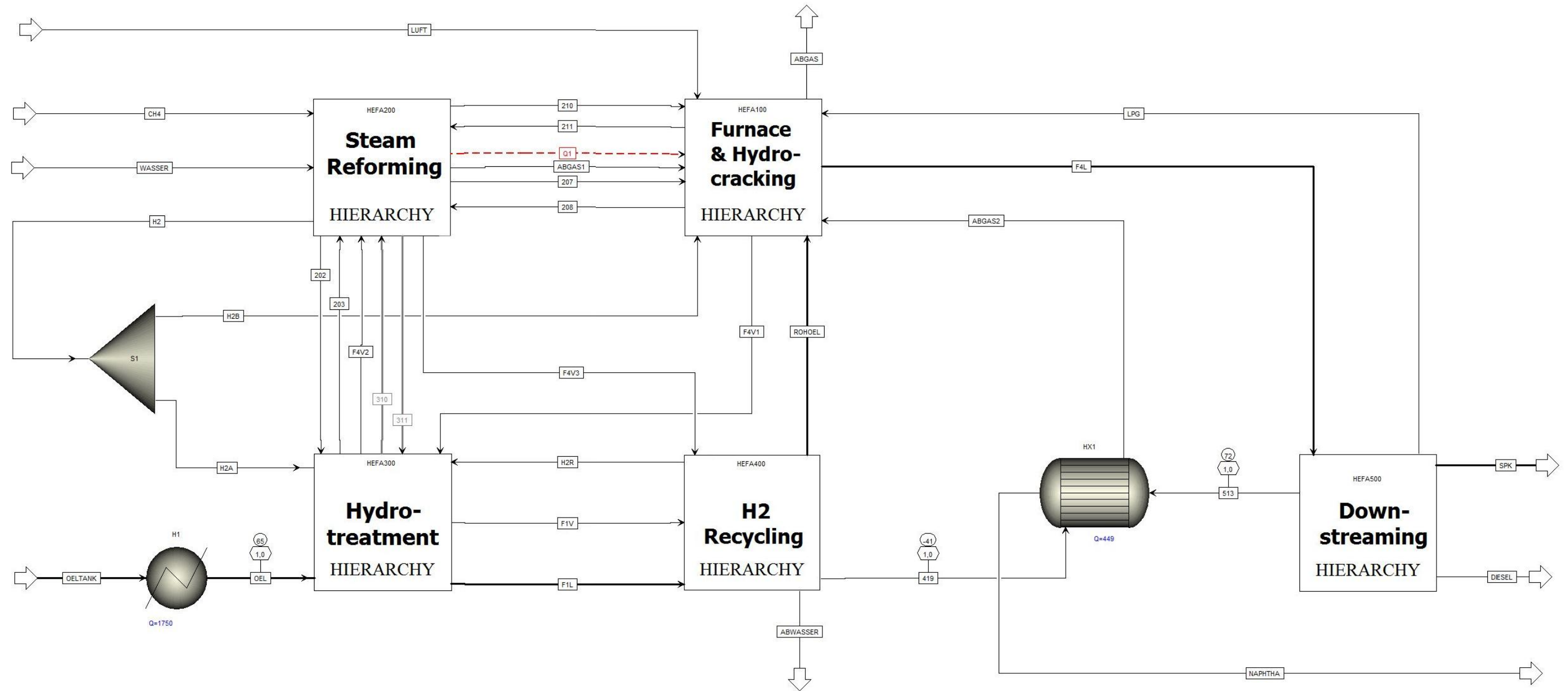


Abb. 23: HEFA000 - Gesamtprozess des HEFA-Verfahrens

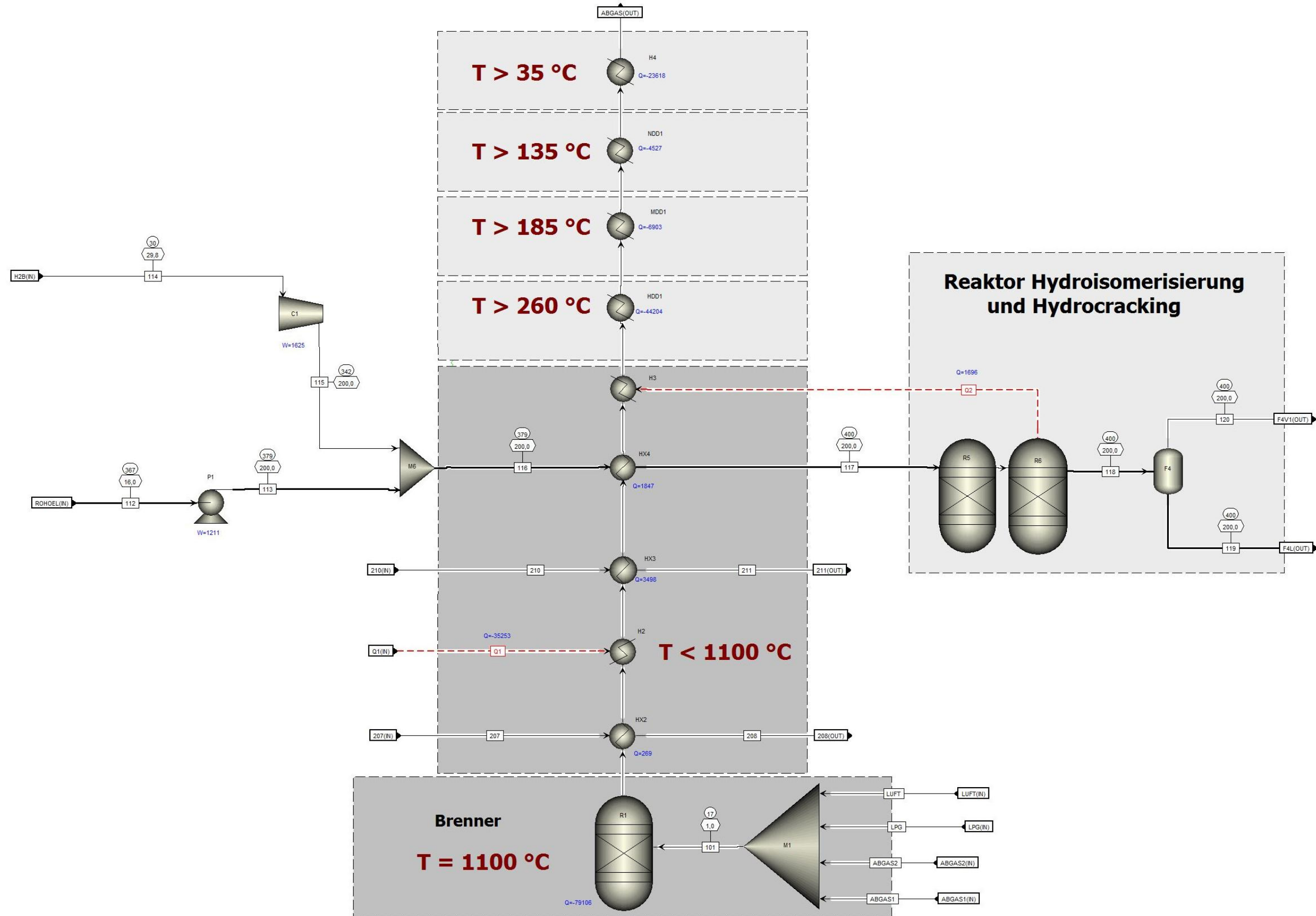


Abb. 24: HEFA100 - Furnace und Hydrocracking

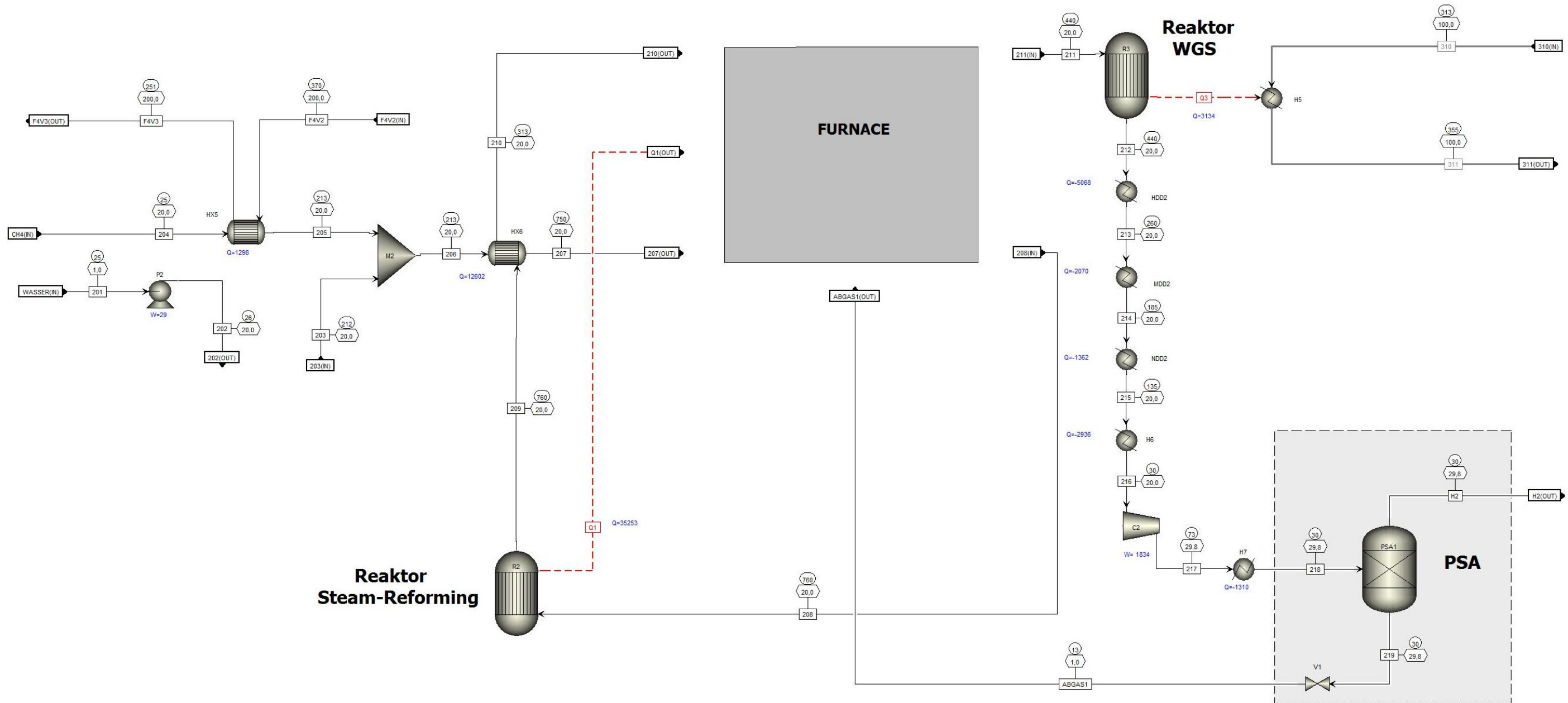


Abb. 25: HEFA200 – Steam Reforming

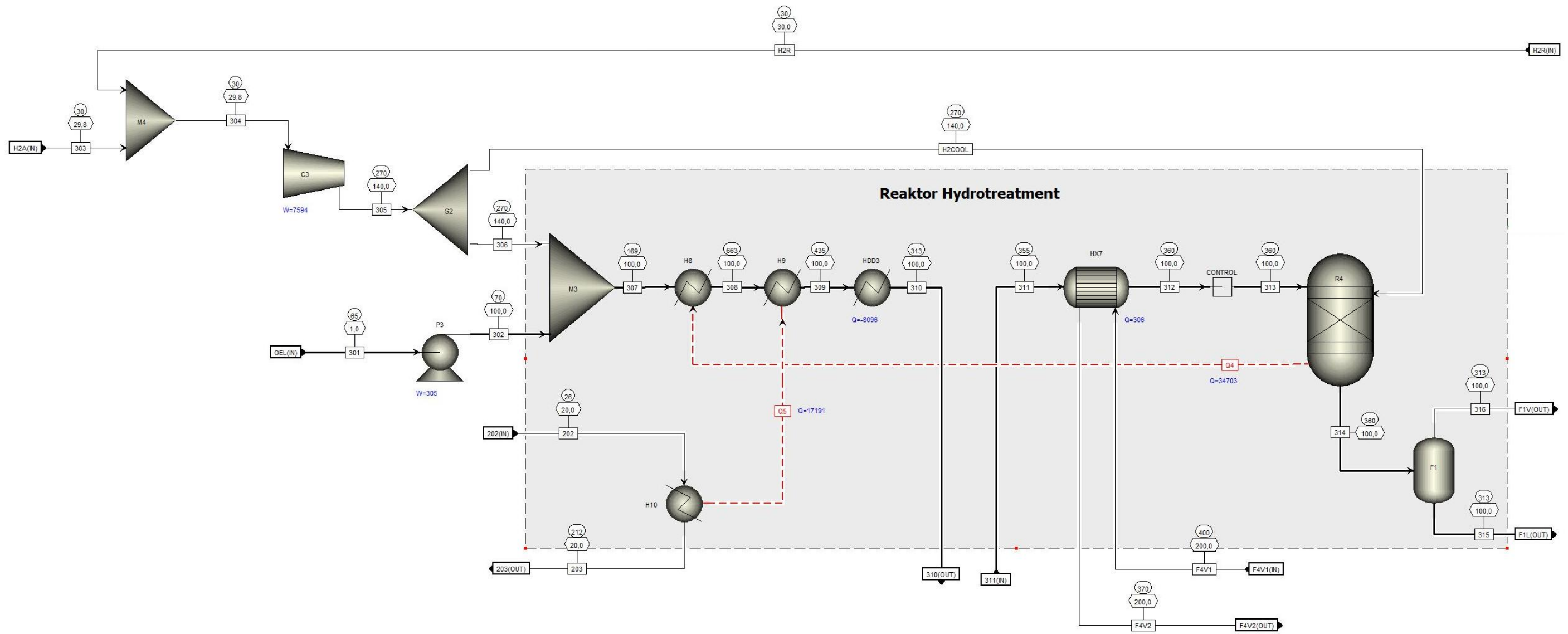


Abb. 26: HEFA300 - Hydrotreatment

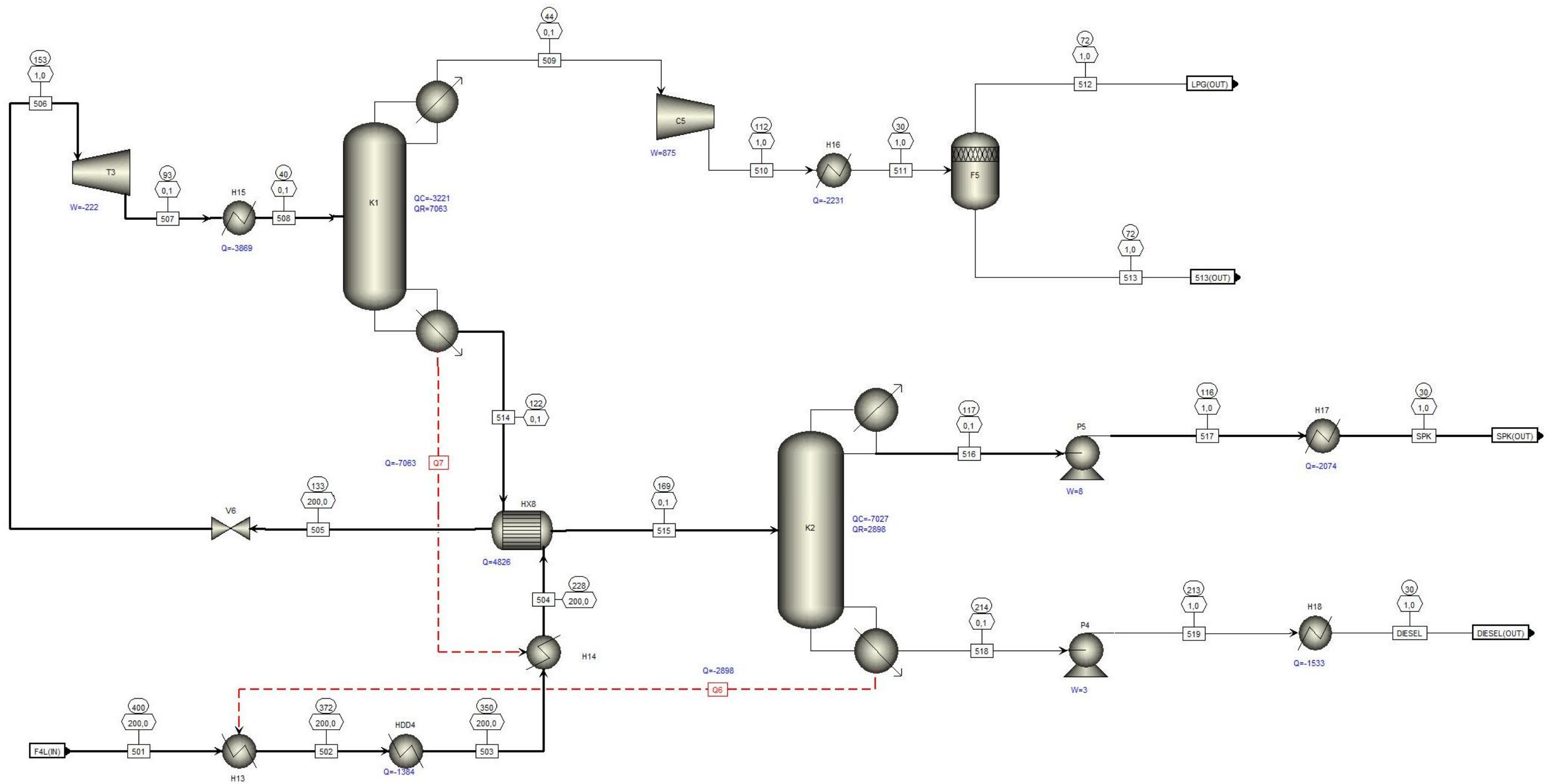


Abb. 28: HEFA500 - Downstreaming durch thermische Fraktionierung

4.5 FCC-Modellierung

4.5.1 FCC000 - Gesamtprozess

Die im FCC-Simulationsmodell genutzten Stoffe sind in App. B2-1 aufgelistet. Das beschriebene Fließbild ist in Abb. 30 auf Seite 79 dargestellt.

Der FCC-Prozess beginnt mit dem Cracking des Algenöls in der FCC-Einheit (FCC100). Anschließend wird der austretende Produktdampf auskondensiert und von entstandenen Abgasen und Wasser befreit (FCC200). Danach folgt das HT des Rohöls zur Absättigung (FCC500). Die so produzierten Kraftstofffraktionen werden vom überschüssigen H_2 und Abgasen befreit (FCC600) und zuletzt thermisch fraktioniert (FCC700). Die H_2 -Produktion wird im Steam Reforming in FCC400 vorgenommen. Die dafür nötigen Temperaturen werden durch einen Furnace bereitgestellt (FCC300).

Durch Pinch-Analyse und Nutzung der Abwärme zur Produktion von Wasserdampf verschiedener Druckniveaus konnte der energetische Wirkungsgrad η_E des Prozesses verbessert werden, wie in App. B3 und B4 anhand der Pinch-Analyse und Fließbilder des FCC-Verfahrens vor Prozessoptimierung eingesehen werden kann.

4.5.2 FCC100 - FCC-Einheit

Der Aufbau der FCC-Einheit entspricht der innovativen Bauform aus Abb. 8 (Kapitel 2.4), die an der TU Wien gebaut wurde. Lediglich der als Inertgas zugeführte N_2 konnte nicht zufriedenstellend in der Simulation eingebunden werden. In [41] wird dieser N_2 zur Erhöhung der Flussrate genutzt und bildet gleichzeitig eine Grenzschicht zwischen Riserausgang und Regeneratorzone. Bielansky, et al. erwähnen in der Veröffentlichung [41] aber auch nicht, ob N_2 für den Prozess wirklich notwendig ist oder lediglich als Trägergas für seinen nachgeschalteten Gaschromatographen genutzt wird. Allem zum Trotz kippt die Simulation bei N_2 -Einbau. So benötigt das Algenöl z. B. weit höhere Temperaturen zur Verdampfung, was unglaublich erscheint, wenn man die Dispersität der Ölphase im Gasmedium bedenkt. Also wird N_2 nicht in das Modell einbezogen. Dafür wird in der Prozessoptimierung der zur Koks-Verbrennung nötige O_2 durch Luftzufuhr bereitgestellt. Das ist wirtschaftlicher als der durch Luftverflüssigung hergestellte reine O_2 , wie er in Versuchsreihen der TU Wien eingesetzt wurde.

Wie in der Literatur geschildert, wird das Rohöl vorgeheizt (in diesem Modell durch die Abgase der Koksverbrennung und die Abwärme des HT-Reaktors), verdampft aber erst in dem Moment, in dem es auf das heiße Katalysatorbett am Reaktoreingang trifft (in Abb. 31 als Heizer H2 modelliert, der der Katalysatormasse soviel Energie entzieht, wie für die komplette Verdampfung des Algenöls notwendig ist). Als Katalysatormodell wird ein Aluminosilikat herangezogen, genauer gesagt Al_2SiO_5 und als „solid“ definiert. Dies begründet sich in seinem inerten Wesen und der relativen Ähnlichkeit zu den in Realität eingesetzten aber in ASPEN Plus® nicht verfügbaren Silikaten.

Das verdampfte Algenöl tritt in den Riser ein und zieht durch Unterdruck einen Teil der Katalysatorpartikel mit sich. Eine Zahl für den so erzeugten Katalysatordurchsatz im Riser ist in der Literatur nicht genannt. Durch Hochrechnung des aus [41] bekannten maximalen Rohöl-Durchsatzes von 3 l h^{-1} , wofür in der FCC-Einheit 9 - 11 kg Katalysator zirkulierten, auf die in dieser Simulation (näherungsweise) eingesetzten 120 l h^{-1} ist somit ein Faktor von 40 bekannt, mit der auch die Katalysatormasse multipliziert wird. Natürlich steigt das CTO-Verhältnis nicht linear an, doch ohne Angaben ist dies die beste zu treffende Annahme. Somit zirkulieren in diesem Simulationsmodell 400 kg Katalysator in der FCC-Einheit. Als weitere Annahme wird festgelegt, dass stündlich 10 M% des Katalysators den Riser durchwandern, was somit einem Katalysator-Durchsatz von 40 kg h^{-1} entspricht. Dieser Durchsatz wird im Modell durch den idealen Separator S5 eingestellt, während er die restliche Katalysatormasse zirkulieren lässt.

Die beiden Ströme (Katalysator und verdampftes Algenöl) werden dem Riser zugeführt, der aus den in Reihe geschalteten zwei Reaktoren R1 (simuliert Reaktionen in der Initialphase) und R2 (simuliert Reaktionen der restlichen Verweilzeit) aufgebaut ist. Eine Trennung in zwei Reaktormodelle war nötig, da R1 stöchiometrisch arbeitet (die eintretenden Reaktionen sind hinlänglich bekannt und recht simpel) während R2 über eine Ausbeuterechnung realisiert werden musste. Beide Reaktormodelle sind adiabatisch ausgelegt, da der Wärmeübergang über die Riserwand als vernachlässigbar einzustufen ist [40].

Durch die Arbeiten [40] und [41] konnte nachgewiesen werden, dass die Verkokung im FCC-Prozess größtenteils über Polyaromatenbildung verläuft. Die Aromaten werden aus C_3 -Resten der TAG-Aufspaltung (vgl. Abb. 9, Seite 15) über den Diels-Alder-Mechanismus mit anschließender Dehydrogenierung gebildet. Dieses C_3 -Intermediat ist in der Simulation nicht darstellbar, sodass ein Weg gefunden werden musste die TAG-Aufspaltung in einer stöchiometrischen Gleichung mit der Verkokung zu modellieren. Das Reaktionsmodell aus Abb. 29 stellt dafür den geeignetsten Weg dar und wird zur Ausarbeitung der in R1 eingespeisten stöchiometrischen Gleichungen verwendet (siehe Tab. 18; nach [40] vollständige TAG-Umsetzung). Die Glycerinreste von 6 mol TAG reichen aus um ein Mol Tetracen zu bilden. Dieser Stoff wird in der Simulation als Modellsubstanz des polyaromatischen Kokes genutzt. Der so im Prozess entstehende Koks (entsteht nur in den ersten 50 ms der etwa 150 ms, die der Gasstrom durch den Riser benötigt) wird zusammen mit dem Katalysator am Riserausgang durch einen Partikelseparator (S2) vom Produktstrom abgetrennt und gelangt in den Regenerator.

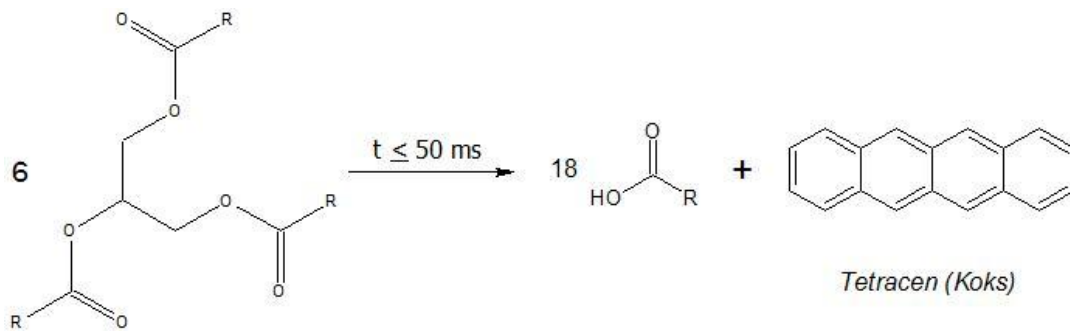


Abb. 29: Modellgleichung der FCC-Initialphase

Tab. 18: In R1 (Initialphase FCC-Riser) eingespeiste Reaktionsgleichungen

Lfd. Nr.		Reaktionsgleichung	Umsatzfaktor f_i
1	6 TRIPA	→ 18 PALMS + COKE	$f_{\text{TRIPA}} = 1$
2	6 TRIOL	→ 18 OELS + COKE	$f_{\text{TRIOLE}} = 1$
3	6 TRILIN	→ 18 LINOLS + COKE	$f_{\text{TRILIN}} = 1$
4	6 TRILEN	→ 18 LINOLENS + COKE	$f_{\text{TRILEN}} = 1$

Nach R1 gelangen die in den ersten 50 ms gebildeten FFS in den Ausbeutereaktor R2, in dem die restlichen Reaktionen im Riser simuliert werden.

Wie bereits unter 2.4 ausführlich behandelt, verläuft die Deoxygenierung im FCC-Riser größtenteils über H_2O -Bildung und der Sauerstoffgehalt des Rohöls wird komplett entfernt. Der dafür nötige H_2 wird durch Dehydrierung, Cyclisierung und Aromatisierung gewonnen. Methanisierung und WGS-Reaktionen werden im Simulationsmodell vernachlässigt, da kein zusätzlicher H_2 dem Prozess zugeführt wird, was diese Nebenreaktionen stark hemmt. Die für das Modell nötigen Ausbeuten (Stöchiometrien konnten nicht befriedigend ermittelt werden) werden ähnlich zu den Berechnungen zum HC-Reaktor in 4.4.5 ermittelt. Diese Rechnungen sind im App. B1 ausführlich beschrieben. Beim FCC-Verfahren entstehende Aromaten werden durch Benzen (Aromatenmodell der Naphtha-Fraktion) und Naphthalin (Kerosin-Fraktion) modelliert, Cycloalkane und Cycloalkene durch Cyclohexan bzw. Cyclohexen vertreten.

Da im FCC-Prozess das HT erst nach dem Cracking durchgeführt wird, liegen als Produkte größtenteils ungesättigte Verbindungen vor. Die in R2 eingebauten molaren Ausbeuten sind in Tab. 19 aufgezählt. Sie beziehen sich auf den Eingang von 140 kg (100 kg Algenöl und 40 kg Katalysator).

Durch den idealen Separator S2 werden in der Simulation alle Produkte aus der FCC-Einheit entfernt, während die als solid definierten Feststoffe Katalysator und Koks in den Regenerator fallen. Der Produktstrom wird in FCC200, dem Stripping, aufgearbeitet. Da dafür eine vorgehende Abkühlung nötig ist, wird der Produktstrom zur Aufheizung mehrere kalter Prozessströme verwendet. So wird der Eingangsstrom des HT-Reaktors in FCC500 auf Reaktionstemperatur geheizt, beide Eduktströme des SMR vorgeheizt und schließlich der Sumpf der Rektifikationskolonne K1 verdampft.

Der Regenerator ist eine Katalysatorwirbelschicht, in der unter Sauerstoffzufuhr der an den Katalysatorpartikeln anhaftende Koks zu Rauchgas umgesetzt wird. Diese Wirbelschicht wird durch das Einspeisen von Frischluft erzeugt, sodass kein Energieeintrag zur Verwirbelung bilanziert werden

müsste. Mit welchem Druck die Frischluft zur Fluidisierung des Katalysatorbettes zugeführt werden muss, ist in der Literatur nicht beschrieben. Bei einer Partikelgröße des Katalysators von 20 μm [41] wird das Frischluft-Gebläse aber wohl vernachlässigbar wenig Strom verbrauchen. Wie schon der Eingangsdruck von CH_4 , so wird demnach auch das Gebläse der Frischluft außerhalb des Bilanzierungsraumes gesetzt. Ein λ -Wert für den Verbrennungsluftüberschuss in einem Regenerator ist nicht bekannt, sodass annahmsweise soviel Luft zugeführt wird, dass ein Drittel mehr O_2 den Regenerator passiert, als für die vollständige Koksverbrennung nötig wäre. Somit werden dem Regenerator pro Stunde fast 70 kg Frischluft zugegeben. Der Koks setzt sich dabei in CO_2 und Wasser um. Auf CO als Produkt unvollständiger Verbrennung wird verzichtet, da eine konventionelle Prozesssteuerung zur vollständigen Verbrennung angestrebt wird. Die Reaktion der Koksverbrennung ist im stöchiometrischen Reaktor R3 eingebaut und in Tab.20 aufgelistet. Diese Verbrennungsreaktionen erzeugen Wärme, die vom Katalysatorbett aufgenommen wird und neben dem eintretenden Algenöl auch die zugeführte Frischluft aufheizt. Zur Modellierung dieser Wärmeintegration wird R3 adiabatisch berechnet, sodass der Produktstrom sämtliche Enthalpie besitzt und diese über die Wärmeströme Q1 und Q2 abgibt.

Das entstehende Rauchgas wird durch Separator S4 aus der FCC-Einheit geleitet und auf 2 bar verdichtet (Kompression dient besserem Wärmeübergang) zur Algenöl-Vorwärmung genutzt. Dieses Rauchgas könnte als Wärme- und Kohlenstoffträger zur Algenkultivierung genutzt werden. Das müsste im Rahmen von Versuchsreihen jedoch erst untersucht werden, sodass im Modell das Rauchgas nach Abkühlung auf eine angemessene Temperatur von 30 °C im Prozess als Abgas anfällt.

Der regenerierte Katalysator arbeitet laut [41] in dessen Pilotprozess über 100 Betriebsstunden ohne Leistungseinbußen. In der Simulation wird daher angenommen, dass bei einer kontinuierlich im Prozess zirkulierenden Katalysatormenge von 400 kg nicht mehr als 1 kg Katalysator pro Stunde ausgetauscht werden muss (mehr aufgrund des Abriebs als der Deaktivierung). Dieser Austausch wird durch Extraktion von 1 kg Katalysator in S3 und Einspeisung der gleichen Masse Katalysators in Mixer M2 vorgenommen.

Die FCC-Einheit an der TU Wien verfügt über einen Einbau zur Reaktortemperierung. Diese wird in Veröffentlichungen vorrangig zum Kühlen benötigt. Im erstellten Simulationsmodell jedoch muss nachgeheizt werden um konstant 750 °C im Regenerator zu halten. Diese Regeneratortemperatur wird gewählt, weil am Riserausgang etwa 700 °C herrschen und der Regenerator meist etwa 50 °C wärmer ist [41]. Da das Algenöl-Modell erst bei höheren Temperaturen vollständig verdampft (etwa 658 °C), herrschen natürlich auch im Riser und Regenerator entsprechend höhere Temperaturen als in den Versuchsreihen von [41]. Die Wärme für das Temperierungsmodell EXTERN wird aus dem Furnace über einen Heizkreislauf bezogen (siehe 4.5.4). Dass nachgeheizt werden muss, erklärt sich nicht nur durch die höhere Verdampfungsenthalpie von Algenöl, sondern auch durch den Einsatz von Luft statt reinem O_2 , was die Aufheizung einer circa vierfachen Masse bedarf.

Tab. 19: Ausbeuten des Riser-Reaktors R2 je kg Durchsatz

Stoff	Ausbeute [mol/kg _{Einsatz}]
BENZ	2,3367E-03
CHEXEN	3,0348E-04
CHEXAN	1,1916E-04
C18EN	1,5572E-07
C18I	2,8339E-08
C17EN	5,8538E-12
C17I	7,1281E-07
C16EN	5,3811E-04
C16I	1,0481E-04
C15EN	7,1298E-07
C15I	5,5362E-08
C14EN	5,0496E-08
C14I	4,3122E-07
C13EN	1,5513E-03
C13I	2,5418E-04
C12I	2,3551E-05
C11EN	8,8727E-06
C11I	2,1339E-05
C9I	3,6730E-04
C7EN	1,2060E-05
C7I	7,2846E-05
C6EN	1,5676E-05
C5EN	2,7030E-05
C4EN	3,6937E-05
C3EN	3,9607E-05
WATER	6,8463E-03
DIOXID	2,1537E-04
MONOXID	1,1297E-05
PALMS	0,0000E+00
OELS	0,0000E+00
LINOLS	0,0000E+00
LINOLENS	0,0000E+00
NAPHT	7,5155E-04
C8I	6,5358E-05
Inerte Stoffe	COKE CAT N2

Tab. 20: Verbrennungsreaktion im Regenerator (R3)

Lfd. Nr.	Reaktionsgleichung	Umsatzfaktor f_i
1	COKE + 21 O ₂ → 18 CO ₂ + 6 H ₂ O	$f_{\text{COKE}} = 1$

4.5.3 FCC200 - Stripping

Der Stripping-Abschnitt (dargestellt in Abb. 32) umfasst die Kondensation des Produktdampfes und die Abspaltung der leichtflüchtigen Gase und des Wasserdampfes. Der größte Teil der Abwärme konnte durch Wasserdampfproduktion aller drei vorgestellten Druckniveaus zurückgewonnen werden. Ein weiterer Teil Abwärme wird in HX2 an die Flüssigphase des Gas-Flüssig-Separators F1 abgegeben, der sich zusätzlich durch Aufnahme der Kondensationswärme der Kolonne K1 in FCC700 aufheizt. Weiterhin muss der FCC-Produktstrom mit Kühlwasser auf 90 °C abgekühlt werden, damit sich in F1 eine angemessene Phasentrennung einstellt (durch SA ermittelt). Da insbesondere CO₂ nicht ohne weiteres aus der Flüssigphase entweicht, ist der Einbau eines zweiten Phasentrenners F2 nötig, welcher unter Vakuum (0,2 bar) arbeitet (ebenfalls in einer SA untersucht). Der so erhaltene Gasstrom wird nach Kompression auf Normdruck erneut in F1 eingespeist um als Stripping-Gas zu fungieren. Dieser Aufbau erwies sich als sehr effizient, da der Produktverlust sehr gering ist, während die Gasabspaltung ihr Maximum erreicht. Jedoch geht mit Wasser und Abgasen auch der Großteil der Naphthafraktion verloren. Dieser verlorene Kraftstoffanteil wird in FCC300 verbrannt und somit zur Wärmeproduktion im Furnace genutzt. Das wurde in der Modellierung als energetisch sinnvoller betrachtet, als eine Rückgewinnung des Naphthas.

4.5.4 FCC300 – Furnace

Im FCC-Verfahren wird der Furnace, analog 4.3.4 modelliert, neben der Wärmebereitstellung zum Steam Reforming für die Temperierung der FCC-Einheit genutzt (siehe Abb. 33). Da die Integration der FCC-Einheit im Furnace technisch schwierig zu gestalten wäre, würde die Wärmeübertragung durch einen Heizölkreislauf zwischen Furnace und FCC-Einheit realisiert werden. Im Simulationsmodell wird solch ein Kreislauf nicht modelliert sondern nur über einen idealen Wärmeübergang dargestellt. Der Furnace benötigt stündlich etwa 470,6 kg Frischluft um das Verbrennungsluftverhältnis λ von 1,4 zu erfüllen.

4.5.5 FCC400 –Steam Reforming

Das Steam Reforming (in Abb. 34 dargestellt) wird nach Angaben in Abschnitt 4.3.1 simuliert.

Die Verdampfung des Wassers und die Aufheizung des CH_4 -Stroms erfolgt durch den Produktstrom der FCC-Einheit. Anschließend erfolgt eine Vorheizung des Reaktionsgemisches durch den Produktstrom des SMR-Reaktors, ehe es im Furnace auf die benötigte Reaktionstemperatur von 760 °C gebracht wird. Da der Produktstrom somit sogar unter die für das WGS nötigen 440 °C fällt, muss er im Furnace erneut aufgeheizt werden. Die Temperatur des SMR-Reaktors wird ebenfalls durch den Furnace konstant gehalten. Die beim WGS zu entziehende Wärmeenergie ist so gering, dass auf eine Wärmeintegration mit einem Prozessstrom verzichtet und der Reaktor modellhaft mit Kühlwasser auf konstanter Temperatur gehalten wird. Im Pilotprojekt würden als Kühlmittel eher Heizöle eingesetzt werden. Um den Einbau eines weiteren Stoffes im Simulationsmodell zu umgehen, reicht modellhaft hierbei auch Kühlwasser, erfüllt es doch denselben bilanztechnischen Zweck. Da im FCC-Verfahren nur wenig H_2 und somit nur wenig Abwärme produziert wird, kann ebenfalls auf die Umsetzung des hohen Temperaturniveaus des WGS-Produktstromes in HDD oder MDD verzichtet werden, sodass lediglich NDD hergestellt wird. Die restliche Abwärme wird von Kühlwasser aufgenommen, sodass das Produktgas mit 30 °C in die PSA-Einheit geht. Die bei der isentropischen Verdichtung in C3 zusätzlich entstehende Wärme wird durch Direktkühlung des Verdichters mit Kühlwasser (im Modell als nachgeschalteter Kühler H12 simuliert) dargestellt.

Das vom H_2 abgespaltene Abgas wird zur Verbrennung in den Furnace in FCC300 geleitet.

4.5.6 FCC500 - Hydrotreatment

Alle in 4.3.3 aufgestellten Annahmen und Reaktionsbedingungen werden auch für den FCC-HT-Reaktor (Abb. 35) übernommen. Der Reaktionsmasse werden stündlich über $3,4\text{ kg H}_2$ zugeführt, wovon fast $2,56\text{ kg h}^{-1}$ aus dem in FCC600 recycelten H_2 bestehen. Das entspricht einem Anteil recycelten H_2 von fast 75 M%. 95 M% des eingesetzten H_2 werden wie im HEFA-HT-Prozess zur Reaktorkühlung direkt in das Katalysatorbett eingespeist. Am Reaktorausgang sammeln sich je Stunde an die $13,7\text{ kg}$ Gasphase und etwas über 45 kg Flüssigphase an. Der Gasanteil ist somit höher als im HEFA-Verfahren. Da in FCC das prozessierte Rohöl bereits im Vorfeld gecrackt und somit teilweise in flüchtigere Verbindungen überführt wurde, verbleibt ein größerer Teil des HT-Produktstroms bei gegebener Temperatur und Druck in der Gasphase und wird erst in FCC600 zur Kondensation gebracht. Im HT-Reaktor werden die in Tab. 21 aufgelisteten Reaktionen definiert, die in Reihe durchgerechnet werden.

Tab. 21: Reaktionsgleichungen, die in dem HT-Reaktor des FCC-Prozesses eingespeist wurden

Lfd. Nr.	Reaktionsgleichung					Umsatzfaktor f_i
1	CHEXEN	+	H ₂	→ CHEXAN		$f_{\text{CHEXEN}} = 1$
2	C18EN	+	H ₂	→ C18		$f_{\text{C18EN}} = 1$
3	C17EN	+	H ₂	→ C17		$f_{\text{C17EN}} = 1$
4	C16EN	+	H ₂	→ C16		$f_{\text{C16EN}} = 1$
5	C15EN	+	H ₂	→ C15		$f_{\text{C15EN}} = 1$
6	C14EN	+	H ₂	→ C14		$f_{\text{C14EN}} = 1$
7	C13EN	+	H ₂	→ C13		$f_{\text{C13EN}} = 1$
8	C11EN	+	H ₂	→ C11		$f_{\text{C11EN}} = 1$
9	C7EN	+	H ₂	→ C7		$f_{\text{C7EN}} = 1$
10	C6EN	+	H ₂	→ C6		$f_{\text{C6EN}} = 1$
11	C5EN	+	H ₂	→ C5		$f_{\text{C5EN}} = 1$
12	C4EN	+	H ₂	→ C4		$f_{\text{C4EN}} = 1$
13	C3EN	+	H ₂	→ C3		$f_{\text{C3EN}} = 1$
14	CO ₂	+	H ₂	→ CO	+ H ₂ O	$f_{\text{CO}_2} = 0,056$
15	CO	+ 3	H ₂	→ CH ₄	+ H ₂ O	$f_{\text{CO}} = 1$
16	CO ₂	+ 4	H ₂	→ CH ₄	+ 2 H ₂ O	$f_{\text{CO}_2} = 0,22$

Durch den Produktstrom der FCC-Einheit kann der Eingangsstrom von R7 auf Reaktionstemperatur gebracht werden. Die aus dem HT-Reaktor abzuführende Wärme wird vom vorgewärmten Algenöl aufgenommen, welches anschließend in den FCC-Reaktor eingespeist wird.

4.5.7 FCC600 -H₂-Recycling

Nach Druck- und Temperaturminderung auf PSA-Niveau (30 bar und 30 °C) kondensiert schließlich der in der Gasphase verbliebene HT-Produktstrom aus (vgl. Abb. 36). Die meiste Abwärme wird zur Produktion von MDD und NDD genutzt. Da im HT kein Wasser entsteht (es ist dank vorrangiger FCC-Prozessierung kein Sauerstoff mehr enthalten, welcher über HDO zu entziehen wäre), kann der Abgasstrom ohne weitere Behandlung direkt in die PSA-Einheit zur H₂-Rückgewinnung eingespeist und der zusammengeführte Produktstrom in FCC700 thermisch fraktioniert werden. Durch die Abgastrennung erwärmen sich die Ströme, im Falle vom Abgasstrom mit 44 °C über die eigentliche PSA-Temperatur. Dieser geringe Unterschied wird hier aber als unproblematisch angesehen. Das desorbierte Abgas der PSA-Einheit wird zur Wärmeproduktion im Furnace verbrannt (FCC300).

4.5.8 FCC700 - Downstreaming

Da die Naphtha-Fraktion durch Stripping in FCC200 und Abgasabfuhr in FCC600 dem Prozess bereits nahezu komplett entzogen wurde, verbleibt im Downstream-Abschnitt (Abb. 37) nur eine Rektifikationskolonne. Diese wird unter Vakuum betrieben (0,1 bar) und die niedrigere Feed-Temperatur durch MDD-Produktion erreicht, sodass die gewünschten SPK am Kopf und am Sumpf erneuerbarer Diesel gewonnen werden. Die Parameter der Rektifikationskolonne sind in Tab. 22 aufgelistet und wurden analog Kapitel 4.3.5 ermittelt. Die partielle Kondensation am Kopf wird durch das Stripping-Intermediat aus FCC200 eingeleitet, während der Sumpf durch den Produktstrom der FCC-Einheit verdampft wird. In der SPK-Fraktion ist noch eine sehr geringe Menge Gasanteile (H_2 , CO, CO_2 , LPG) von etwa einem Masseprozent enthalten, die aber schlussendlich unter Normdruck und 30 °C abgetrennt und in FCC300 im Furnace verbrannt werden können.

Tab. 22: Kolonnenparameter K1 in FCC700

Parameter	Wert
Druck [bar]	0,1
Trennstufenzahl n	40
Feedstufe	20
Feed-Temperatur [°C]	145
Rücklaufverhältnis v (molar)	0,906
Molares Destillat-Feed-Verhältnis	0,847738
Kondensation	partiell

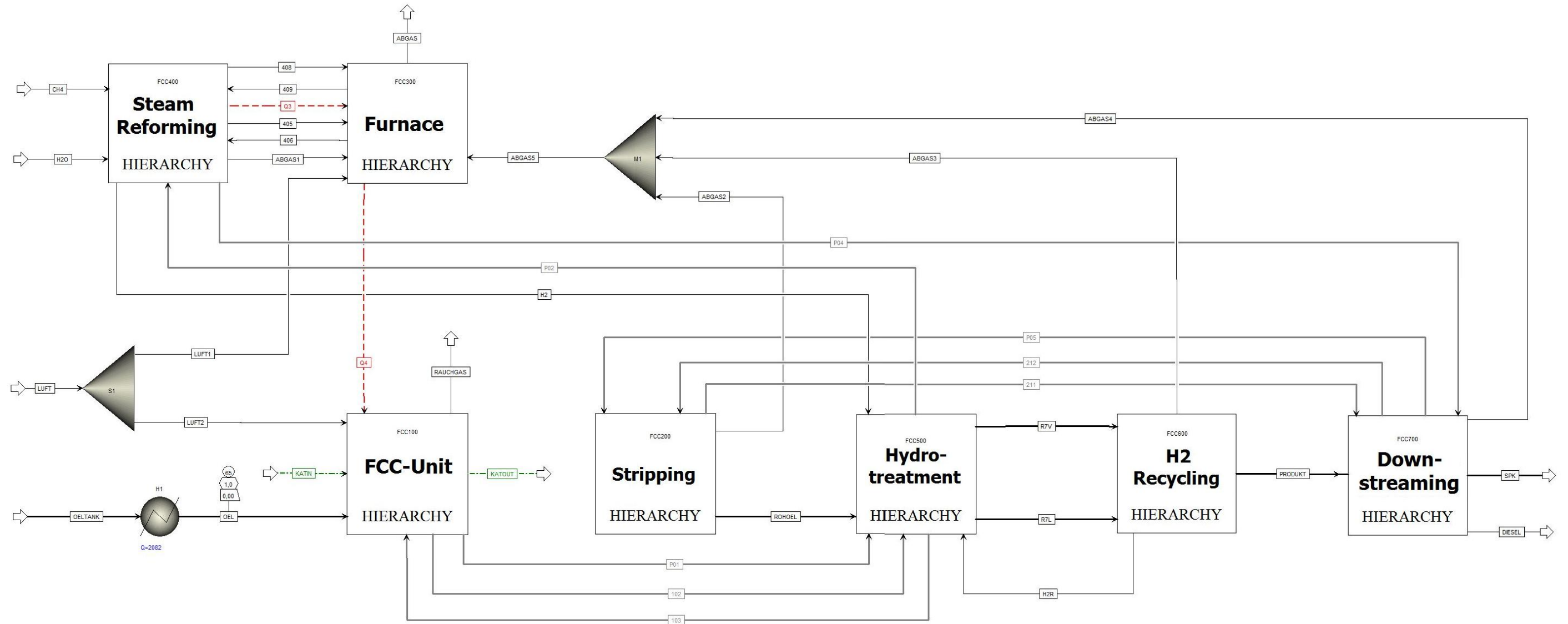


Abb. 30: FCC000 - Gesamtprozess des FCC-Verfahrens

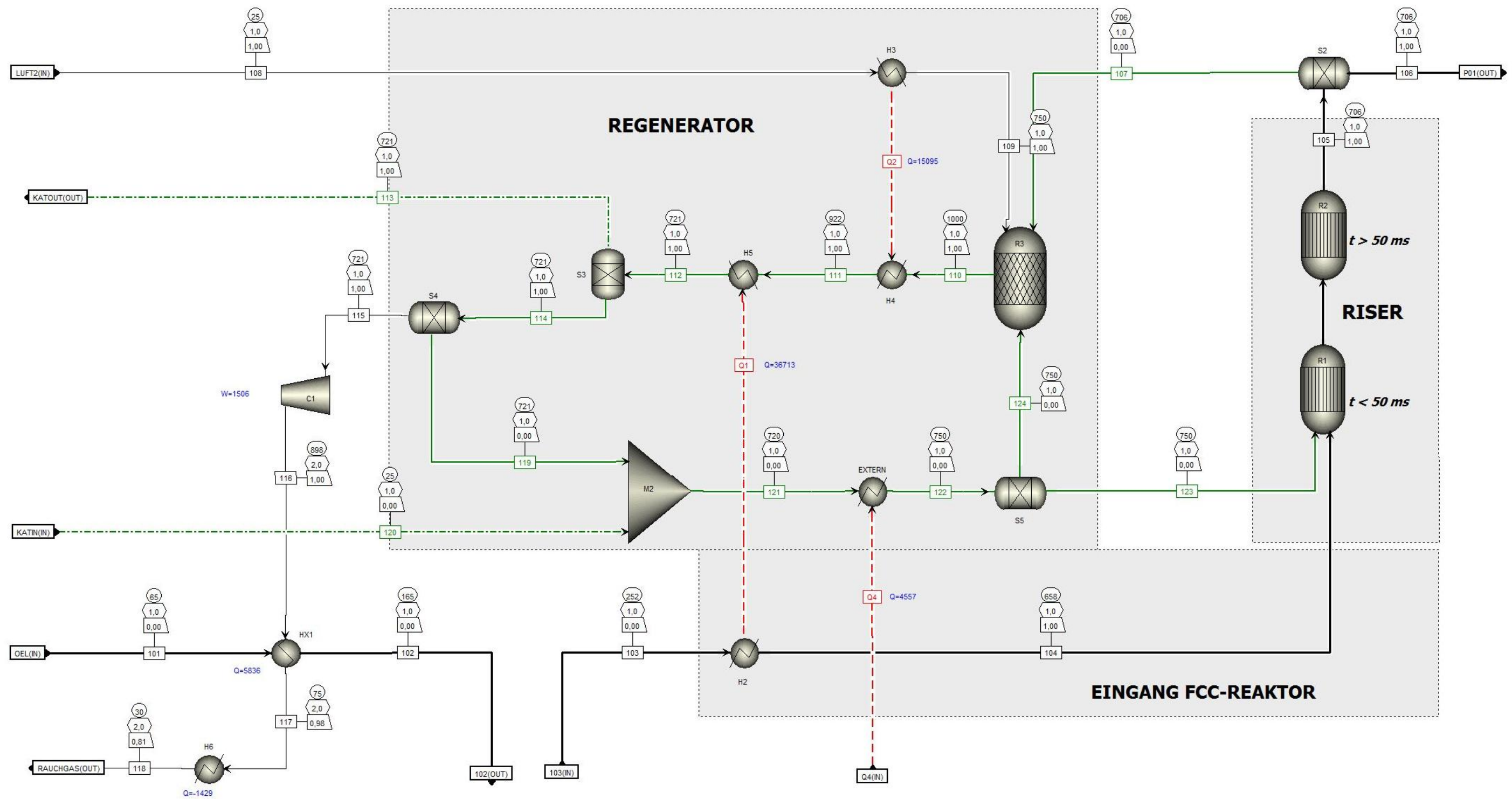


Abb. 31: FCC100 - Gekoppelte FCC-Einheit

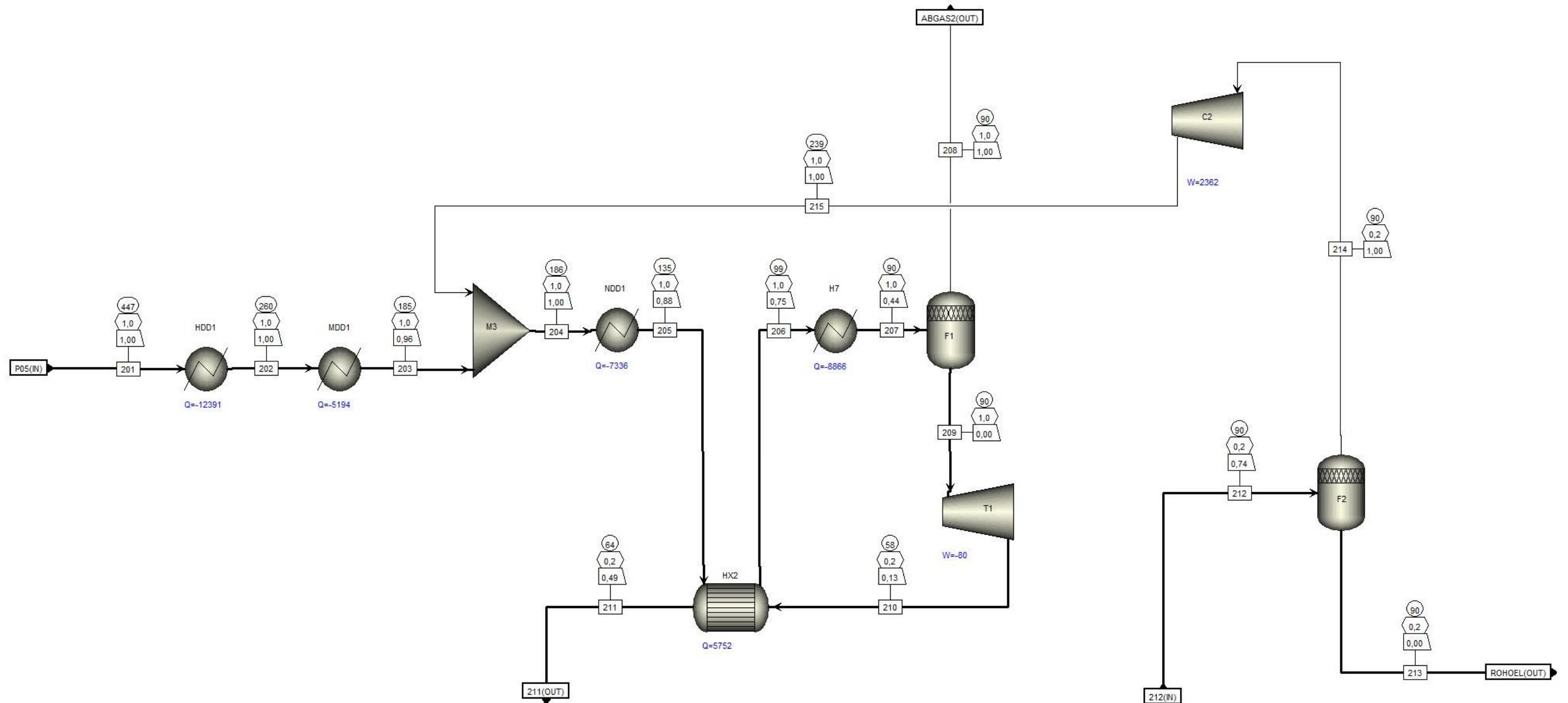


Abb. 32: FCC200 - Stripping

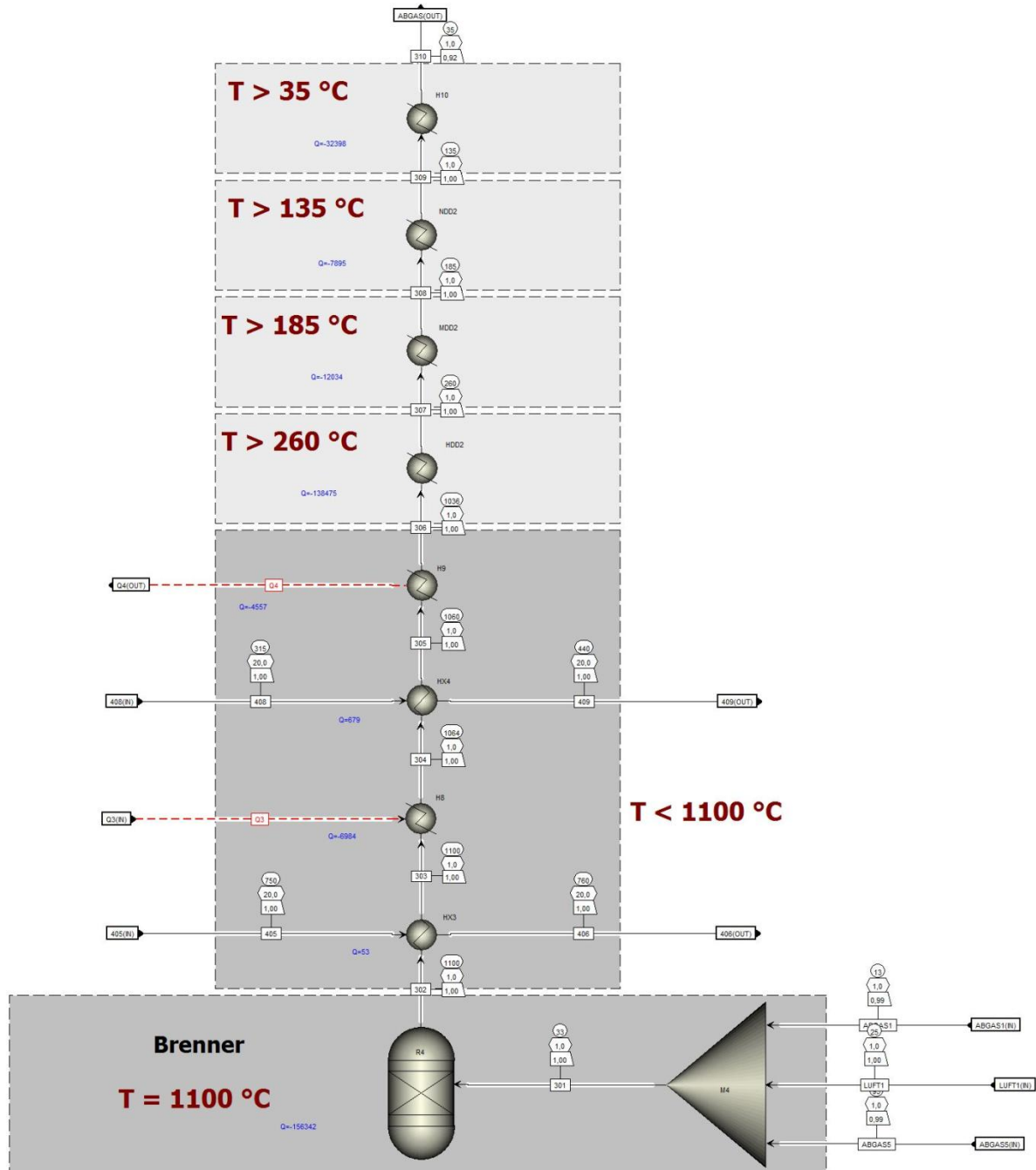


Abb. 33: FCC300 - Furnace

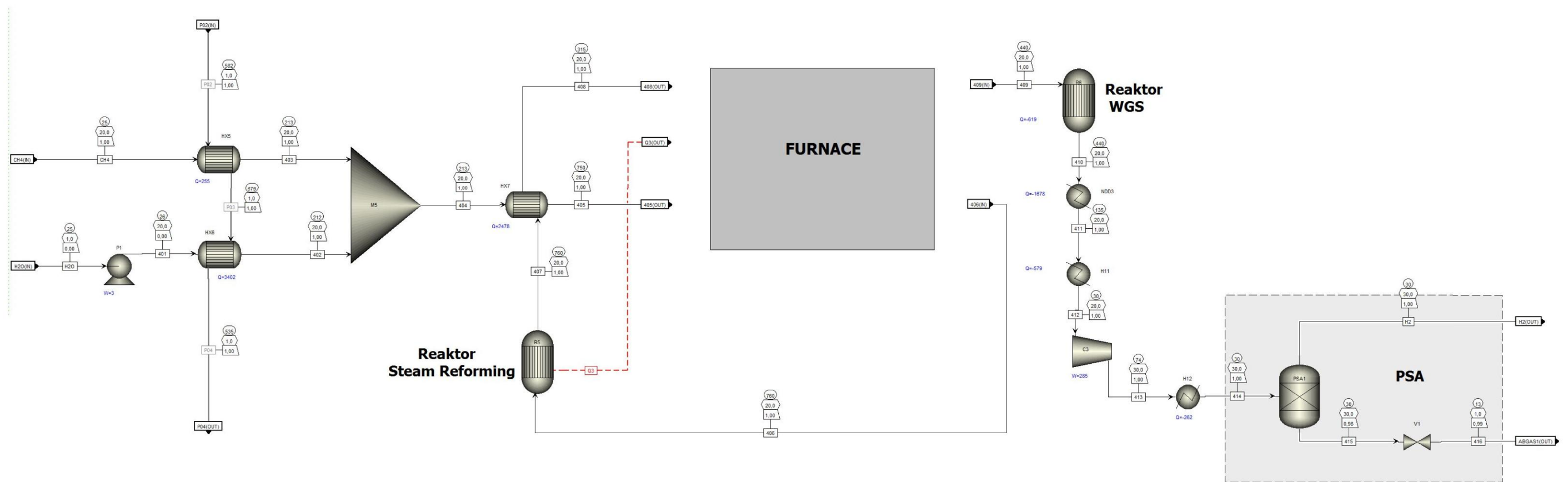


Abb. 34: FCC400 – Steam Reforming

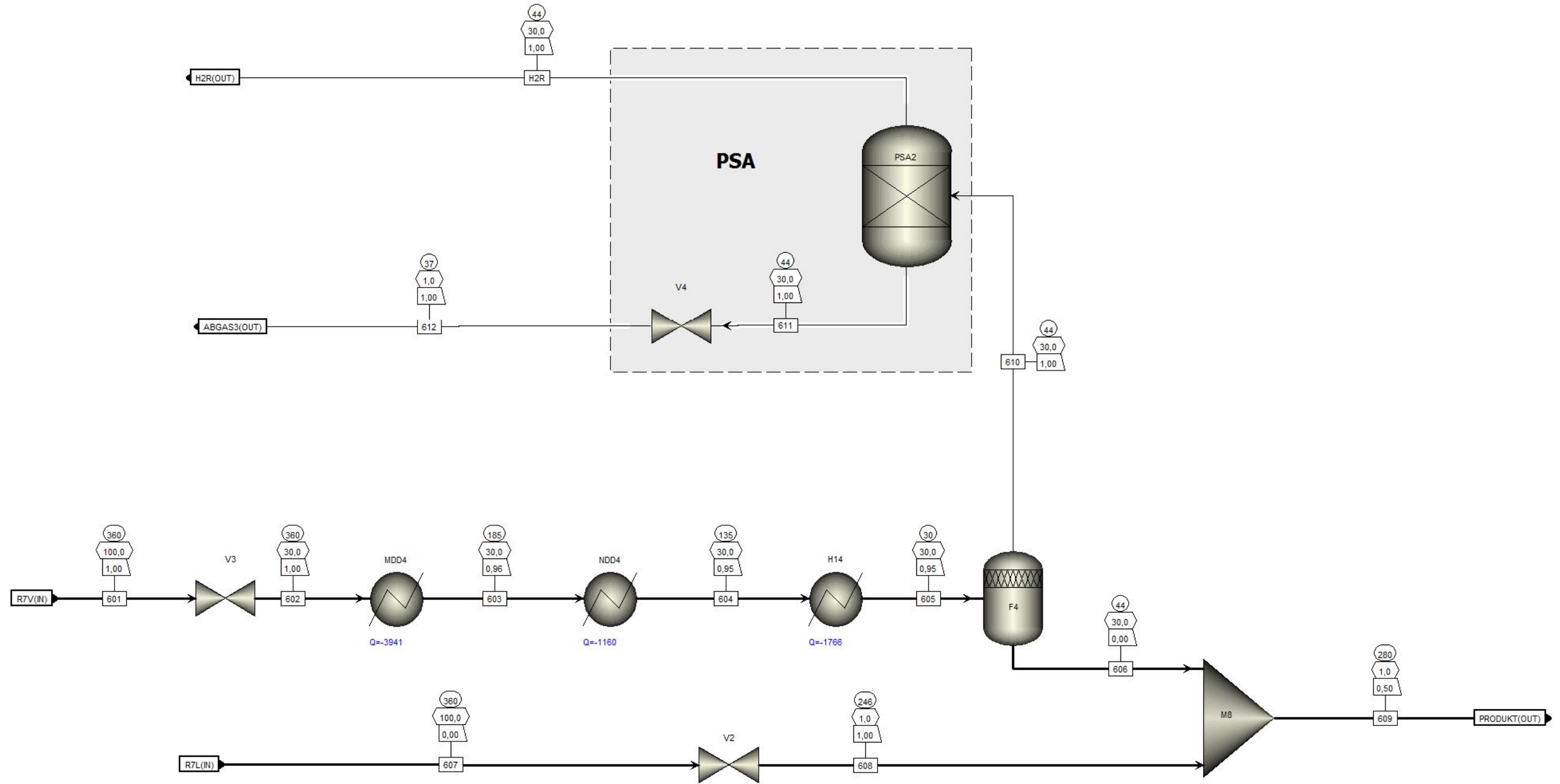


Abb. 36: FCC600 - H₂-Recycling

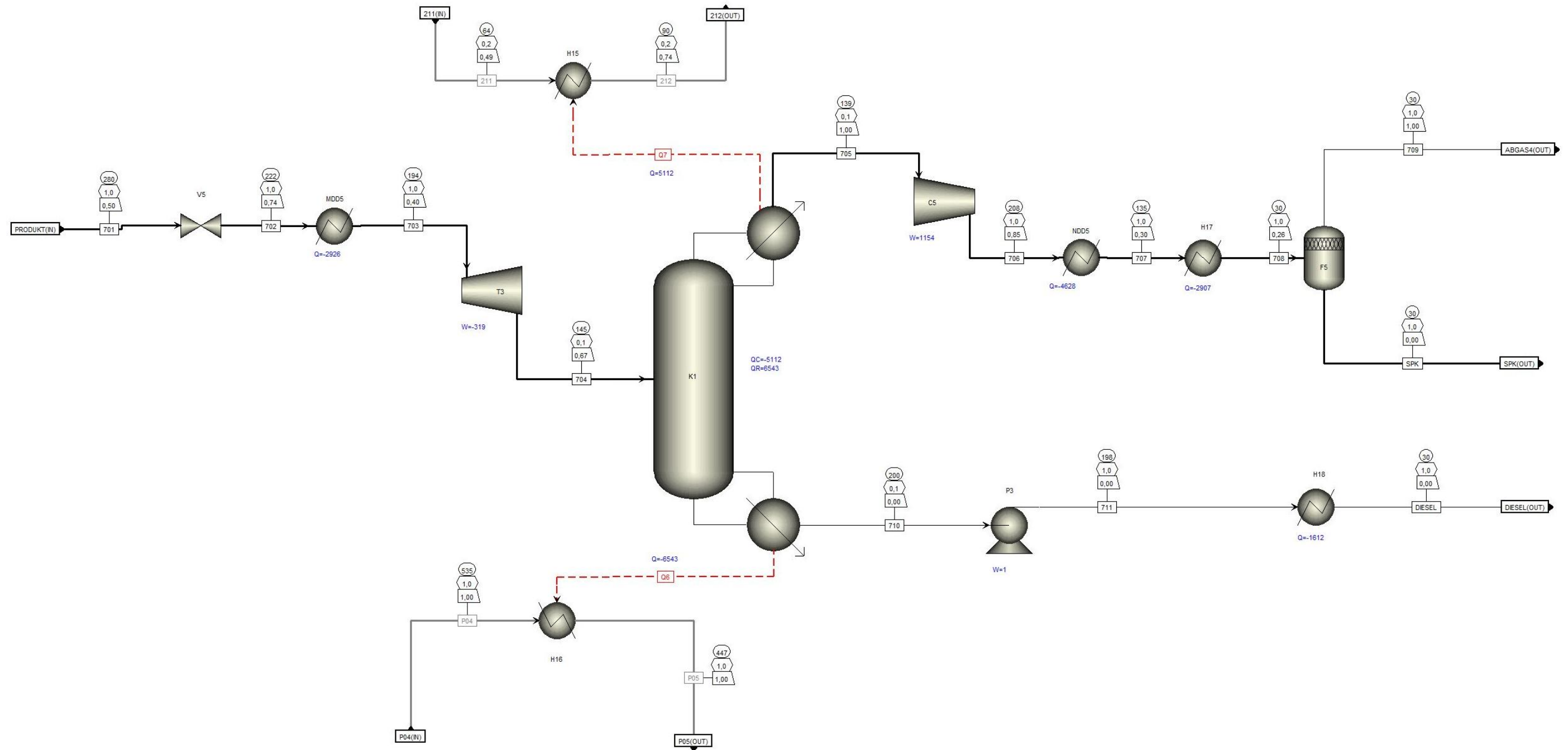


Abb. 37: FCC700 - Downstreaming durch thermische Fraktionierung

4.6 TC-Modellierung

4.6.1 TC000 - Gesamtprozess

Das Hauptfließbild ist in Abb. 38 auf Seite 95 dargestellt und alle im TC-Simulationsmodell eingesetzten Stoffe können in App. C2-1 nachgeschlagen werden.

In diesem Verfahren wird Wasser nicht nur zum Steam Reforming benötigt, sondern auch zur Erhöhung der Flussrate im TC-Reaktor in TC100. Ein Großteil des eingesetzten Wasser kann im Kreislauf gefahren werden, lediglich für das SMR wird nur Frischwasser genutzt. Begründet ist dieses Vorgehen in der Wasserverunreinigung mit nicht- bzw. teilumgesetztem Algenöl: Es ist nicht bekannt inwiefern diese Verunreinigung das SMR beeinflussen würde, weshalb dem SMR in TC200 nur Frischwasser zugeführt wird. Die Verunreinigungen stauen sich im Kreislauf schnell auf, sodass kein Öl-Wasser-Gemisch im gewünschten 2:1-Verhältnis mehr erreichbar wäre, weshalb dem Wasserkreislauf stetig Abwasser entzogen wird.

Nach dem Thermischen Cracken werden aus dem Intermediat in TC300 Koks und Wasser entfernt, ehe es im HT-Reaktor (TC400) aufgearbeitet wird. Nach dem HT wird wie gehabt überschüssiger H_2 recycelt und der Kraftstoffstrom wird in TC600 durch Rektifikation thermisch in Naphtha, Diesel und das gewünschte SPK fraktioniert.

Durch Durchführung der Pinch-Analyse und Abwärmenutzung konnte der energetische Wirkungsgrad η_E des Prozesses gesteigert werden. Zum Vergleich sind in App. C3 und C4 die Pinch-Analyse und Fließbilder des Grundprozesses vor Prozessoptimierung und Wärmeintegration aufgelistet.

4.6.2 TC100 – Furnace & Thermal Cracking

Im TC-Verfahren wird der Furnace, modelliert analog zu 4.3.4, neben der Wärmebereitstellung zum SMR für die Aufheizung des TC-Reaktors R2 genutzt (siehe Abb. 39). Der Furnace benötigt stündlich etwa 425 kg Frischluft um das Verbrennungsluftverhältnis λ von 1,4 bei der vollständigen Verbrennung aller Abgasströme im Prozess zu erfüllen.

Anhand der Versuchsreihen von [46] empfiehlt es sich, das Rohöl zusammen mit Wasser zu prozessieren, da so die Kettenlängen der Produkte eher denen der in den TAG gebundenen FS ähneln. Dementsprechend wird zunächst Wasser mit dem Algenöl vermischt, ehe dieses Gemisch im TC-Rohrreaktor verdampft und reagiert. Mit steigendem Wasserdampfanteil sinkt jedoch der

Umsatzgrad des Rohöles - [46] berichtet von einem Maximalumsatz in seinen Versuchsreihen von 93,9 % (ohne Dampfzugabe), der bei einem Öl-Wasserdampf-Verhältnis auf etwa 80 % abfällt. Im Modell wurde somit ein Verhältnis von 2:1 gewählt um annahmsweise einen Umsatz von 90 % zu erreichen.

In den Arbeiten von [46], [45], [47] und [76] rangiert die Cracking-Temperatur zwischen 300 und 440 °C. [46] gibt jedoch eine minimale Temperatur von 370 °C bei atmosphärischem Druck an. Als Adaption werden Reaktionsbedingungen von 1 bar und 400 °C gewählt, da bei höheren Temperaturen der Crackinggrad zunimmt und vorrangig kurzkettige Produkte die Folge wären. Der TC-Reaktor würde als Rohrbündel realisiert werden, das quer durch den Furnace verläuft, welcher das Eduktgemisch aufheizt und somit zu TC-Reaktionen führt. Im Simulationsmodell ist diese Aufheizung durch den Wärmetauscher HX4 modelliert, während die Reaktionen im stöchiometrischen Reaktor R2 eingebunden sind. Da der Produktstrom neben KW auch eine beachtliche polare Phase und feine Kokspartikel beinhaltet, wird er anschließend zur Phasenabtrennung in TC300 geleitet.

Im Reaktor entsteht wie beim FCC-Prozess Koks. Da kein Katalysator vorhanden ist jedoch mehr in Form elementaren Kohlenstoffs, denn als Polyaromaten [46], weshalb elementarer Kohlenstoff als Modell für Koks gewählt wird.

Die Datenlage zum TC-Verfahren ist im Vergleich zu HEFA und FCC sehr dürftig. Aus den Arbeiten [46], [45], [47] und [76] konnten aber einige Massenanteile der entstehenden Produkte näherungsweise adaptiert werden. Diese Werte wurden durch Einsatz des Solvers in Excel® auf das eingesetzte Algenöl-Modell angepasst, sodass die in Tab. 23 aufgeführte Stöchiometrie in R2 eingebaut wird. Wie diese Stöchiometrie genau berechnet wurde, wird in App. C1 ausführlich dargelegt.

Tab. 23: In TC-Reaktor R2 eingespeiste stöchiometrische Gleichung

Eduktseite		Produktseite	
mol	Stoff	mol	Stoff
28,2947	TRIPA	14,8809	HYDRO
28,5025	TRIOI	68,1694	DIOXID
26,1910	TRILIN	153,5221	MONOXID
21,6317	TRILEN	21,1944	METH
		46,6990	C2EN
		16,1605	C3EN
		6,0602	C4EN
		587,4691	COKE
		59,4135	CHEXAN
		42,6102	CHEXEN
		2,8483	C18
		0,5786	C17
		0,0332	C16
		58,5062	C14
		0,0554	C13
		0,5483	C12

	0,0335	C11
	0,0655	C10
	127,6318	C9
	0,2809	C8
	0,6983	C7
	0,7994	C6
	0,0826	C5
	2,5167	C18EN
	0,0700	C17EN
	0,0074	C16EN
	0,3111	C15EN
	3,3988	C14EN
	0,3740	C13EN
	0,7801	C12EN
	0,9962	C11EN
	1,0501	C10EN
	0,0001	C9EN
	0,1029	C8EN
	1,0526	C7EN
	0,9729	C6EN
	153,6345	C5EN
	0,0014	C18I
	0,0011	C17I
	0,0961	C16I
	0,0875	C15I
	0,0747	C14I
	0,0517	C13I
	1,0237	C12I
	0,6063	C11I
	0,0434	C10I
	44,0572	C9I
	0,0197	C8I
	0,0192	C7I
	0,0116	C6I
	0,0536	C5I
	44,8098	BENZ
	17,1655	NAPH
	2,9026	C5ON
	1,7017	C5OL
	83,3633	C4S
	166,5279	WATER

$f_{\text{TRILEN}} = 0,9$

4.6.3 TC200 –Steam Reforming

Der Prozess des Steam Reforming, der in Abb. 40 abgebildet ist, wird identisch zu 4.3.1 modelliert.

Die Einsatzströme werden mit dem Produktstrom des TC-Reaktors aufgeheizt. Anschließend erfolgt eine Vorheizung des Reaktionsgemisches durch den Produktstrom des SMR-Reaktors, ehe es im Furnace auf die benötigte Reaktionstemperatur von 760 °C gebracht wird. Da der Produktstrom somit sogar unter die für das WGS nötigen 440 °C fällt, muss er im Furnace erneut aufgeheizt werden. Die Temperatur des SMR-Reaktors wird ebenfalls durch den Furnace konstant gehalten. Die beim WGS frei werdende Wärme, wird vom Eduktstrom des HT-Reaktors aufgenommen. Für die PSA ist eine weitere Temperaturerniedrigung nötig. Diese erfolgt über Produktion von HDD und NDD. Auf MDD-Produktion wird aufgrund der geringen übertragbaren Wärmemenge verzichtet. Die restliche Abwärme wird von Kühlwasser aufgenommen (H4), sodass das Produktgas mit 30 °C in die PSA-Einheit eingespeist wird. Die bei der isentropischen Verdichtung in C1 zusätzlich entstehende Wärme wird durch Direktkühlung des Verdichters mit Kühlwasser (im Modell als nachgeschalteter Kühler H5 simuliert) dargestellt. Das vom H₂ abgespaltene Abgas wird zur Verbrennung in den Furnace in TC100 geleitet.

4.6.4 TC300 – Phasentrennung

Wie in Abb. 41 dargestellt, wird der Produktstrom des TC-Reaktors von seinen übrigen Phasen abgetrennt. Dabei handelt es sich um die Feststoffphase Koks und die polare Phase, welche größtenteils aus Wasser besteht. Zunächst wird über Zyclone der Koks abgeschieden. Um die Abscheidung zu begünstigen, wird der Strom durch C2 verdichtet, welcher mit Kühlwasser gekühlt wird (modelliert durch C2COOLER), um eine Aufheizung des Strom und somit Sekundärreaktionen zu unterbinden. Der Koks liegt im Gasstrom in Form von feinen Rußpartikeln vor. Solche Rußpartikel schwanken zwischen 0,5 und 3 µm [77], sodass die Kokspartikel in dieser Größenordnung modelliert werden. Diese Partikelgrößenverteilung ist nötig zur Auslegung der Zyclone. Beim FCC-Verfahren reicht ein feines „Lochblech“ zur Separation aus, was eher den vergleichsweise großen Katalysatorpartikeln geschuldet ist, auf denen der Koks haftet. Im TC-Prozess jedoch liegt entstehender Koks nicht an Katalysator haftend sondern frei in der Gasphase vor. Die Partikel könnten so fein sein, dass sie sich nicht einfach durch ein Sieb abtrennen lassen oder es zusetzen würden. Die Wahrheit liegt vermutlich irgendwo dazwischen, konnte jedoch aus Literaturquellen nicht ermittelt werden, sodass zur Simulation sicherheitshalber Zyclone eingebaut werden. Die Spezifikationen der beiden Zyclonenmodelle (es waren zwei zur zufriedenstellenden Koksabtrennung nötig, obwohl das Modell mehrere Zyclone darstellen kann) sind in Tab. 24 gelistet. Die wichtigen ausgegebenen Werte werden in Tab. 25 aufgezählt. Die berechnete Geometrie der Zyclone kann in App. E6 eingesehen werden.

Tab. 24: In Zyklon-Simulationsmodellen vorgegebene Spezifikationen

Spezifikation	Wert CY
Simulationsmodus	Design
Berechnungsmethode	Leith-Licht
Typ	Barth 1 (runder Einlass)
Abtrennungseffizienz	0,99
Maximaler Druckverlust [bar]	0,5
Maximale Zyklonanzahl	100

Tab. 25: Ausgegebene Zyklon-Parameter in TC300

Berechneter Wert	Wert CY1	Wert CY2
Zyklonanzahl	2	2
Effizienz	0,6091	0,6104
Druckabfall [bar]	0,0211	0,0213

Nach den Zyklonen wird das verbleibende Gemisch abgekühlt. Dies geschieht zunächst über HDD-Produktion, ehe es in TC400 und TC600 zur Aufheizung anderer Ströme genutzt wird. Einige Energie kann danach noch zur Produktion von NDD gewonnen werden, ehe mit Kühlwasser die Optimaltemperatur (laut SA) zur Abscheidung von verschiedenen Abgasen bei 1 bar im Separator F1 erreicht wird. Die verbleibende Flüssigphase wird durch einen Dekanter geleitet, wo die schwerere polare Phase (Wasser mit Spuren von polaren KW wie kurzkettigen Carbonsäuren und Alkoholen) abgeschieden wird. Da dadurch große Mengen Wasser und nicht umgesetztes Öl (was 10 M% des Öleinsatzes ausmacht) verloren gehen, wird ein Teil des Wasserstromes zur Dampfproduktion in TC100 verwendet. Die organische Produktphase wird derweil zum HT in TC400 geleitet.

4.6.5 TC400 - Hydrotreatment

Die in 4.3.3 aufgestellten Annahmen und Reaktionsbedingungen werden auch für den TC-HT-Reaktor (Abb. 42) übernommen. Der Reaktionsmasse werden je Stunde über 7,3 kg H₂ zugeführt, wovon mehr als 6,1 kg h⁻¹ aus dem in TC500 recycelten H₂ bestehen. Das entspricht einem Anteil recycelten H₂ von fast 84 M% und ist somit sogar noch höher als der Recyclingwert im FCC-HT-Reaktor. 95 M% des eingesetzten H₂ werden wie im HEFA-HT-Prozess zur Reaktorkühlung direkt in das Katalysatorbett eingespeist. Der Eingangsstrom wird zunächst durch die Abwärme des WGS-Reaktors in TC200 vorgewärmt, eher er direkt am Reaktoreingang durch den Ausgangsstrom der Zykclone aus der Phasentrennung in TC300 auf Reaktionstemperatur gebracht wird.

Am Reaktorausgang sammeln sich je Stunde an die 55,7 kg Gasphase. Es verbleibt keine Flüssigphase. Das liegt zum Einen wie beim FCC-Verfahren am vorangegangenen Cracking, aber auch am auffallend hohen Anteil kurzketziger Verbindungen, welche bei gegebener Temperatur und Druck in der Gasphase vorliegen und erst in TC500 zur Kondensation gebracht werden können. Im HT-Reaktor werden die in Tab. 26 aufgelisteten Reaktionen definiert, die in Reihe durchgerechnet werden. Entgegen dem FCC-Prozess, kann im TC-Prozess kein hundertprozentiger Umsatz erreicht werden und es liegen zum HT noch immer oxygenierte Verbindungen vor, sodass im TC-HT ein Teil des eingesetzten H₂ für deren Aufspaltung und Deoxygenierung verbraucht werden, was den höheren H₂-Verbrauch im Vergleich zum FCC-HT erklärt.

Tab. 26: Reaktionsgleichungen, die in den HT-Reaktor des TC-Prozesses eingespeist wurden

Lfd. Nr.	Reaktionsgleichung					Umsatzfaktor f _i
1	C4S	+ 3 H ₂	→ C4	+ 2 H ₂ O		f _{C4S} = 0,75
2	C4S		→ C3	+ CO ₂		f _{C4S} = 0,95
3	C4S	+ H ₂	→ C3	+ CO	+ H ₂ O	f _{C4S} = 1
4	TRIOL	+ 3 H ₂	→ TRISTEA			f _{TRIOL} = 1
5	TRILIN	+ 6 H ₂	→ TRISTEA			f _{TRILIN} = 1
6	TRILEN	+ 9 H ₂	→ TRISTEA			f _{TRILEN} = 1
7	TRIPALM	+ 12 H ₂	→ 3 C16	+ 6 H ₂ O	+ C3	f _{TRIPALM} = 0,75
8	TRISTEA	+ 12 H ₂	→ 3 C18	+ 6 H ₂ O	+ C3	f _{TRISTEA} = 0,75
9	TRIPALM	+ 3 H ₂	→ 3 C15	+ 3 CO ₂	+ C3	f _{TRIPALM} = 0,95
10	TRISTEA	+ 3 H ₂	→ 3 C17	+ 3 CO ₂	+ C3	f _{TRISTEA} = 0,95
11	TRIPALM	+ 6 H ₂	→ 3 C15	+ 3 H ₂ O	+ C3 + 3 CO	f _{TRIPALM} = 1
12	TRISTEA	+ 6 H ₂	→ 3 C17	+ 3 H ₂ O	+ C3 + 3 CO	f _{TRISTEA} = 1
13	C5OL	+ H ₂	→ C5	+ H ₂ O		f _{C5OL} = 1
14	C5ON	+ 2 H ₂	→ C5	+ H ₂ O		f _{C5OL} = 1
15	CHEXEN	+ H ₂	→ CHEXAN			f _{CHEXEN} = 1
16	CO ₂	+ H ₂	→ CO	+ H ₂ O		f _{CO2} = 0,056
17	CO	+ 3 H ₂	→ CH ₄	+ H ₂ O		f _{CO} = 1
18	CO ₂	+ 4 H ₂	→ CH ₄	+ 2 H ₂ O		f _{CO2} = 0,22
19	C18EN	+ H ₂	→ C18			f _{C18EN} = 1
20	C17EN	+ H ₂	→ C17			f _{C17EN} = 1
21	C16EN	+ H ₂	→ C16			f _{C16EN} = 1
22	C15EN	+ H ₂	→ C15			f _{C15EN} = 1
23	C14EN	+ H ₂	→ C14			f _{C14EN} = 1
24	C13EN	+ H ₂	→ C13			f _{C13EN} = 1
25	C12EN	+ H ₂	→ C12			f _{C12EN} = 1
26	C11EN	+ H ₂	→ C11			f _{C11EN} = 1
27	C10EN	+ H ₂	→ C10			f _{C10EN} = 1
28	C9EN	+ H ₂	→ C9			f _{C9EN} = 1
29	C8EN	+ H ₂	→ C8			f _{C8EN} = 1
30	C7EN	+ H ₂	→ C7			f _{C7EN} = 1
31	C6EN	+ H ₂	→ C6			f _{C6EN} = 1
32	C5EN	+ H ₂	→ C5			f _{C5EN} = 1
33	C4EN	+ H ₂	→ C4			f _{C4EN} = 1
34	C3EN	+ H ₂	→ C3			f _{C3EN} = 1
35	C2EN	+ H ₂	→ C2			f _{C2EN} = 1

4.6.6 TC500 - H₂-Recycling

Da der Gasanteil des Hydrotreatment-Produktstroms 1 beträgt, wird keine Trennung am Kopf des Reaktors vorgenommen. Stattdessen wird der Produktstrom zunächst auf 30 bar entspannt, was dem passenden Druck der nachfolgenden PSA entspricht und auf 80 °C abgekühlt (vgl. Abb. 43). Diese Temperatur wurde über eine SA als geeignetste Temperatur für die Produkt-Abgas-Trennung in Separator F2 bestimmt. Die nötige Abkühlung wird zur Produktion von Wasserdampf aller drei Druckniveaus genutzt, verbleibende Wärme durch Kühlwasser in H10 entzogen. Die Produktphase gelangt zum Downstreaming in TC600 während die Gasphase entwässert und in einer PSA-Einheit analog zu 4.3.2 von Abgasen befreit wird um das aufgereinigte H₂ im Hydrotreatment zu recyceln. Dafür muss die Gasphase zunächst abgekühlt werden. Dies kann primär nur durch Kühlwasser geschehen, doch ein Teil der Abwärme kann im Wärmetauscher HX9 zur Temperierung des PSA-Abgasstromes genutzt werden. Durch eine weitere SA konnte gezeigt werden, dass sich der Wasseranteil im Abgas erst unter 30 °C zufriedenstellend abtrennt, sodass eine Abkühlung auf diese Art nötig ist. Der Gasstrom ist somit auf ideale PSA-Bedingungen eingestellt und im Separator F3 kann ebenfalls unter diesen Bedingungen effizient auskondensierendes Wasser abgetrennt werden. Das desorbierte Abgas der PSA-Einheit wird zur Wärmeproduktion im Furnace in TC100 verbrannt.

4.6.7 TC600 - Downstreaming

Zunächst wird, dargestellt in Abb. 44, der Produktstrom entspannt. Es wird eine indirekte Rektifikation angewandt, bei der zunächst das leichtsiedende Nebenprodukt, bestehend aus LPG und Naphtha (was zusammen über 60 M% des Produktgemisches ausmacht), abgetrennt, ehe in einer zweiten Kolonne das gewünschte Produkt SPK über den Kopf abgezogen wird. Dies verspricht das energetisch günstigste Vorgehen zu sein. Da der zu fraktionierende Strom mit 80 °C bereits zu kühl ist und sich durch Anlegen eines Vakuums weiter abkühlt, wird er zunächst durch den Ausgangsstrom der Zyklone aus TC300 aufgewärmt, sodass er mit etwa 99 °C in die erste Kolonne K1 geht. Die Kolonnenparameter wurden analog zu 4.3.5 ermittelt und sind in Tab. 27 aufgelistet.

Tab. 27: Parameter der Rektifikationskolonnen K1 und K2 in TC600

Parameter	Wert K1	Wert K2
Druck [bar]	0,1	0,1
Trennstufenzahl n	20	27
Feedstufe	14	9
Feed-Temperatur [°C]	99	176
Rücklaufverhältnis v (molar)	2,0	1,5
Molares Destillat-Feed-Verhältnis	0,516042	0,962404
Kondensation	partiell	vollständig

K1 wird (wie auch K2) am Sumpf über den Zyklon-Ausgangsstrom aus TC300 geheizt. Die partielle Kondensation am Kopf übernimmt Kühlwasser. Das Kopfprodukt wird wieder auf atmosphärischen Druck gebracht, mittels Kühlwasser auf 30 °C abgekühlt und in Naphtha und LPG aufgetrennt. Letzteres wird zur Verbrennung im Furnace in TC100 genutzt. Das Sumpfprodukt der ersten Kolonne wird erneut durch den bekannten Strom aus TC300 aufgewärmt, sodass er mit 176 °C K2 betritt. Über Kopf wird SPK abgezogen und am Sumpf verbleibt der erneuerbare Diesel. Beide Ströme werden zuletzt auf 30 °C gekühlt. Die Kondensation am Kopf von K2 wird durch einen Teil des in TC300 abgeschiedenen Wassers eingeleitet, bevor dieses in den prozessinternen Wasserkreislauf eingeht.

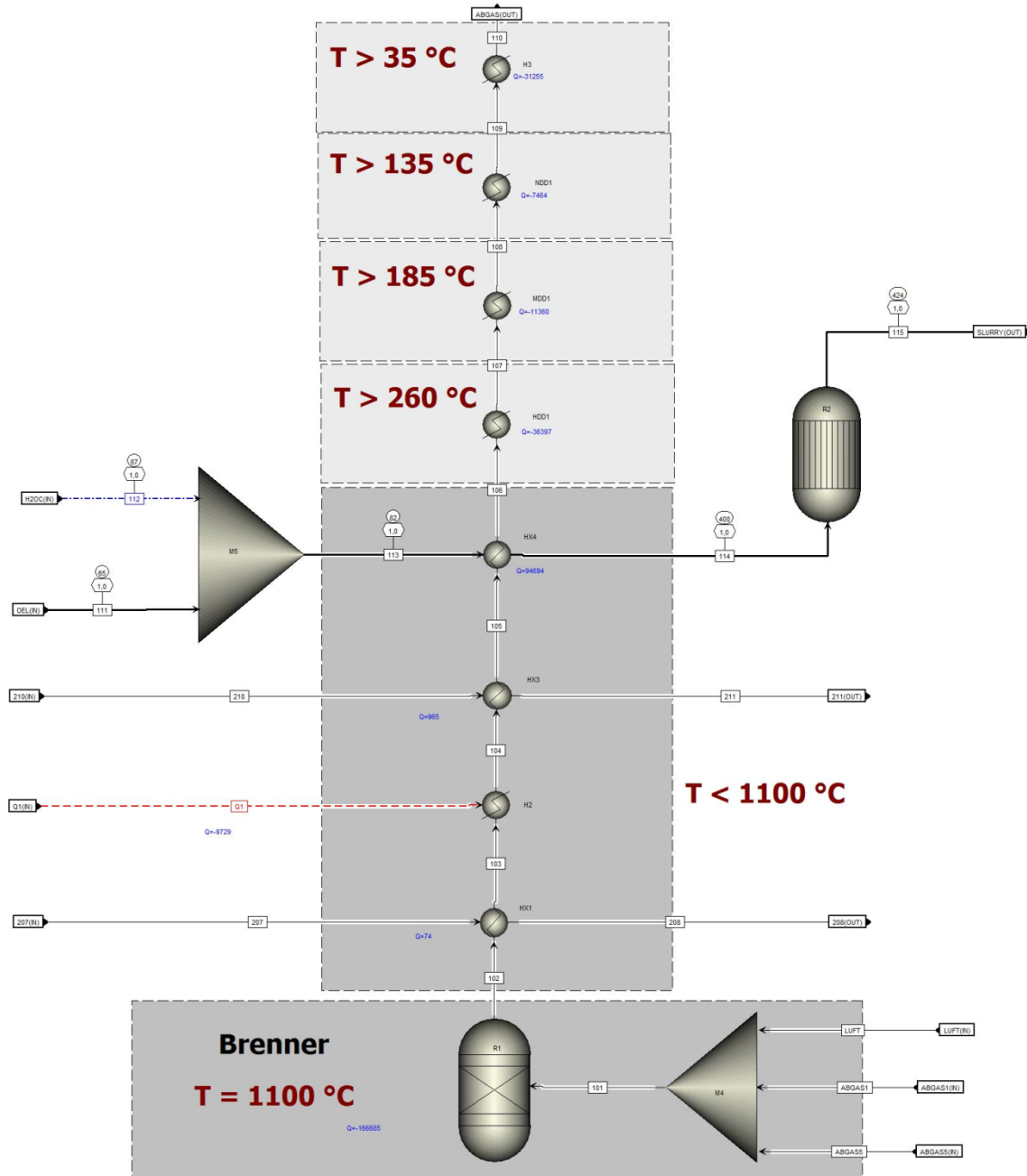


Abb. 39: TC100 - Furnace und Thermisches Cracking

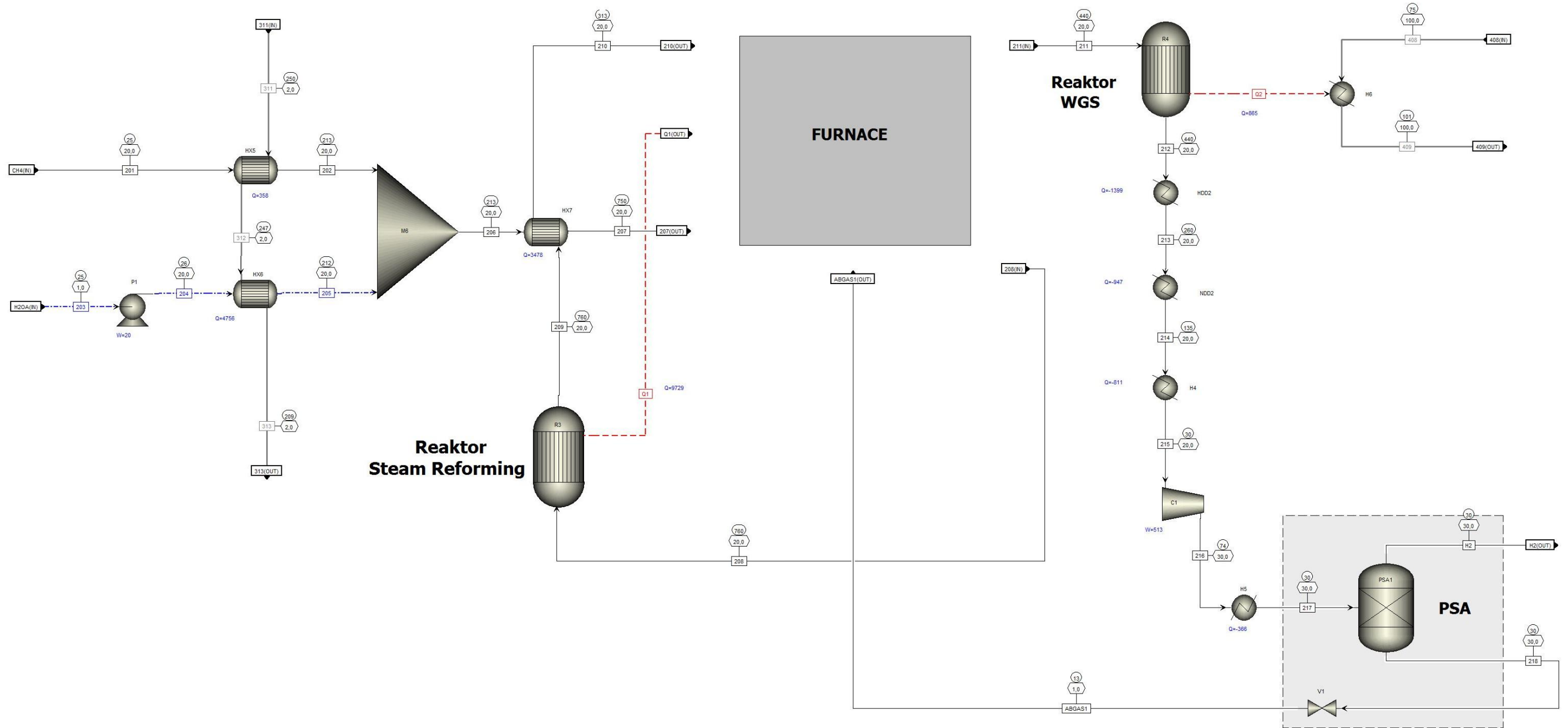


Abb. 40: TC200 – Steam Reforming

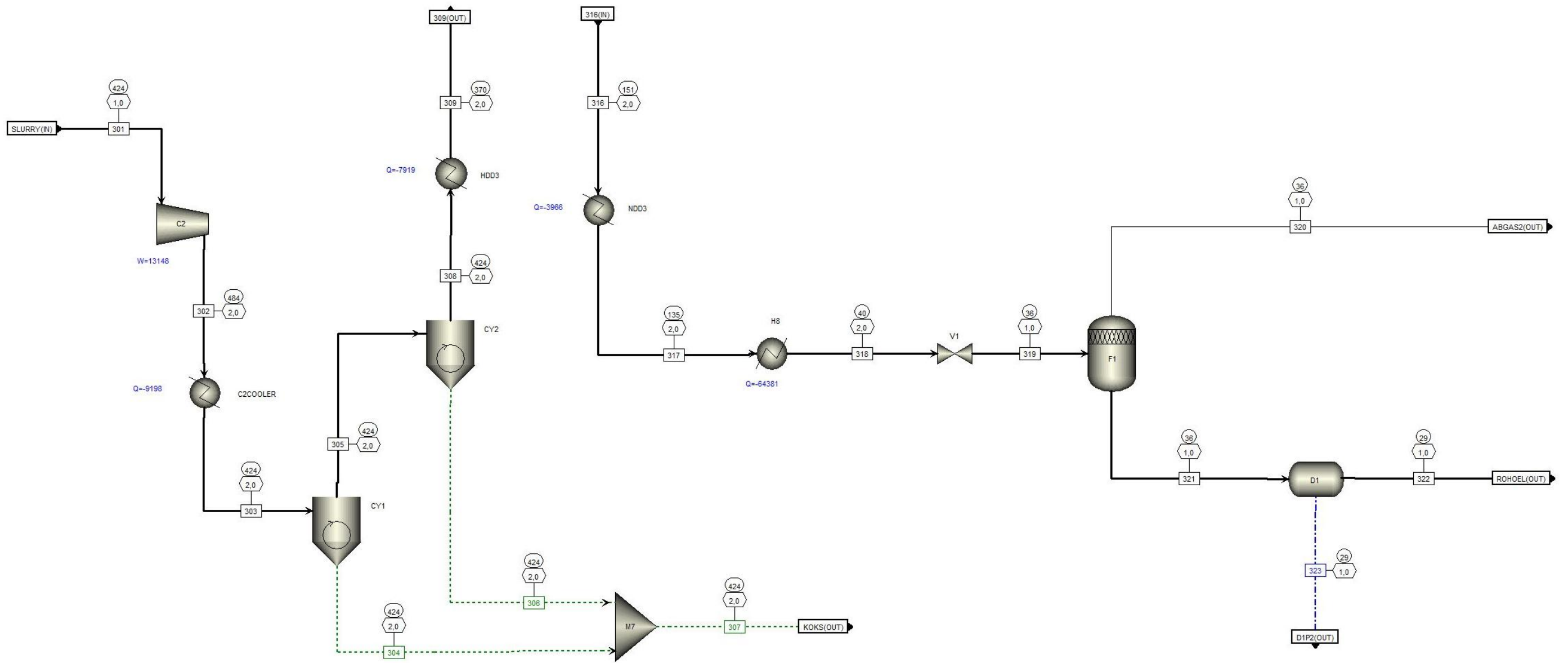


Abb. 41: TC300 - Phasentrennung

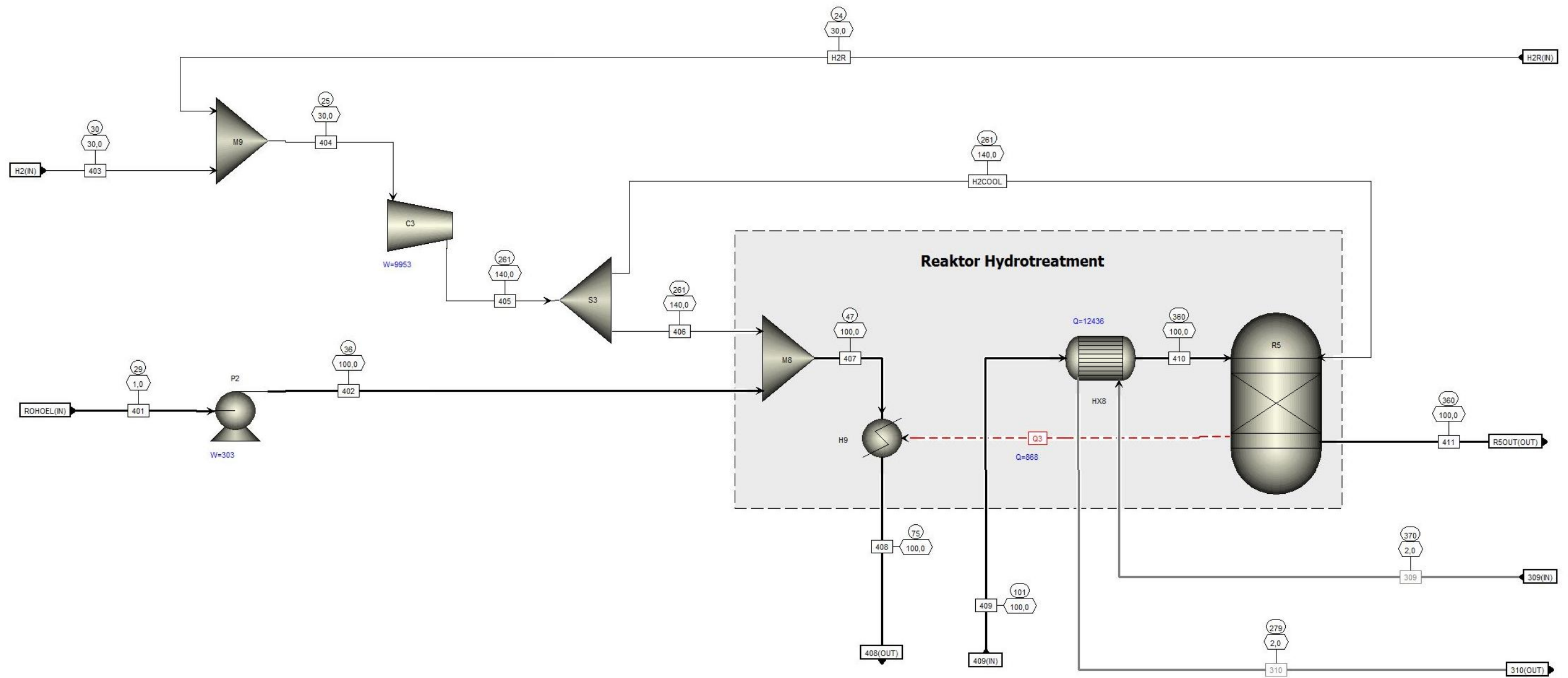


Abb. 42: TC400 - Hydrotreatment

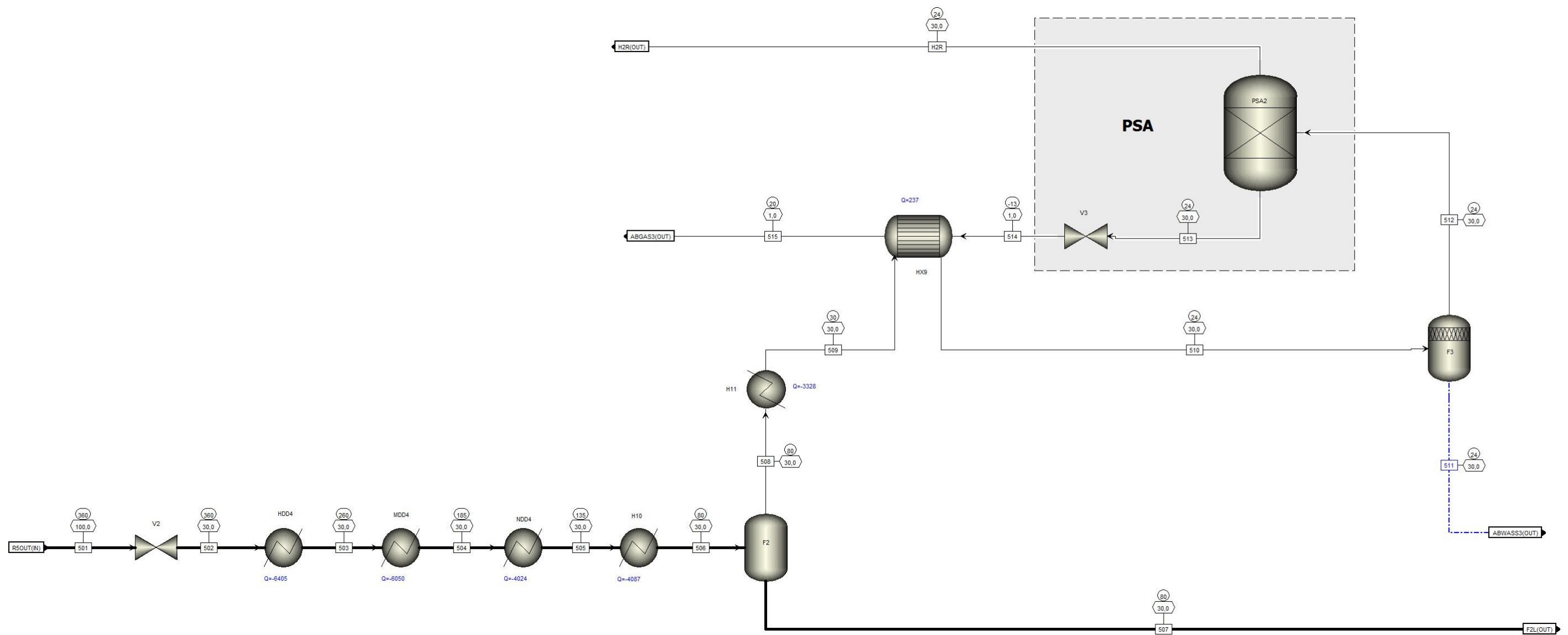


Abb. 43: TC500 - H₂-Recycling

5. Auswertung

Dieses Kapitel setzt sich zunächst mit den Stoff- und Energiebilanzen der drei Verfahren auseinander, welche durch Prozesssimulation erstellt und mithilfe der Software e!Sankey® 3 graphisch umgesetzt wurden. Angegebene Werte sind den entsprechenden Prozessströmen entnommen. Die Eingangs- und Ausgangsströme sind unter App. A2-2 und A2-3 (HEFA), B2-2 und B2-3 (FCC) und C2-2, C2-3(TC) tabellarisch aufgelistet. Anschließend wird die Investitionskostenschätzung anhand der Simulationsmodelle in 5.3 erläutert und zuletzt ein technischer Verfahrenvergleich in 5.4 vorgenommen.

5.1 Stoffbilanzen

5.1.1 HEFA-Stoffbilanz

Insgesamt können durch HEFA-Prozessierung 63,17 M% des eingesetzten Algenöls als erneuerbarer Kraftstoff gewonnen werden. Bei Einsatz von 100 kg Algenöl sind das etwa 14,05 kg Naphtha und fast 12,43 kg Diesel, sodass 36,69 kg des Zielproduktes SPK verbleiben. Die SPK-Selektivität erreicht somit über 58,08 %. Anschaulich wird das im Sankey-Diagramm in Abb. 45 auf Seite 105 dargestellt. Für den HEFA-Prozess werden fast $4,42 \text{ kg h}^{-1} \text{ H}_2$ produziert, was etwa einen Einsatz von $9,9 \text{ kg h}^{-1} \text{ CH}_4$ und $22,2 \text{ kg h}^{-1}$ Wasser benötigt.

Durch HDO im HT-Reaktor fallen pro Stunde 25,65 kg Abwasser an. Bei Aufreinigung dessen und Rückführung in den SMR-Prozess könnte durch das abfallende Wasser somit ein Wasserkreislauf im Prozess eingeführt werden, sodass im stationären Zustand keine Frischwasserzufuhr mehr nötig wäre. Dafür müsste aber zunächst geklärt werden, ob Verunreinigungen das SMR beeinflussen würden und ob eine Abwasseraufbereitung wirklich wirtschaftlicher ist als Frischwasserzufuhr. Der Großteil des abzuführenden Wassers ist jedoch im feuchten Abgasstrom des Furnace abzuführen.

Die Brenner im Furnace produzieren durch den Einsatz von 250 kg h^{-1} Luft pro Stunde $293,26 \text{ kg}$ Abgas. Da es sich dabei vorrangig um CO_2 , N_2 , H_2O und CO handelt, wäre eine Nutzung des Abgases in der Algenkultivierung denkbar. Ein Einsatz von Abgas zur Temperierung, als Kohlenstoffquelle oder Stickstoffquelle wird bereits weitläufig zur Algenzucht genutzt. Inwieweit das hier produzierte Abgas qualitativ dazu verwendet werden kann und ob die Masse Algen, die für eine Verfügbarkeit von stündlich 100 kg Algenöl nötig ist, soviel Abgas überhaupt aufnehmen kann, sollte ebenfalls Thema weiterführender Arbeiten sein. Laut [78] kann zumindest kein Unterschied in der Kultivierung bei Nutzung von Rauchgas oder technischem CO_2 nachgewiesen werden.

Die Problematik anlageninterner Abwasser- und Abgasverarbeitung liegt somit außerhalb des für diese Arbeit gewählten Bilanzraumes (dies und die angeführten Nutzungsmöglichkeiten gelten für

alle drei Prozesse). Dementsprechend werden anfallende Abgas- und Abwasserströme im technischen Vergleich negativ gewertet.

Abb. 45 liefert weiterhin Einblicke darin, welche Prozessschritte besonders am Produktverlust beteiligt sind. So werden durch HT dem Rohöl ein Viertel seiner Masse entzogen, während HC nur zu einem weiteren Massenverlust von etwa 12 % (circa 8,4 M% vom Algenöleinsatz) führt. Die Abgasproduktion der beiden Prozessschritte zeigt dagegen keinen großen Unterschied und selbst summiert produzieren beide Reaktoren nicht soviel Abgas wie der SMR-Prozess.

Für ein Verfahren, welches aus Biomasse erneuerbare Kraftstoffe mit einer neutralen CO₂-Bilanz produzieren will, sticht die enorme Menge anfallenden Abgases besonders ins Auge. Dieses Problem zeigt sich auch in den Bilanzen der beiden anderen Verfahren. Da Algen zur Lipidproduktion jedoch Unmengen CO₂ verstoffwechseln, würde eine CO₂-Bilanz und LCA-Analyse (Life Cycle Assessment) der gesamten Prozesskette in weiterführenden Arbeiten vermutlich dennoch zu bedeutend positiveren Ergebnissen kommen als es hier den Eindruck macht. Zudem relativiert sich die subjektiv hoch eingeschätzte Abgasmenge wenn man bedenkt, dass über 80 M% des Abgases durch der Verbrennung zugesetzter Luft anfallen.

5.1.2 FCC-Stoffbilanz

Im FCC-Verfahren werden 55,48 M% eingesetzten Algenöls zu Biokraftstoff umgesetzt (vgl. Abb. 46, Seite 106). Dabei fallen auf 100 kg Algenöl 13,9 kg in die Diesel- und 41,58 kg auf die SPK-Fraktion. Der FCC-Prozess stellt mit einer SPK-Selektivität von etwa 74,95 % das SPK-spezifischste der drei untersuchten Verfahren dar.

Für den HT-Sektor im FCC-Prozess werden stündlich 0,872 kg H₂ produziert, sodass über 1,95 kg h⁻¹ CH₄ und 4,38 kg h⁻¹ Wasser benötigt werden. Somit verbraucht der HEFA-Prozess fünfmal soviel H₂ wie FCC.

Je Stunde fallen in Furnace und FCC-Einheit insgesamt 537,5 kg Abgas an, was der höchste Emissionswert der verglichenen Verfahren ist. Dafür benötigt der Furnace pro Stunde eine Frischluftzufuhr von etwa 470,6 kg, während in der FCC-Einheit stündlich etwa 69,7 kg Luft zur Koksverbrennung eingespeist werden. Dem FCC-Prozess ist kein Abwasser zu entziehen, da durch Stripping und HT-Abgase alles anfallende Wasser in Form feuchter Abgase den Furnace passiert und somit über dessen Abgas dem Prozess entzogen wird.

Durch das FCC-Cracking mit anschließendem Stripping wird das eingesetzte Algenöl bereits um 44,7 M% eingeeengt – dieser Wert ist durch den Übergang des Großteils der Naphthafraktion in den Stripping-Abgasstrom jedoch verfälscht. Dafür erhöht sich danach die Kraftstoffmasse durch H₂-Addition im HT-Reaktor leicht. Außerdem wird durch Koksverbrennung fast doppelt soviel Masse an Abgas produziert als in allen anderen Prozessschritten (außer Furnace) zusammengenommen.

5.1.3 TC-Stoffbilanz

Durch den TC-Prozess werden circa 39,94 M% des prozessierten Algenöls zu Biokraftstoff konvertiert, was in Abb. 47 auf Seite 107 dargestellt wird. Das ist die niedrigste Kraftstoffausbeute der drei Verfahren. Dabei entstehen aus 100 kg Algenöl 1,42 kg Diesel, fast 15,13 kg Naphtha und an die 23,4 kg SPK. Die SPK-Selektivität des TC-Prozess ist mit fast 58,59 % dennoch etwas höher als die des HEFA-Verfahrens.

Stündlich fallen über 474 kg Abgas und an die 17,3 kg Abwasser an. Wie schon bei HEFA und FCC, so wird auch beim TC-Prozess ein beachtlicher Wasseranteil über feuchte Abgase entzogen. Durch Nutzung von Wasserdampf im TC-Reaktor und prozessinterne Wasserrückführung, zirkuliert mit etwa $119,3 \text{ kg h}^{-1}$ mehr Wasser im Prozess als stündlich Algenöl konvertiert wird.

Für den HT-Reaktor im TC-Prozess werden pro Stunde an die $1,22 \text{ kg H}_2$ benötigt, was fast $2,73 \text{ kg h}^{-1} \text{ CH}_4$ und $6,13 \text{ kg h}^{-1}$ Wasser verbraucht. Damit beläuft sich die zu produzierende Masse H_2 auf weniger als ein Drittel des HEFA-Prozesses und ist um circa 40 % höher als beim FCC-Verfahren. Die Rohölmasse, die zuvor durch das thermische Cracken bereits etwa 51,7 M% verloren hat, reduziert sich im HT um weitere 8,3 M%.

Dem Furnace werden stündlich 425 kg Luft zur Verbrennung zugeführt.

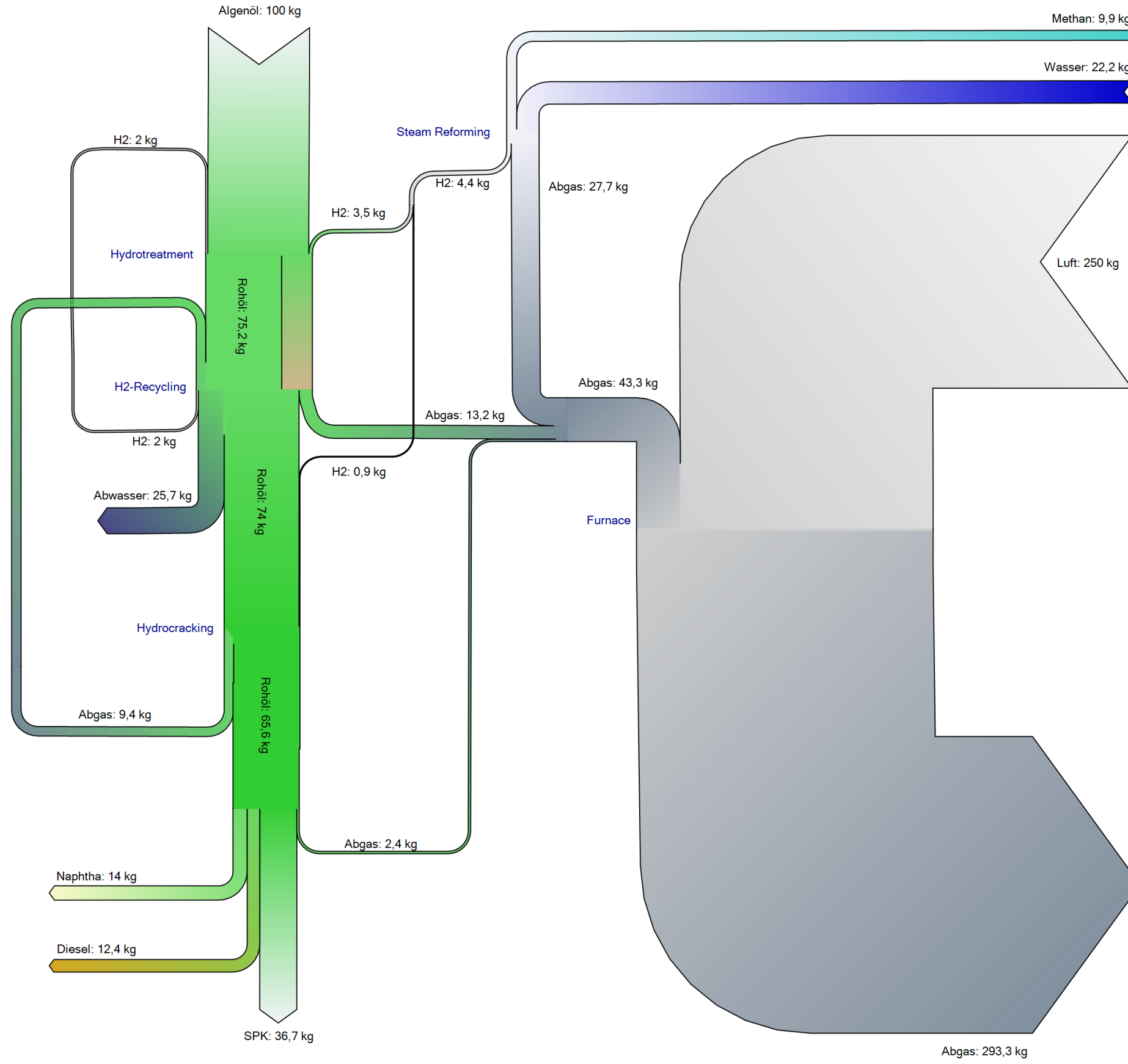


Abb. 45: Sankey-Diagramm der HEFA-Stoffbilanz

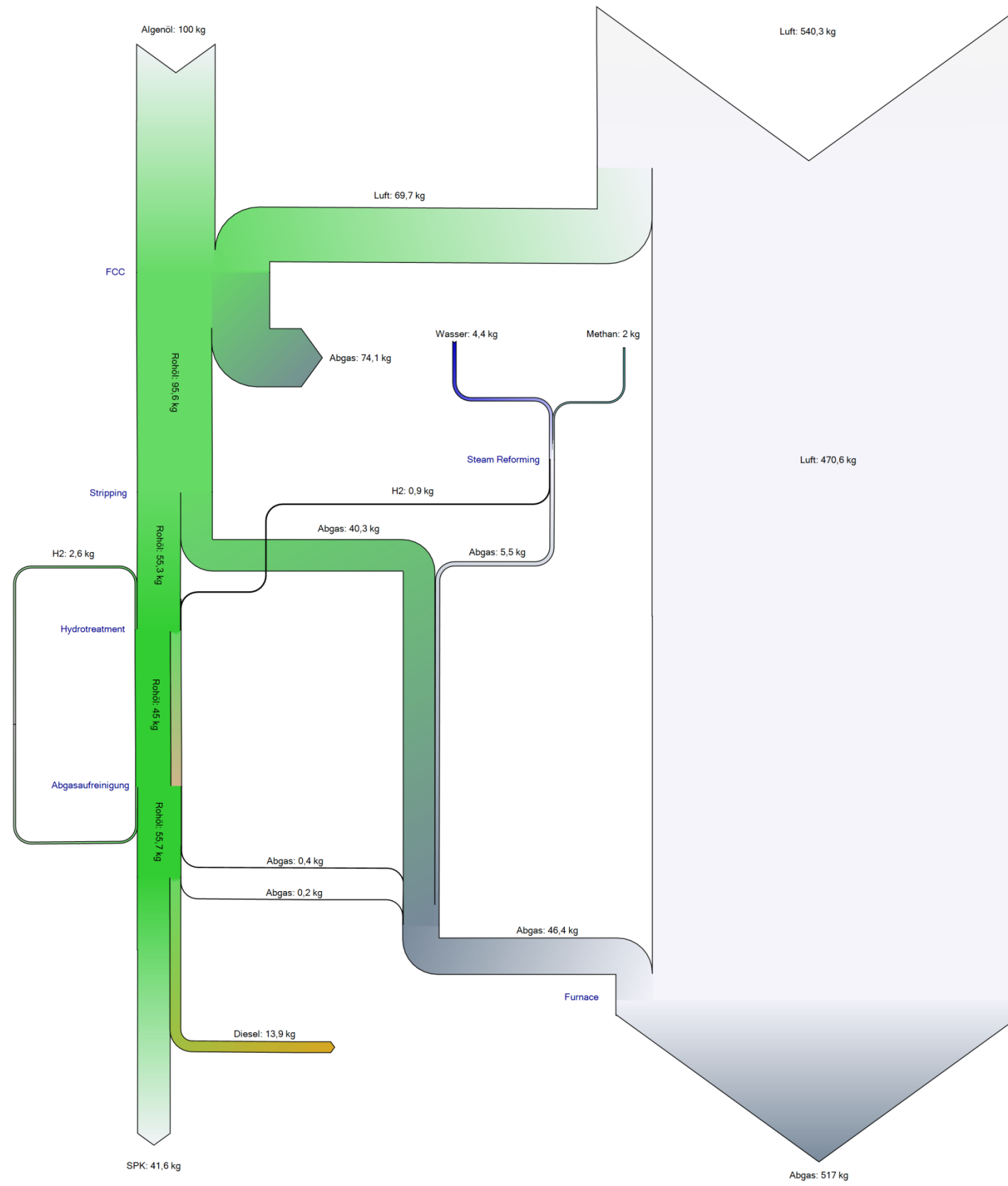


Abb. 46: Sankey-Diagramm der FCC-Stoffbilanz

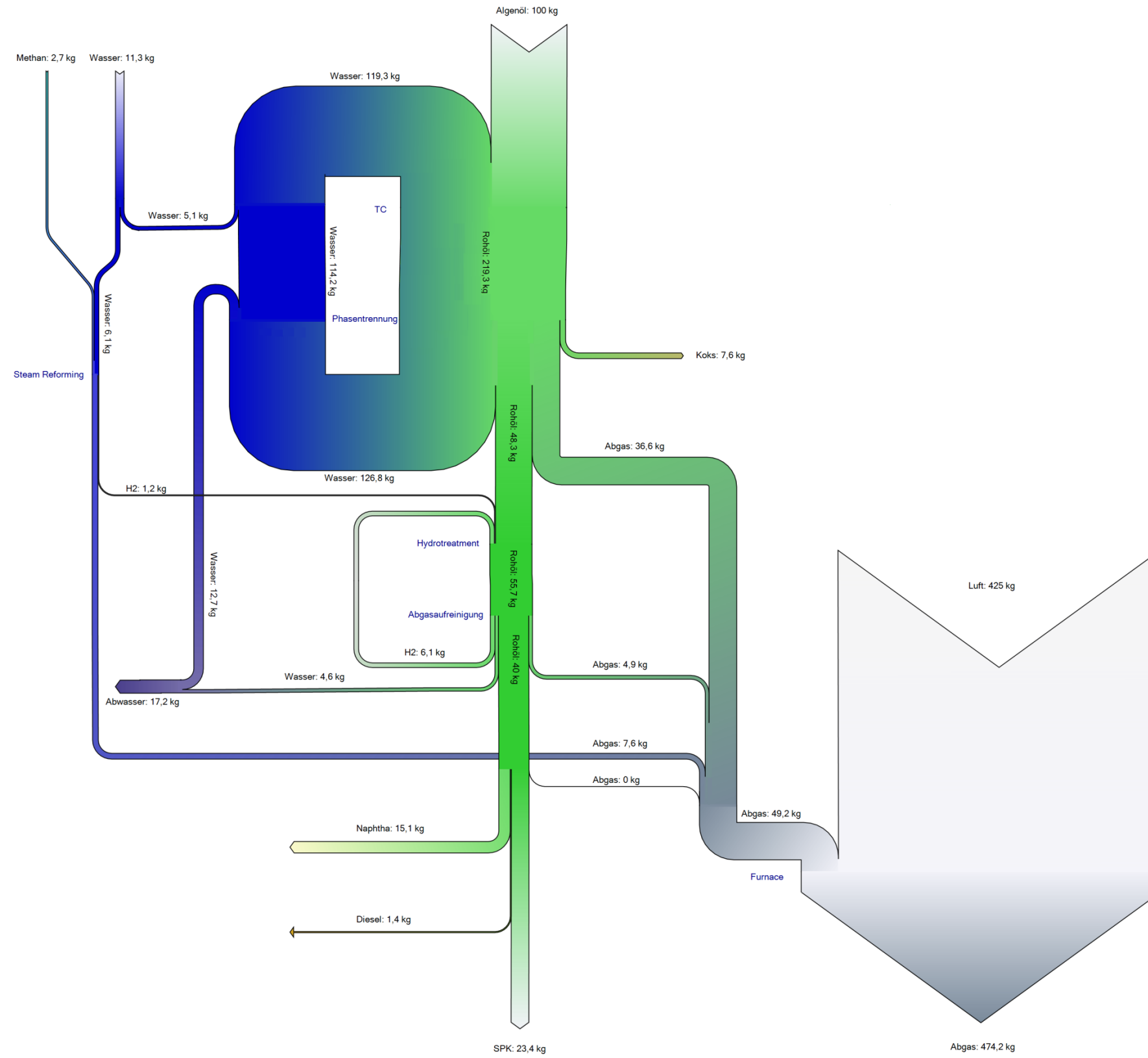


Abb. 47: Sankey-Diagramm der TC-Stoffbilanz

5.2 Energiebilanzen

Die Energiebilanzierung wird, wie die Stoffbilanzierung zuvor, auf einen Einsatz von 100 kg Algenöl normiert. Da dies der stündlichen Konversionsmasse im Pilotmaßstab entspricht, können die absoluten Energiemengen als stündlicher Energieaufwand verstanden werden. Die Angaben der relativen Energiemengen beziehen sich auf die Summe der dem Prozess zugeführten Energiemengen (durch Algenöl, Methan, Luft und Strom). Energiemengen, die durch Belassen der ausgehenden Stoffströme auf Ausgangstemperaturen über 25 °C, Entspannung, Abgas, Abwasser und Energieverluste der Furnace-Brenner im Prozess verloren gehen, werden in den Sankey-Diagrammen unter dem Begriff Energieverlust zusammengefasst. Zum Erhalt des Gesamtenergieverlustes eines Verfahrens wird die vom Kühlwasser aufgenommene Abwärme diesem Wert hinzuaddiert werden.

Der Energieeinsatz wird in allen betrachteten Verfahren zu ungefähr 72 – 75 % vom Algenöl abgedeckt.

5.2.1 HEFA-Energiebilanz

Den Sankey-Diagrammen aus Abb. 48 und 49 kann entnommen werden, dass der HEFA-Prozess über ein Drittel der eingesetzten Energie in SPK umsetzt, fast 60 % in alle Biokraftstoffe zusammen. Modellhaft gesehen (über H₂-Addition wurde der biogene Energiegehalt synthetisch erhöht) verbleiben durch HEFA über 76,5 % der chemisch im Algenöl gebundenen Energie in den Biokraftstoffen. An die 36 % gehen jedoch auch verloren bzw. müssen mit Kühlwasser entzogen werden, wogegen nur etwa 5,8 % in Wasserdampfproduktion umgesetzt werden können. Immerhin Dreiviertel davon in die Produktion von HDD, was einen deutlichen Mehrwert hat als z. B. NDD. Durch die im Vergleich große SMR-Anlage wird ein beachtlicher Energieeintrag durch Methan benötigt, mit über 10 % vom Einsatz ist das mit Abstand der größte Werte aller untersuchten Verfahren.

Der energetische Wirkungsgrad η_E des HEFA-Verfahrens beläuft sich auf 64,2 %.

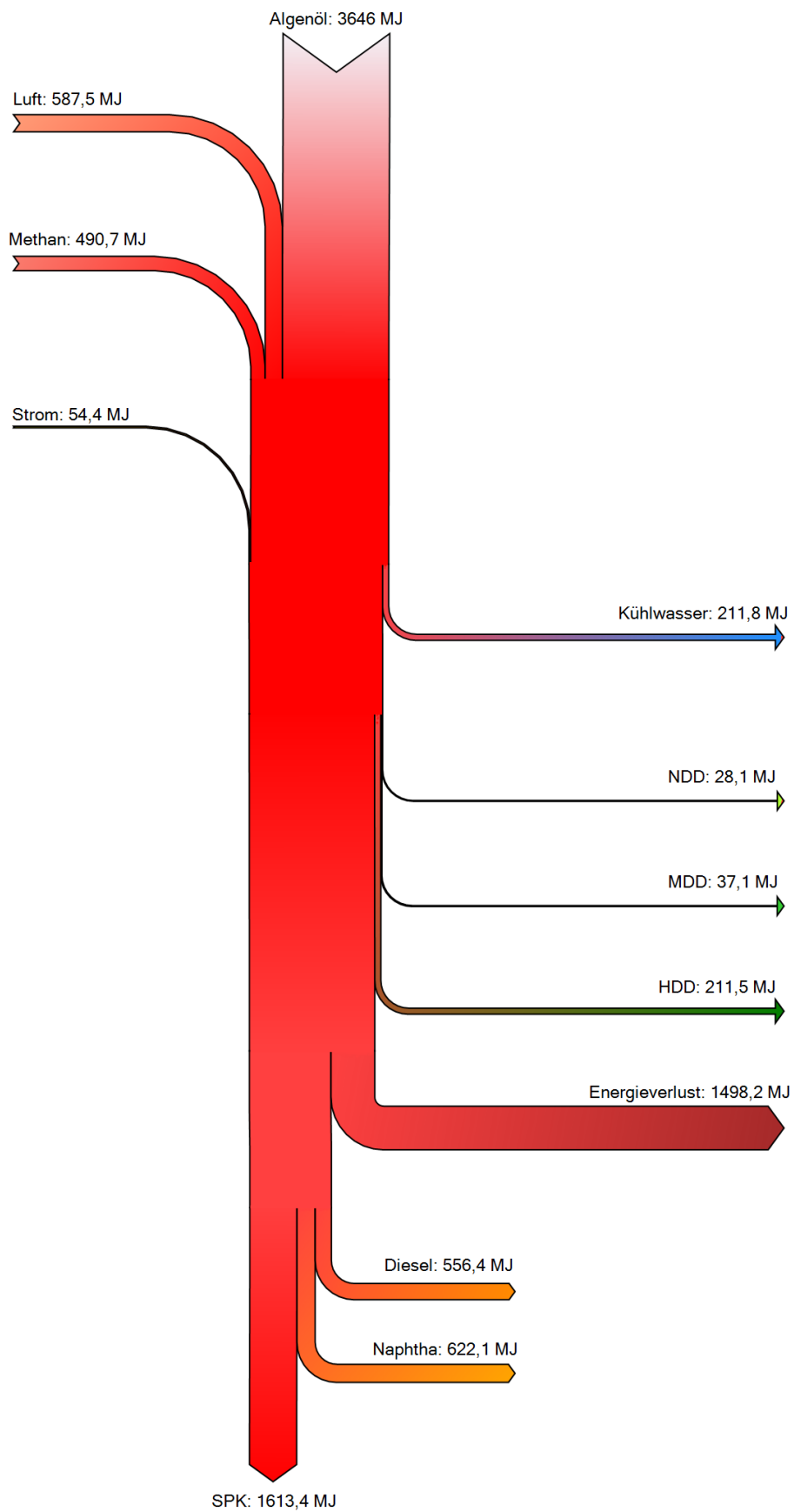


Abb. 48: Sankey-Diagramm der absoluten Energiebilanz des HEFA-Prozesses (auf 100 kg Algenöl normiert)

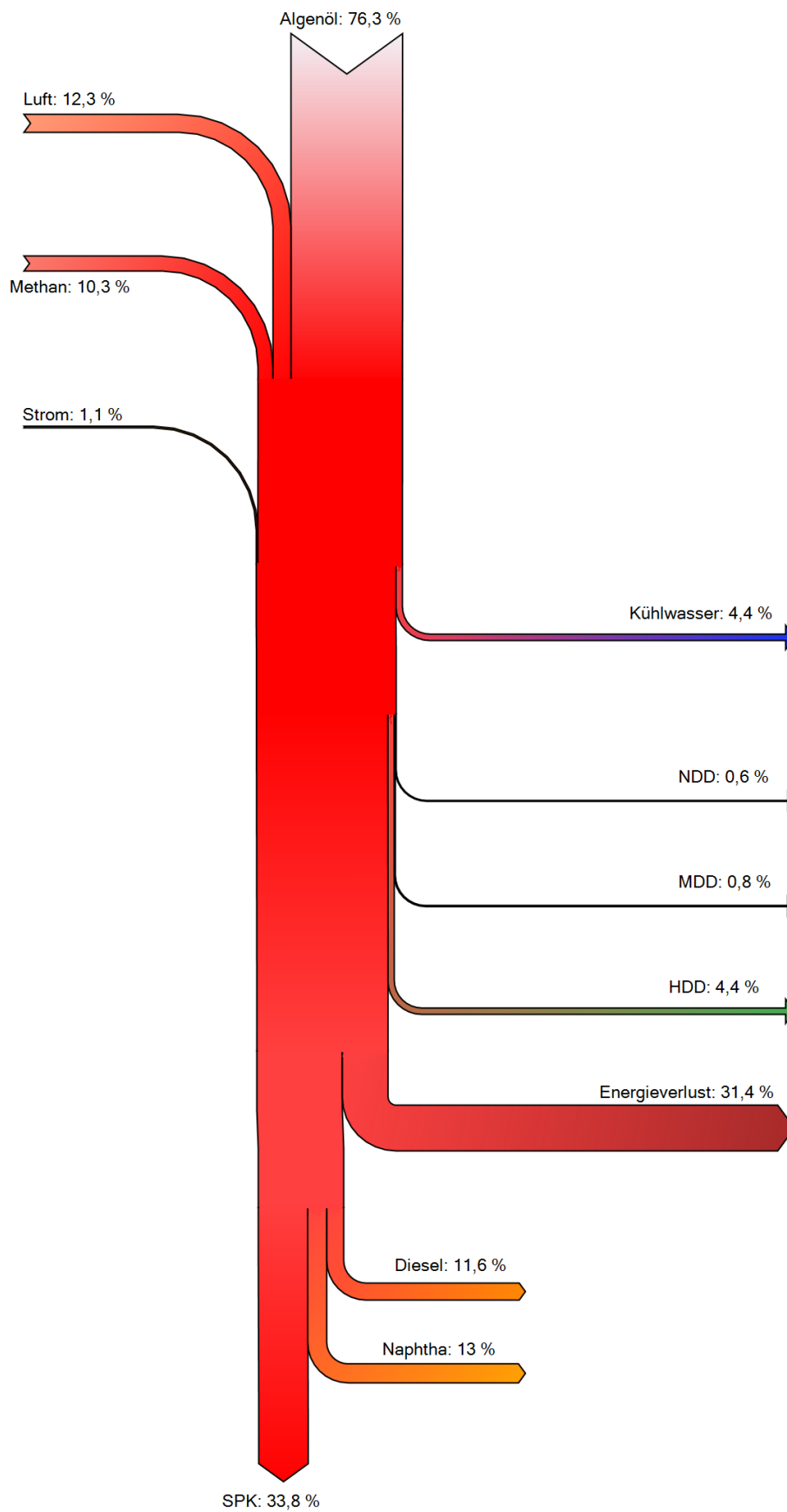


Abb. 49: Sankey-Diagramm der relativen Energiebilanz des HEFA-Prozesses

5.2.2 FCC-Energiebilanz

35,1 % der Energiemengen sammeln sich im SPK, was der höchste Wert aller Verfahren ist (vgl. Abb. 50 und 51). Mit über 47 % bezüglich des Gesamtkraftstoffgewinns liegt das FCC-Verfahren eher im Mittelmaß, was unter anderem daran liegt, dass Nebenprodukte wie Naphtha und LPG fast vollständig im Prozess umgesetzt werden und somit nicht in der Kraftstoffbilanz auftauchen können. Dadurch können nur knapp 65,2 % der chemischen Energie Algenöls zu Biokraftstoffen umgesetzt werden. Knapp unter 39 % der eingesetzten Energie gehen im Prozess verloren. Doch 14 % können unter Satttdampfproduktion genutzt werden, 10,8 % sogar als HDD. Durch Verbrennungsreaktionen in FCC-Einheit und Furnace benötigt FCC den größten Lufteinsatz, was sich auch in der Energiebilanz mit 25,1 % des Einsatzes niederschlägt. Da ein Großteil dieser Energiemenge durch Verbrennung gar nicht umgesetzt werden kann, sondern den Prozess eher passiert, sich im Abgas sammelt und unter Energieverlust gezählt wird, beeinflusst ein hoher Lufteinsatz negativ die Energiebilanz.

Mit $\eta_E = 61,0\%$ ist die energetische Effizienz des FCC-Prozesses etwas geringer als beim HEFA-Verfahren aber noch deutlich positiver als die des TC-Verfahrens.

5.2.3 TC-Energiebilanz

Wie Abb. 52 und 53 ab Seite 114 zeigen, benötigt auch das TC-Verfahren eine Unmenge Luft; sie stellt etwa ein Fünftel des Energieeinsatzes dar. Mit einem stündlichen Stromverbrauch von 96 MJ (entspricht etwa 26,7 kW) verbraucht TC mehr Strom als HEFA oder FCC. Dennoch stellt der Stromverbrauch auch hier nur 2 % des Energieverbrauchs dar. Der TC-Prozess benötigt auch die meiste Kühlung. So müssen fast 9 % der anfallenden Energie durch Kühlwasser entzogen werden. Der so verlorene Energiebetrag ist höher als der zu entziehende der beiden anderen Verfahren zusammen. Zur Wasserdampfproduktion können nur etwa 6 % weiterverwendet werden. Auch im TC-Verfahren stellt die HDD-Produktion mit 3,5 % den größten Anteil daran, jedoch nicht so explizit wie bei den anderen Konversionsverfahren.

Der energetische Wirkungsgrad vom TC-Prozess beläuft sich nur auf 41,2 %. Damit ist dieses Verfahren das ineffizienteste aller betrachteten. Etwas mehr als 47 % der Energiemenge des Algenöls verbleiben chemisch gebunden in den Biokraftstoffen. Auf den Gesamteinsatz gerechnet konvertieren 20,8 % eingesetzter Energie in das SPK und 35,1 % in das gesamte anfallende Kraftstoffspektrum. Somit ist TC auch das einzige der untersuchten Verfahren, welches mehr Energie im Prozess verliert, als es in die Produktion von Biokraftstoffen umsetzen kann.

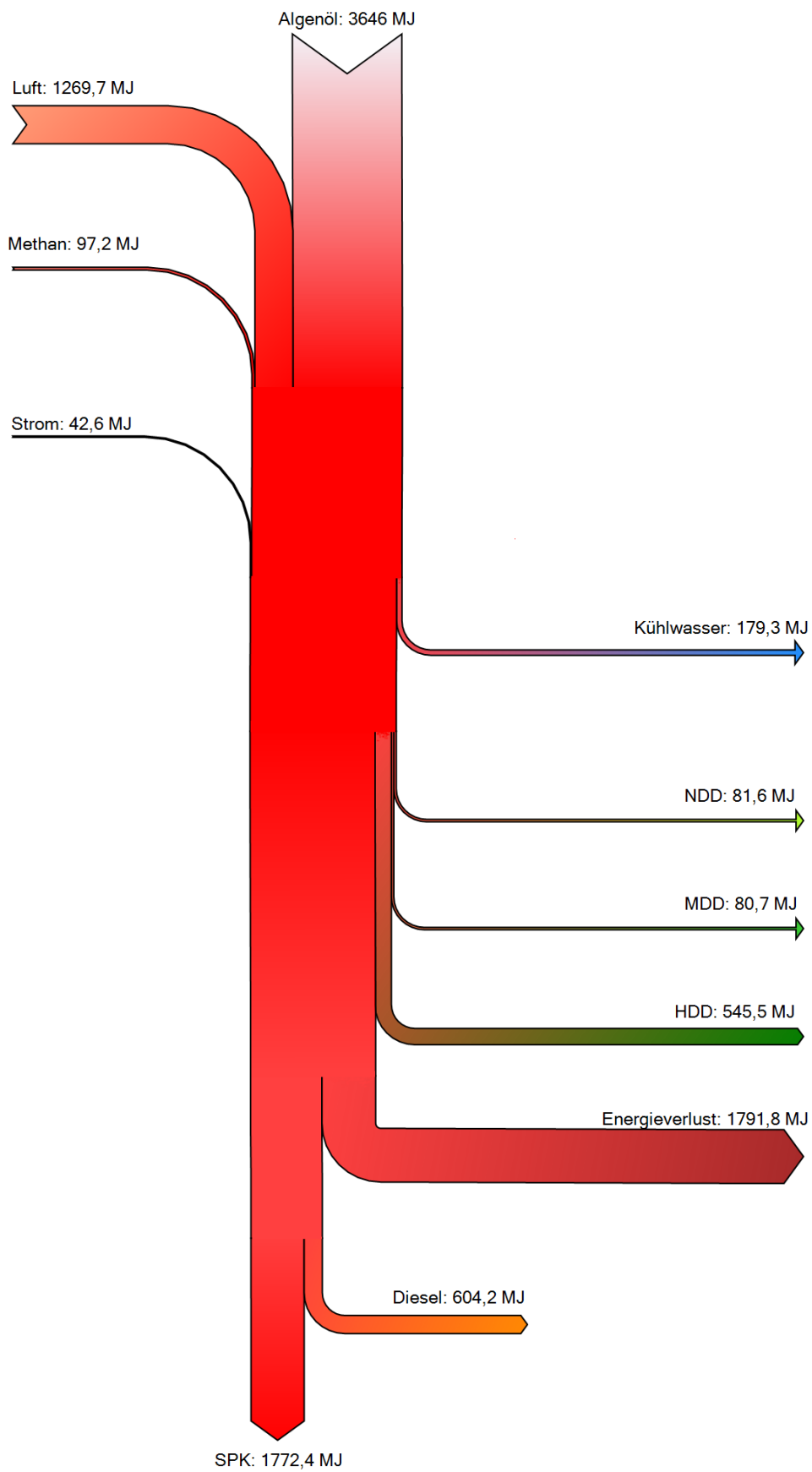


Abb. 50: Sankey-Diagramm der absoluten Energiebilanz des FCC-Prozesses (auf 100 kg Algenöl normiert)

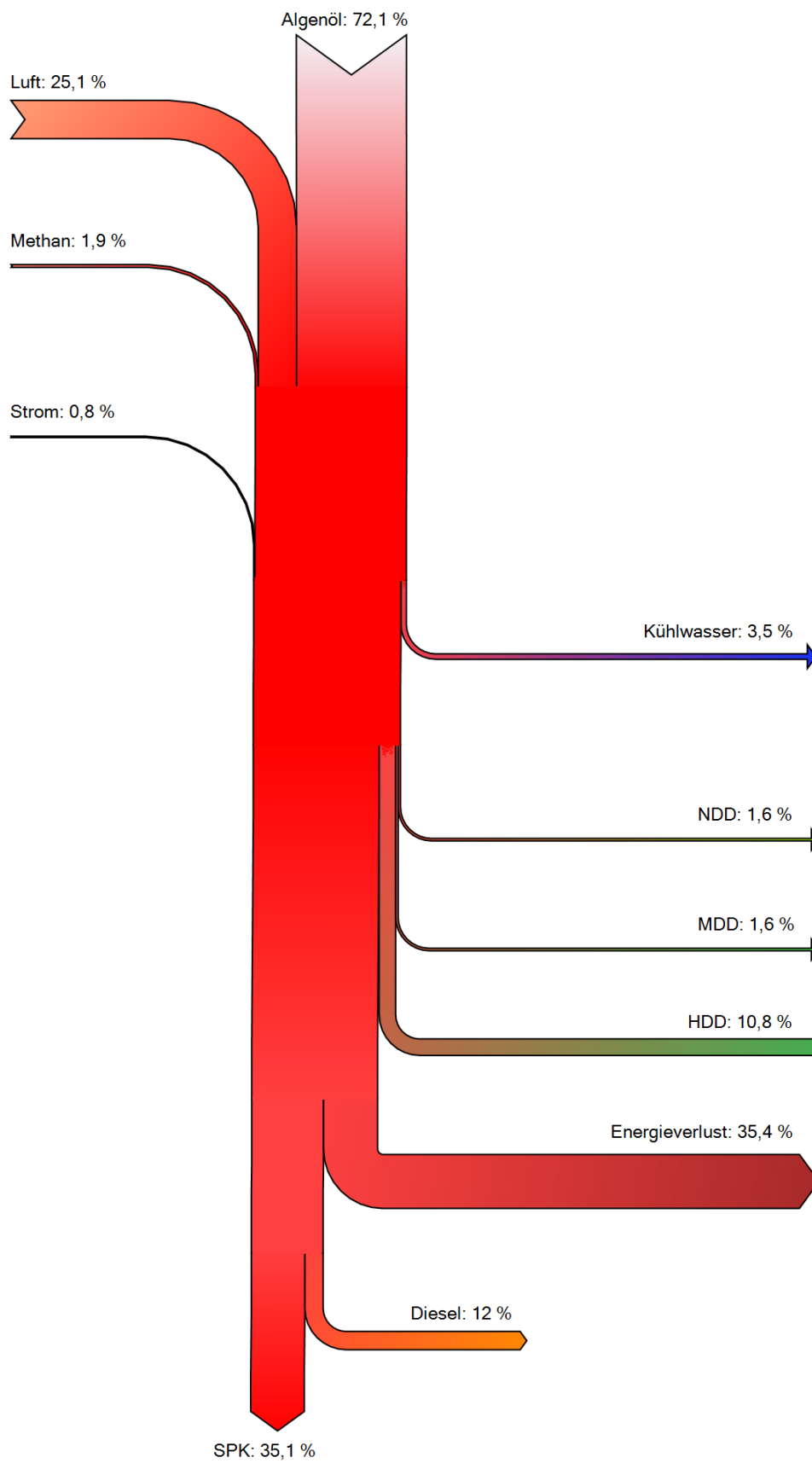


Abb. 51: Sankey-Diagramm der relativen Energiebilanz des FCC-Prozesses

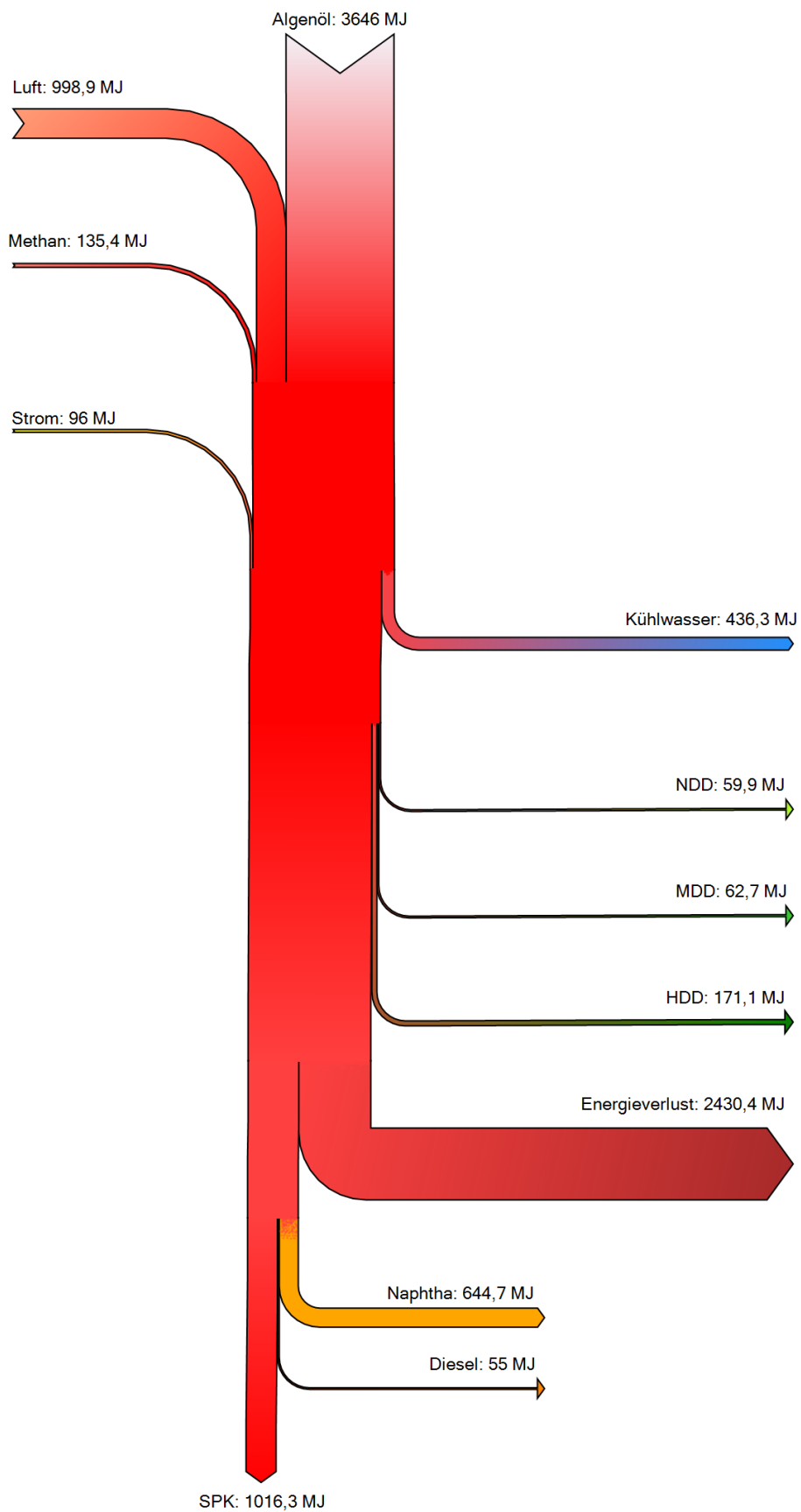


Abb. 52: Sankey-Diagramm der absoluten Energiebilanz des TC-Prozesses (auf 100 kg Algenöl normiert)

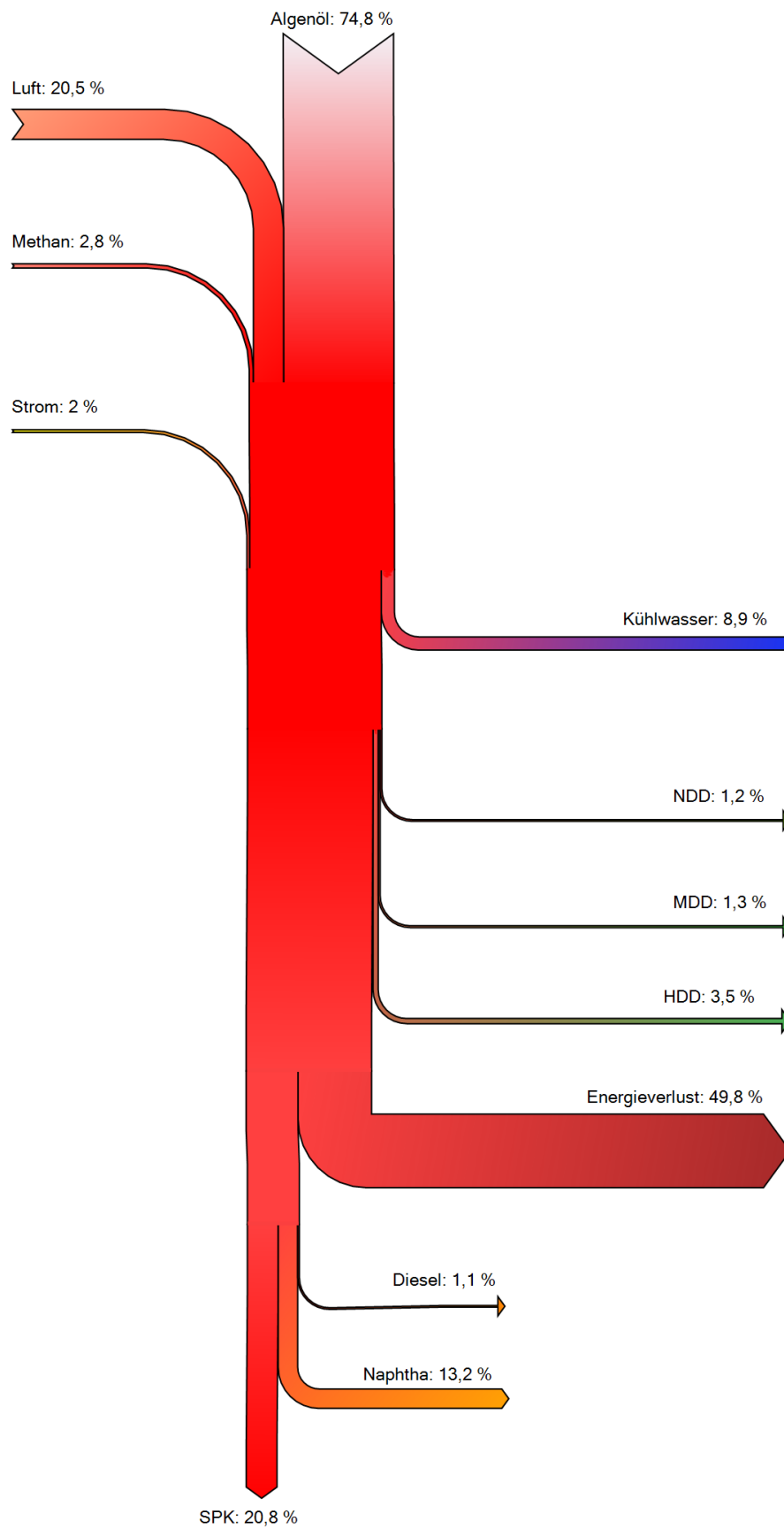


Abb. 53: Sankey-Diagramm der relativen Energiebilanz des TC-Prozesses

5.3 Investitionskosten

Die Auslegung der Apparate, die daraus ermittelten Preise und anfallenden Zusatzkosten sind in App. E im Detail nachzuschlagen. Aus der Investitionskostenschätzung ergeben sich für die Verfahren die in Tab. 28 aufgelisteten Beträge.

Tab. 28: Zusammenfassung der Investitionskosten (Angaben in €)

	HEFA	FCC	TC
Wärmetauscher	29.722	6.900	40.524
Pumpen, Kompressoren, Vakuumpumpen	12.884	12.717	23.226
Rektifikationskolonnen	85.243	4.971	9.556
Trennbehälter	8.470	42.050	26.320
Reaktoren	94.099	53.785	224.733
PSA-Einheiten	32.058	17.138	36.783
Furnace	36.268	48.720	48.078
Zyklone	-	-	1.800
Equipment gesamt	298.743	256.281	451.020
Zusatzkosten	602.806	511.415	885.622
Indirekte Kosten	238.910	203.439	354.210
Gesamtinvestitionen_{I_G}	1.140.459	971.135	1.690.853

Bei den meisten Apparatekosten muss eine Skalierung zur Preisbestimmung herangezogen werden. Handelsübliche Kostendiagramme bilden kleine Baugrößen, wie sie im Pilotmaßstab nötig sind, nicht ab. Außerdem müssen zur Skalierung teilweise die Größenübertragungsgrenzen überschritten werden. Auffallend häufig bei den WT, da diese meist nicht einmal ein $A_{WÜ}$ von einem Quadratmeter aufweisen, während die genutzten Kostendiagramme $2,5 \text{ m}^2$ als kleinste ablesbare Größe ausgeben. Bei manchen Apparaten sind p_{H_2} und Zustandsgrößen zu hoch, als das mit Abb. 17 von Seite 31 ein Material gefunden werden kann. In solchen Fällen wird als Material Monel gewählt, ein besonders widerstandsfähiges (und dementsprechend kostspieliges); selbst gegenüber H_2 [50].

Aus Tab. 28 wird deutlich, dass es kein allgemein günstiges Verfahren in dieser Betrachtung gibt. Jedes Verfahren besitzt ein oder mehrere Kostenpunkte beim Equipment, die im Vergleich zu den anderen Prozessen besonders preisintensiv sind. Auffällig ist der hohe Kostenaufwand für die HEFA-Kolonnen. Hier zeigt sich, dass die Trennung des gesamten Kraftstoffspektrums über Rektifikation sehr aufwendig ist. Dementsprechend sollten auch die laufenden Kosten der HEFA-Rektifikation die der anderen Verfahren weit überbieten. Der TC-Prozess braucht fast die Hälfte

seiner Equipmentkosten für die eingesetzten Reaktoren auf. So ist der HT-Reaktor sogar teurer als beim HEFA-Prozess (durch den hohen ungesättigten Grad nach dem TC ist mehr H₂ nötig, was sich in einem höheren Reaktionsvolumen ausschlägt) und der TC-Reaktor stellt den teuersten aller ausgelegten dar. Dies begründet sich erneut in der großen Reaktionsmasse (samt Wasserdampf), was zu einer Vielzahl Rohren und somit einer hohen Gesamtmantelfläche in der Preisbestimmung führt. Der Preis kann durchaus eine Falschkalkulation sein; immerhin handelt es sich auch in seiner Auslegung nur um Annahmen, und Annahmen sind bekanntermaßen nur Näherungen und können bei schwach gezogenen Grenzen (wie hier, wo keinerlei Auslegungsdaten vorliegen) subjektiv gefärbt sein und weit ab von der Wahrheit liegen. Der Reaktor wäre billiger, würde man Rohre größeren Durchmessers wählen. Gut möglich, dass bei den nötigen Dimensionen die Auslegung eines Rohrreaktors als Rohrbündel-WT versagt. Mehrere Gründe sprechen jedoch gegen eine „Feineinstellung“ der erhaltenen Preise:

- Die getroffenen Annahmen wurden gut durchdacht und sind objektiver zu werten als es im Nachhinein kalibrierte Auslegungsparameter sein könnten (im Speziellen sind keine Rohrdurchmesser für einen TC-Reaktor bekannt – eine Größenänderung könnte sich ebenso von der Realität entfernen – und die gewählten engen Rohre haben ihren Sinn in der zügigen Aufheizung der Reaktionsmasse und Verringerung von Druckverlusten)
- Eventuell fehlerbehaftete Annahmen sind in den meisten Fällen für alle drei Verfahren gültig, sodass die Aussagekraft der Kostenunterschiede bestehen bleibt – sofern man von einem konstanten Fehler ausgeht
- Von Anfang an war offensichtlich, dass die Kostenschätzung als sehr grob zu werten ist und nur dem Vergleich dient

Dazu kommt, dass selbst bei einem kostenlosen TC-Reaktor das betreffende Verfahren noch immer das kostenintensivste wäre. Es sei weiterhin anzumerken, dass die Investitionen eines TC-Reaktors im Vergleich zu den anderen vermutlich nur daher so unverhältnismäßig hoch erscheinen, weil das Katalysatorbett nicht in die Betrachtungen einbezogen wurde, da es sich dabei wegen der Austauschperioden genau genommen um laufende Kosten handelt. Vermutlich rechnen sich die hohen Einstiegskosten eines leeren Rohrreaktors unter Berücksichtigung der ansonsten anfallenden Katalysatorkosten in einem mehrjährigen Finanzplan.

Der Kostenschätzung ist zusammenfassend zu entnehmen, dass der TC-Prozess die höchsten Investitionen verursacht, während das HEFA-Verfahren leicht teurer ist als das des FCC. Da die Schätzung in weiten Strecken nur auf Annahmen beruht und über Skalierung (Näherung) ermittelt wurde, sollte die Auswertung von Tab. 28 zu dem Schluss kommen, dass FCC und HEFA zwar eines geringeren Kapitals bedürfen, aber als ungefähr gleichwertig zu betrachten sind, was die Investitionen angeht. Immerhin ist die große Schwachstelle der FCC-Schätzung, dass die namensgebende zentrale Einheit nur über Anlehnung an einen Behälter bepreist werden konnte. Ganz abzusehen von allgemeinen Preiseventualitäten: Eine Abweichung von $\pm 20\%$, was bei einer Million Euro Investitionskosten ja 200.000 € entspricht, kann beim derzeitigen Entwicklungsstand nicht ausgeschlossen werden.

5.4 Verfahrensvergleich

Die Richtlinie [68] gibt einen guten Überblick über die in einem technischen Vergleich zu beachtenden Werte und Kriterien, die dazu gezählt werden. Dennoch liefert sie nur Gedankenansätze und Hinweise, keine wirklichen Leitsätze zur Auswahl von Entscheidungskriterien.

Für den durchgeführten technischen Vergleich werden die Oberziele Z_i Funktionalität, Wirtschaftlichkeit (betriebswirtschaftlich), Sicherheit und Umweltqualität formuliert. Zusätzliche Oberziele der Richtlinie, wie Gesundheit, Wohlstand (volkswirtschaftlich) sowie Persönlichkeitsentfaltung und Gesellschaftsqualität können nicht in das Vergleichsmodell eingebracht werden. Das begründet sich in fehlenden Werten dieser Ziele wie Konkurrenzfähigkeit, psychisches Wohlbefinden oder Beteiligungschancen. Diese Bewertungsziele können bei Prozessen, die sich noch in der Entwicklung befinden, kaum formuliert werden.

Den Oberzielen Z_i werden Unterziele z_{ij} zugeordnet. So geht in die Betrachtung der Umweltqualität durch Bewertung anfallenden Abwassers, Abgases und Kokes die Minimierung von Emissionen und Deponaten ein. Weitreichendere Aussagen zu Umwelteinflüssen der Verfahren lassen sich beim derzeitigen Stand der Technik nicht treffen. Die Wirtschaftlichkeit kann lediglich durch anfallende Investitionskosten beschrieben werden. Rentabilität, Unternehmenssicherung und –wachstum, etc. können nicht bewertet werden. Das Oberziel Sicherheit kann in körperliche Unversehrtheit und eine Risikobetrachtung unterteilt werden. Aus der Prozesssimulation lassen sich nur Aussagen zu den maximalen Prozessbedingungen der Verfahren (hohe Drücke und Temperaturen steigern das Betriebsrisiko und den möglichen Schadensumfang) und hypothetischen Umfangs des Ex-Schutzes extrahieren (Anzahl der Prozessschritte mit Ex-Gefahr). Da die maximale Prozess Temperatur bei allen drei Verfahren vom SMR bzw. der Brenntemperatur im Furnace gestellt wird, ergibt sich hieraus kein vergleichbarer Wert, sodass das Betriebsrisiko lediglich durch den maximalen Prozessdruck je Verfahren angeeckt werden kann.

Das Oberziel Funktionalität benötigt naturgemäß im Technikvergleich die umfangreichste Betrachtung. Im durchgeführten Vergleich stützt sich die Bewertung der Funktionalität auf dessen Unterziele Effizienz, Einfachheit, Zuverlässigkeit und Flexibilität. Die Einfachheit beschreibt wie komplex das Verfahren aufgebaut ist. Hier kann sie nur über die Anzahl der Prozessabschnitte bewertet werden. Die restlichen Unterziele z_{ij} der Funktionalität unterteilen sich in Kriterien K_{ijk} . So wird die Prozessflexibilität auf deren mögliche Produktpalette (Kraftstofffraktionen, Anteile Aromaten, Cycloalkane und Möglichkeit der Einstellung des Endproduktes) und Rohstoffflexibilität (Verschiedenste Öle ohne aufwendige Prozessanpassungen prozessierbar? – beizeitigem Entwicklungsstand sehr subjektiver Intuitivwert) zurückgeführt. Die technische Effizienz ist durch Hilfsmittelbedarf, SPK-Selektivität, Kraftstoffausbeute, Rückgewinnung von Prozessabwärme und den energetischen Wirkungsgrad breit gefächert. Ein Teil dieser Kriterien K_{ijk} werden durch Bewertung von Unterkriterien k_{ijk} betrachtet. So summiert sich der Hilfsmittelbedarf aus Wasser-, Methan-, Strom-, Kühlwasser- und Katalysatorverbrauch, die Abwärmerückgewinnung aus dem Energieübergang in die Produktion von HDD, MDD sowie NDD und die Ausbeute an Biokraftstoffen teilt sich auf in anfallende Massen SPK-, Diesel- und Naphthafraktion. Der Lufteinsatz wird nicht betrachtet, da davon ausgegangen werden kann, dass dadurch anfallende Prozesskosten vernachlässigbar sind. Außerdem senkt eine hohe Kriterienanzahl in einem Bereich dessen Differenzierung.

Tab. 29: Für den technischen Vergleich ausgewählte und gewichtete Entscheidungskriterien

Kriterium		Gewichtung g [%] (innerhalb der Gruppe)	Gesamtgewicht G [%]	Einheit
Hohe Funktionsfähigkeit	Z ₁	29,17	29,17	-
Hohe Effizienz	Z _{1.1}	37,50	10,94	-
Niedriger Hilfsmittelbedarf	K _{1.1.1}	12,50	1,37	-
Niedriger Wasserbedarf	k _{1.1.1.1}	12,50	0,17	kg kg _{Öl} ⁻¹
Niedriger Methanverbrauch	k _{1.1.1.2}	30,00	0,41	kg kg _{Öl} ⁻¹
Niedriger Stromverbrauch	k _{1.1.1.3}	17,50	0,24	MJ kg _{Öl} ⁻¹
Niedriger Kühlwasserbedarf	k _{1.1.1.4}	15,00	0,21	kg kg _{Öl} ⁻¹
Niedriger Katalysatoreinsatz	k _{1.1.1.5}	25,00	0,34	# _{Kat} -Reaktoren
Hohe Kraftstoffausbeute	K _{1.1.2}	22,50	2,46	-
Hohe SPK-Produktion	k _{1.1.2.1}	32,65	0,80	kg kg _{Öl} ⁻¹
Hohe Naphtha-Produktion	k _{1.1.2.2}	33,11	0,81	kg kg _{Öl} ⁻¹
Hohe Dieselproduktion	k _{1.1.2.3}	34,24	0,84	kg kg _{Öl} ⁻¹
Hohe SPK-Selektivität	K _{1.1.3}	30,00	3,28	%
Hoher Grad der Energierückgewinnung	K _{1.1.4}	15,00	1,64	-
Hohe NDD-Produktion	k _{1.1.4.1}	16,67	0,27	% _{Energieeinsatz}
Hohe MDD-Produktion	k _{1.1.4.2}	33,33	0,55	% _{Energieeinsatz}
Hohe HDD-Produktion	k _{1.1.4.3}	50,00	0,82	% _{Energieeinsatz}
Hoher energetischer Wirkungsgrad	K _{1.1.5}	20,00	2,19	% _{Energieeinsatz}
Hohe Flexibilität	Z _{1.2}	20,83	6,08	-
Große Produktpalette	K _{1.2.1}	75,00	4,56	-
Hohe Rohstoffflexibilität	K _{1.2.2}	25,00	1,52	-
Geringe Komplexität des Prozesses	Z _{1.3}	12,50	3,65	# _{Prozessschritte}
Hohe Zuverlässigkeit	Z _{1.4}	29,17	8,51	-
Fortgeschrittener Entwicklungsstand	K _{1.4.1}	25,00	2,13	-
Große Datengrundlage	K _{1.4.2}	75,00	6,38	-
Hohe Wirtschaftlichkeit	Z ₂	37,50	37,50	-
Geringe Investitionskosten	Z _{2.1}	100,00	37,50	€
Hohe Sicherheit	Z ₃	16,67	16,67	-
Geringe Ex-Gefahr	Z _{3.1}	75,00	12,50	# _{H2} -Reaktoren
Geringer maximaler Prozessdruck	Z _{3.2}	25,00	4,17	bar
Hohe Umweltqualität	Z ₄	16,67	16,67	-
Niedrige Abwasseremissionen	Z _{4.1}	50,00	8,34	kg kg _{Öl} ⁻¹
Niedrige Abgasemissionen	Z _{4.2}	33,33	5,56	kg kg _{Öl} ⁻¹
Niedrige Koksemissionen	Z _{4.3}	16,67	2,78	kg kg _{Öl} ⁻¹

Die Bewertung der Zuverlässigkeit nimmt eine Sonderstellung in der Funktionalitätsbeschreibung ein. Üblicherweise werden durch die Prozesskriterien wie Ausfallwahrscheinlichkeit, Produktivität und Ausfallzeiten eingebracht. Allesamt Kriterien, die außerhalb der Reichweite angestellter Verfahrensbetrachtungen liegen. In dieser Arbeit wird die Zuverlässigkeit passenderweise auf die Zuverlässigkeit der aufgestellten Simulationsmodelle, der literaturadaptierten Annahmen, übertragen. Dadurch ist die Einbeziehung des Entwicklungsstandes der Verfahren (Verfahren bereits in anderen Pilotprojekten untersucht? Damit bereits Algenöl prozessiert?) ebenso möglich, wie die Bewertung der genutzten Datengrundlagen (Experimentaldaten an realen Ölen gemessen? Umfang und Zuverlässigkeit der Ergebnisse? Wie oft musste auf eigene Annahmen zurückgegriffen werden?). Der somit beschriebene Grad der Zuverlässigkeit könnte unabhängig von den restlichen Kriterien als

Nutzwertfaktor eingesetzt werden, der den Nutzwert abschließend in Relation zur Datengrundlage setzt. Dieses Vorgehen wird in diesem Verfahrenvergleich nicht angewandt, da dadurch die Zuverlässigkeit nicht ins Verhältnis zu den anderen Kriterien gesetzt werden kann und einen zu hohen Einfluss auf den Vergleich nehmen würde. Immerhin ist nicht absehbar, inwieweit sich die Datenlage zu den Verfahren bei weiterer Forschung und Entwicklung ändert. Eine paradigmwechselnde Neuerung dürfte es aber in keinem der betrachteten Verfahren geben.

Die somit gewählten Entscheidungskriterien sind samt Ausrichtung und Gewichtung in Tab. 29 aufgelistet.

Die Gewichtungen g_i der einzelnen Kriterien i sind anhand von Matrizen festgelegt worden. Diese sind in App. F aufgelistet. Allein für die Kraftstoffausbeute wurde die Gewichtung nicht nach dem Punktesystem vorgenommen. Stattdessen wurden die Tagespreise (Stand: 11.10.2015) von Diesel (1,51), Kerosin (1,44) und Benzin (1,49) aus [79] herangezogen. Diese Referenzpreise (in \$ je US-Gallone) stellen, dividiert durch die Summe der drei Preise, die Gewichtung des jeweiligen Kraftstoffs dar. Für die Naphthafraktion wäre der passendere Referenzpreis der Tagespreis von Naphtha. Doch dieser wird in \$ je Tonne gehandelt und kann somit nicht mit den US-Gallonenpreisen von Diesel und Kerosin verglichen werden. Eine Umrechnung entfällt, da die Dichte von Naphtha (je nach Mischungsanteilen) schwankt und somit nicht definierbar ist.

Aus Gewichtung und Bewertung konnten die Teilnutzwerte der Kriterien berechnet und aus ihnen die Nutzwerte der Verfahren bestimmt werden. Diese Berechnungen sind in Tab. 30 auf der folgenden Seite dargestellt.

Die Nutzwertanalyse gibt den höchsten Nutzwert mit 93,75 % für den FCC-Prozess an. Dagegen stehen $N_{\text{HEFA}} = 73,93 \%$ und $N_{\text{TC}} = 61,07 \%$. Das FCC-Verfahren belegt außerdem in allen Oberzielen den ersten Rang. Das TC-Verfahren dagegen kann nur beim Oberziel Sicherheit überzeugen, was aber weniger am TC- als am HEFA-Prozess liegt, welcher aufgrund der Stützung der kompletten Konversion auf H_2 und des hohen Prozessdruckes im HC-Reaktor höhere Betriebsrisiken aufweist. In den meisten Kriterien weist TC die geringsten Nutzwerte auf.

Da zur Bewertung als Referenzwert stets der beste Vergleichswert genommen wird, der von einem der drei Verfahren erreicht werden konnte, tritt der Vergleich zwischen den Verfahren deutlicher zu Tage, kann jedoch nicht außerhalb dieser Nutzwertanalyse zum Vergleich mit weiteren Verfahren herangezogen werden. Natürlich kann sich die durchgeführte technische Analyse nicht dem Kritikpunkt der Subjektivität entziehen, es wurde aber darauf geachtet so objektiv wie möglich zu gewichten und zu bewerten. Fehler in den Simulationsmodellen (z. B. aufgrund grober Annahmen, Stöchiometrieberechnung, ...) wirken sich auch auf den technischen Vergleich aus, schließlich beruhen die meisten Vergleichswerte auf Simulationsdaten. Da keine eigenen Experimentaldaten zum Vergleich herangezogen werden konnten, ist es nicht möglich falsche Annahmen, unkorrekte Fremddaten oder eduktbedingte Produktänderungen zu erkennen noch zu korrigieren. Insbesondere die vergleichsweise schlechte Datenlage zum TC-Verfahren kann zu Abweichungen in dessen Auswertung geführt haben. Dennoch sollten eventuelle Abweichungen keine paradigmändernden Auswirkungen haben, sodass der technische Vergleich das Ergebnis liefern kann, für welches es durchgeführt wird: Eine erste Abschätzung des Potentials der drei Verfahren, die sich allesamt noch in der Entwicklung befinden.

Tab. 30: Technischer Verfahrensvergleich durch Nutzwertanalyse

Kriterium	Gesamtgewicht G [%]	Zieltertrag		HEFA			FCC			TC		
		Idealwert	Referenzwert	Messwert	Wertung b	Teilnutzwert	Messwert	Wertung b	Teilnutzwert	Messwert	Wertung b	Teilnutzwert
Z₁ Hohe Funktionsfähigkeit	G₁ 29,17	-	-	-	0,87	N₁ 25,32%	-	0,87	N₁ 25,31%	-	0,57	N₁ 16,67%
Z _{1.1} Hohe Effizienz	G _{1.1} 10,94	-	-	-	0,76	N _{1.1} 8,36%	-	0,90	N _{1.1} 9,90%	-	0,65	N _{1.1} 7,12%
K _{1.1.1} Niedriger Hilfsmittelbedarf	G _{1.1.1} 1,37	-	-	-	0,52	N _{1.1.1} 0,71%	-	0,92	N _{1.1.1} 1,26%	-	0,65	N _{1.1.1} 0,89%
k _{1.1.1.1} Niedriger Wasserbedarf	G _{1.1.1.1} 0,17	0	0,04381	0,22195	0,20	N _{1.1.1.1} 0,03%	0,04381	1,00	N _{1.1.1.1} 0,17%	0,11262	0,39	N _{1.1.1.1} 0,07%
k _{1.1.1.2} Niedriger Methanverbrauch	G _{1.1.1.2} 0,41	0	0,01951	0,09882	0,20	N _{1.1.1.2} 0,08%	0,01951	1,00	N _{1.1.1.2} 0,41%	0,02727	0,72	N _{1.1.1.2} 0,29%
k _{1.1.1.3} Niedriger Stromverbrauch	G _{1.1.1.3} 0,24	0	85,88	101,46	0,85	N _{1.1.1.3} 0,20%	85,88	1,00	N _{1.1.1.3} 0,24%	208,97	0,41	N _{1.1.1.3} 0,10%
k _{1.1.1.4} Niedriger Kühlwasserbedarf	G _{1.1.1.4} 0,21	0	0,426	0,544	0,78	N _{1.1.1.4} 0,16%	0,426	1,00	N _{1.1.1.4} 0,21%	0,96	0,44	N _{1.1.1.4} 0,09%
k _{1.1.1.5} Niedriger Katalysatoreinsatz	G _{1.1.1.5} 0,34	0	2	3	0,67	N _{1.1.1.5} 0,23%	3	0,67	N _{1.1.1.5} 0,23%	2	1,00	N _{1.1.1.5} 0,34%
K _{1.1.2} Hohe Kraftstoffausbeute	G _{1.1.2} 2,46	-	-	-	0,90	N _{1.1.2} 2,21%	-	0,67	N _{1.1.2} 1,64%	-	0,55	N _{1.1.2} 1,34%
k _{1.1.2.1} Hohe SPK-Produktion	G _{1.1.2.1} 0,80	1	0,416	0,367	0,88	N _{1.1.2.1} 0,71%	0,416	1,00	N _{1.1.2.1} 0,80%	0,234	0,56	N _{1.1.2.1} 0,45%
k _{1.1.2.2} Hohe Naphtha-Produktion	G _{1.1.2.2} 0,81	1	0,151	0,140	0,93	N _{1.1.2.2} 0,75%	0	0,00	N _{1.1.2.2} 0,00%	0,151	1,00	N _{1.1.2.2} 0,81%
k _{1.1.2.3} Hohe Dieselproduktion	G _{1.1.2.3} 0,84	1	0,139	0,124	0,89	N _{1.1.2.3} 0,75%	0,139	1,00	N _{1.1.2.3} 0,84%	0,014	0,10	N _{1.1.2.3} 0,08%
K _{1.1.3} Hohe SPK-Selektivität	G _{1.1.3} 3,28	1	0,7495	0,5808	0,77	N _{1.1.3} 2,54%	0,7495	1,00	N _{1.1.3} 3,28%	0,5859	0,78	N _{1.1.3} 2,56%
K _{1.1.4} Hoher Grad der Energierückgewinnung	G _{1.1.4} 1,64	-	-	-	0,43	N _{1.1.4} 0,71%	-	1,00	N _{1.1.4} 1,64%	-	0,56	N _{1.1.4} 0,92%
k _{1.1.4.1} Hohe NDD-Produktion	G _{1.1.4.1} 0,27	1	0,016	0,006	0,38	N _{1.1.4.1} 0,10%	0,016	1,00	N _{1.1.4.1} 0,27%	0,012	0,75	N _{1.1.4.1} 0,20%
k _{1.1.4.2} Hohe MDD-Produktion	G _{1.1.4.2} 0,55	1	0,016	0,008	0,50	N _{1.1.4.2} 0,28%	0,016	1,00	N _{1.1.4.2} 0,55%	0,013	0,81	N _{1.1.4.2} 0,45%
k _{1.1.4.3} Hohe HDD-Produktion	G _{1.1.4.3} 0,82	1	0,108	0,044	0,41	N _{1.1.4.3} 0,33%	0,108	1,00	N _{1.1.4.3} 0,82%	0,035	0,32	N _{1.1.4.3} 0,27%
K _{1.1.5} Hoher energetischer Wirkungsgrad	G _{1.1.5} 2,19	1	0,642	0,642	1,00	N _{1.1.5} 2,19%	0,61	0,95	N _{1.1.5} 2,08%	0,412	0,64	N _{1.1.5} 1,41%
Z _{1.2} Hohe Flexibilität	G _{1.2} 6,08	-	-	-	0,83	N _{1.2} 5,02%	-	0,95	N _{1.2} 5,78%	-	0,65	N _{1.2} 3,95%
K _{1.2.1} Große Produktpalette	G _{1.2.1} 4,56	1	0,8333	0,6667	0,80	N _{1.2.1} 3,65%	83%	1,00	N _{1.2.1} 4,56%	58%	0,70	N _{1.2.1} 3,19%
K _{1.2.2} Hohe Rohstoffflexibilität	G _{1.2.2} 1,52	1	1	0,9000	0,90	N _{1.2.2} 1,37%	80%	0,80	N _{1.2.2} 1,22%	50%	0,50	N _{1.2.2} 0,76%
Z _{1.3} Geringe Komplexität des Prozesses	G _{1.3} 3,65	0	5	5	1,00	N _{1.3} 3,65%	6	0,83	N _{1.3} 3,04%	6	0,83	N _{1.3} 3,04%
Z _{1.4} Hohe Zuverlässigkeit	G _{1.4} 8,51	-	-	-	0,97	N _{1.4} 8,30%	-	0,77	N _{1.4} 6,60%	-	0,30	N _{1.4} 2,55%
K _{1.4.1} Fortgeschrittener Entwicklungsstand	G _{1.4.1} 2,13	1	1	0,90	0,90	N _{1.4.1} 1,92%	70%	0,70	N _{1.4.1} 1,49%	30%	0,30	N _{1.4.1} 0,64%
K _{1.4.2} Große Datengrundlage	G _{1.4.1} 6,38	1	1	1,00	1,00	N _{1.4.1} 6,38%	80%	0,80	N _{1.4.1} 5,10%	30%	0,30	N _{1.4.1} 1,91%
Z₂ Hohe Wirtschaftlichkeit	G₂ 37,50	-	-	-	0,85	N₂ 31,93%	-	1,00	N₂ 37,50%	-	0,57	N₂ 21,54%
Z _{2.1} Geringe Investitionskosten	G _{2.1} 37,50	0	971135	1140459	0,85	N _{2.1} 31,93%	971.135	1,00	N _{2.1} 37,50%	1.690.853	0,57	N _{2.1} 21,54%
Z₃ Hohe Sicherheit	G₃ 16,67	-	-	-	0,50	N₃ 8,34%	-	1,00	N₃ 16,67%	-	1,00	N₃ 16,67%
Z _{3.1} Geringe Ex-Gefahr	G _{3.1} 12,50	0	1	2	0,50	N _{3.1} 6,25%	1	1,00	N _{3.1} 12,50%	1	1,00	N _{3.1} 12,50%
Z _{3.2} Geringer maximaler Prozessdruck	G _{3.2} 4,17	0	100	200	0,50	N _{3.2} 2,09%	100	1,00	N _{3.2} 4,17%	100	1,00	N _{3.2} 4,17%
Z₄ Hohe Umweltqualität	G₄ 16,67	-	-	-	0,50	N₄ 8,34%	-	0,86	N₄ 14,27%	-	0,37	N₄ 6,20%
Z _{4.1} Niedrige Abwasseremissionen	G _{4.1} 8,34	0	0	0,257	0,00	N _{4.1} 0,00%	0	1,00	N _{4.1} 8,34%	0,172	0,33	N _{4.1} 2,76%
Z _{4.2} Niedrige Abgasemissionen	G _{4.2} 5,56	0	2,933	2,933	1,00	N _{4.2} 5,56%	5,17	0,57	N _{4.2} 3,15%	4,742	0,62	N _{4.2} 3,44%
Z _{4.3} Niedrige Koksemissionen	G _{4.3} 2,78	0	0	0	1,00	N _{4.3} 2,78%	0	1,00	N _{4.3} 2,78%	0,076	0,00	N _{4.3} 0,00%
	G_{Gesamt} 100%					Nutzwert von HEFA: N_{HEFA} 73,93%			Nutzwert von FCC: N_{FCC} 93,75%			Nutzwert von TC: N_{TC} 61,07%

6. Zusammenfassung und Ausblick

Durch Prozesssimulation sind die drei Konversionsverfahren stofflich und energetisch bilanziert worden. Außerdem wurden durch Apparateauslegung und Orientierung an Kostendiagrammen die jeweiligen Investitionskosten abgeschätzt. Anhand der so generierten Daten konnte mithilfe einer Nutzwertanalyse ein technischer Vergleich durchgeführt werden.

Innerhalb der vergleichenden technischen Analyse der drei Konversionsverfahren HEFA, FCC und TC zeigt das FCC-Verfahren mit einem Nutzwert über 93 % das höchste Potential. Durch Prozesssimulation konnte aufgezeigt werden, dass im Vergleich zu den anderen beiden Verfahren besonders dessen Effizienz überzeugt. In den entscheidenden Kriterien – geringe Investitionskosten, angemessene Energieeffizienz, hohe Kraftstoffausbeute bei großer SPK-Selektivität, geringe Umweltbelastungen – weist FCC im direkten Vergleich die höchsten Nutzwerte auf.

Das HEFA-Verfahren schneidet mit einem über 20 % geringeren Nutzwert deutlich schlechter ab. Da die Simulationsmodelle jedoch oftmals auf Grundlage entwicklungsbedingt grober Annahmen und mit Daten verschiedener institutsfremder Experimentalreihen erstellt wurden, kann sich diese starke Nutzwertdifferenz bei fortschreitendem Entwicklungsstand durchaus relativieren. Aufgrund des enormen Wasserstoffverbrauchs des HEFA-Prozesses, sollte das FCC-Verfahren dennoch den höchsten Nutzwert behalten. Egal wie subjektiv man die durchgeführte Nutzwertanalyse nun bewertet oder die Genauigkeit der Simulationsmodelle einschätzt; das Ergebnis der technischen Analyse erklärt, warum FCC und HEFA weitverbreitet Forschungsgruppen beschäftigen und bekräftigt, dass beide Verfahren ein hohes Potential als Konversionsverfahren zeigen. Ein eindeutiger Favorit kann anhand dieser Simulationsadaptionen nicht benannt werden. Es ist sogar wahrscheinlich, dass sich im Endeffekt beide Verfahren behaupten können bzw. sich in unterschiedlichen Sparten der Biokerosinproduktion (unterschiedliche biogene Rohöle, andere gewünschte Produktzusammensetzung, ...) etablieren. In der Literaturrecherche zeigte sich bereits, dass sich FCC durch anteilig entstehende Aromaten und Cycloalkanen Anwendungsmöglichkeiten bieten, auf die HEFA mit dessen strikt aliphatischen Produkten verzichten muss. Das ist aber nicht als Nachteil anzusehen. Im Allgemeinen verbessert ein Anteil cyclischer (auch aromatischer) Verbindungen von 5 bis 20 M% abhängig vom Motorentyp dessen Performance – bei höheren Anteilen ist aber verstärkt mit unvollständiger Kraftstoffverbrennung zu rechnen. Demnach entscheidet das Anwendungsfeld des zu produzierenden Biokraftstoffs. Der entscheidende Vorteil HEFAs ist derzeit noch, dass es bereits mehrfach mit Algenöl prozessiert wurde, was dem FCC-Verfahren bisher fehlt. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von Pflanzen- und Algenölen, sollte auch dies kein entscheidender Nachteil sein.

Das TC-Verfahren zeigt sich mit einem Nutzwert knapp über 60 % vergleichsweise schwach. Diesen Rückstand kann TC vermutlich auch in den nächsten Jahren nicht aufholen. Das zeigt sich, da veröffentlichte Forschungsarbeit zu TC-Prozessen mittlerweile größtenteils veraltet und das Verfahren aus dem Fokus der Forschung getreten ist. Während bei HEFA und FCC trotz 20 % Nutzwertdifferenz derzeit nicht absehbar ist, welches Verfahren sich letztendlich als

energieeffizienter und somit wirtschaftlicher abzeichnet, kann das TC-Verfahren durchaus als zur SPK-Produktion ungeeignet beschrieben werden.

Hinzukommt, dass die drei Verfahren unter anderem deswegen zum Vergleich ausgewählt wurden, da sie auch unter Co-Prozessierung durchgeführt werden können bzw. die Technologie in herkömmlichen Erdölraffinerien etabliert ist. Das erleichtert die Startphase ungemein, da in Raffinerien bestehendes Equipment genutzt werden kann. Neben Investitionskostenverringerungen bringt das auch den Vorteil der Akzeptanz, sowohl bei der Investorensuche bezüglich eines Pilotprojektes als auch in der Raffinationsindustrie allgemein. Da das Thermische Cracken Erdöls zur Kraftstoffproduktion bereits Anfang des 20. Jahrhunderts vom katalytischen und später hydrokatalytischen Cracken abgelöst und mittlerweile verdrängt wurde, würde der Pluspunkt der Equipmentübernahme beim TC-Prozess entfallen. Dafür verfügt das TC-Verfahren eventuell über einen anderen Vorteil: Wird das Cracken im Beisein von Wasserdampf durchgeführt, ist ein relativ hoher Wasseranteil im Algenöl uninteressant. Das kann Optionen für die Lipidextraktion im Vorfeld eröffnen und Prozessschritte wie Trocknung oder Aufkonzentration zumindest reduzieren.

Alles in allem kann die Verfahrensbetrachtungen für HEFA und FCC begründetermaßen fortgesetzt werden. Die Forschung ist noch nicht weit genug fortgeschritten, um einen signifikanten Unterschied zwischen den beiden Verfahren ausmachen zu können, geschweige denn einen Prozess zu favorisieren oder wirtschaftlich zu bewerten. Da das HEFA-Verfahren vom Entwicklungsstand recht fortgeschritten ist und zumindest bezüglich Pflanzenölen bereits ASTM-zertifiziert ist sowie kommerzialisiert wird, sollte das Augenmerk der Forschung auf dem FCC-Prozess liegen und mit diesem eine ASTM-Zertifizierung erreichen. Beiden Verfahren fehlt es in vielen Punkten an Feineinstellungen durch Optimierung und einer Verfahrenskorrektur hin zu SPK als Hauptprodukt. Um aus Simulationsmodellen konsistente Bilanzen erstellen zu können, ist und bleibt es notwendig, die komplette Konversionskette vom Edukt zum Zielprodukt zumindest im Technikumsmaßstab experimentell ausgiebig zu studieren und so aussagekräftige Daten zu generieren. Das Ganze natürlich anhand von Algenölen, um alle Eventualitäten aus Rohölunterschieden ausschließen zu können. Solange dieser wissenschaftliche Level nicht erreicht ist, dienen Simulationsmodelle nur als grobe Richtwerte und Abschätzungen im Vergleich zu anderen Verfahren. Da die Lipidgehalte und -zusammensetzungen zwischen einzelnen Algenstämmen und Kultivierungsbedingungen schwanken, ist bei solchen Versuchsreihen außerdem die Einbeziehung schwankender Rohölqualitäten unumgänglich. Weitere zufällige Fehlerquellen bzw. Störstoffe im biogenen Rohöl wie Wassergehalt, Extraktionsmittelspuren usw. sollten ebenso nicht vernachlässigt werden. Weil die Lipidextraktion derzeit noch immer in der Grundlagenforschung steckt und die vollständige Trocknung der Algenmasse auf lange Sicht keine wirtschaftliche Alternative darstellen kann (ebenso wenig ein enormer Einsatz organischer Extraktionsmittel), muss sich auf Kurz oder Lang mit der Problematik der Konversion feuchter Algenöle auseinandergesetzt werden. Oder eine in-situ-Konversion entwickelt werden, die direkt an der geernteten Algenmasse (höchstwahrscheinlich nach einem Zellaufschluss) inmitten des Extraktionsvorganges durchgeführt werden kann. Dieses Vorgehen wurde bereits für die FAME-Produktion angewandt, dürfte bei den hier vorgestellten Verfahren jedoch nur schwer bis gar nicht umzusetzen sein. Forschungsarbeiten dazu sind nicht bekannt.

Will man einen Ausblick für weitere Forschungsvertiefungen anstellen, so zeigt sich das Hauptproblem der Algenölkonversion, egal welchen Verfahrens: Wichtige Vorbehandlungsschritte, die letztendlich entscheiden mit welcher Qualität Edukt in der Konversion zu rechnen ist, sind bei weitem noch nicht ausgereift. Es ist müßig alle Entwicklungs- und Optimierungsaufgaben aufzuzählen, die nach der Potentialbewertung dieser Arbeit notwendig sind, um eindeutige Aussagen treffen zu können.

Wie die Literaturrecherche zu dieser Thesis zeigte, ist das Auffinden eines geeigneten Konversionsprozesses nicht das Problem. Alternativen und Optimierungsansätze gibt es genügend. Ebenso Projekte, welche sich mit einzelnen Verfahren beschäftigen. Nein, das Problem in der Nutzung von Mikroalgen bleibt nach wie vor die Mikroalge an sich. Da ihre Kultivierungsgeschichte nicht sonderlich lang ist, fehlen teilweise noch Erfahrungswerte. Ernte, Trocknung bzw. Aufkonzentration und Wertstoffgewinnung haben sich als energieintensive Prozessschritte herausgestellt. Die Simulationsmodelle dieser Arbeit zeigen, dass die Konversion nicht sonderlich energieaufwändig ist. Eher noch wird genügend Abwärme frei, die z. B. in der Algenkultivierung genutzt werden kann. Die Prozesse bedürfen weiterer Optimierungsarbeit, doch stellt sich die Frage, ob dies der richtige Zeitpunkt dafür ist. An einem Punkt, an dem sich die Lipidextraktion als das Nadelöhr der Prozesskette herausgestellt hat, welches die Forschung in diesem Gebiet noch langfristig beschäftigen wird. Eine Konversionsoptimierung macht wenig Sinn, sofern man sich nicht im Klaren über Menge und Qualität anfallenden Algenöls ist. Eine Optimierung anhand von Pflanzenölen sollte vermieden werden, immerhin haben Pflanzenöle nahezu keine Wasser- oder Extraktionsmittelrückstände (Pflanzenöle können durch Pressen gewonnen werden) Dem Zurückstellen der Rohstoffquelle Mikroalgen zugunsten von Pflanzenölen sei abzuraten. Der Teller-oder-Tank-Konflikt darf nicht erneut aufkommen, wie zuletzt durch Bioethanol. Wachstumsrate und Flächenbedarf terrestrischer Pflanzen unterstreichen zusätzlich, dass auf Basis dieser keine stringente Rohölsubstitution möglich ist.

In den Betrachtungen dieser Arbeit wird oftmals darauf verwiesen, dass anfallendes Abwasser oder Abgas und Abwärme direkt zur Algenkultivierung genutzt werden können. Dies setzt einen Standort für die komplette Mikroalgenverwertung voraus. Dabei handelt es sich weniger um eine Annahme als eine logische Schlussfolgerung. Eine Kraftstoffproduktion macht wenig Sinn, sobald eine große Menge Kraftstoff für den Transport zwischen den Bearbeitungsstandorten verbraucht wird. Soll ein konkurrenzfähiger Biokraftstoff gewonnen werden, wird dies vermutlich einer von zwei entscheidenden Punkten sein, die erfüllt werden müssen um Produktionskosten zu senken (sofern alle Prozessschritte bereits ein wirtschaftliches Niveau erreicht haben). Der andere ist die komplette Verwertung der Mikroalge. Die Algen beinhalten neben Lipiden weitere Inhaltsstoffe, die wirtschaftlichen Wert aufweisen. Allen voran die Aminosäuren und Proteine. Diese müssen aus den Algen ebenfalls extrahiert werden. Die daraus resultierende Gewinnspanne überträgt sich auf den minimalen Verkaufspreis produzierten Biokraftstoffes. Die Biomasse an sich kann zur Wärmeproduktion verbrannt, zur Biogasproduktion fermentiert oder für die Landwirtschaft als Dünger (dabei sei Toxizität verwendeten Extraktionsmittels zu berücksichtigen) verwendet werden.

Deutschland wäre als Standortwahl ungünstig für die Kultivierung und somit für die komplette Anlage. Wintermonate und schwankende Sonneneinstrahlung machen einen wirtschaftlichen Kultivierungsbetrieb zunichte. Der große Flächenbedarf der Kultivierungsbecken tut sein Übriges. Als Standort kommen somit nur großflächige, dünn besiedelte, sub-/ tropische Regionen in Frage. Arme Regionen. Es muss an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt werden, dass auch Bioraffinerien

nicht zwangsläufig zum Wohlstandsanstieg der Entwicklungsländer beitragen müssen und politische Interventionen nicht gerade den Weltfrieden sichern würden. Der enorme Wasseraufwand zur Algenkultivierung - auch bei einem gut durchdachten Wasserkreislauf mit Verlusten verbunden - birgt weitere Probleme (vgl. agrarbedingte Austrocknung des Aralsees).

Eine alleinige Kraftstoffproduktion auf Basis von Mikroalgen wird nach heutigem Kenntnisstand den globalen Bedarf flüssiger Energieträger nicht sättigen können, noch den kompletten Aviatiksektor stemmen. Eine ganzheitliche Lösung muss her. Eine Lösung in der mehrere erneuerbare biogene Alternativen eingesetzt werden (die nicht in Konflikt mit der Nahrungsmittellandwirtschaft stehen) und eine hundertprozentige Substitution fossiler Reserven gewährleistet wird. Das ist eines der großen Forschungsziele des 21. Jahrhunderts. Und um dieses zu erreichen ist noch ein langer Weg zu beschreiten.

Schritt für Schritt.

Literaturverzeichnis

1. **Liu, Guangrui, Yan, Beibei und Chen, Guanyi.** Technical review on jet fuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013, 25, S. 59-70.
2. **Benner, Marc.** *Strategisches Nachhaltigkeitsmanagement in der Automobilindustrie - Eine empirische Untersuchung*. Berlin : DUV, 2006. Dissertation. ISBN-10 3-8350-0507-3.
3. **Natelson, Robert H., et al.** Technoeconomic analysis of jet fuel production from hydrolysis, decarboxylation and reforming of camelina oil. *Biomass and Bioenergy*. 2015, 75, S. 23-34.
4. **Claussen, Martin.** Klimaänderungen: Mögliche Ursachen in Vergangenheit und Zukunft. [Hrsg.] Detlev Möller. *UWSF - Umweltchemie Ökotoxikologie*. 2003, Bd. 1, 15, S. 21-30.
5. **Choudhary, T.V. und Phillips, C.B.** Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*. 2011, 397, S. 1-12.
6. **Chiaramonti, David, et al.** Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels. *Applied Energy*. 2014, 136, S. 767-774.
7. **Das Europäische Parlament und der Rat der Europäischen Union.** Richtlinie 2008/101/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates. *Zur Änderung der Richtlinie 2003/87/EG zwecks Einbeziehung des Luftverkehrs in das System für den Handel mit Treibhausgasemissionszertifikaten in der Gemeinschaft*. [Amtsblatt der Europäischen Union]. 19. 11 2008. S. L8/3 - L8/21.
8. **Date, Firoz Alam: Abhijit, et al.** Biofuel from algae- Is it a viable alternative? *Procedia Engineering*. 2012, 49, S. 221-227.
9. **Feistkon, Dominik.** danziger138.de. *Chlorella vulgaris: Die grüne Kraft*. [Online] [Zitat vom: 17. 10 2015.] <http://www.danziger138.de/chlorella/chlorella.htm>.
10. **van Beilen, J.B.** Why microalgal biofuels won't save the internal combustion machine. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*. 2010, 4, S. 41-52.
11. **FNR.** Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. *energiepflanzen.fnr.de*. [Online] [Zitat vom: 18. 10 2015.] <http://energiepflanzen.fnr.de/energiepflanzen/algen/>.
12. **Bertelsmann Club GmbH.** *Bertelsmann Länderlexikon - Die Länder der Welt von A-Z*. s.l. : VS Verlagshaus Stuttgart GmbH, 1995. Buch-Nr. 01800 2.
13. **Maher, K.D. und Bressler, D.C.** Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technology*. 2007, 98, S. 2351-2368.
14. **Knothe, G. und Steidley, K.R.** Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds - Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel*. 2005, 84, S. 1059-1065.
15. **Wiggers, V.R., et al.** Challenges associated with choosing operational conditions for triglyceride thermal cracking aiming to improve biofuel quality. *Fuel*. 2013, 107, S. 601-608.

16. **Nuhn, Peter.** *Naturstoffchemie - Mikrobielle, pflanzliche und tierische Naturstoffe*. 4. Auflage. s.l. : S. Hirzel Verlag Stuttgart, 2006. 3-7776-1363-0.
17. **Ötles, Semih und Pire, Ruhsen.** Fatty Acid Composition of Chlorella and Spirulina Microalgae Species. *Journal of AOAC International*. 2001, Bd. No. 6, Vol. 84, S. 1708-1714.
18. **Halim, R., Danquash, M. K. und Webley, P. A.** Extraction of oil from microalgae for biodiesel production - A review. *Biotechnology Advances*. 2012, 30, S. 709-723.
19. **Ziolkowska, Monika und Wardzinska, Dorota.** Corrosiveness of Fuels During Storage Processes. [Buchverf.] Krzysztof Biernat. *Storage Stability of Fuels*. s.l. : InTech, 2015, 5.
20. **Blakey, Simon, Rye, Lucas und Wilson, Christopher Willam.** Aviation gas turbine alternative fuels: A review. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2011, 33, S. 2863–2885.
21. **Simacek, Pavel, et al.** Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel. *Fuel*. 2009, 88, S. 456-460.
22. **Shell Trading Rotterdam B.V.** Sicherheitsdatenblatt Jet A-1. *Verordnung (EG) Nummer 1907/2006 (REACH-Verordnung)*. Niederlande : s.n., 30. 05 2012. Version 1.1. 000000017018 MSDS_DE.
23. **ASTM.** Standard Specification for Aviation Turbine Fuels. *ASTM D1655*. 2006.
24. —. Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons. *ASTM D7566*. 2011.
25. **Gutiérrez-Antonio, Claudia, et al.** Intensification of a hydrotreating process to produce biojet fuel using thermally coupled distillation. *Chemical Engineering and Processing*. 2015, 88, S. 29-36.
26. **Kim, Seok Ki, et al.** Production of renewable diesel by hydrotreatment of soybean oil: Effect of reaction parameters. *Chemical Engineering Journal*. 2013, 228, S. 114-123.
27. **Srifa, Atthapon, et al.** Production of bio-hydrogenated diesel by catalytic hydrotreating of palm oil over NiMoS₂/γ-Al₂O₃ catalyst. *Bioresource Technology*. 2014, 158, S. 81-90.
28. **Kubicka, David.** Future Refining Catalysis - Introduction of Biomass Feedstocks. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. 2008, 73, S. 1015-1044.
29. **Veriansyah, Bambang, et al.** Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of catalysts. *Fuel*. 2012, 94, S. 578-585.
30. **Jeczminek, Lukasz und Porzycka-Semczuk, Krystyna.** Hydrodeoxygenation, decarboxylation and decarbonylation reactions while co-processing vegetable oils over Ni/Mo hydrotreatment catalyst - Part II: Thermal effects - Experimental results. *Fuel*. 2014, 128, S. 296-301.
31. **Bezergianni, Stella, Dimitriadis, Athanasios und Chrysikou, Loukia P.** Quality and sustainability comparison of one- vs. two-step catalytic hydroprocessing of waste cooking oil. *Fuel*. 2014, 118, S. 300-307.
32. **Verma, Deepak, et al.** Aviation fuel production from lipids by a single-step route using hierarchical mesoporous zeolites. *Energy & Environmental Science*. 2011, 4, S. 1667-1671.

33. **Wang, Congxin, et al.** High quality diesel-range alkanes production via a single-step hydrotreatment of vegetable oil over Ni/zeolite catalyst. *Catalysis Today*. 2014, 234, S. 153-160.
34. **Murata, Kazuhisa, et al.** Hydrocracking of algae oil into aviation fuel-range hydrocarbons using a Pt-Re catalyst. *Energy&Fuels*. 2014, 28, S. 6999-7006.
35. **Simacek, Pavel, et al.** Fuel properties of hydroprocessed rapeseed oil. *Fuel*. 2010, 89, S. 611-615.
36. **Jiménez-García, Gladys, Aguilar-López, Ricardo und Maya-Yescas, Rafael.** The fluidized-bed catalytic cracking unit building its future environment. *Fuel*. 2011, 90, S. 3531 - 3541.
37. **Han, In-Su, Riggs, James B. und Chung, Chang-Bock.** Modeling and optimization of a fluidized catalytic cracking process under full and partial combustion modes. *Chemical Engineering and Processing*. 2004, 43, S. 1063 - 1084.
38. **Gupta, Ajay und Rao, D. Subba.** Model for the performance of a fluid catalytic cracking (FCC) riser reactor: effect of feed atomization. *Chemical Engineering Science*. 2001, 56, S. 4489 - 4503.
39. **Dupain, X., Makkee, M. und Moulijn, J.A.** Optimal conditions in fluid catalytic cracking: A mechanistic approach. *Applied Catalysis A: General*. 2006, 297, S. 198 - 219.
40. **Dupain, X., et al.** Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007, 72, S. 44 - 61.
41. **Bielansky, Peter, et al.** Catalytic conversion of vegetable oils in a continuous FCC pilot plant. *Fuel Processing Technology*. 2011, 92, S. 2305 - 2311.
42. **Bielansky, Peter, Reichhold, Alexander und Schönberger, Christoph.** Catalytic cracking of rapeseed oil to high octane gasoline and olefins. *Chemical Engineering and Processing*. 2010, 49, S. 873 - 880.
43. **Vollhardt, K. Peter C. und Schore, Neil E.** *Organische Chemie, 4. Auflage*. Weinheim : WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, 2005. ISBN 978-3-527-31380-8.
44. **Hirschberg, Hans Günther.** *Handbuch der Verfahrenstechnik und Anlagenbau - Chemie, Technik, Wirtschaftlichkeit*. s.l. : Springer Verlag, 1999. ISBN 978-3-642-58357-5.
45. **Kubátová, Alena, et al.** New path in thermal cracking of triacylglycerols (canola and soybean oil). *Fuel*. 2011, 90, S. 2598-2608.
46. **Idem, Raphael O., Katikaneni, Sai P.R. und Bakhshi, Narendra N.** Thermal Cracking of Canola Oil: Reaction Products in the Presence and Absence of Steam. *Energy & Fuels*. 1996, 10, S. 1150-1162.
47. **Kubátová, Alena, et al.** Triacylglyceride Thermal Cracking: Pathways to Cyclic Hydrocarbons. *Energy & Fuels*. 2012, 26, S. 672-685.
48. **Jenab, Ehsan, et al.** Production of Renewable hydrocarbons from Thermal Conversion of Abietic Acid and Tall oil Fatty Acids. *Energy & Fuels*. 2014, 28, S. 6988-6994.
49. **Grote, Karl-Heinrich und Feldhusen, Jörg.** *Doppel Taschenbuch für den Maschinenbau*. 24. Auflage. Magdeburg : Springer Vieweg, 2014. ISBN 978-3-642-38890-3.

50. **Peters, Max S., Timmerhaus, Klaus D. und West, Ronald E.** *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. 5. Edition. University of Colorado : McGraw-Hill, 2004. International Edition. ISBN 007-124044-6.
51. **Lüdecke, Christa und Lüdecke, Dorothea.** *Thermodynamik - Physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik*. Heidelberg : Springer-Verlag, 2000. ISBN 3-540-66805-5.
52. **Karimzadeh, Ramin, Godini, Hamid Reza und Ghashghaee, Mohammad.** Flowsheeting of steam cracking furnaces. *Chemical Engineering Research and Design*. 2009, 87, S. 36-46.
53. **Kemp, Ian C.** *Pinch Analysis and Process Integration - A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy*. 2. Edition. UK : Butterworth-Heinemann, 2007. ISBN 13: 978-0-75068-260-2.
54. **Ulrich, Gael D. und Vasudevan, Palligarnai T.** *Chemical Engineering - Process Design and Economics: A Practical Guide*. 2. Edition. Durham, NH, USA : Process (Ulrich) Publishing, 2004. ISBN 0-9708768-2-3.
55. **Siebert, O. W., et al.** Materials of Construction. [Buchverf.] Don W. Green und Robert H. Perry. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7. Auflage. USA : McGraw-Hill, 1999, 28.
56. **OANDA.** Währungsrechner nach aktuellem Kurs. *oanda.com*. [Online] 12. 08 2015. [Zitat vom: 12. 08 2015.] <http://www.oanda.com/currency/converter/>.
57. **Jenkins, Scott.** Business & Economics. *chemengonline.com*. [Online] 19. 03 2015. [Zitat vom: 12. 08 2015.] <http://www.chemengonline.com/economic-indicators-cepci/?printmode=1>.
58. **Winkelmann.** Dynamische Viskosität. *win-ing.de*. [Online] Winkelmann - Ingenieurdienstleistungen. [Zitat vom: 10. 08 2015.] <http://www.win-ing.de/dynamischeviskositaet.html>.
59. **Darby, Ron.** Determining Settling Rates of Particles. *Chemical Engineering Science*. 1996, 51, S. 109-112.
60. **Shilling, R. L., et al.** Heat-Transfer Equipment. [Buchverf.] Don W. Green und Robert H. Perry. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. USA : McGraw-Hill, 2008, 11.
61. **Kister, H. Z., et al.** Equipment for Distillation, Gas Absorption, Phase Dispersion, and Phase Separation. [Buchverf.] Don W. Green und Robert H. Perry. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 8. Auflage. USA : McGraw-Hill, 2008, 14.
62. **Catalano, Jacopo, et al.** Hydrogen production in a large scale water-gas shift Pd-based catalytic membrane reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013, 52, S. 1042-1055.
63. **Gokon, Nobuyuki, et al.** Steam reforming of methane using double-walled reformer tubes containing high-temperature thermal storage Na₂CO₃/MgO composites for solar fuel production. *Energy*. 2014, 68, S. 773-782.
64. **Robota, Heinz J., Alger, J.C. und Shafer, L.** Converting algal triglycerides to diesel and HEFA-Jet fuel fractions. *Energy&Fuels*. 2013, 27, S. 985-996.

65. **Ball, Michael und Wietschel, Martin.** *The Hydrogen Economy - Opportunities and Challenges.* USA : CAMBRIDGE University Press, 2009. ISBN 978-0-521-88216-3.
66. **Fa. Kema GmbH.** hho-generator.de. [Online] [Zitat vom: 31. 08 2015.] <http://www.hho-generator.de/info/hho-kit-auto.htm>.
67. **Friedrich Niemann GmbH & Co. KG.** FN-Shop.de. [Online] [Zitat vom: 31. 08 2015.] http://www.fnshop.de/artikel.php?artnr=D640125&gclid=COi70JO_pccCFU2NGwodlWoBjw.
68. **VDI.** VDI-Richtlinien. *VDI 3780: Technikbewertung - Begriffe und Grundlagen.* Düsseldorf : Beuth Verlag GmbH, 2000.
69. **Zangemeister, Christof.** *Nutzwertanalyse in der Systemtechnik.* München : Wittemannsche Buchhandlung, 1971.
70. **Albers, Willi, et al.** *Handwörterbuch der Wirtschaftswissenschaft.* Stuttgart : Gustav Fischer, 1982. Bd. 9: Wirtschaft und Politik bis Zölle. ISBN 3-525-10260-7.
71. **Gumilar.** Hydrogen production by steam reforming. *chemeng processing.* [Online] 2010. [Zitat vom: 07. 04 2015.] www.chemeng-processing.blogspot.de/2010/05/hydrogen-production-by-steam-reforming.html.
72. **Linde AG.** *Hydrogen.* 2014.
73. **Gutiérrez-Ortiz, F.J., et al.** Methanol synthesis from syngas obtained by supercritical water reforming of glycerol. *Fuel.* 2013, 105, S. 739-751.
74. **Hiller, Heinz, et al.** Gas Production. [Buchverf.] Fritz Ullmann. *ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry.* Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
75. **Khoshnoodi, M.** *Air Pollution Modeling in Furnaces By Simulation of Gaseous Combustion Using ASPEN Plus.* s.l. : Department of Chemical Engineering, University of Sistan and Baluchestan, n.a.
76. **Schwab, A.W., et al.** Diesel Fuel from Thermal Decomposition of Soybean Oil. *JAOCs.* 1988, 65, S. 1781-1786.
77. **Kwecinska, B. und Petersen, H.I.** Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification—ICCP system. *International Journal of Coal Geology.* 2004, 57, S. 99-116.
78. **Kureti, Sven, et al.** *Stoffliche und energetische Nutzung von Mikroalgen.* Freiberg : Freiburger Forschungshefte, 2013. ISBN 978-3-86012-466-6.
79. **Index Mundi.** Rohstoffpreise. *indexmundi.com.* [Online] 05. 10 2015. [Zitat vom: 11. 10 2015.] <http://www.indexmundi.com/de/rohstoffpreise/>.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Strukturformel einer ungesättigten C ₁₈ -FS (Ölsäure - links) und allgemeine Strukturformel eines TAG (rechts)	4
Abb. 2: Schematische Darstellung des HEFA-Prozesses (nach [25])	7
Abb. 3: Hydrierung der ungesättigten Fettsäurereste in Triacylglyceriden.....	8
Abb. 4: Wasserstoffinduzierte Aufspaltung der TAG in Propan und FFS.....	8
Abb. 5: Cracking von Kohlenwasserstoffketten unter H ₂ -Atmosphäre	10
Abb. 6: Isomerisierung durch intramolekularen Ladungsübergang, gefolgt von radikalischer Addition	10
Abb. 7: Schematischer Aufbau einer typischen FCC-Einheit (entnommen aus [36])	12
Abb. 8: Aufbau einer FCC-Einheit mit internem Katalysator-Kreislauf (entnommen aus [42]).....	14
Abb. 9: Reaktionsmechanismus der TAG-Aufspaltung unter FCC-Bedingungen (entnommen aus [40])	15
Abb. 10: Cracken durch β -Spaltung (entnommen aus [39])	16
Abb. 11: Diels-Alder-Mechanismus nach [43].....	17
Abb. 12: TAG-Aufspaltung unter TC-Bedingungen nach [46]	18
Abb. 13: Reaktionsmechanismus des TC (entnommen aus [46])	19
Abb. 14: Graphische Darstellung einer exemplarischen Sensitivitätsanalyse in Aspen Plus®	24
Abb. 15: Entscheidungsbaumdiagramm der Berechnungsgleichungen (entnommen aus [50]).....	26
Abb. 16: Beispiel der graphischen Darstellung der Pinch-Analyse	29
Abb. 17: Materialgrenzen in Abhängigkeit zu H ₂ -Partialdruck und Temperatur (entnommen aus[55])	31
Abb. 18: Schematische Darstellung des SteamReforming (entnommen aus [72]).....	49
Abb. 19: Allgemeine Prozesssimulation des Steam Reforming	50
Abb. 20: Exemplarisches Simulationsmodell einer PSA-Einheit (entnommen aus [73])	51
Abb. 21: Prozesssimulation eines Hydrotreatment-Reaktors.....	52
Abb. 22: Schematische Darstellung eines brennerbetriebenen Furnace (entnommen aus [52])	55
Abb. 23: HEFA000 - Gesamtprozess des HEFA-Verfahrens.....	64
Abb. 24: HEFA100 - Furnace und Hydrocracking	65
Abb. 25: HEFA200 – Steam Reforming.....	66
Abb. 26: HEFA300 - Hydrotreatment	67
Abb. 27: HEFA400 - H ₂ -Recycling	68
Abb. 28: HEFA500 - Downstreaming durch thermische Fraktionierung.....	69
Abb. 29: Modellgleichung der FCC-Initialphase	72
Abb. 30: FCC000 - Gesamtprozess des FCC-Verfahrens.....	79
Abb. 31: FCC100 - Gekoppelte FCC-Einheit.....	80
Abb. 32: FCC200 - Stripping	81
Abb. 33: FCC300 - Furnace	82
Abb. 34: FCC400 – SteamReforming	83
Abb. 35: FCC500 - Hydrotreatment.....	84
Abb. 36: FCC600 - H ₂ -Recycling	85
Abb. 37: FCC700 - Downstreaming durch thermische Fraktionierung	86
Abb. 38: TC000 - Gesamtprozess des TC-Verfahrens.....	95
Abb. 39: TC100 - Furnace und Thermisches Cracking.....	96

Abb. 40: TC200 – SteamReforming	97
Abb. 41: TC300 - Phasentrennung	98
Abb. 42: TC400 - Hydrotreatment.....	99
Abb. 43: TC500 - H ₂ -Recycling.....	100
Abb. 44: TC600 - Downstreaming durch thermische Fraktionierung	101
Abb. 45: Sankey-Diagramm der HEFA-Stoffbilanz	105
Abb. 46: Sankey-Diagramm der FCC-Stoffbilanz	106
Abb. 47: Sankey-Diagramm der TC-Stoffbilanz	107
Abb. 48: Sankey-Diagramm der absoluten Energiebilanz des HEFA-Prozesses (auf 100 kg Algenöl normiert)	109
Abb. 49: Sankey-Diagramm der relativen Energiebilanz des HEFA-Prozesses	110
Abb. 50: Sankey-Diagramm der absoluten Energiebilanz des FCC-Prozesses (auf 100 kg Algenöl normiert)	112
Abb. 51: Sankey-Diagramm der relativen Energiebilanz des FCC-Prozesses	113
Abb. 52: Sankey-Diagramm der absoluten Energiebilanz des TC-Prozesses (auf 100 kg Algenöl normiert)	114
Abb. 53: Sankey-Diagramm der relativen Energiebilanz des TC-Prozesses	115
Abb. A.1: Berechnung einer Stöchiometrie für HEFA 1/2.....	A
Abb. A.2: Berechnung einer Stöchiometrie für HEFA 2/2.....	A
Abb. A.3: Stromdiagramm zur Pinch-Analyse des HEFA-Prozesses.....	A
Abb. A.4: HEFA-Grundprozess: Fließbild 1.....	A
Abb. A.5: HEFA-Grundprozess: Fließbild 2.....	A
Abb. A.6: HEFA-Grundprozess: Fließbild 3.....	A
Abb. A.7: HEFA-Grundprozess: Fließbild 4.....	A
Abb. A.8: HEFA-Grundprozess: Fließbild 5.....	A
Abb. A.9: HEFA-Grundprozess: Fließbild 6.....	A
Abb. B.1: Stromdiagramm zur Pinch-Analyse des FCC-Prozesses.....	B
Abb. B.2: FCC-Grundprozess - Fließbild 1	B
Abb. B.3: FCC-Grundprozess – Fließbild 2.....	B
Abb. B.4: FCC-Grundprozess - Fließbild 3	B
Abb. B.5: FCC-Grundprozess - Fließbild 4	B
Abb. B.6: FCC-Grundprozess - Fließbild 5	B
Abb. B.7: FCC-Grundprozess - Fließbild 6	B
Abb. B.8: FCC-Grundprozess - Fließbild 7	B
Abb. C.1: Stromdiagramm zur Pinch-Analyse des TC-Prozesses.....	C
Abb. C.2: TC-Grundprozess - Fließbild 1.....	C
Abb. C.3: TC-Grundprozess - Fließbild 2.....	C
Abb. C.4: TC-Grundprozess - Fließbild 3.....	C
Abb. C.5: TC-Grundprozess - Fließbild 4.....	C
Abb. C.6: TC-Grundprozess - Fließbild 5.....	C
Abb. C.7: TC-Grundprozess - Fließbild 6.....	C

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Modellpalette der Grundoperationen in Aspen Plus®	25
Tab. 2: Angenommene Verweilzeiten in den untersuchten Reaktoren.....	37
Tab. 3: Typische Exponenten der six-tenths factor rule (nach [50])	39
Tab. 4: Überschlag der Zusatzkosten durch Faktoren (in Anlehnung an [50]).....	39
Tab. 5: Überschlag der Installationskosten durch Faktoren (in Anlehnung an [50])	40
Tab. 6: Überschlag indirekt anfallender Kosten durch Faktoren (in Anlehnung an [50])	40
Tab. 7: Beispiel einer Kriteriengewichtung nach dem Matrixverfahren	42
Tab. 8: Massenanteile Fettsäuren in Mikroalge <i>Chlorella vulgaris</i> nach [17] und Zusammenfassung dieser zu Modell-Fettsäuren	45
Tab. 9: Bestandteile des Algenöl-Modells.....	45
Tab. 10: Gewählte Definition der Kraftstofffraktionen.....	48
Tab. 11: Koeffizienten zur Berechnung von K_p des WGS nach (4-4) (entnommen aus [74])	53
Tab. 12: Für HT aus Literatur adaptierte Annahmen	54
Tab. 13: Spezifikationen am Gibbs-Reaktor zur Modellierung eines Brenners	56
Tab. 14: Reaktionsgleichungen, die in HT-Reaktor des HEFA-Prozesses eingespeist wurden.....	59
Tab. 15: Reaktionsgleichungen, die in R5 eingespeist wurden.....	61
Tab. 16: Reaktionsgleichungen, die in R6 eingespeist wurden.....	62
Tab. 17: Parameter der Destillationskolonnen K1 und K2 in HEFA500.....	63
Tab. 18: In R1 (Initialphase FCC-Riser) eingespeiste Reaktionsgleichungen.....	72
Tab. 19: Ausbeuten des Riser-Reaktors R2 je kg Durchsatz.....	74
Tab. 20: Verbrennungsreaktion im Regenerator (R3).....	74
Tab. 21: Reaktionsgleichungen, die in dem HT-Reaktor des FCC-Prozesses eingespeist wurden	77
Tab. 22: Kolonnenparameter K1 in FCC700	78
Tab. 23: In TC-Reaktor R2 eingespeiste stöchiometrische Gleichung.....	88
Tab. 24: In Zyklon-Simulationsmodellen vorgegebene Spezifikationen	91
Tab. 25: Ausgegebene Zyklon-Parameter in TC300	91
Tab. 26: Reaktionsgleichungen, die in den HT-Reaktor des TC-Prozesses eingespeist wurden	92
Tab. 27: Parameter der Rektifikationskolonnen K1 und K2 in TC600	93
Tab. 28: Zusammenfassung der Investitionskosten (Angaben in €)	116
Tab. 29: Für den technischen Vergleich ausgewählte und gewichtete Entscheidungskriterien	119
Tab. 30: Technischer Verfahrensvergleich durch Nutzwertanalyse	121
Tab. A.1: In HEFA-Simulation verwendete Stoffe	A
Tab. A.2: Eduktströme HEFA-Simulation	A
Tab. A.3: Produktströme HEFA-Simulation.....	A
Tab. A.4: Betriebsmittelverbrauch HEFA-Simulation.....	A
Tab. B.1: Ausbeuteberechnung für R2 von FCC 1/3.....	B
Tab. B.2: Ausbeuteberechnung für R2 von FCC 2/3.....	B
Tab. B.3: Ausbeuteberechnung für R2 von FCC 3/3.....	B
Tab. B.4: In FCC-Simulation verwendete Stoffe	B
Tab. B.5: Eduktströme FCC-Simulation	B
Tab. B.6: Produktströme FCC-Simulation.....	B
Tab. B.7: Betriebsmittelverbrauch FCC-Simulation	B
Tab. C.1: Berechnung der Stöchiometrie von R2 in TC	C

Tab. C.2: In der TC-Simulation verwendete Stoffe.....	C
Tab. C.3: Eduktströme TC-Simulation	C
Tab. C.4: Produktströme TC-Simulation.....	C
Tab. C.5: Betriebsmittelverbrauch TC-Simulation.....	C
Tab. D.1: Datentabelle des Betriebsmittels Kühlwasser	D
Tab. D.2: Datentabelle des Betriebsmittels Niederdruckdampf.....	D
Tab. D.3: Datentabelle des Betriebsmittels Mitteldruckdampf.....	D
Tab. D.4: Datentabelle des Betriebsmittels Hochdruckdampf	D
Tab. E.1: Investitionskosten Wärmetauscher (1/6)	E
Tab. E.2: Investitionskosten Wärmetauscher (2/6)	E
Tab. E.3: Investitionskosten Wärmetauscher (3/6)	E
Tab. E.4: Investitionskosten Wärmetauscher (4/6)	E
Tab. E.5: Investitionskosten Wärmetauscher (5/6)	E
Tab. E.6: Investitionskosten Wärmetauscher (6/6)	E
Tab. E.7: Investitionskosten Pumpen.....	E
Tab. E.8: Investitionskosten Kompressoren und Gebläse.....	E
Tab. E.9: Investitionskosten Vakuumpumpen	E
Tab. E.10: Investitionskosten Gas-Flüssig-Trennbehälter	E
Tab. E.11: Investitionskosten Flüssig-Flüssig-Trennbehälter	E
Tab. E.12: Investitionskosten Kolonnen (leer)	E
Tab. E.13: Investitionskosten Siebböden und bestückte Kolonnen (ohne WT).....	E
Tab. E.14: Investitionskosten Rohrreaktoren	E
Tab. E.15: Investitionskostenschätzung der FCC-Einheit	E
Tab. E.16: Investitionskosten PSA-Einheiten	E
Tab. E.17: Investitionskosten Furnace	E
Tab. E.18: Investitionskosten Zyklone.....	E
Tab. E.19: Gesamtinvestitionskosten der drei untersuchten Verfahren	E
Tab. F.1: Gewichtung der Oberziele Z_i	F
Tab. F.2: Gewichtung der Unterziele z_{1i} der Funktionalität	F
Tab. F.3: Gewichtung der Unterziele z_{3i} der Sicherheit.....	F
Tab. F.4: Gewichtung der Unterziele z_{4i} der Umweltqualität	F
Tab. F.5: Gewichtung der Oberkriterien K_{11i} der Effizienz	F
Tab. F.6: Gewichtung der Oberkriterien K_{12i} der Flexibilität	F
Tab. F.7: Gewichtung der Oberkriterien K_{14i} der Zuverlässigkeit	F
Tab. F.8: Gewichtung der Kriterien k_{111i} des Hilfsmittelbedarfs.....	F
Tab. F.9: Gewichtung der Kriterien k_{112i} der Kraftstoffausbeute	F
Tab. F.10: Gewichtung der Kriterien k_{114i} der Energierückgewinnung.....	F

Formelverzeichnis

(2-1)	8
(2-2)	8
(2-3)	8
(2-4)	9
(2-5)	9
(2-6)	9
(3-1)	21
(3-2)	22
(3-3)	22
(3-4)	22
(3-5)	23
(3-6)	23
(3-7)	28
(3-8)	28
(3-9)	30
(3-10)	31
(3-11)	32
(3-12)	32
(3-13)	32
(3-14)	32
(3-15)	33
(3-16)	33
(3-17)	33
(3-18)	33
(3-19)	34
(3-20)	34
(3-21)	35
(3-22)	35
(3-23)	35
(3-24)	35
(3-25)	35
(3-26)	35
(3-27)	35
(3-28)	35
(3-29)	37
(3-30)	37
(3-31)	38
(3-32)	43
(3-33)	43
(3-34)	43
(4-1)	47
(4-2)	49
(4-3)	49
(4-4)	53

Appendix

A HEFA-Simulation

- A1 Berechnungen
- A2 Modelldaten
 - A2-1 Stoffdaten
 - A2-2 Eduktströme
 - A2-3 Produktströme
 - A2-4 Betriebsmittel
- A3 Pinch-Analyse
- A4 Fließbilder des Grundprozesses

B FCC-Simulation

- B1 Berechnungen
- B2 Modelldaten
 - B2-1 Stoffdaten
 - B2-2 Eduktströme
 - B2-3 Produktströme
 - B2-4 Betriebsmittel
- B3 Pinch-Analyse
- B4 Fließbilder des Grundprozesses

C TC-Simulation

- C1 Berechnungen
- C2 Modelldaten
 - C2-1 Stoffdaten
 - C2-2 Eduktströme
 - C2-3 Produktströme
 - C2-4 Betriebsmittel
- C3 Pinch-Analyse
- C4 Fließbilder des Grundprozesses

D Betriebsmittel in Simulation

- D1 Kühlwasser
- D2 Niederdruckdampf
- D3 Mitteldruckdampf
- D4 Hochdruckdampf

E Investitionskostenschätzung

- E1 Berechnungstabellen Wärmetauscher
- E2 Berechnungstabellen Pumpen, Vakuumpumpen, Kompressoren
- E3 Berechnungstabellen Trennbehälter
- E4 Berechnungstabellen Rektifikationskolonnen
- E5 Berechnungstabellen Reaktoren
- E6 Berechnungstabellen PSA, Furnace und Zykclone
- E7 Gesamtinvestitionen

F Technischer Vergleich

A HEFA-Simulation

A1 Berechnungen

Aus [34] ist bekannt, welche Anteile an SPK, Diesel, Naphtha und LPG nach dem HEFA-Prozess vorliegen. Weiterhin beschreibt [21] einen Anteil isomerer Verbindungen am Produkt von 40 M%. Um ein Produktgemisch dieser Zusammensetzung in Aspen Plus® einbinden zu können, wurde mittels der Solver-Funktion in Microsoft Excel® eine mögliche Lösung berechnet, wie in den Abbildungen A.1 und A.2 dargestellt.

Es werden folgende Vereinfachungen getroffen: Isomerisierung tritt in Form von 1-Methylverbindungen auf und findet nur vor dem Crack statt. Dazu wird im Hydroisomerisierungsreaktor R5 annahmsweise ein Isomerisierungsgrad von 50 M% eingesetzt. Im HC findet maximal ein Crack je Molekül statt und spaltet dabei Moleküle zwischen C₃ und C₈ ab. Der abgespaltene C₃- bis C₈-Rest ist stets aliphatisch, auch bei zuvor isomerisierten Verbindungen.

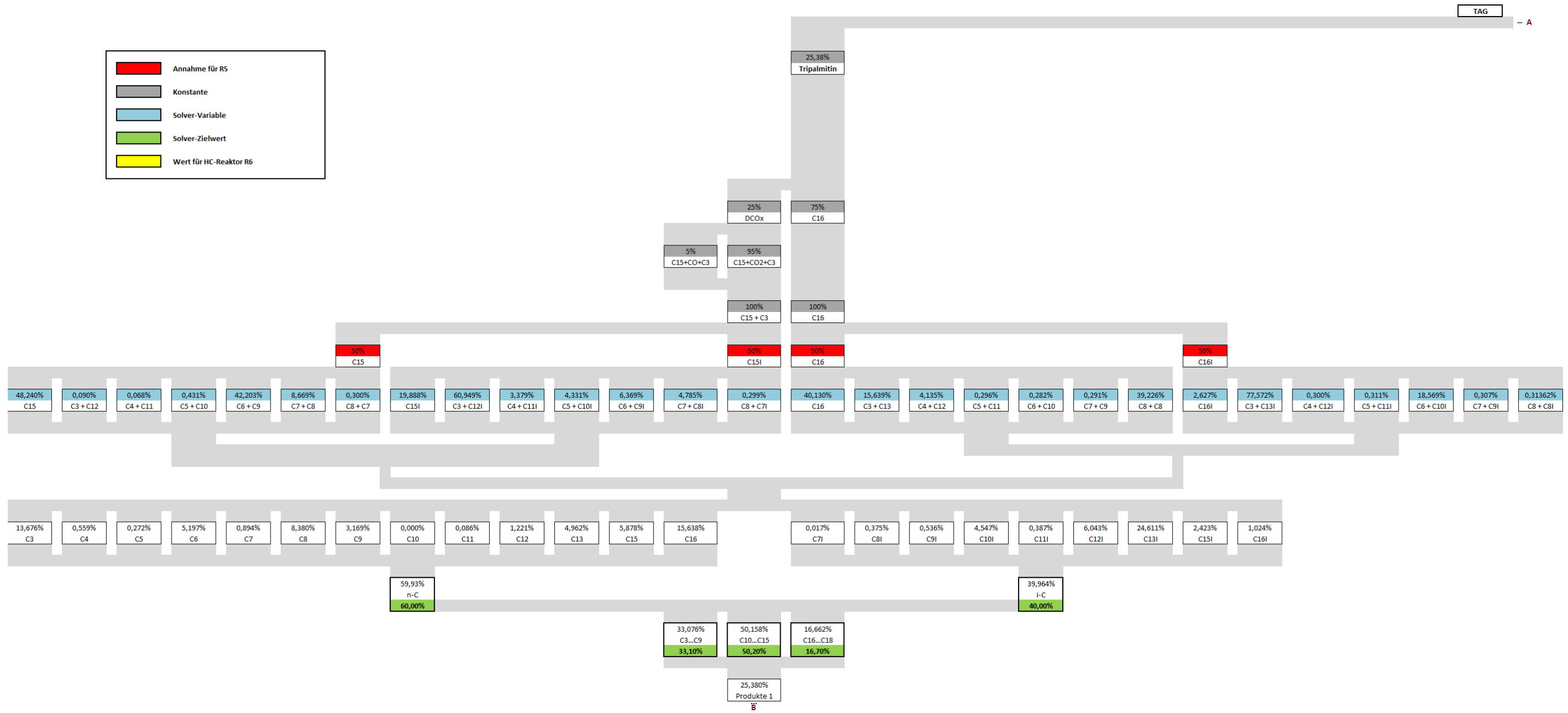


Abb. 54: Berechnung einer Stöchiometrie für HEFA 1/2

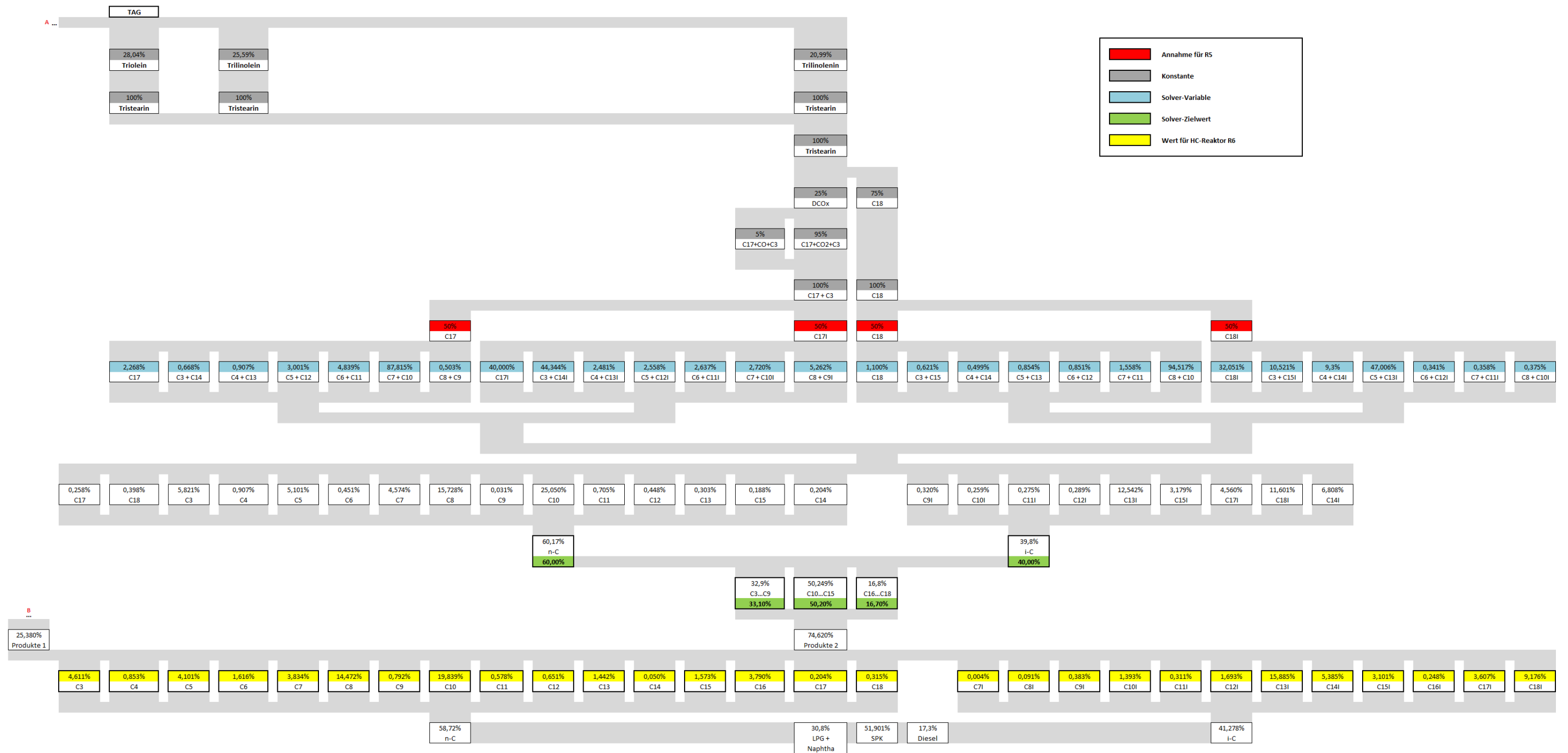


Abb. A.2: Berechnung einer Stöchiometrie für HEFA 2/2

A2 Modelldaten

A2-1 Stoffdaten

Tab. A.1: In HEFA-Simulation verwendete Stoffe

ID	Typ	Bezeichnung	Summenformel
HYDRO	<i>Conventional</i>	HYDROGEN	H2
DIOXID	<i>Conventional</i>	CARBON-DIOXIDE	CO2
MONOXID	<i>Conventional</i>	CARBON-MONOXIDE	CO
WATER	<i>Conventional</i>	WATER	H2O
C18	<i>Conventional</i>	N-OCTADECANE	C18H38
C17	<i>Conventional</i>	N-HEPTADECANE	C17H36
C18I	<i>Conventional</i>	16-METHYLHEPTADECANE	C18H38-N1
C17I	<i>Conventional</i>	15-METHYLHEXADECANE	C17H36-N1
C16I	<i>Conventional</i>	2-METHYLPENTADECANE	C16H34-N1
C15I	<i>Conventional</i>	2-METHYLTETRADECANE	C15H32-N1
C14I	<i>Conventional</i>	2-METHYLTRIDECANE	C14H30-N1
C13I	<i>Conventional</i>	2-METHYLDODECANE	C13H28-N1
C12I	<i>Conventional</i>	2-METHYLUNDECANE	C12H26-N9
C11I	<i>Conventional</i>	2-METHYLDECANE	C11H24-N5
C10I	<i>Conventional</i>	2-METHYLNONANE	C10H22-E2
C9I	<i>Conventional</i>	2-METHYLOCTANE	C9H20-D1
C8I	<i>Conventional</i>	2-METHYLHEPTANE	C8H18-2
C7I	<i>Conventional</i>	2-METHYLHEXANE	C7H16-2
C16	<i>Conventional</i>	N-HEXADECANE	C16H34
C15	<i>Conventional</i>	N-PENTADECANE	C15H32
C14	<i>Conventional</i>	N-TETRADECANE	C14H30
C13	<i>Conventional</i>	N-TRIDECANE	C13H28
C12	<i>Conventional</i>	N-DODECANE	C12H26
C11	<i>Conventional</i>	N-UNDECANE	C11H24
C10	<i>Conventional</i>	N-DECANE	C10H22-1
C9	<i>Conventional</i>	N-NONANE	C9H20-1
C8	<i>Conventional</i>	N-OCTANE	C8H18-1
C7	<i>Conventional</i>	N-HEPTANE	C7H16-1
C6	<i>Conventional</i>	N-HEXANE	C6H14-1
C5	<i>Conventional</i>	N-PENTANE	C5H12-1
C4	<i>Conventional</i>	N-BUTANE	C4H10-1
C3	<i>Conventional</i>	PROPANE	C3H8
METH	<i>Conventional</i>	METHANE	CH4
TRISTEA	<i>Conventional</i>	GLYCEROL-TRISTEARATE	C57H110O6
TRIPALM	<i>Conventional</i>	TRIPALMITIN	C51H98O6
TRIOLE	<i>Conventional</i>	TRIOLEIN	C57H104O6
TRILIN	<i>Conventional</i>	TRILINOLEIN	C57H98O6
TRILEN	<i>Conventional</i>	TRILINOLENIN	C57H92O6
N2	<i>Conventional</i>	NITROGEN	N2
O2	<i>Conventional</i>	OXYGEN	O2

A2-2 Eduktströme

Tab. A.2: Eduktströme HEFA-Simulation

	OELTANK	CH4	LUFT	WASSER
Temperatur [°C]	25	25	25	25
Druck [bar]	1	20	1	1
Dampfanteil [M%]	0	1	1	0
Molfluss [kmol/h]	0,116	0,616	8,668	1,232
Massenfluss [kg/h]	100	9,882	250	22,195
Volumenfluss [m ³ /h]	0,064	0,764	214,861	0,022
Molfluss Stoffe [kmol/h]				
TRIPA	0,031	0	0	0
TRIOL	0,032	0	0	0
TRILIN	0,029	0	0	0
TRILEN	0,024	0	0	0
WATER	0	0	0	1,232
METHAN	0	0,616	0	0
N2	0	0	6,863	0
O2	0	0	1,805	0

A2-3 Produktströme

Tab. A.3: Produktströme HEFA-Simulation

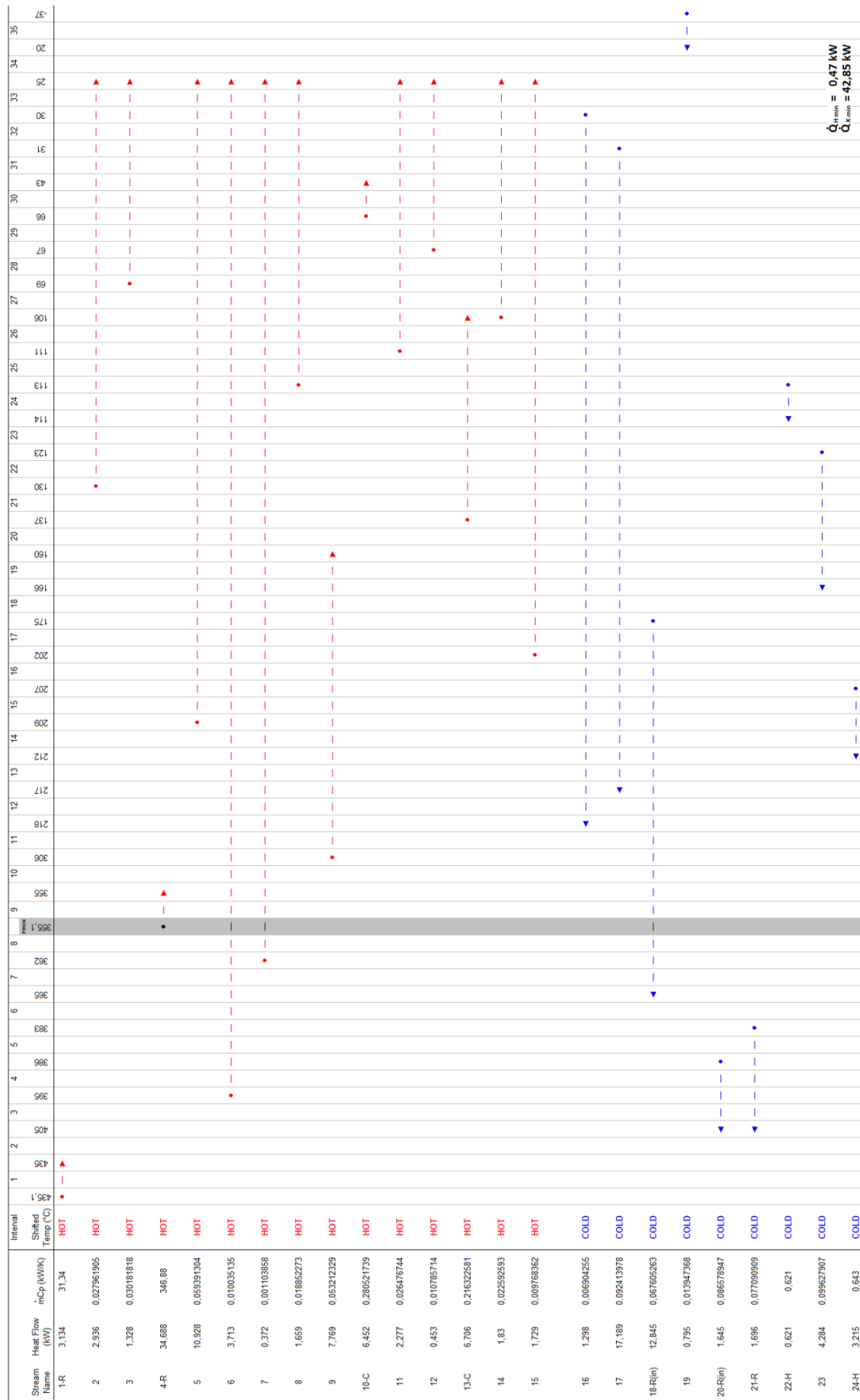
	SPK	ABGAS	ABWASSER	DIESEL	NAPHTHA
Temperatur [°C]	30	30	56,6	30	30
Druck [bar]	1	1	1	1	1
Dampfanteil [M%]	0	0,883	0,029	0	0
Molfluss [kmol/h]	0,221	10,13	0,671	0,051	0,15
Massenfluss [kg/h]	36,69	293,256	25,654	12,429	14,048
Volumenfluss [m ³ /h]	0,049	225,6	0,574	0,015	0,022
Molfluss Stoffe [kmol/h]					
HYDRO	0	0	0,028	0	0,022
DIOXID	0	1,52	0,001	0	0
MONOXID	0	0	0	0	0
WATER	0	1,559	0,562	0	0
C18	0	0	0,021	0,001	0
C17	0	0	0,009	0,001	0
C18I	0	0	0,001	0,027	0
C17I	0	0	0	0,011	0
C16I	0	0	0	0,001	0
C15I	0,01	0	0	0	0
C14I	0,019	0	0,001	0	0
C13I	0,059	0	0,004	0	0
C12I	0,006	0	0,001	0	0
C11I	0,001	0	0	0	0
C10I	0,007	0	0	0	0
C9I	0	0	0	0	0,002
C16	0,001	0	0,012	0,011	0
C15	0,005	0	0,005	0	0
C14	0,001	0	0	0	0
C13	0,006	0	0	0	0
C12	0,003	0	0	0	0
C11	0,003	0	0	0	0
C10	0,1	0	0,004	0	0
C9	0	0	0	0	0,004
C8	0	0	0,013	0	0,091
C7	0	0	0,005	0	0,02
C6	0	0	0,001	0	0,006
C5	0	0	0,001	0	0,004
C3	0	0	0,002	0	0
N2	0	6,863	0	0	0
O2	0	0,189	0	0	0

A2-4 Betriebsmittel

Tab. A.4: Betriebsmittelverbrauch HEFA-Simulation

Betriebsmittel	Modell	Art	Verbrauch [W]	Verbrauch [kg/h]
HDD	HEFA100.HDD1	HEATER	44204,024	92,556
	HEFA200.HDD2	HEATER	5067,839	10,611
	HEFA300.HDD3	HEATER	8096,000	16,952
	HEFA500.HDD4	HEATER	1384,047	2,898
			58751,911	123,017
MDD	HEFA100.MDD1	HEATER	6903,424	12,214
	HEFA200.MDD2	HEATER	2069,619	3,662
	HEFA400.MDD3	HEATER	1330,174	2,353
			10303,217	18,229
NDD	HEFA100.NDD1	HEATER	4526,679	7,435
	HEFA200.NDD2	HEATER	1362,407	2,238
	HEFA400.NDD3	HEATER	1922,376	3,157
			7811,461	12,830
KW	HEFA100.H4	HEATER	23618,255	4072,940
	HEFA200.H6	HEATER	2936,327	506,366
	HEFA200.H7	HEATER	1309,878	225,887
	HEFA400.H11	HEATER	9787,346	1687,816
	HEFA400.H12	HEATER	1920,910	331,259
	HEFA500.H16	HEATER	2231,325	384,789
	HEFA500.H17	HEATER	2074,322	357,714
	HEFA500.H18	HEATER	1532,692	264,311
	HEFA500.K2	RADFRAC	7027,347	1211,858
	HEFA500.H15	HEATER	3175,374	547,589
	HEFA500.K1	RADFRAC	3221,362	555,520
			58835,137	10146,049
STROM	HEFA100.C1	COMPR	1625,299	
	HEFA300.C3	COMPR	7593,755	
	HEFA400.C4	COMPR	1480,456	
	HEFA500.T3	COMPR	221,724	
	H1	HEATER	1749,650	
	HEFA500.C5	COMPR	875,384	
	HEFA300.P3	PUMP	305,403	
	HEFA100.P1	PUMP	1210,536	
	HEFA200.P2	PUMP	29,463	
	HEFA500.P5	PUMP	8,459	
	HEFA500.P4	PUMP	2,787	
				15102,916

A3 Pinch-Analyse



$\dot{Q}_{\text{min}} = 0.47 \text{ kW}$
 $\dot{Q}_{\text{f,min}} = 42.85 \text{ kW}$

Abb. A.3: Stromdiagramm zur Pinch-Analyse des HEFA-Prozesses

A4 Fließbilder des Grundprozesses

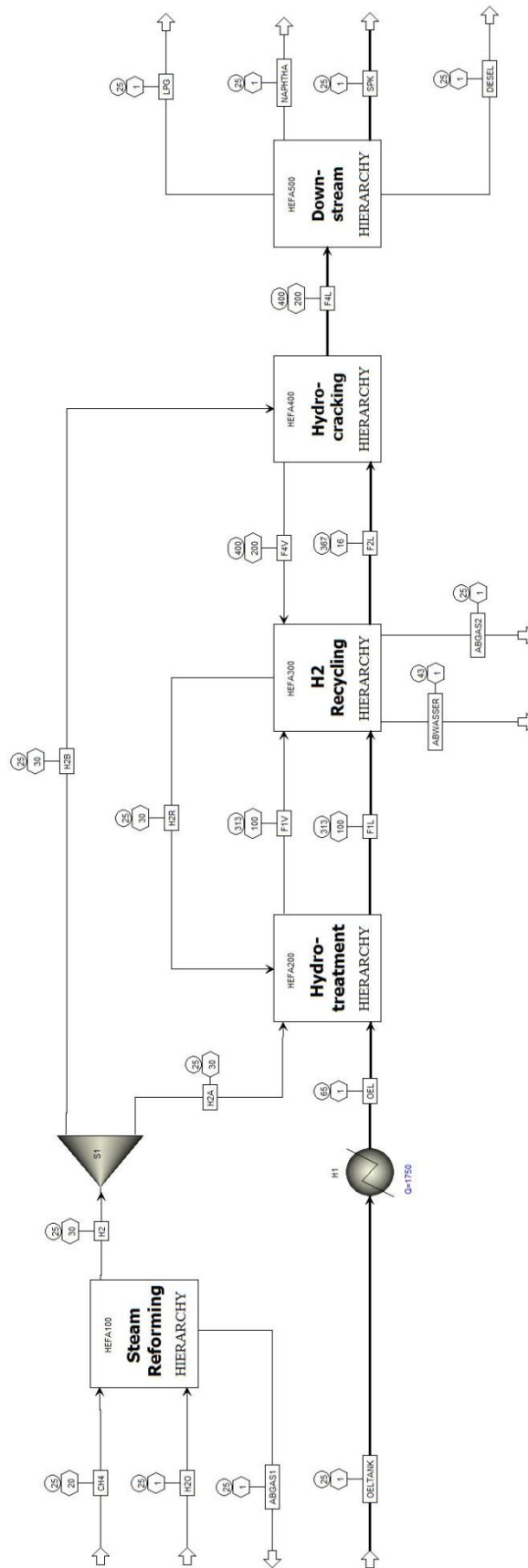


Abb. A.4: HEFA-Grundprozess: Fließbild 1

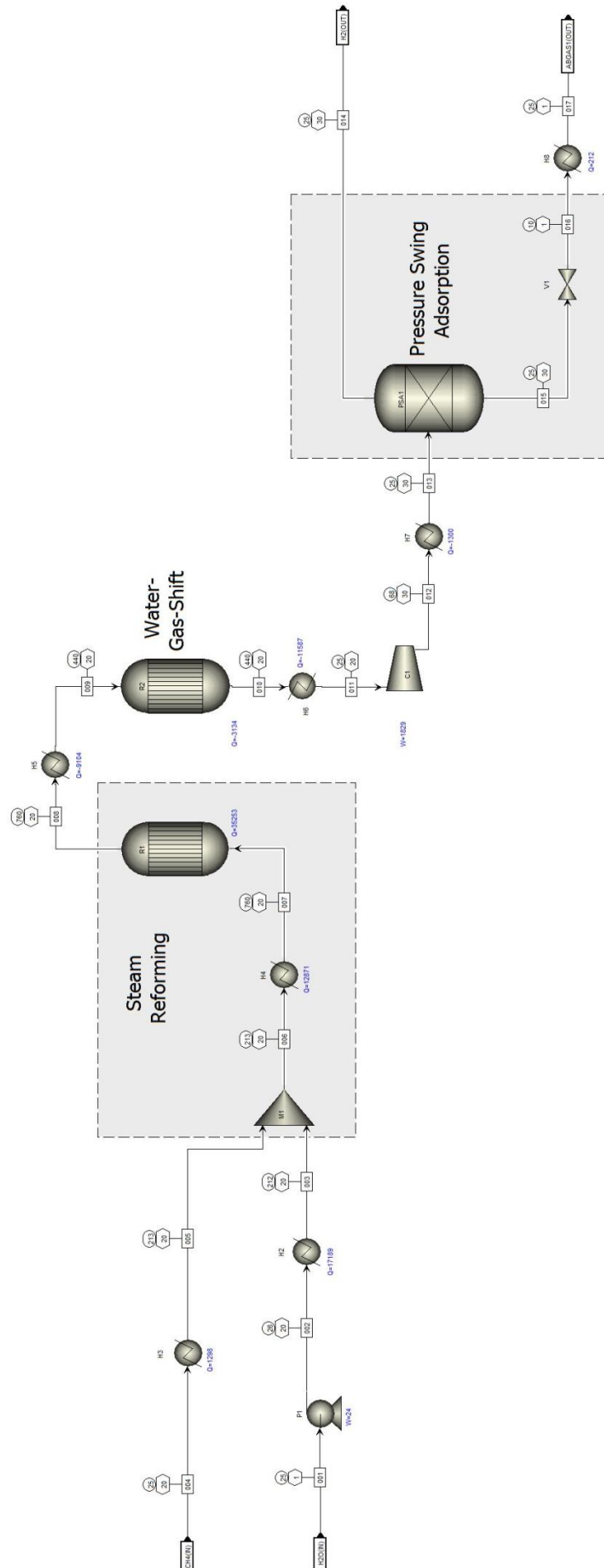


Abb. A.5: HEFA-Grundprozess: Fließbild 2

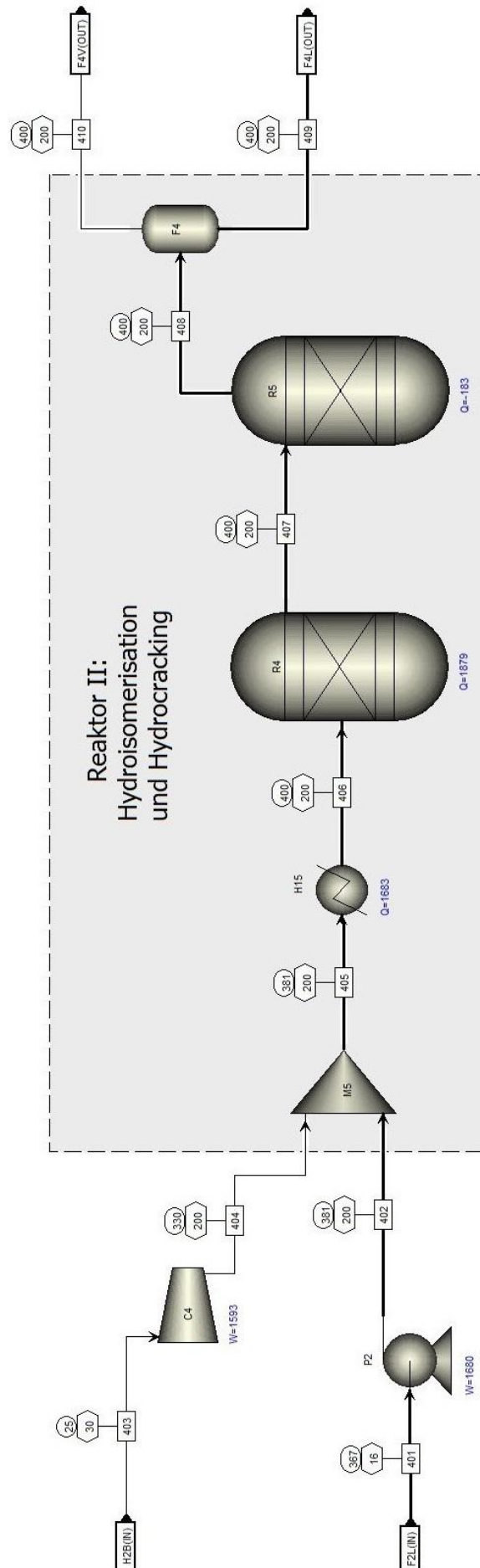


Abb. 59: HEFA-Grundprozess: Fließbild 5

B FCC-Simulation

B1 Berechnungen

Zur Einbindung der FCC-Reaktionen in das Simulationsmodell wurde eine Ausbeuteberechnung vorgenommen. Dies geschieht mittels der Solver-Funktion in Microsoft Excel®. Nach TAG-Aufspaltung und Verkokung des C₃-Restes im Riser-Modell R1 laufen in R2 Deoxygenierung, Isomerisierung, Cyclisierung, Aromatisierung und Cracking ab. Aus [41] ist bekannt, dass der Anteil DCO₂ an der Deoxygenierung 5,91 M% ausmacht, der von DCO 0,31 M% und HDO 93,78 M%. Somit ergeben sich die Ergebnisse aus Tab. B.1.

Tab. B.1: Ausbeuteberechnung für R2 von FCC 1/3

Feed R2	n [mol]	mol			
		C	H	O	
Palmsäure	94,312	1508,993	3017,985	188,624	
Ölsäure	95,004	1710,081	3230,152	190,009	
Linolsäure	87,300	1571,395	2793,592	174,599	
Linolensäure	72,103	1297,851	2163,085	144,206	
Summe [mol]		6088,320	11204,814	697,438	
Masse [kg]		73,121	11,294	11,158	95,573

Produkte	n [mol]	mol		
		C	H	O
Deoxygenierung				
H ₂ O	655,139	-	1310,277134	655,139
CO ₂	20,609	20,609	-	41,219
CO	1,081	1,081	-	1,081
Organisch		6066,629322	9894,537237	-
Summe [mol]		6088,320	11204,814	697,438

Weiterhin gibt [41] Anteile von Aromaten, Cycloalkanen, Cycloalkenen und iso-Paraffinen an, jedoch nur für den benzinähnlichen Produktteil, der in dessen Untersuchungen 45 M% ausmacht. Diese Anteile werden (in Tab. B.2 grün unterlegt) als Zielwerte für den Solver genutzt. Die Aufspaltung in Diesel-, Kerosin- und Naphtha-Fraktion ist aus der Literatur nicht bekannt, weswegen die Werte von [34] genutzt werden, welche bereits beim HEFA-Cracking genutzt wurden. Die Stoffmengen entstehender Verbindungen werden dem Solver als veränderliche Zellen vorgegeben. Zuletzt werden die Ausbeuten auf den Einsatz von 140 kg Feed, die in R2 eintreten (100 kg Rohöl und 40 kg Katalysator), in Tab. B.3 normiert, da Aspen Plus® dies verlangt. Die gelb unterlegten Werte werden in R2 eingespeist.

Tab. B.2: Ausbeuteberechnung für R2 von FCC 2/3

Produkte R2	n [mol]	mol		m [kg]	w [g/g]	
		C	H			
BENZEN	223,604	1341,626	1341,626	17,465	0,211	21,085%
CHEXEN	29,040	174,242	290,403	2,385	0,029	2,880%
CHEXAN	11,403	68,418	136,836	0,960	0,012	1,159%
C18H36	44,698	804,568	1609,137	11,285	0,136	
C18I	-	-	-	-	-	
C17H34	0,065	1,101	2,203	0,015	0,0002	
C17I	-	-	-	-	-	
C16H32	11,287	180,589	361,178	2,533	0,031	
C16I	-	-	-	-	-	
C15H30	97,274	1459,109	2918,218	20,465	0,247	
C15I	-	-	-	-	-	
C14H28	-	-	-	-	-	
C14I	-	-	-	-	-	
C13H26	39,656	515,529	1031,058	7,231	0,087	
C13I	-	-	-	-	-	
C12H24	-	-	-	-	-	
C12I	78,947	947,359	1105,252	12,492	0,151	
C11H22	-	-	-	-	-	
C11I	4,870	53,570	116,879	0,761	0,009	
C10H20	-	-	-	-	-	
C10H8	4,941	49,413	39,531	0,633	0,008	
C10I	-	-	-	-	-	
C9H18	-	-	-	-	-	
C9I	0,002	0,014	0,031	0,0002	0,000002	
C8H16	-	-	-	-	-	
C8I	0,001	0,012	0,027	0,0002	0,000002	
C7H14	6,024	42,165	84,329	0,591	0,007	
C7I	-	-	-	-	-	
C6H12	27,373	164,238	328,476	2,304	0,028	
C5H10	26,988	134,939	269,879	1,893	0,023	
C4H8	21,536	86,143	172,287	1,208	0,015	
C3H6	14,532	43,595	87,191	0,611	0,007	
i-Paraffine	83,820	1000,954	1222,189	13,253	0,160	16,00%
n-Paraffine	289,432	3431,977	6863,954	48,137	0,581	
Aromaten	228,546	1391,039	1381,156	18,099	0,218	28,67%
Cycloalkene	29,040	174,242	290,403	2,385	0,029	
Cycloalkane	11,403	68,418	136,836	0,960	0,012	
C3 - C9	360,503	2055,392	2711,083	27,418	0,331	33,10%
C10 - C15	225,688	3024,979	5210,937	41,583	0,502	50,20%
C16 - C18	56,050	986,259	1972,517	13,833	0,167	16,70%
Summe [mol]	642,240	6066,629	9894,537			
Abweichung [mol]		8,18545E-12	-1,81899E-11	1,99468E-11		0

Tab. B.3: Ausbeuteberechnung für R2 von FCC 3/3

Ausbeute R2	mol	kmol auf 140 kg Feed	kmol/kg _{Feed}
BENZEN	223,604	0,224	0,00159717
CHEXEN	29,040	0,029	0,00020743
CHEXAN	11,403	0,011	0,00008145
C18H36	44,698	0,045	0,00031927
C17H34	0,065	0,000	0,00000046
C16H32	11,287	0,011	0,00008062
C15H30	97,274	0,097	0,00069481
C13H26	39,656	0,040	0,00028326
C12I	78,947	0,079	0,00056390
C11I	4,870	0,005	0,00003479
C9I	0,002	0,000	0,00000001
C7H14	6,024	0,006	0,00004303
C6H12	27,373	0,027	0,00019552
C5H10	26,988	0,027	0,00019277
C4H8	21,536	0,022	0,00015383
C3H6	14,532	0,015	0,00010380
C10H8	4,941	0,005	0,00003530
C8I	0,001	0,000	0,00000001
H2O	655,139	0,655	0,00467956
CO2	20,609	0,021	0,00014721
CO	1,081	0,001	0,00000772
Inert	CAT, COKE		

B2 Modelldaten

B2-1 Stoffdaten

Tab. B.4: In FCC-Simulation verwendete Stoffe

ID	Typ	Bezeichnung	Summenformel
TRIPA	<i>Conventional</i>	TRIPALMITIN	C51H98O6
TRIOL	<i>Conventional</i>	TRIOLEIN	C57H104O6
TRILIN	<i>Conventional</i>	TRILINOLEIN	C57H98O6
TRILEN	<i>Conventional</i>	TRILINOLENIN	C57H92O6
PALMS	<i>Conventional</i>	N-HEXADECANOIC-ACID	C16H32O2
OELS	<i>Conventional</i>	OLEIC-ACID	C18H34O2
LINOLS	<i>Conventional</i>	LINOLEIC-ACID	C18H32O2
LINOLENS	<i>Conventional</i>	LINOLENIC-ACID	C18H30O2
WATER	<i>Conventional</i>	WATER	H2O
O2	<i>Conventional</i>	OXYGEN	O2
N2	<i>Conventional</i>	NITROGEN	N2
DIOXID	<i>Conventional</i>	CARBON-DIOXIDE	CO2
MONOXID	<i>Conventional</i>	CARBON-MONOXIDE	CO
COKE	<i>Solid</i>	NAPHTHACENE	C18H12-D2
CAT	<i>Solid</i>	SILICON-DIOXIDE	SiO2
BENZ	<i>Conventional</i>	BENZENE	C6H6
CHEXAN	<i>Conventional</i>	CYCLOHEXANE	C6H12-1
CHEXEN	<i>Conventional</i>	CYCLOHEXENE	C6H10-2
NAPHT	<i>Conventional</i>	NAPHTHALENE	C10H8
C18I	<i>Conventional</i>	16-METHYLHEPTADECANE	C18H38-N1
C18EN	<i>Conventional</i>	1-OCTADECENE	C18H36-1
C17I	<i>Conventional</i>	15-METHYLHEXADECANE	C17H36-N1
C16I	<i>Conventional</i>	2-METHYLPENTADECANE	C16H34-N1
C15I	<i>Conventional</i>	2-METHYLTETRADECANE	C15H32-N1
C14I	<i>Conventional</i>	2-METHYLTRIDECANE	C14H30-N1
C13I	<i>Conventional</i>	2-METHYLDODECANE	C13H28-N1
C12I	<i>Conventional</i>	2-METHYLUNDECANE	C12H26-N9
C11I	<i>Conventional</i>	2-METHYLDECANE	C11H24-N5
C9I	<i>Conventional</i>	2-METHYLOCTANE	C9H20-D1
C8I	<i>Conventional</i>	2-METHYLHEPTANE	C8H18-2
C7I	<i>Conventional</i>	2-METHYLHEXANE	C7H16-2
C17EN	<i>Conventional</i>	1-HEPTADECENE	C17H34-D1
C16EN	<i>Conventional</i>	1-HEXADECENE	C16H32-2
C15EN	<i>Conventional</i>	1-PENTADECENE	C15H30-2
C14EN	<i>Conventional</i>	1-TETRADECENE	C14H28-2
C13EN	<i>Conventional</i>	1-TRIDECENE	C13H26-2
C11EN	<i>Conventional</i>	1-UNDECENE	C11H22-2
C7EN	<i>Conventional</i>	1-HEPTENE	C7H14-7
C6EN	<i>Conventional</i>	1-HEXENE	C6H12-3

ID	Typ	Bezeichnung	Summenformel
C5EN	Conventional	1-PENTENE	C5H10-2
C4EN	Conventional	1-BUTENE	C4H8-1
C3EN	Conventional	PROPYLENE	C3H6-2
C18	Conventional	N-OCTADECANE	C18H38
C17	Conventional	N-HEPTADECANE	C17H36
C16	Conventional	N-HEXADECANE	C16H34
C15	Conventional	N-PENTADECANE	C15H32
C14	Conventional	N-TETRADECANE	C14H30
C13	Conventional	N-TRIDECANE	C13H28
C11	Conventional	N-UNDECANE	C11H24
C7	Conventional	N-HEPTANE	C7H16-1
C6	Conventional	N-HEXANE	C6H14-1
C5	Conventional	N-PENTANE	C5H12-1
C4	Conventional	N-BUTANE	C4H10-1
C3	Conventional	PROPANE	C3H8
METH	Conventional	METHANE	CH4
HYDRO	Conventional	HYDROGEN	H2

B2-2 Eduktströme

Tab. B.5: Eduktströme FCC-Simulation

	OELTANK	CH4	H2O	KATIN	LUFT
Temperatur [°C]	25	25	25	25	25
Druck [bar]	1	20	1	1	1
Dampfanteil [M%]	0	1	0	0	1
Molfluss [kmol/h]	0,116	0,122	0,243	0,017	18,731
Massenfluss [kg/h]	100	1,951	4,381	1	540,26
Volumenfluss [m ³ /h]	0,064	0,151	0,004	0	464,323
Molfluss Stoffe [kmol/h]					
TRIPA	0,031	0	0	0	0
TRIOL	0,032	0	0	0	0
TRILIN	0,029	0	0	0	0
TRILEN	0,024	0	0	0	0
WATER	0	0	0,243	0	0
O2	0	0	0	0	3,9
N2	0	0	0	0	14,831
CAT	0	0	0	0,017	0
METH	0	0,122	0	0	0

B2-3 Produktströme

Tab. B.6: Produktströme FCC-Simulation

	SPK	ABGAS	DIESEL	KATOUT	RAUCHGAS
Temperatur [°C]	30	35	30	721,4	30
Druck [bar]	1	1	1	1	2
Dampfanteil [M%]	0	0,922	0	1	0,809
Molfluss [kmol/h]	0,253	17,945	0,061	1,93	0,561
Massenfluss [kg/h]	41,582	516,993	13,901	54,594	20,522
Volumenfluss [m ³ /h]	0,053	424	0,018	158,207	5,723
Molfluss Stoffe [kmol/h]					
WATER	0,005	2,326	0	0	0,116
O2	0	0,471	0	0	0,096
N2	0	12,918	0	1,913	0
DIOXID	0	2,231	0	0	0,349
CAT	0	0	0	0,017	0
NAPHT	0,065	0	0	0	0
C16I	0	0	0,01	0	0
C13I	0,024	0	0	0	0
C12I	0,002	0	0	0	0
C11I	0,002	0	0	0	0
C9I	0,006	0	0	0	0
C16	0	0	0,051	0	0
C13	0,147	0	0	0	0
C11	0,001	0	0	0	0

B2-4 Betriebsmittel

Tab. B.7: Betriebsmittelverbrauch FCC-Simulation

Betriebsmittel	Modell	Art	Verbrauch [W]	Verbrauch [kg/h]
HDD	FCC200.HDD1	HEATER	12442,703	26,053
	FCC300.HDD2	HEATER	138474,409	289,944
	FCC400.R6	RSTOIC	618,537	1,295
			151535,650	317,292
MDD	FCC200.MDD1	HEATER	5194,451	9,190
	FCC300.MDD2	HEATER	12033,689	21,291
	FCC600.MDD4	HEATER	2251,444	3,983
	FCC700.MDD5	HEATER	2926,000	5,177
		22405,584	39,641	
NDD	FCC200.NDD1	HEATER	7335,703	12,048
	FCC300.NDD2	HEATER	7894,499	12,966
	FCC400.NDD3	HEATER	1677,752	2,756
	FCC600.NDD4	HEATER	1160,511	1,906
	FCC700.NDD5	HEATER	4598,986	7,553
		22667,452	37,230	
KW	FCC100.H6	HEATER	1429,446	246,432
	FCC200.H7	HEATER	8863,948	1528,119
	FCC300.H10	HEATER	32397,096	5585,164
	FCC400.H11	HEATER	579,014	99,820
	FCC400.H12	HEATER	262,052	45,177
	FCC600.H14	HEATER	1766,531	304,545
	FCC700.H17	HEATER	2906,860	501,134
	FCC700.H18	HEATER	1613,589	278,178
		49818,535	8588,568	
STROM	H1	HEATER	2082,455	
	FCC100.C1	COMPR	1505,738	
	FCC200.T1	COMPR	80,439	
	FCC400.P1	PUMP	3,231	
	FCC400.C3	COMPR	285,387	
	FCC500.P2	PUMP	271,181	
	FCC700.P3	PUMP	0,715	
	FCC700.C5	COMPR	1154,187	
	FCC700.T3	COMPR	319,327	
	FCC200.C2	COMPR	2361,832	
FCC500.C4	COMPR	3780,096		
		11844,588		

B3 Pinch-Analyse

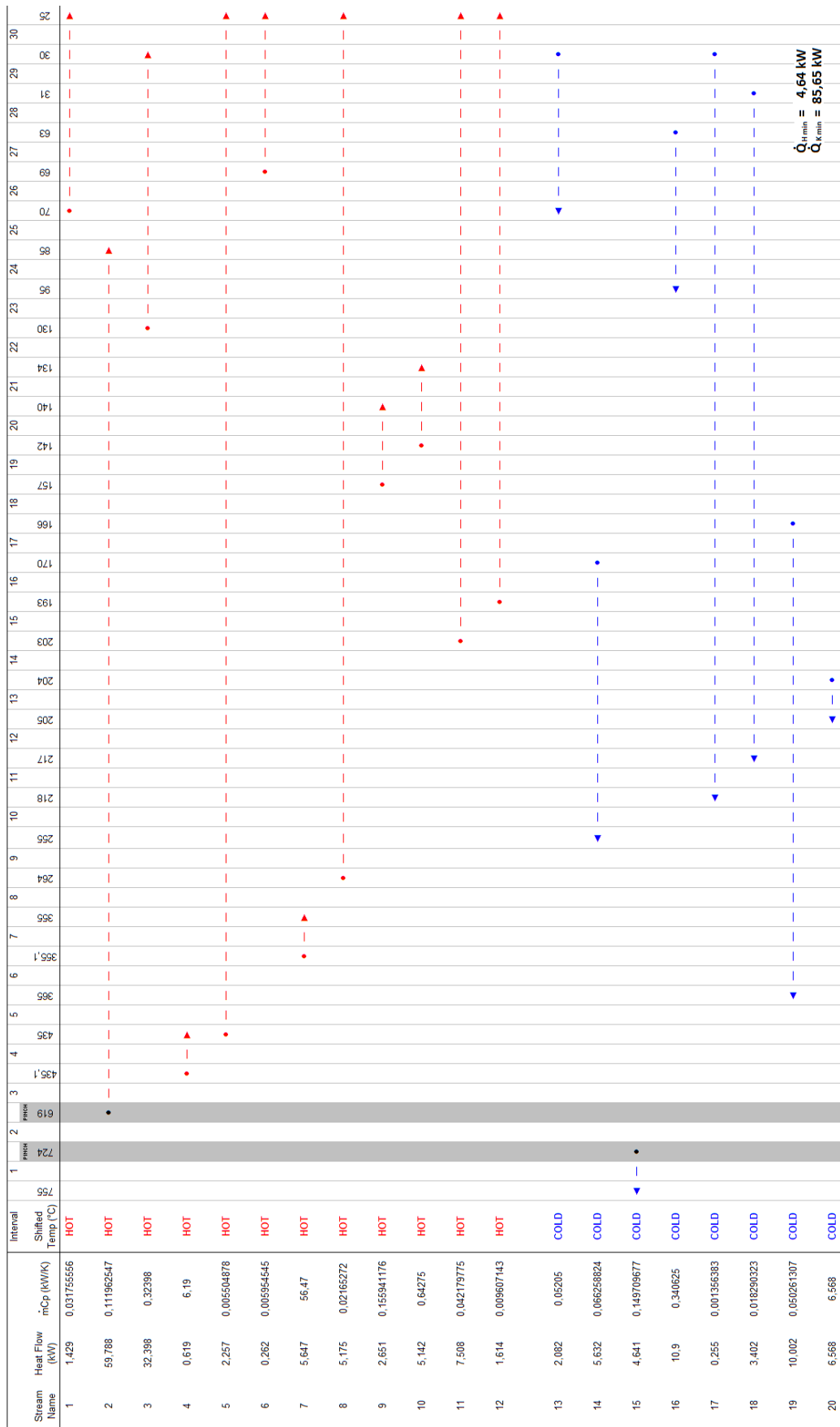


Abb. B.1: Stromdiagramm zur Pinch-Analyse des FCC-Prozesses

B4 Fließbilder des Grundprozesses

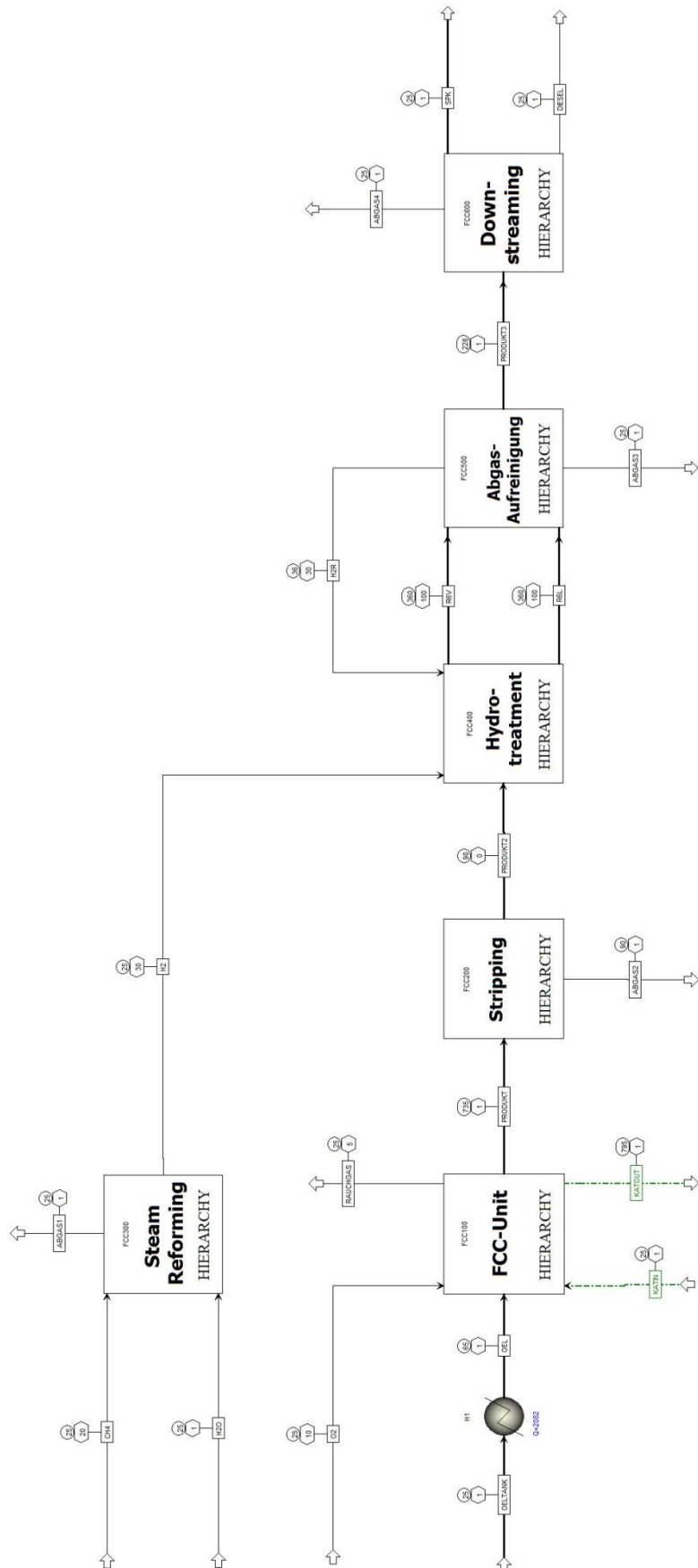


Abb. 61: FCC-Grundprozess - Fließbild 1

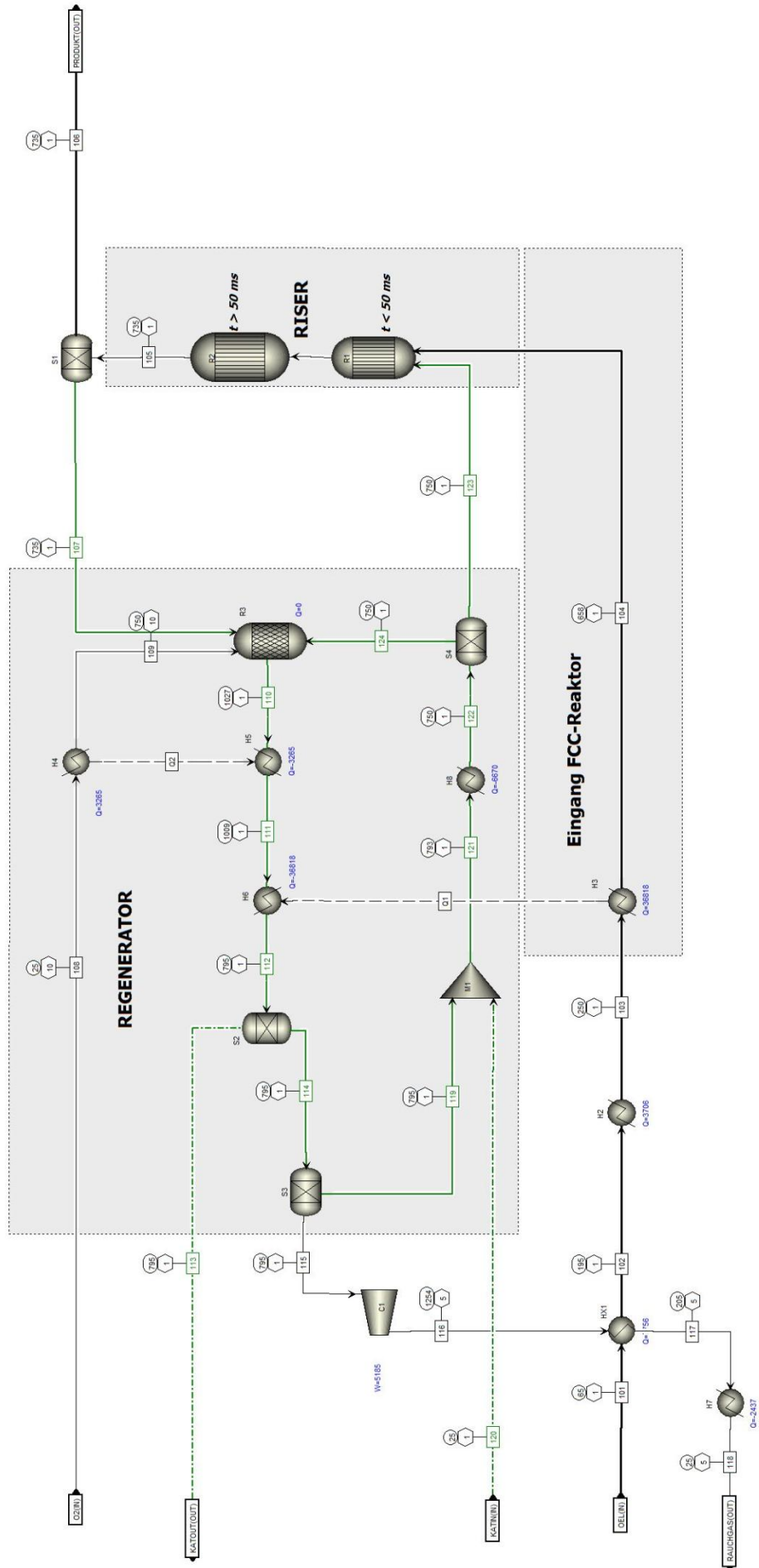


Abb. 62: FCC-Grundprozess – Fließbild 2

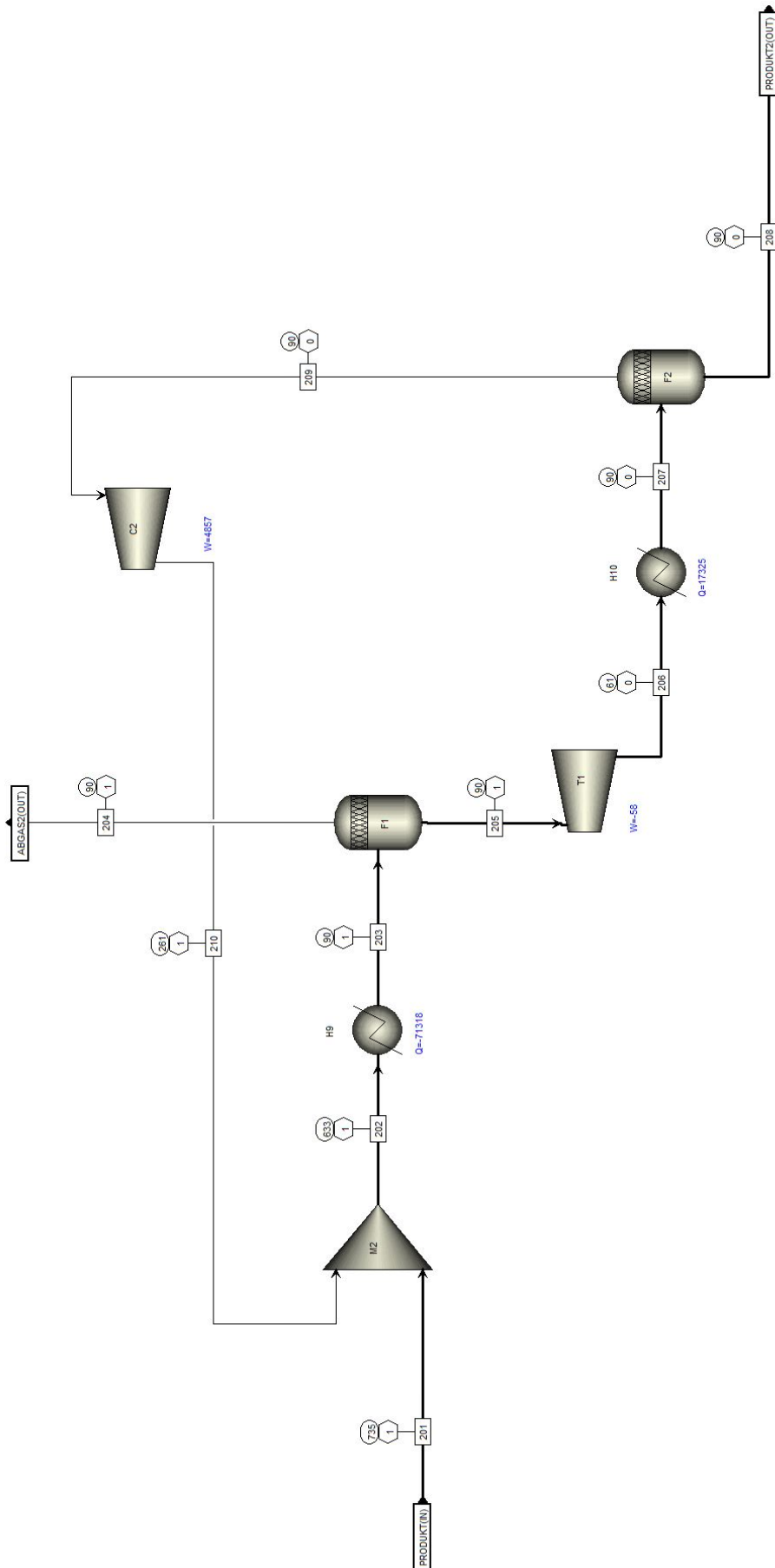


Abb. B.4: FCC-Grundprozess - Fließbild 3

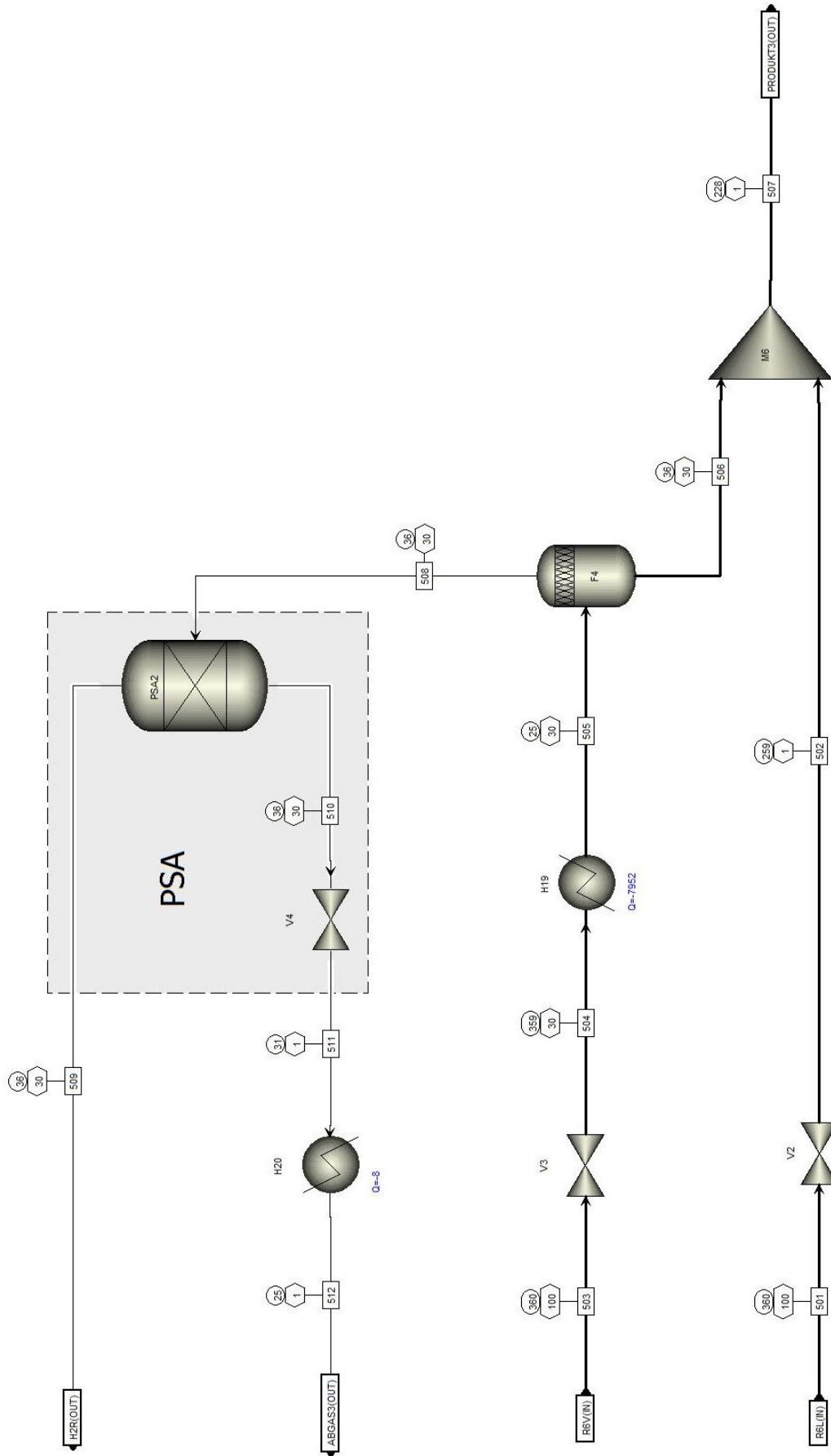


Abb. B.7: FCC-Grundprozess - Fließbild 6

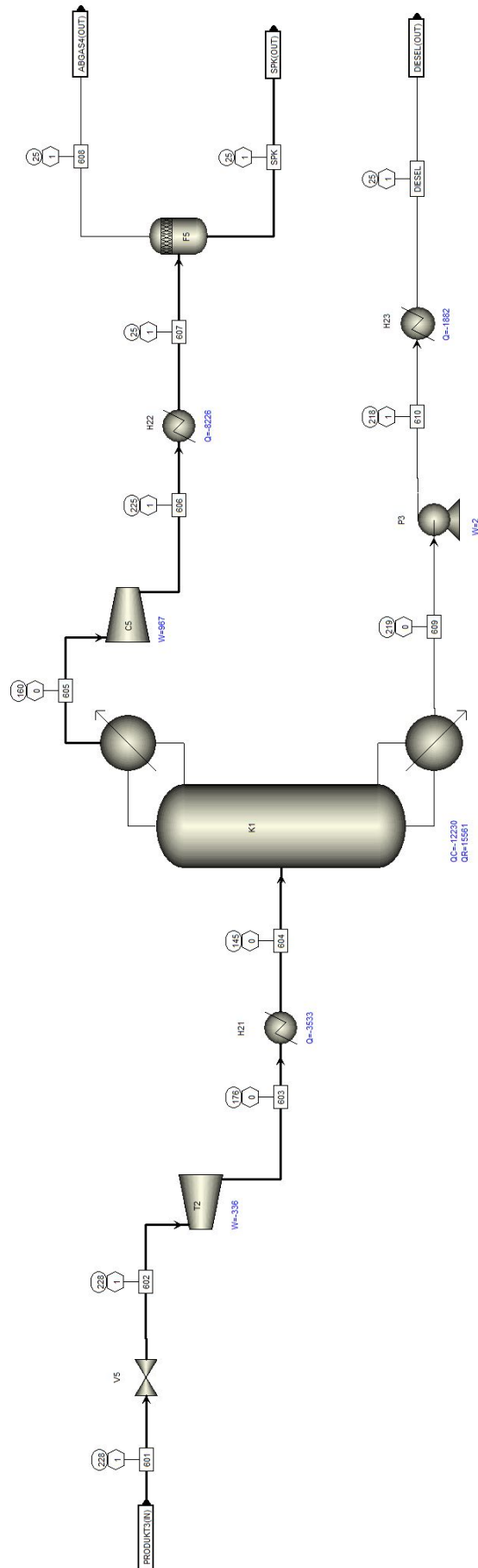


Abb. B.8: FCC-Grundprozess - Fließbild 7

C TC-Simulation

C1 Berechnungen

Aus den Arbeiten [45], [46], [47] und [76] sind Anhaltspunkte für die Produktkomposition des TC bekannt. Diese dienen in der Solver-Berechnung als Zielwerte (in Tab. C.1 grün unterlegt), anhand derer das Produktgemisch des Simulationsmodells berechnet wird. Aus den bekannten Stoffmengen der zugeführten TAG und den mittels Solver bestimmten Stoffmengen der Produkte (in Tab. C.1 grau unterlegt), konnte in Aspen Plus® eine stöchiometrische Gleichung eingearbeitet werden.

Tab. C.1: Berechnung der Stöchiometrie von R2 in TC

Produkt TC	n [mol]	mol			M%	Bedingung [M%]
		H	C	O		
Gasphase						
H2	14,881	29,762	-	-	0,030	0,03
CO2	68,169	-	68,169	136,339	3,000	3
CO	153,522	-	153,522	153,522	4,300	4,3
CH4	21,194	84,777	21,194	-	0,340	0,34
C2H6	0,000	0,000	0,000	-	1,310	1,31
C2H4	46,699	186,796	93,398	-		
C3H8	0,000	0,000	0,000	-	0,680	0,68
C3H6	16,160	96,963	48,481	-		
C4H10	0,000	0,000	0,000	-	0,340	0,34
C4H8	6,060	48,481	24,241	-		
Gesamt		446,779	409,006	289,861	10,000	10
Koks						
C	587,469	0,000	587,469	0,000	7,056	7
Organisch						
CHEXAN	59,413	712,962	356,481	0,000	5,000	5
CHEXEN	42,610	426,102	255,661	0,000	3,500	3,5
C18H38	2,848	108,237	51,270	-	0,725	
C17H36	0,579	20,828	9,836	-	0,139	
C16H34	0,033	1,128	0,531	-	0,008	
C15H32	0,000	0,000	0,000	-	0,000	
C14H30	58,506	1755,187	819,087	-	11,606	
C13H28	0,055	1,552	0,721	-	0,010	
C12H26	0,548	14,255	6,579	-	0,093	
C11H24	0,033	0,803	0,368	-	0,005	
C10H22	0,066	1,441	0,655	-	0,009	
C9H20	127,632	2552,635	1148,686	-	16,369	

C8H18	0,281	5,057	2,247	-	0,032	
C7H16	0,698	11,172	4,888	-	0,070	
C6H14	0,799	11,192	4,797	-	0,069	
C5H12	0,083	0,991	0,413	-	0,006	
Gesamt ALKAN		4484,479	2050,078	0,000	29,142	29,1
C18H36	2,517	90,602	45,301	-	0,635	
C17H34	0,070	2,381	1,191	-	0,017	
C16H32	0,007	0,236	0,118	-	0,002	
C15H30	0,311	9,332	4,666	-	0,065	
C14H28	3,399	95,167	47,584	-	0,667	
C13H26	0,374	9,723	4,862	-	0,068	
C12H24	0,780	18,722	9,361	-	0,131	
C11H22	0,996	21,916	10,958	-	0,154	
C10H20	1,050	21,002	10,501	-	0,147	
C9H18	0,000	0,001	0,001	-	0,000	
C8H16	0,103	1,646	0,823	-	0,012	
C7H14	1,053	14,737	7,368	-	0,103	
C6H12	0,973	11,674	5,837	-	0,082	
C5H10	153,635	1536,345	768,173	-	10,774	
Gesamt ALKEN		1833,486	916,743	0,000	12,858	12,9
C18I	0,001	0,054	0,026	-	0,000	
C17I	0,001	0,039	0,019	-	0,000	
C16I	0,096	3,267	1,538	-	0,022	
C15I	0,087	2,800	1,312	-	0,019	
C14I	0,075	2,241	1,046	-	0,015	
C13I	0,052	1,448	0,672	-	0,010	
C12I	1,024	26,617	12,285	-	0,174	
C11I	0,606	14,550	6,669	-	0,095	
C10I	0,043	0,955	0,434	-	0,006	
C9I	44,057	881,144	396,515	-	5,650	
C8I	0,020	0,354	0,158	-	0,002	
C7I	0,019	0,307	0,134	-	0,002	
C6I	0,012	0,163	0,070	-	0,001	
C5I	0,054	0,643	0,268	-	0,004	
Gesamt ISO		934,583	421,144	0,000	6,000	6
Benzen	44,810	268,859	268,859	0,000	3,500	3,5
Naphthalin	17,166	137,324	171,655	0,000	2,200	2,2
Pentanon	2,903	29,026	14,513	2,903	0,250	0,25
Pentanol	1,702	20,421	8,509	1,702	0,150	0,15
Buttersäure	83,363	666,907	333,453	166,727	7,344	7,4
Tripalmitin	3,144	308,098	160,337	18,863	2,538	
Triolein	3,167	329,362	180,516	19,002	2,804	
Triolenin	2,910	285,191	165,876	17,461	2,559	

Triolenilin	2,404	221,124	137,001	14,421	2,099	
Gesamt TAGs		1143,776	643,730	69,747	10,000	10
Gesamt Organisch		10657,923	5440,825	241,078	79,944	
Polare Phase						
H2O	166,528	333,056	0,000	166,528	3,000	3
Abweichung [mol]		0	8,27181E-25	1,2925E-26		0

C2 Modelldaten

C2-1 Stoffdaten

Tab. C.2: In der TC-Simulation verwendete Stoffe

ID	Typ	Bezeichnung	Summenformel
TRIPA	Conventional	TRIPALMITIN	C51H98O6
TRIOL	Conventional	TRIOLEIN	C57H104O6
TRILIN	Conventional	TRILINOLEIN	C57H98O6
TRILEN	Conventional	TRILINOLENIN	C57H92O6
WATER	Conventional	WATER	H2O
O2	Conventional	OXYGEN	O2
DIOXID	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
MONOXID	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
COKE	Solid	CARBON-GRAPHITE	C
HYDRO	Conventional	HYDROGEN	H2
METH	Conventional	METHANE	CH4
C2EN	Conventional	ETHYLENE	C2H4
C3EN	Conventional	PROPYLENE	C3H6-2
C4EN	Conventional	1-BUTENE	C4H8-1
CHEXAN	Conventional	CYCLOHEXANE	C6H12-1
CHEXEN	Conventional	CYCLOHEXENE	C6H10-2
C18	Conventional	N-OCTADECANE	C18H38
C17	Conventional	N-HEPTADECANE	C17H36
C16	Conventional	N-HEXADECANE	C16H34
C14	Conventional	N-TETRADECANE	C14H30
C13	Conventional	N-TRIDECANE	C13H28
C12	Conventional	N-DODECANE	C12H26
C11	Conventional	N-UNDECANE	C11H24
C10	Conventional	N-DECANE	C10H22-1

ID	Typ	Bezeichnung	Summenformel
C9	<i>Conventional</i>	N-NONANE	C9H20-1
C8	<i>Conventional</i>	N-OCTANE	C8H18-1
C7	<i>Conventional</i>	N-HEPTANE	C7H16-1
C6	<i>Conventional</i>	N-HEXANE	C6H14-1
C5	<i>Conventional</i>	N-PENTANE	C5H12-1
C18EN	<i>Conventional</i>	1-OCTADECENE	C18H36-1
C17EN	<i>Conventional</i>	1-HEPTADECENE	C17H34-D1
C16EN	<i>Conventional</i>	1-HEXADECENE	C16H32-2
C15EN	<i>Conventional</i>	1-PENTADECENE	C15H30-2
C14EN	<i>Conventional</i>	1-TETRADECENE	C14H28-2
C13EN	<i>Conventional</i>	1-TRIDECENE	C13H26-2
C12EN	<i>Conventional</i>	1-DODECENE	C12H24-2
C11EN	<i>Conventional</i>	1-UNDECENE	C11H22-2
C10EN	<i>Conventional</i>	1-DECENE	C10H20-5
C9EN	<i>Conventional</i>	1-NONENE	C9H18-3
C8EN	<i>Conventional</i>	1-OCTENE	C8H16-16
C7EN	<i>Conventional</i>	1-HEPTENE	C7H14-7
C6EN	<i>Conventional</i>	1-HEXENE	C6H12-3
C5EN	<i>Conventional</i>	1-PENTENE	C5H10-2
C18I	<i>Conventional</i>	16-METHYLHEPTADECANE	C18H38-N1
C17I	<i>Conventional</i>	15-METHYLHEXADECANE	C17H36-N1
C16I	<i>Conventional</i>	2-METHYLPENTADECANE	C16H34-N1
C15I	<i>Conventional</i>	2-METHYLTETRADECANE	C15H32-N1
C14I	<i>Conventional</i>	2-METHYLTRIDECANE	C14H30-N1
C13I	<i>Conventional</i>	2-METHYLDODECANE	C13H28-N1
C12I	<i>Conventional</i>	2-METHYLUDECANE	C12H26-N9
C11I	<i>Conventional</i>	2-METHYLDECANE	C11H24-N5
C10I	<i>Conventional</i>	2-METHYLNONANE	C10H22-E2
C9I	<i>Conventional</i>	2-METHYLOCTANE	C9H20-D1
C8I	<i>Conventional</i>	2-METHYLHEPTANE	C8H18-2
C7I	<i>Conventional</i>	2-METHYLHEXANE	C7H16-2
C6I	<i>Conventional</i>	2-METHYL-PENTANE	C6H14-2
C5I	<i>Conventional</i>	2-METHYL-BUTANE	C5H12-2
BENZ	<i>Conventional</i>	BENZENE	C6H6
NAPH	<i>Conventional</i>	NAPHTHALENE	C10H8
C5ON	<i>Conventional</i>	DIETHYL-KETONE	C5H10O-4
C5OL	<i>Conventional</i>	1-PENTANOL	C5H12O-1
C4S	<i>Conventional</i>	N-BUTYRIC-ACID	C4H8O2-1
TRIST	<i>Conventional</i>	GLYCEROL-TRISTEARATE	C57H110O6
N2	<i>Conventional</i>	NITROGEN	N2
C15	<i>Conventional</i>	N-PENTADECANE	C15H32
C2	<i>Conventional</i>	ETHANE	C2H6
C3	<i>Conventional</i>	PROPANE	C3H8
C4	<i>Conventional</i>	N-BUTANE	C4H10-1

C2-2 Eduktströme

Tab. C.3: Eduktströme TC-Simulation

	OELTANK	CH4	H2O	LUFT
Temperatur [°C]	25	25	25	25
Druck [bar]	1	20	1	1
Dampfanteil [M%]	0	1	0	1
Molfluss [kmol/h]	0,116	0,17	0,625	14,735
Massenfluss [kg/h]	100	2,727	11,262	425
Volumenfluss [m ³ /h]	0,064	0,211	0,011	365,208
Molfluss Stoffe [kmol/h]				
TRIPA	0,031	0	0	0
TRIOL	0,032	0	0	0
TRILIN	0,029	0	0	0
TRILEN	0,024	0	0	0
WATER	0	0	0,625	0
O2	0	0	0	3,068
N2	0	0	0	11,667
METH	0	0,17	0	0

C2-3 Produktströme

Tab. C.4: Produktströme TC-Simulation

	SPK	ABGAS	ABWASSER	DIESEL	KOKS	NAPHTHA
Temperatur [°C]	30	35	27	30	424	30
Druck [bar]	1	1	1	1	1,958	1
Dampfanteil [M%]	0	0,919	0,003	0	0	0
Molfluss [kmol/h]	0,145	17,034	0,627	0,006	0,629	0,159
Massenfluss [kg/h]	23,397	474,243	17,246	1,42	7,557	15,125
Volumenfluss [m ³ /h]	0,032	401,287	0,065	0,002	0,003	0,021
Molfluss Stoffe [kmol/h]						
WATER	0	2,249	0,55	0	0	0,023
DIOXID	0	1,927	0,002	0	0	0
MONOXID	0	0,757	0	0	0	0
COKE	0	0	0,011	0	0,629	0
HYDRO	0	0,434	0	0	0	0
C2EN	0	0	0,001	0	0	0
C3EN	0	0	0,002	0	0	0
C4EN	0	0	0,001	0	0	0
CHEXAN	0	0	0,001	0	0	0,013
C18	0	0	0,002	0,004	0	0
C17	0	0	0	0,001	0	0
C14	0,065	0	0	0	0	0
C12	0,001	0	0	0	0	0
C11	0,001	0	0	0	0	0
C10	0,001	0	0	0	0	0
C9	0,06	0	0,004	0	0	0,056
C7	0	0	0	0	0	0,001
C5	0	0	0	0	0	0,004
C18EN	0	0	0,001	0	0	0
C14EN	0	0	0,002	0	0	0
C11EN	0	0	0,001	0	0	0
C10EN	0	0	0,001	0	0	0
C12I	0,001	0	0,001	0	0	0
C9I	0,007	0	0,002	0	0	0,033
BENZ	0	0	0	0	0	0,008
NAPH	0,009	0	0,01	0	0	0
C4S	0	0	0,007	0	0	0
N2	0	11,667	0	0	0	0
C3	0	0	0,004	0	0	0,003
C4	0	0	0,021	0	0	0,018

C2-4 Betriebsmittel

Tab. C.5: Betriebsmittelverbrauch TC-Simulation

Betriebsmittel	Modell	Art	Verbrauch [W]	Verbrauch [kg/h]
HDD	TC100.HDD1	HEATER	36371,312	76,156
	TC200.HDD2	HEATER	1398,592	2,928
	TC300.HDD3	HEATER	7920,078	16,583
	TC500.HDD4	HEATER	1834,149	3,840
			47524,131	99,508
MDD	TC100.MDD1	HEATER	11359,766	20,098
	TC500.MDD4	HEATER	6049,180	10,703
			17408,946	30,801
NDD	TC100.NDD1	HEATER	7464,127	12,259
	TC200.NDD2	HEATER	947,150	1,556
	TC300.NDD3	HEATER	4193,827	6,888
	TC500.NDD4	HEATER	4023,549	6,608
			16628,654	27,311
KW	TC100.H3	HEATER	31254,527	5389,806
	TC200.H4	HEATER	811,491	139,941
	TC200.H5	HEATER	366,485	63,200
	TC300.C2COOLER	HEATER	9201,070	1586,714
	TC300.H8	HEATER	64398,983	11105,528
	TC500.H10	HEATER	4086,180	704,657
	TC500.H11	HEATER	3328,626	574,018
	TC600.H12	HEATER	2406,088	414,927
	TC600.H16	HEATER	1033,327	178,196
	TC600.H17	HEATER	193,739	33,410
	TC600.K1	RADFRAC	4117,449	710,049
			121197,965	20900,444
STROM	TC200.C1	COMPR	512,994	
	TC300.C2	COMPR	13148,126	
	TC400.C3	COMPR	9952,515	
	TC600.C4	COMPR	615,250	
	TC600.T1	COMPR	172,799	
	H1	HEATER	1935,255	
	TC200.P1	PUMP	20,327	
	TC400.P2	PUMP	303,101	
	TC600.P3	PUMP	5,248	
	TC600.P4	PUMP	0,347	
			26665,962	

C3 Pinch-Analyse

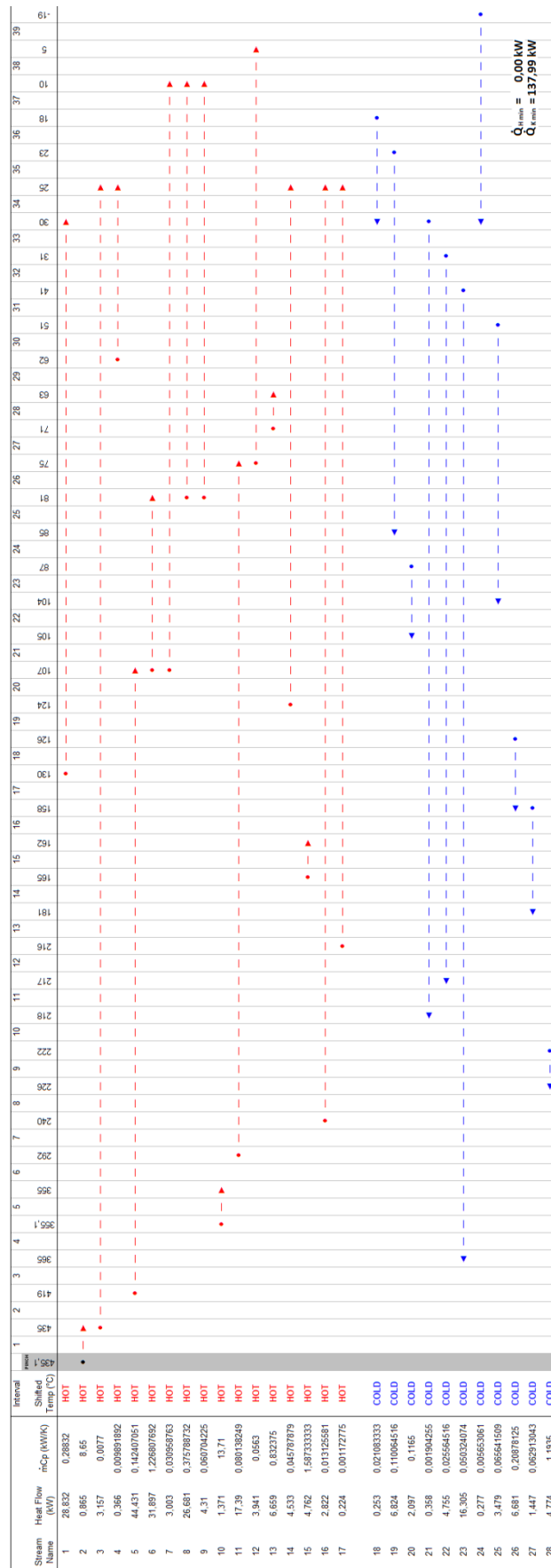


Abb. C.1: Stromdiagramm zur Pinch-Analyse des TC-Prozesses

C4 Fließbilder des Grundprozesses

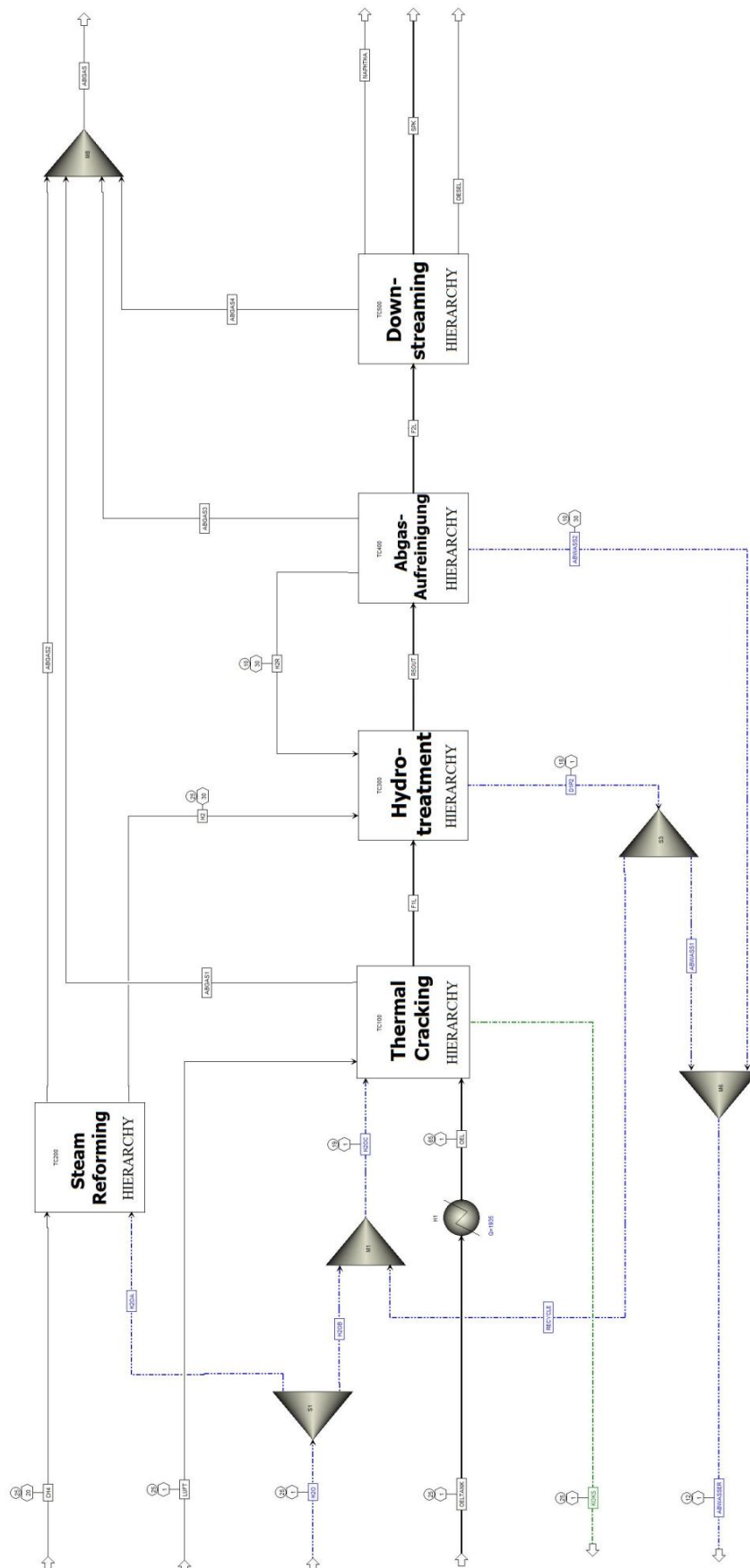


Abb. C.2: TC-Grundprozess - Fließbild 1

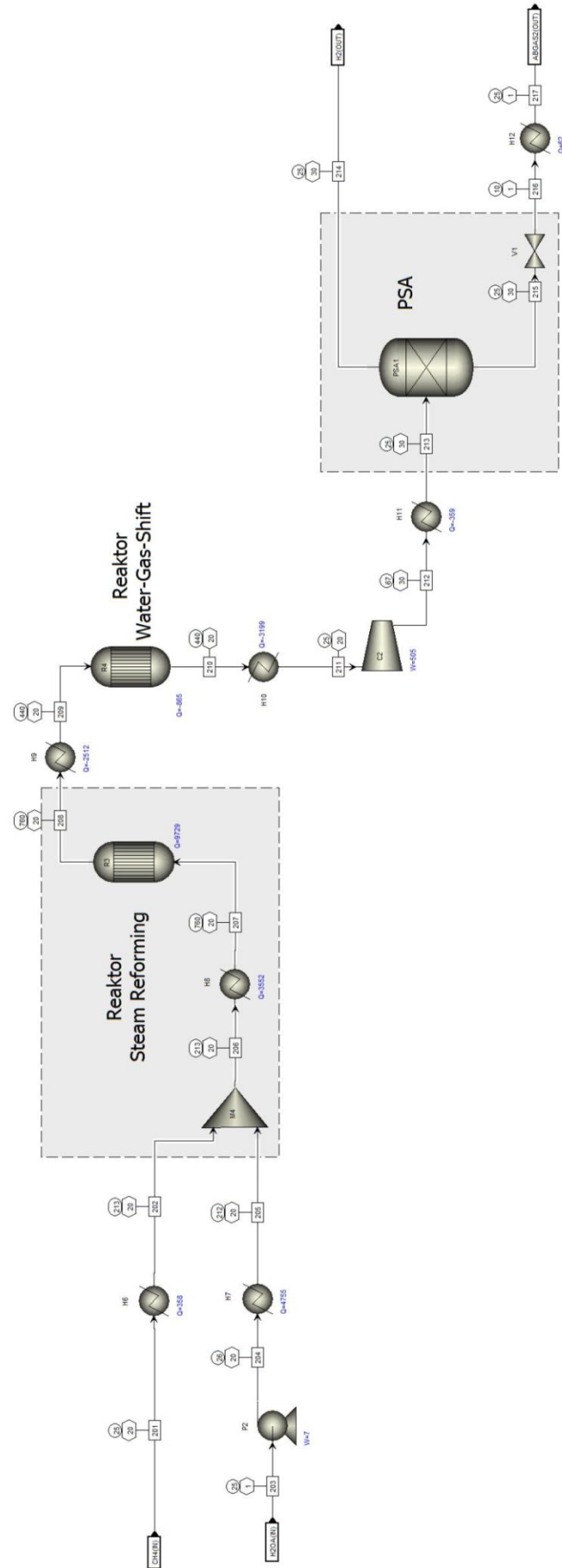


Abb. C.4: TC-Grundprozess - Fließbild 3

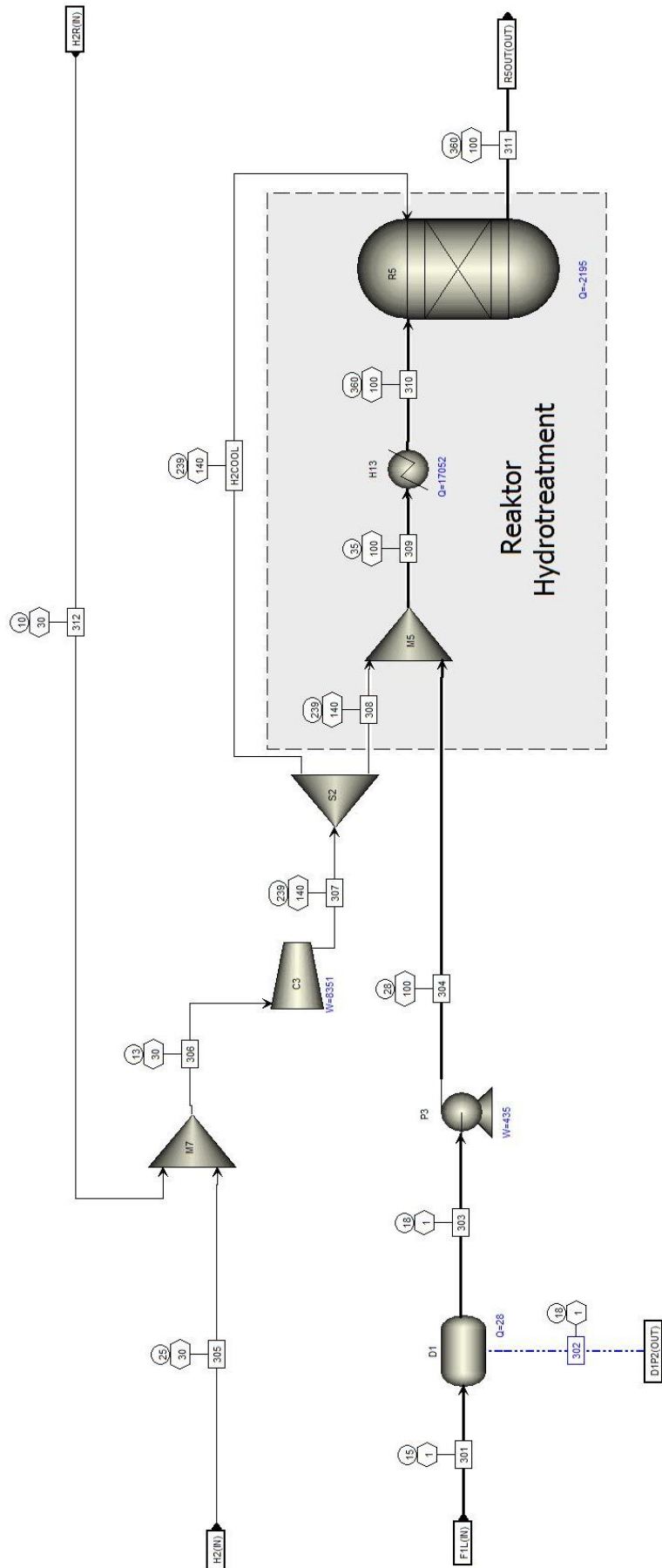


Abb. C.5: TC-Grundprozess - Fließbild 4

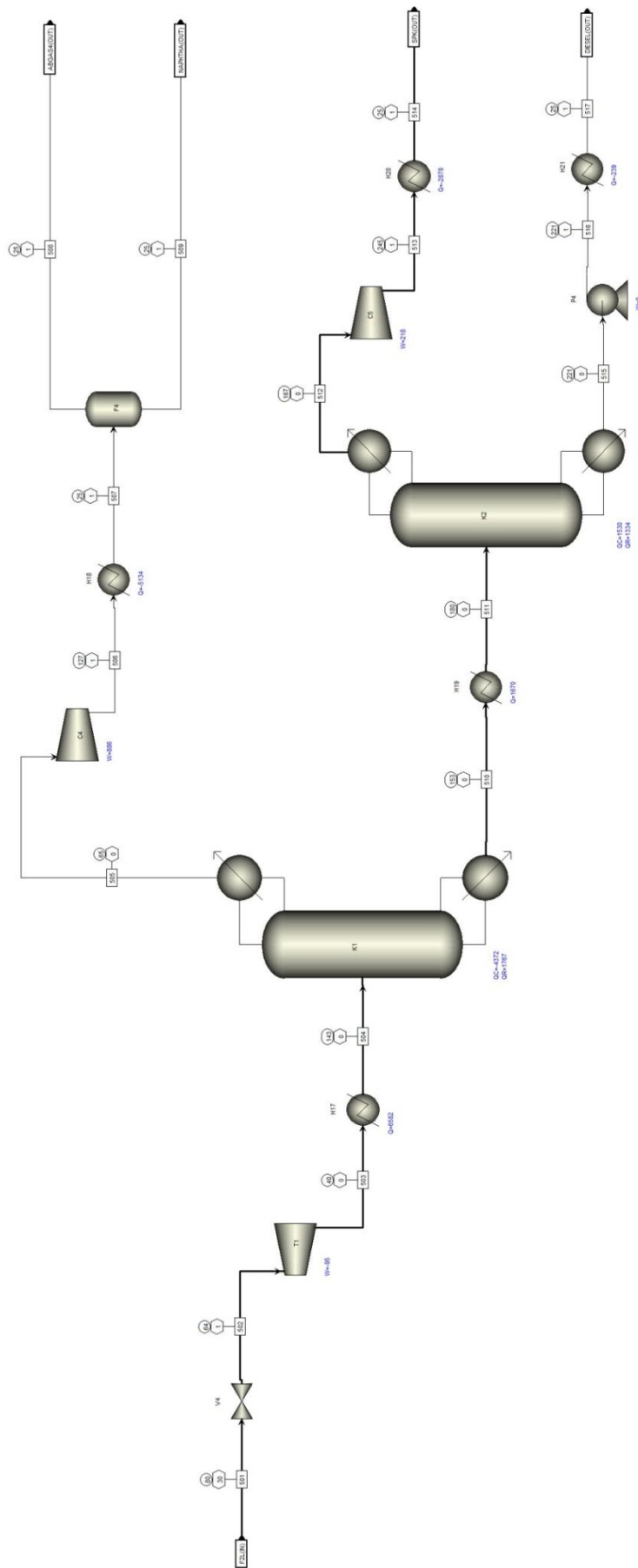


Abb. C.7: TC-Grundprozess - Fließbild 6

D Betriebsmittel in Simulation

D1 Kühlwasser KW

Tab. D.1: Datentabelle des Betriebsmittels Kühlwasser

Stoff	Wasser
Druck	1,013 bar
Eingangstemperatur	20 °C
Ausgangstemperatur	25 °C
Dampfanteil Eingang	0
Dampfanteil Ausgang	0
Flussrichtung	Gegenstrom
Minimale Temperaturdifferenz	5 K
Filmkoeffizient	0,0135 $\text{GJ h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{°C}^{-1}$
Dynamische Viskosität	0,001 Pa s
Wärmeleitfähigkeit	0,603 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
Dichte	998 kg m^{-3}

D2 Niederdruckdampf NDD

Tab. D.2: Datentabelle des Betriebsmittels Niederdruckdampf

Stoff	Sattdampf
Druck	2,5 bar
Eingangstemperatur	124 °C
Ausgangstemperatur	125 °C
Dampfanteil Eingang	0
Dampfanteil Ausgang	1
Flussrichtung	Gegenstrom
Minimale Temperaturdifferenz	10 K
Filmkoeffizient	0,0216 $\text{GJ h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{°C}^{-1}$
Dynamische Viskosität	0,0000132 Pa s
Wärmeleitfähigkeit	0,027 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
Dichte	558 kg m^{-3}

D3 Mitteldruckdampf MDD

Tab. D.3: Datentabelle des Betriebsmittels Mitteldruckdampf

Stoff	Sattdampf
Druck	9 bar
Eingangstemperatur	174 °C
Ausgangstemperatur	175 °C
Dampfanteil Eingang	0
Dampfanteil Ausgang	1
Flussrichtung	Gegenstrom
Minimale Temperaturdifferenz	10 K
Filmkoeffizient	0,0216 $\text{GJ h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{°C}^{-1}$
Dynamische Viskosität	0,0000152 Pa s
Wärmeleitfähigkeit	0,031 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
Dichte	493 kg m^{-3}

D4 Hochdruckdampf HDD

Tab. D.4: Datentabelle des Betriebsmittels Hochdruckdampf

Stoff	Sattdampf
Druck	40 bar
Eingangstemperatur	249 °C
Ausgangstemperatur	250 °C
Dampfanteil Eingang	0
Dampfanteil Ausgang	1
Flussrichtung	Gegenstrom
Minimale Temperaturdifferenz	10 K
Filmkoeffizient	0,0216 $\text{GJ h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{°C}^{-1}$
Dynamische Viskosität	0,0000182 Pa s
Wärmeleitfähigkeit	0,038 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
Dichte	421 kg m^{-3}

E Kostenschätzung

Im folgenden Anhang sind die Berechnungstabellen zu den einzelnen Equipmentarten und Gesamtinvestitionen dargestellt. Die Berechnungen sind allesamt analog zu Kapitel 3.2 durchgeführt worden.

E1 Berechnungstabellen Wärmetauscher

Tab. E.1: Investitionskosten Wärmetauscher (1/6) [FTS = Rohrbündel-WT; UT = U-Rohr-WT]

Wärmetauscher (1/6)	HEFA000.HX1	HEFA200.H6	HEFA200.HDD2	HEFA200.MDD2	HEFA200.NDD2	HEFA200.HXS	HEFA200.HX6	HEFA300.HX7	HEFA400.H11	HEFA400.H12	HEFA400.MDD3	HEFA400.NDD3
	10	5	10	10	10	10	10	10	5	5	10	10
ΔT_{min} [K]	72	135	440	260	185	370	760	400	135	127	219	185
$T_{Heiz,0}$ [°C]	30	30	260	185	135	251	313	370	50	30	185	135
$T_{Heiz,1}$ [°C]	1	20	20	20	20	200	20	200	16	30	16	16
P_{Heiz} [bar]	-41	20	249	174	124	25	213	356	20	20	174	124
$T_{Cold,0}$ [°C]	-12	25	250	175	125	213	750	360	25	25	175	125
P_{Cold} [bar]	1	1	40	9	2	20	20	100	1	1	9	2
Q [kW]	448,59	2936,33	5067,84	2069,62	1362,41	1298,21	12601,91	306,00	9787,35	1920,91	1330,17	1922,38
ΔT_m [K]	77,08	41,70	62,83	36,19	28,88	189,41	39,05	24,78	61,57	39,61	23,80	28,88
U [W/m ² K]	180	145	155	155	155	800	800	2000	550	145	155	155
$A_{WÜ}$ [m ²]	0,032	0,486	0,520	0,369	0,304	0,009	0,403	0,006	0,289	0,334	0,361	0,429
Fluidart (Hot/Cold)	l/g	g/l	g/(l->g)	g/(l->g)	g/(l->g)	g/g	g/g	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l
WT-Typ	UT - Cold tube	FTS - Hot tube	FTS - Cold tube	FTS - Cold tube	FTS - Cold tube	FTS - Hot tube	FTS - Hot tube	UT - Hot tube	FTS - Hot tube	FTS - Hot tube	FTS - Hot tube	FTS - Hot tube
$P_{Heiz,Hot}$ [MPa]	0	1,6	1,6	1,6	1,6	11,8	1,4	11,8	0,9	2,4	0,9	0,9
$P_{Heiz,Cold}$ [MPa]	0	0	0	0	0	0	0	5,4	0	0	0	0
Materialauswahl (Hot/Cold)	CS/CS	CS/CS	05Mo/05Mo	CS/CS	CS/CS	05Mo/CS	Monel/CS	2Cr05Mo/05Mo	CS/CS	CS/CS	CS/CS	CS/CS
Kosten I [€, Jan. 2002]	2.300	2.750	3.500	2.750	2.750	3.000	2.750	3.000	2.750	2.750	2.750	2.750
(für A = 3,5 m ² (FTS) bzw. 2,5 m ² (UT))												
f_p	1	1,07	1,07	1,16	1,16	1,31	1,16	1,31	1,07	1,07	1,16	1,16
f_m	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1
Kosten I* [€, August 2015]	3.153	4.033	5.133	4.372	4.372	5.387	13.117	5.387	4.033	4.033	4.372	4.372
(für A = 3,5 m ² (FTS) bzw. 2,5 m ² (UT))												
Größendegressionsfaktor	0,013	0,139	0,149	0,105	0,087	0,002	0,115	0,002	0,083	0,096	0,103	0,123
Größendegressionsexponent	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44
Skalierung I _s [€, August 2015]	465	1.691	2.219	1.625	1.493	382	5.070	384	1.346	1.435	1.608	1.737

E2 Berechnungstabellen Pumpen, Vakuumpumpen, Kompressoren

Tab E.7: Investitionskosten Pumpen [CR = Kreiselpumpe (radial); PDG = Verdrängerpumpe]

Pumpen	HEFA100.P1	HEFA200.P2	HEFA300.P3	HEFA500.P4	HEFA500.P5	FCC400.P1	FCC500.P2	FCC700.P3	TC200.P1	TC400.P2	TC600.P3	TC600.P4
P_{Ausgang} [bar]	200	20	100	1	1	20	100	1	20	100	1	1
\dot{V}_{Eingang} [m ³ /s]	4,47E-05	6,20E-06	1,84E-05	4,95E-06	1,50E-05	1,22E-06	2,08E-05	5,72E-06	1,71E-06	1,82E-05	9,33E-06	6,17E-07
$P_{\text{H2 max}}$ [MPa]	2,22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Materialauswahl	SS	CS	CS	CS	CS	CS	CS	CS	CS	CS	CS	CS
Pumpentyp	PDG	CR	PDG	CR	CR	CR	PDG	CR	CR	PDG	CR	CR
Stufenanzahl	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Maximale Effizienz Pumpe	0,85	0,8	0,85	0,8	0,8	0,8	0,85	0,8	0,8	0,85	0,8	0,8
Kosten I (ohne Motor) [\$, Jan. 2002] (für $\dot{V}_{\text{Eingang}} = 10E-4 \text{ m}^3/\text{s}$)	1.300	1.100	600	1.100	1.100	1.100	600	1.100	1.100	600	1.100	1.100
f_p	1	2,1	1	1	1	2,1	1	1	2,1	1	1	1
f_M	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Kosten I* (ohne Motor) [€, August 2015] (für $\dot{V}_{\text{Eingang}} = 10E-4 \text{ m}^3/\text{s}$)	1.782	3.166	822	1.508	1.508	3.166	822	1.508	3.166	822	1.508	1.508
Größendegressionsfaktor	0,447	0,062	0,184	0,050	0,150	0,012	0,208	0,057	0,017	0,182	0,093	0,006
Größendegressionsexponent	0,34	0,33	0,34	0,33	0,33	0,33	0,34	0,33	0,33	0,34	0,33	0,33
Skalierung I ₀ [€, August 2015]	1.356	1.265	462	559	807	741	482	586	827	461	689	281
Elektromotor												
Benötigte Motorleistung [W]	968,43	14,73	213,78	0,56	1,69	2,91	244,06	0,64	4,07	212,17	1,05	0,07
Kosten I [\$, Jan. 2002] (für 1 kW oder 4 kW (Ex-Schutz))	950	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270	270
Kosten I* [€, August 2015]	1302	370	370	370	370	370	370	370	370	370	370	370
Größendegressionsfaktor	0,303	0,029	0,305	0,003	0,008	0,015	0,349	0,003	0,020	0,303	0,005	0,000
Größendegressionsexponent	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69	0,69
Skalierung I ₀ [€, August 2015]	571	33	163	6	14	20	179	7	25	162	10	2
Gesamtkosten [€, August 2015]	1.926	1.298	625	566	821	761	661	593	852	623	699	283

Tab. E.8: Investitionskosten Kompressoren und Gebläse [RSC = Schraubenverdichter]

	Kompressoren, Gebläse													
	HEFA100.C1	HEFA200.C2	HEFA300.C3	HEFA400.C4	HEFA500.C5	FCC100.C1	FCC200.C2	FCC400.C3	FCC500.C4	FCC700.C5	TC200.C1	TC300.C2	TC400.C3	TC600.C4
P_{Ausgang} [bar]	200	30	140	30	1	2	1	30	140	1	30	2	140	1
\dot{V}_{Eingang} [m^3/s]	0,00011	0,00107	0,00064	0,00067	0,01744	0,01289	0,04125	0,00021	0,00041	0,03240	0,00030	0,09023	0,00084	0,01260
$P_{\text{Hz,max}}$ [MPa]	20	2,38	14	2,36	0,032	0	0	2,38	14	0,025	2,38	0,0005	14	0,0006
Materialauswahl	2Cr05Mo	CS	05Mo	CS	CS	CS	CS	CS	05Mo	CS	CS	CS	05Mo	CS
Kompressorart	RSC	RSC	RSC	RSC	Gebläse	RSC	Gebläse	RSC	RSC	Gebläse	RSC	RSC	RSC	Gebläse
Maximale Effizienz Kompressor/Gebläse	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Maximales Druckverhältnis pro Stufe (angenommen)	5	5	5	5	-	5	-	5	5	-	5	5	5	-
Benötigtes Gesamtverhältnis	6,7	1,5	4,7	1,9	-	2,0	-	1,5	4,7	-	1,5	2,0	4,7	-
Stufenanzahl	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Kosten I [$\text{\$}$, Jan. 2002]	5.500	5.500	5.500	5.500	600	5.500	600	5.500	5.500	600	5.500	12.000	5.500	600
(für $V_{\text{Eingang}} = 10\text{E-}1,8 \text{ m}^3/\text{s}$ bzw. 0,5 (Gebläse))	2,5	1	2,5	1	1	1	1	1	2,5	1	1	1	2,5	1
f_M	37.693	7.539	18.847	7.539	822	7.539	822	7.539	18.847	822	7.539	15.665	18.847	822
Kosten I* [€, August 2015]														
Größendegressionsfaktor	0,007	0,067	0,040	0,042	0,035	0,813	0,082	0,013	0,026	0,065	0,019	-	0,053	0,025
Größendegressionsexponent	0,79	0,79	0,79	0,79	0,44	0,79	0,44	0,79	0,79	0,44	0,79	-	0,79	0,44
Skalierung I_s [€, August 2015]	719	896	1.496	622	188	6.404	274	249	1.051	247	324	-	1.850	163

Tab. E.9: Investitionskosten Vakuumpumpen [RP = Hubkolbenpumpe]

Vakuumpumpen	HEFA500.T3	FCC200.T1	FCC700.T3	TC600.T2
p_{Ausgang} [bar]	0,1	0,19	0,1	0,1
\dot{V}_{Eingang} [m ³ /s]	0,00135	0,00003	0,00176	0,00121
$p_{\text{H2 max}}$ [MPa]	0,011	0,015	0,011	0,009
Materialauswahl	CS	CS	CS	CS
Kompressortyp	RP	RP	RP	RP
Maximale Effizienz Vakuumpumpe	0,7	0,7	0,7	0,7
Benötigtes Gesamtdruckverhältnis	0,1	0,19	0,1	0,1
Kosten I [\$, Jan. 2002] (für $\dot{V}_{\text{Eingang}} = 10\text{E-}4 \text{ m}^3/\text{s}$)	550	550	550	550
f_M	1	1	1	1
Kosten I* [€, August 2015]	754	754	754	754
Größendegressionsfaktor	-	0,297	-	-
Größendegressionsexponent	-	0,34	-	-
Skalierung I_a [€, August 2015]	-	499	-	-

E3 Berechnungstabellen Trennbehälter

Tab. E.10: Investitionskosten Gas-Flüssig-Trennbehälter

Gas-Flüssig-Trennbehälter	HEFA400.F2	HEFA400.F3	HEFA500.F5	FCC200.F1	FCC200.F2	FCC600.F4	FCC700.F5	TC300.F1	TC500.F2	TC500.F3	TC600.F4
\dot{V}_{ges} [m ³ /h]	0,263	2,283	2,509	30,046	148,233	1,229	2,289	18,353	3,616	2,868	0,066
T [°C]	367	60	72	90	90	44	30	36	80	25	30
p [bar]	16	16	1	1	0,2	30	1	1	30	30	1
G [M-%]	0,015	0,372	0,146	0,329	0,328	0,219	0,006	0,173	0,282	0,709	0,003
L_B/D_B	3	3	3	3	3	4	3	3	4	4	3
d_p [m]	0,00015	0,00015	0,00015	0,00015	0,00015	0,00015	0,00015	0,00015	0,00015	0,00015	0,00015
ρ_p [kg/m ³]	459,704	726,093	594,918	770,529	738,884	786,663	780,952	782,065	678,464	802,798	708,760
ρ_f [kg/m ³]	11,277	6,264	0,942	1,346	0,182	2,416	0,105	2,018	1,022	3,892	0,861
η_f [Pa s]	0,00001498	0,00001498	0,00001498	0,00001498	0,00001498	0,00001498	0,00001498	0,00001498	0,00001498	0,00001498	0,00001498
u_B [m/s]	0,925	1,530	1,938	2,261	2,877	2,725	3,835	2,113	2,849	2,482	2,280
u_t [m/s] (nach STOKES)	0,367	0,589	0,486	0,630	0,605	0,642	0,639	0,639	0,555	0,654	0,579
u_t [m/s] (nach DARBY)	0,154	0,255	0,323	0,377	0,479	0,341	0,528	0,352	0,356	0,310	0,380
τ_B [s] (gewählt)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
Re_p	41,5	37,0	4,6	8,5	1,1	15,5	0,7	12,9	5,7	25,5	5,0
L_B [m]	0,856	1,760	1,816	4,155	7,073	1,734	1,761	3,525	2,485	2,300	0,540
D_B [m]	0,285	0,587	0,605	1,385	2,358	0,434	0,587	1,175	0,621	0,575	0,180
$V_B = 2 V_L$ [m ³]	0,055	0,476	0,523	6,260	30,882	0,256	0,477	3,824	0,753	0,598	0,014
p_{H_2} [MPa]	0,163	0,873	0,032	0,000	0,000	2,832	0,025	0,000	2,576	2,796	0,001
Materialauswahl	CS	CS	CS	CS	CS	CS	CS	CS	CS	CS	CS
Kosten I [\$, Jan. 2002] (für $V_B = 0,3 \text{ m}^3$; $D = 0,5 \text{ m}$; $L = 1,5 \text{ m}$)	1.300	1.300	1.300	4.500	15.000	1.300	1.300	4.500	1.300	1.300	1.300
f_p	2	2	1	1	1	3,2	1	1	3,2	3,2	1
f_M	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Kosten I* [€, August 2015] (für $V_B = 0,3 \text{ m}^3$)	3.564	3.564	1.782	6.168	20.560	5.702	1.782	6.168	5.702	5.702	1.782
Größendegressionsfaktor	0,183	1,585	1,742	1,987	1,404	0,853	1,590	1,214	2,511	1,992	0,046
Größendegressionsexponent	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Skalierung I_B [€, August 2015]	1.285	4.699	2.486	9.313	25.200	5.185	2.353	6.928	9.907	8.621	280

Tab. E.11: Investitionskosten Flüssig-Flüssig-Trennbehälter

Flüssig-Flüssig-Trennbehälter	TC300.D1
\dot{V}_{ges} [m ³ /h]	0,224
T [°C]	36
p [bar]	1
Wasserphase [M-%]	0,724
L_B/D_B	3
d_p [m]	0,00025
ρ_p [kg/m ³]	1000
ρ_F [kg/m ³]	742,629
η_F [Pa s]	0,001
u_B [m/s]	0,039
u_t [m/s] (nach STOKES)	0,009
u_t [m/s] (nach DARBY)	0,006
τ_B [s] (gewählt)	300
Re_p	2,2
L_B [m]	0,812
D_B [m]	0,271
$V_B = 2 V_L$ [m ³]	0,047
p_{H_2} [MPa]	0,000
Materialauswahl	CS
Kosten I [\$, Jan. 2002] (für $V_B = 0,3 \text{ m}^3$ ($D = 0,5 \text{ m}$; $L = 1,5 \text{ m}$))	1.300
f_p	1
f_M	1
Kosten I* [€ , August 2015] (für $V_B = 0,3 \text{ m}^3$)	1.782
Größendegressionsfaktor	0,156
Größendegressionsexponent	0,6
Skalierung I_a [€ , August 2015]	583

E4 Berechnungstabellen Rektifikationskolonnen

Tab. E.12: Investitionskosten Kolonnen (leer)

Kolonne (leer)	HEFA500.K1	HEFA500.K2	FCC700.K1	TC600.K1	TC600.K2
n_{theo}	20	17	40	20	27
\dot{G}_{max} [m ³ /s]	0,0478	0,0393	0,0639	0,0401	0,0402
\dot{L}_{Sumpf} [m ³ /s]	1,21E-05	2,77E-05	2,25E-05	1,64E-05	2,37E-05
T_{Sumpf} (gewählt) [s]	450	450	450	450	450
ρ_G [kg/m ³]	0,37	0,48	0,43	0,41	0,50
ρ_L [kg/m ³]	696,43	679,88	673,82	681,32	659,42
n_{real}	25	22	50	25	34
u_t [m/s]	4,334	3,761	3,939	4,097	3,618
D_K [m]	0,132	0,129	0,161	0,125	0,133
h_B [m]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
h_L [m]	0,49	1,20	0,62	0,76	0,96
H_K [m]	13,49	12,32	26,12	13,76	18,33
V_K [m ³]	0,19	0,16	0,53	0,17	0,25
Materialauswahl	SS	CS	CS	CS	CS
Kosten I [\$, Jan. 2002] (für $V = 2,16 \text{ m}^3$ ($D=0,5 \text{ m}$; $H=11 \text{ m}$))	40.000	40.000	40.000	40.000	40.000
f_p	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
f_M	3	1	1	1	1
Kosten I* (leer) [€ , August 2015] (für $V = 2,16 \text{ m}^3$)	263.169	87.723	87.723	87.723	87.723
Größendegressionsfaktor	0,086	0,074	0,245	0,078	0,118
Größendegressionsexponent	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62
Skalierung I_a [€ , August 2015]	57.530	17.520	36.706	18.025	23.312

Tab. E.13: Investitionskosten Siebböden und bestückte Kolonnen (ohne WT)

Siebböden	HEFA500.K1	HEFA500.K2	FCC700.K1	TC600.K1	TC600.K2
Materialauswahl	SS	CS	CS	CS	CS
Kosten I [\$, Jan. 2002] (für D = 0,5 m (CS) bzw. 0,6 m (SS))	700	300	300	300	300
Faktor Mengenrabatt	1	1	0,97	1	0,98
Bestellmenge Böden	28	24	55	28	38
Kosten I* [€, August 2015] (für D = 0,5 m (CS) bzw. 0,6 m (SS))	26.385	9.612	21.938	11.308	14.961
Größendegressionsfaktor	0,221	0,258	0,321	0,250	0,266
Größendegressionsexponent	0,86	0,86	0,86	0,86	0,86
Skalierung I _a [€, August 2015]	7.197	2.995	8.265	3.428	4.791
Kosten Kolonne (bestückt) I_a [€, August 2015]	64.727	20.516	44.971	21.453	28.103

E5 Berechnungstabellen Reaktoren

Tab. E.14: Investitionskosten Rohrreaktoren

Reaktorart	HEFA100.R5R6		HEFA200.R2		HEFA300.R4		FCC400.R5		FCC500.R7		TC100.R2		TC200.R3		TC400.R5	
	Festbettrohrreaktor	400	Festbettrohrreaktor	760	Festbettrohrreaktor	360	Festbettrohrreaktor	760	Festbettrohrreaktor	360	Rohrreaktor	424	Festbettrohrreaktor	760	Festbettrohrreaktor	360
T_{max} [C]	200	20	32,08	105,51	105,51	100	20	20	100	100	1	20	20	100	100	100
p_{max} [bar]	74,94	13,18	1,07	1,07	1,07	1,07	6,33	6,33	58,72	58,72	219,29	8,85	8,85	55,68	55,68	55,68
\dot{m}_{Re} [kg/h]	0,31	12,32	1,39	4,70	4,70	4,70	2,60	2,60	0,92	0,92	324,72	3,64	3,64	2,08	2,08	2,08
$\dot{V}_{Re\ max}$ [MPa]	2Cr05Mo	2Cr05Mo	Monel	2Cr05Mo	2Cr05Mo	2Cr05Mo	Monel	Monel	2Cr05Mo	2Cr05Mo	CS	Monel	Monel	2Cr05Mo	2Cr05Mo	2Cr05Mo
Materialauswahl	600	0,4	0,0015	0,1785	0,1785	600	0,4	0,4	600	600	30	0,4	0,4	600	600	600
τ_{Re} [s] (gewählt)	0,052	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00029	0,00029	0,153	0,153	2,706	0,000404	0,000404	0,346	0,346	0,346
V_{Re} [m ³]	0,01	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
d_R [m]	41,6	1,17	1,17	142,8	142,8	142,8	0,23	0,23	122	122	1082,4	0,323	0,323	276,93	276,93	276,93
A_M [m ²]																
Kosten I [\$, Jan. 2002] (für $A_M = 4\ m^2$ bzw. $600\ m^2$)	12.000	2.800	2.800	25.000	25.000	25.000	2.800	2.800	22.000	22.000	70.000	2.800	2.800	50.000	50.000	50.000
f_p	1,5	1,07	1,07	1,1	1,1	1,1	1,07	1,07	1,1	1,1	1	1,07	1,07	1,1	1,1	1,1
f_M	1	7,5	7,5	1	1	1	7,5	7,5	1	1	1	7,5	7,5	1	1	1
Kosten I* [€, August 2015]	24.672	30.799	30.799	37.693	37.693	37.693	30.799	30.799	33.170	33.170	95.947	30.799	30.799	75.387	75.387	75.387
Größendegressionsfaktor	-	0,293	0,293	-	-	-	0,0578	0,0578	-	-	1,804	0,0808	0,0808	-	-	-
Größendegressionsexponent	-	0,54	0,54	-	-	-	0,54	0,54	-	-	0,56	0,54	0,54	-	-	-
Skalierung I_a [€, August 2015]	-	15.867	15.867	-	-	-	6.607	6.607	-	-	133.513	7.917	7.917	-	-	-

Tab. E.15: Investitionskostenschätzung der FCC-Einheit

Reaktor	FCC100
Reaktorart	FCC-Einheit
H_[41] [m]	2,5
D_[41] [m]	0,18
V_[41] [m³] (Schlussfolgerung)	0,064
Vergrößerungsfaktor	40
V_{Pilot}	2,54
H_{Pilot} [m] (Annahme)	5
D_{Pilot} [m] (Schlussfolgerung)	0,8
Kosten I [\$, Jan. 2002]	2.700
Faktor Einbauten	2
Kosten I* [€, August 2015]	7.402

E6 Berechnungstabellen PSA, Furnace und Zyklone

Tab. E.16: Investitionskosten PSA-Einheiten

PSA-Einheiten	HEFA200.PSA1	HEFA400.PSA2	FCC400.PSA1
Durchsatz H ₂ [kg/h]	4,416	2,002	0,872
kW _{H2}	147,05	66,67	29,04
Kosten I [€]	22.058	10.000	4.356
	FCC600.PSA2	TC200.PSA1	TC500.PSA2
Durchsatz H ₂ [kg/h]	2,559	1,219	6,145
kW _{H2}	85,21	40,59	204,63
Kosten I [€]	12.782	6.089	30.694

Tab. E.17: Investitionskosten Furnace

Furnace	HEFA100.R1	FCC300.R4	TC100.R1
T [C]	1100	1100	1100
p [bar]	1	1	1
Wärmestrom im Heizturm [kW]	121,81	196,09	191,94
Bauart	Process-fired heater	Process-fired heater	Process-fired heater
Material (Rohre)	CS	CS	CS
Kosten I [\$, Jan. 2002] (für 2000 kW)	150.000	150.000	150.000
Kosten I* [€, August 2015] (für 2000 kW)	205.600	205.600	205.600
Größendegressionsfaktor	0,061	0,098	0,096
Größendegressionsexponent	0,62	0,62	0,62
Skalierung I _a [€, August 2015]	36.268	48.720	48.078

Tab. E.18: Investitionskosten Zyklone

Zyklone	TC300.CY1	TC300.CY2
Anzahl	2	2
L [m] (ASPEN)	0,65	0,65
D [m] (ASPEN)	0,1	0,1
p _{H2} [MPa]	0	0
Material	CS	CS
Preis [€] (nach [67])	450	450
Summe [€]	900	900

E7 Gesamtinvestitionen

Tab. E.19: Gesamtinvestitionskosten der drei untersuchten Verfahren

Kosten [€]	HEFA	FCC	TC
Wärmetauscher	29.722	36.900	40.524
Pumpen, Kompressoren, Vakuumpumpen	12.884	12.717	23.226
Rektifikationskolonnen	85.243	44.971	49.556
Trennbehälter	94.099	53.785	224.733
Reaktoren	8.470	42.050	26.320
PSA-Einheiten	32.058	17.138	36.783
Furnace	36.268	48.720	48.078
Zyklone	-	-	1.800
Equipment	298.743	256.281	451.020
Anlieferung	29.874	25.628	45.102
Installation	120.336	97.520	157.224
MSR-Technik	77.673	66.633	117.265
Rohrleitungen	203.145	174.271	306.694
Stromverkabelung	67.217	57.663	101.480
Immobilie	14.937	12.814	22.551
Personaleinrichtungen	89.623	76.884	135.306
Zusatzkosten	602.806	511.415	885.622
Konstruktion und Abnahme	72.124	61.416	106.931
Vertragsgebühren	9.015	7.677	13.366
Aufbaunebenkosten	72.124	61.416	106.931
Unternehmersteuer	13.523	11.515	20.050
Risikoeinlage	72.124	61.416	106.931
Indirekte Kosten	238.910	203.439	354.210
Gesamtinvestitionen	1.140.459	971.135	1.690.853

F Technischer Vergleich

Im folgenden Anhang werden die Gewichtungsmatrizen des technischen Vergleichs aufgelistet.

Tab. F.1: Gewichtung der Oberziele Z_i

Oberziele Z_i	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Σ	g_i
Funktionalität Z_1	0	1	3	3	7	29,17%
Wirtschaftlichkeit Z_2	3	0	3	3	9	37,50%
Sicherheit Z_3	1	1	0	2	4	16,67%
Umweltqualität Z_4	1	1	2	0	4	16,67%
					24	100,00%

Tab. F.2: Gewichtung der Unterziele z_{1i} der Funktionalität

z_{1i} (Funktionalität)	z_{11}	z_{12}	z_{13}	z_{14}	Σ	g_i
Effizienz z_{11}	0	3	3	3	9	37,50%
Flexibilität z_{12}	1	3	1	0	5	20,83%
Komplexität z_{13}	1	0	1	1	3	12,50%
Zuverlässigkeit z_{14}	1	3	0	3	7	29,17%
					24	100,00%

Tab. F.3: Gewichtung der Unterziele z_{3i} der Sicherheit

z_{3i} (Sicherheit)	Vergleich	Σ	g_i
Ex-Gefahr z_{31}	3	3	75,00%
Max. Prozessdruck z_{32}	1	1	25,00%
		4	100,00%

Tab. F.4: Gewichtung der Unterziele z_{4i} der Umweltqualität

z_{4i} (Umweltqualität)	z_{41}	z_{42}	z_{43}	Σ	g_i
Abwasser z_{41}	0	3	3	6	50,00%
Abgas z_{42}	1	0	3	4	33,33%
Koks z_{43}	1	1	0	2	16,67%
				12	100,00%

Tab. F.5: Gewichtung der Oberkriterien K_{11i} der Effizienz

K_{11i} (Effizienz)	K_{111}	K_{112}	K_{113}	K_{114}	K_{115}	Σ	g_i
Hilfsmittelbedarf K_{111}	0	2	1	1	1	5	12,50%
Kraftstoffausbeute K_{112}	3	3	1	0	2	9	22,50%
Selektivität SPK K_{113}	3	3	0	3	3	12	30,00%
Energierückgew. K_{114}	2	0	1	1	2	6	15,00%
En. Wirkungsgrad K_{115}	3	2	1	2	0	8	20,00%
						40	100,00%

Tab F.6: Gewichtung der Oberkriterien K_{12i} der Flexibilität

K_{12i} (Flexibilität)	Vergleich	Σ	g_i
Produktpalette K_{121}	3	3	75,00%
Rohstoffflexibilität K_{122}	1	1	25,00%
		4	100,00%

Tab. F.7: Gewichtung der Oberkriterien K_{14i} der Zuverlässigkeit

K_{14i} (Zuverlässigkeit)	Vergleich	Σ	g_i
Entwicklungsstand K_{141}	1	1	25,00%
Datengrundlage K_{142}	3	3	75,00%
		4	100,00%

Tab. F.8: Gewichtung der Kriterien k_{111i} des Hilfsmittelbedarfs

k_{111i} (Hilfsmittelbedarf)	k_{1111}	k_{1112}	k_{1113}	k_{1114}	k_{1115}	Σ	g_i
Wasser k_{1111}	0	1	1	2	1	5	12,50%
Methan k_{1112}	3	0	3	3	3	12	30,00%
Strom k_{1113}	3	1	0	2	1	7	17,50%
Kühlwasser k_{1114}	2	1	2	0	1	6	15,00%
Katalysator k_{1115}	3	1	3	3	0	10	25,00%
						40	100,00%

Tab. F.9: Gewichtung der Kriterien k_{112i} der Kraftstoffausbeute

k_{112i} (Kraftstoffausbeute)	Wert	g_i
SPK k_{1121}	1,44	32,65%
Naphtha k_{1122}	1,46	33,11%
Diesel k_{1123}	1,51	34,24%
	<u>4,41</u>	<u>100,00%</u>

Tab. F.10: Gewichtung der Kriterien k_{114i} der Energierückgewinnung

k_{114i} (Energierückgew.)	k_{1141}	k_{1142}	k_{1143}	Σ	g_i
NDD k_{1141}	0	1	1	2	16,67%
MDD k_{1142}	3	0	1	4	33,33%
HDD k_{1143}	3	3	0	6	50,00%
				<u>12</u>	<u>100,00%</u>