

Anna Magdalena Mauerhofer, BSc

Cohydrierung von Triglyceriden und Vakuumgasöl

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieurin

Masterstudium Chemical and Pharmaceutical Engineering

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Dipl.-Ing. Dr.techn. Nikolaus Schwaiger

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

Datum

Unterschrift

Im Rahmen dieser Arbeit möchte mich ich bei all jenen bedanken, die mich während meines Studiums begleitet und unterstützt haben. Mein besonderer Dank geht an:

Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer für die Möglichkeit, diese Arbeit zu verfassen.

Dem Betreuer meiner Diplomarbeit, Herrn Dipl.Ing. Dr.techn. Nikolaus Schwaiger, der jederzeit ein offenes Ohr für mich und meine Fragen hatte, sowie die Geduld und den Elan nie verloren hat, um mir die Thematik näher zu bringen. Danke für die tolle Betreuung und vor allem für die umfangreiche und interessante fachliche Bereicherung während dieser Zeit.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Bürokollegen Thomas Pichler, Andrea Rollet, Manuel Tandl, Klaus Schlackl und Roland Nagl für die tolle Aufnahme im Team, die lustigen Kaffeepausen und die spannende Zeit bedanken.

Mein großer Dank geht an meine Eltern Sandra und Karl, die mir durch ihre finanzielle Unterstützung mein Studium ermöglicht haben und immer fest an mich geglaubt haben. Danke für die schönen und spannenden Wochenenden und Ferien daheim und natürlich nicht zu vergessen die beinahe ganzjährig sonntags stattfindenden Grillerein, egal bei welchem Wetter.

Meinen drei Musketieren Jakob, Elias und Maximilian möchte ich für die lustigen Wochenenden daheim danken, ohne die diese nur halb so witzig und spannend gewesen wären.

Meiner Schwester Lisa-Maria möchte ich für ihre Unterstützung, die Motivation und ihr offenes Ohr danken.

Ganz besonderer Dank gilt meinem Freund Johannes, der mich immer unterstützt und mir zur Seite steht und ohne dem diese Zeit nur halb so schön gewesen wäre.

Kurzfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Cohydrierung von Triglyceriden und Vakuumgasöl (VGO) in Erdölraffinationsprozessen. Das Co-processing von VGO mit unterschiedlichen Beimengungen an Pflanzenöl stellt eine nachhaltige und effiziente Alternative zur konventionellen Treibstoffherstellung dar. In einem mehr-wöchigen Testlauf der OMV Raffinerie Schwechat wird VGO mit 2,5% bis 15% Rapsöl vermennt und in der HDS-2-Pilotanlage im Zuge einer Cohydrierung bearbeitet. Die daraus generierten Daten werden aufgearbeitet, um den Prozessaufwand sowie die Treibhausgaseinsparungen evaluieren zu können. Auf Basis dieses Testlaufs wird die Durchführbarkeit und Wirtschaftlichkeit des Co-processings untersucht. Ziel der OMV ist die Anwendung des Co-processings von VGO mit Pflanzenöl im großtechnischen Maßstab in der HDS-3 Anlage, um dadurch einen erheblichen Beitrag zur Treibhausgaseinsparung sowie der Produktion von Biotreibstoffen zu leisten.

Abstract

This work represents the co-hydrogenation of triglycerides and Vacuum Gas Oil (VGO) in processes of the petroleum refinery. The co-processing of VGO in addition with various fractions of vegetable oil represents a sustainable and efficient alternative to the conventional production of fuel. In lab scale VGO is blended with 2,5% to 15% rapeseed oil and processed via a co-hydrogenation in the HDS-2 pilot plant of the OMV refinery Schwechat. The hydrogenated products are reprocessed to evaluate the work as well as the greenhouse gas emissions. Based on this database the feasibility and economic efficiency of co-processing of triglycerides is evaluated. The aim of the OMV refinery Schwechat is the implementation of co-processing of VGO with vegetable oil in the HDS plant. For this purpose, the HDS-3 plant serves as a perfect solution to provide a significant contribution to the production of biofuel and to minimize the overall greenhouse gas emissions.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	2
3	Biomasse – Rohstoffe für biogene Treibstoffe	3
3.1	1 st Generation Biofuels	4
3.1.1	Biodiesel (FAME)	4
3.1.2	Bioethanol	5
3.1.3	HVO - Hydrotreated Vegetable Oils	6
3.1.4	HEFA - Hydrotreated Esters and Fatty Acids	8
3.2	2 nd Generation Biofuels.....	15
3.2.1	Indirekte Verflüssigung.....	15
3.2.2	Direkte Verflüssigung	16
3.2.3	Aufschluss von Biomasse	16
3.3	1½ Generation Biofuels	16
3.4	3 rd Generation Biofuels	17
4	Integration in die Raffinerie	18
4.1	Co-processing.....	18
4.1.1	Prinzip des Co-processings.....	18
4.2	Zusammenfassung der Vorteile von HVO- und HEFA-Treibstoffen.....	21
4.3	Unternehmen	23
4.3.1	Ecofining	23
4.3.2	Bio-Synfining	25
4.3.3	UPM	26
4.3.4	Haldor Topsoe.....	28
4.3.5	Preem AB.....	28
4.3.6	Total	29
4.3.7	Neste Oil NEXBTL Renewable Fuel.....	30
4.3.8	Valero Energy Corporation.....	30
4.3.9	ConocoPhillips	31
4.4	Co-Processing Studien	32
4.4.1	„Production of Bio Gas Oil containing Diesel Fuel with upgraded cold flow properties by Co-processing“ [26]	32
4.4.2	„Synergien zwischen Bio- und Ölraffinerien bei der Herstellung von Biomassetreibstoffen“ [27]	33
4.4.3	„Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges“ [20]	33
4.4.4	„Fuel from waste animal fats“ [11]	34
4.4.5	„Hydrierung von Ölen und Fetten“ [28].....	34

4.5	Produzenten von Renewable Fuel	35
5	Co-processing von VGO mit Rapsöl	36
5.1	Durchführung des Versuchs	36
5.1.1	Hydrodesulfurierung (HDS) in der OMV	36
5.1.2	Aminwäsche	39
5.2	Aufbereitung der Massenbilanzen	41
5.2.1	Vorgehensweise und Annahmen	41
5.2.2	Ergebnisse	43
5.2.3	¹⁴ C-Analyse	48
5.2.4	Simulation der Hydrodeoxygenierung	56
6	Bewertung	68
6.1	Energetische Kraftstoffeffizienz	68
6.2	Treibhausgaseinsparung	71
6.2.1	Prinzip	71
6.2.2	Berechnungsmethode nach EU-Richtlinien (2009/28/EG) [34]	71
6.2.3	Getroffene Annahmen	72
6.2.4	Kultivierung	74
6.2.5	Transport	75
6.2.6	Gesamtprozess	75
6.2.7	Endergebnis	76
7	Rohstoffverfügbarkeit	82
7.1	Raps-Rohstoffverfügbarkeit:	82
8	Zusammenfassung	85
9	Verzeichnisse	86
9.1	Abbildungsverzeichnis	86
9.2	Tabellenverzeichnis	87
9.3	Literaturverzeichnis	87

Begriffserklärung

HVO	=	Hydrotreated Vegetable Oils
FAME	=	Fatty Acid Methyl Esters
HEFA	=	Hydrotreated Esters and Fatty Acids
FFA	=	Free Fatty Acids
UCO	=	Used Cooking Oil
AF	=	Animal Fat
GTW	=	Grease Trap Waste
CO	=	Kohlenstoffmonoxid
CO₂	=	Kohlenstoffdioxid
H₂O	=	Wasser
H₂	=	Wasserstoff
CH₄	=	Methan
N₂	=	Stickstoff
N₂O	=	Lachgas, Distickstoffmonoxid
H₂S	=	Schwefelwasserstoff
Al₂O₃	=	Aluminiumoxid
C₁H₄	=	Methan
C₂H₆	=	Ethan
C₃H₈	=	Propan
GTL	=	Gas to Liquid
BTL	=	Biomass to Liquid
Mio.	=	Million
t	=	Tonne
Ni	=	Nickel
Mo	=	Molybdän

Co	=	Cobalt
WO₃	=	Wolframoxid
NO_x	=	Stickoxide
ASTM	=	American Society for Testing and Materials
LHSV	=	Liquid Hourly Space Velocity
TAN	=	Total Acid Number
VGO	=	Vakuumgasöl
CSB	=	Chemischer Sauerstoff Bedarf
RF	=	Renewable Fuel
RÖ	=	Rapsöl
CFPP	=	Cold Filter Plugging Point

1 Einleitung

Einer der wichtigsten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts ist die Reduzierung der globalen Treibhausgasemissionen, sowie die Minderung des steigenden Energiebedarfs. Die Mehrheit der Treibstoffe und der Großteil der Energie basiert auf fossilen, nicht nachwachsenden Ressourcen. Diese Tatsache sollte eine treibende Quelle für die Suche und Anwendung nachwachsender Rohstoffe sowie die innovative Verbesserung und Entwicklung neuer Technologien darstellen. Das U.S. Ministerium für Energie setzt sich bis zum Jahr 2030 ehrgeizige Ziele, die Produktion von 20% Treibstoffen aus Biomasse. Die Europäische Union verpflichtet sich bis 2020 dazu, 20% des Energiebedarfs aus Erneuerbaren Energien zu beziehen. Ein Ziel der EU ist es, mindestens 10% der Transporttreibstoffe aus Biomasse herzustellen.

Es wird in vier Arten von Biotreibstoffen, „1st Generation Biofuels“, „1 ½ Generation Biofuels“, „2nd Generation Biofuels“ und „3rd Generation Biofuels“, unterschieden. Im Verkehrssektor können Biokraftstoffe oder andere erneuerbare Kraftstoffe (z.B. Strom) eingesetzt werden. Laut EU-NORM EN590 ist es möglich, maximal 7 Vol.-% Biodiesel zu Erdöl-basierten Diesel beizumischen. Seit dem Beginn der 1990er Jahren gibt es ein großtechnisch angewendetes Verfahren um Biodiesel herzustellen. Die Hydrierung von Pflanzenölen und tierischen Fetten (HVO) erlangt in Groß-Raffinerien immer mehr Bedeutung. In diesem Verfahren können pflanzliche Fette und Öle, wie Palmöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl etc., sowie Abfälle wie Used Cooking Oil (UCO) und Trap Grease (Fettabscheiderfette) verarbeitet werden.

Eine sehr viel versprechende, aber noch eher gering eingesetzte Alternative für die Produktion von Biotreibstoffen, ist das Co-processing von Biomasse in konventionellen Erdöl-Raffinerien. Darunter versteht man die Weiterverarbeitung von Biomasse-basierten Rohstoffen mit konventionellen Petroleum-basierten Ressourcen in Bestandsanlagen. Vorteilhaft zeichnen sich in diesem Verfahren die Nutzung von bereits existierenden Anlagen sowie das Einsparungspotential in den Investitionskosten und in den Treibhausgasemissionen aus.

2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Diplomarbeit ist die Bewertung des Co-processings von Rapsöl und VGO. Zunächst wird ein Experiment mit 100% VGO durchgeführt, bevor anschließend jeweils 2,5%, 5%, 7,5%, 10% und 15% Rapsöl beigemischt werden. Durch Testen der oben genannten Bedingungen in einer Pilotanlage, soll die Durchführbarkeit im Industriemaßstab evaluiert werden. Bei erfolgreichen und zufriedenstellenden Ergebnissen soll in Zukunft eine Bestandsanlage, die HDS-3 der OMV Raffinerie Schwechat, zur Produktion von Renewable Fuel (RF) dienen.

Basierend auf diesem Herstellungsverfahren wird eine wirtschaftliche und ökologische Beurteilung erstellt. Im Detail werden dazu drei Bewertungskriterien definiert. Diese sind die energetische Kraftstoffeffizienz, die Treibhausgaseinsparung sowie die Rohstoffverfügbarkeit.

Um einen Gesamtüberblick über die bereits existierenden und noch in der Forschung und Entwicklung stehenden Biotreibstoffe und Technologien darzustellen, werden in dieser Arbeit im Vorfeld die Arten der Biotreibstoffe, deren Anwendbarkeit, Prozessschritte sowie deren Biomasseverfügbarkeit näher beschrieben.

3 Biomasse – Rohstoffe für biogene Treibstoffe

Die Suche nach nachhaltigen, umweltfreundlichen Ressourcen für die Herstellung von Energie, sowohl für die Industrie und den Endverbraucher, hat einen hohen Stellenwert in unserem Leben eingenommen. Biotreibstoffe, die aus erneuerbaren und nachhaltigen Rohstoffen hergestellt werden, können einen erheblichen Beitrag zur Minderung der Verwendung fossiler Brennstoffe sowie zur Reduzierung des CO₂-Austoßes leisten. Durch die Verwendung von Biomasse aus Pflanzen und organischem Abfall kann die weltweite Abhängigkeit von Öl sowie die globale Erwärmung abgeschwächt werden. Das Ziel des 21. Jahrhunderts ist ein Wechsel der konventionellen fossilen Rohstoffe zu biogenen, nachwachsenden Rohstoffen und „grünen Prozessen“ in der Energieversorgung. [1]

Biokraftstoffe kann man in vier Kategorien unterteilen:

- **1st Generation Biofuels:** Treibstoffe, die aus essbaren Pflanzen (stärkehaltige Biomasse und Triglyceride) hergestellt werden
- **1^½ Generation Biofuels:** Treibstoffe, die aus UCO, Trap Grease oder Animal Fat (AF) gewonnen werden. Durch den Einsatz von essbaren, aber bereits benutzten Rohstoffen, kann man Einsparungen in der Anschaffung, Verarbeitung und den Treibhausgasemissionen generieren. Die Rohstoffe sind nicht mehr essbar und deren indirekter LandUseChange (LUC) kann beinahe als 0 angenommen werden.
- **2nd Generation Biofuels:** Treibstoffe, die auf einem breitem Spektrum von Rohstoffen, welche nicht essbar sind, basieren. Es werden neben Lignozellulose auch Abfälle eingesetzt. [2]
- **3rd Generation Biofuels:** Treibstoffe, die hauptsächlich auf Algen-Biomasse basieren. [2]

3.1 1st Generation Biofuels

Zu den 1st Generation Biofuels zählen Bioethanol und Biodiesel (Fatty Acid Methyl Esters, FAME), wobei Bioethanol aus stärkehaltigen Rohstoffen und FAME aus Pflanzenölen oder AF produziert wird. Durch die Nutzung dieser Kraftstoffe im Transportsektor ist es möglich, den erwartenden Klimawandel, welcher durch die massive Nutzung von fossilen Rohstoffen hervorgerufen wird, abzuschwächen. Dadurch werden Bedenken, welche durch den abnehmenden Bestand fossiler Ressourcen auftreten, ebenfalls gemindert. Da die Getreideproduktion stark vom Klima und damit verbundenen Temperaturschwankungen abhängt, könnten für die Biotreibstoffproduktion der ersten Generation Schwierigkeiten bezüglich der nötigen Rohstoffmengen auftreten. [3]

Biotreibstoffe der ersten Generation werden durch ihre Fähigkeit der Beimischung zu Erdöl-basierten Dieselkraftstoff, der Verbrennung in Verbrennungsmotoren oder durch ihren Verbreitungsgrad in der existierenden Infrastruktur und deren Anwendung in Erdgas-Kraftfahrzeugen charakterisiert. Eine Jahresproduktion von ungefähr 50 Milliarden Liter Biotreibstoff der ersten Generation spiegelt die wirtschaftliche Relevanz wieder.

Diese Biotreibstoffe stehen in Konkurrenz mit der Nahrungsmittelkette, wodurch die „Teller-Tank“ Debatte entstanden ist. Diese behandelt die schwer nachweisbare Kausalität, dass die Lebensmittelkosten aufgrund der zunehmenden Produktion der Biotreibstoffe der 1. Generation gestiegen sind. [1]

3.1.1 Biodiesel (FAME)

FAME ist ein Ersatzstoff für Diesel, der durch Umesterung von Pflanzenölen, UCO oder AF hergestellt wird.

Die Herstellung von Biodiesel erfolgt durch die schrittweise Umesterung (siehe Abbildung 1) der oben genannten Rohstoffe durch Zugabe eines einwertigen Alkohols (z.B. Methanol) sowie eines Katalysators. Dabei wird das Triglycerid in drei Verbindungen und Glycerin aufgetrennt. Der dreiwertige Alkohol des Pflanzenöls

(Glycerin) wird dabei durch drei einwertige Alkohole aus der Esterbindung verdrängt. Als einwertiger Alkohol kann sowohl Methanol als auch Ethanol eingesetzt werden. Da die ursprüngliche Form der Bindung, d.h. die Esterbindung, erhalten bleibt, wird dieser Mechanismus als Umesterung bezeichnet. Wird Methanol bei der Umesterung als einwertiger Alkohol eingesetzt, nennt man das Umesterungsprodukt Biodiesel. Die Umesterung mit Ethanol ist vielfach kinetisch gehemmt und schwieriger durchzuführen. Die Ethanolrückgewinnung innerhalb des Prozesses sowie niedrigere Konversionsraten reduzieren den Einsatz von Ethanol beim Umesterungsprozess, um Biodiesel zu erzeugen. [4]

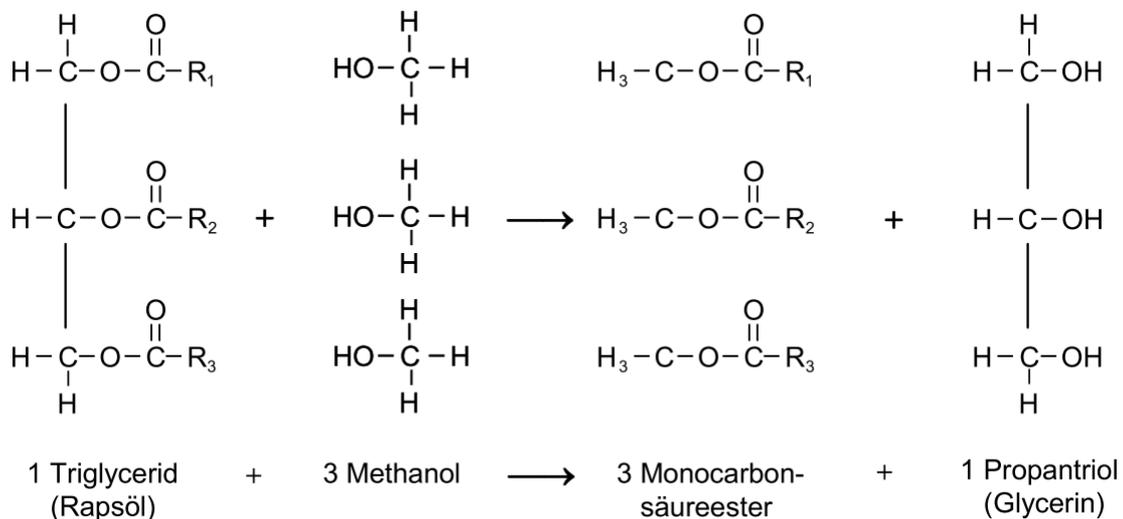


Abbildung 1: Umesterung von Triglyceriden [4]

3.1.2 Bioethanol

Bioethanol ist ein Ersatzkraftstoff für Benzin, welcher durch Fermentation von Glukose gewonnen wird. Bioethanol kann einerseits als Rohstoff für Ethyl-ter-butyl-ether (ETBE), welcher sich gut mit Benzin vermischen lässt, oder andererseits als 100% Ersatz für Benzin verwendet werden.

Für die Herstellung von Ethanol kann eine Vielzahl von kohlehydrathaltigen Rohstoffen verwendet werden, welche nachfolgend aufgelistet werden:

- Saccharosehaltige Rohstoffe: Zuckerrohr, Zuckerrübe
- Stärkehaltige Rohstoffe: Getreide (Weizen, Reis, Mais, etc.), Wurzelpflanzen (Erdäpfel, Maniok)

Ethanol, der aus Nahrungsmittelrohstoffen hergestellt wird, nennt man Getreidealkohol, wo hingegen Ethanol aus lignozellulöser Biomasse Bioethanol oder Biomasse-Ethanol genannt wird. [1]

Der Abbau von Stärke zu Bioethanol beinhaltet die mechanische Zerkleinerung, die enzymatische Verflüssigung, die Fermentation, die Destillation und die Aufreinigung. Die Stärke wird gemahlen und mit Wasser versetzt. Durch Zugabe von Enzymen wird die Stärke in Glukose umgewandelt. Es wird eine zuckerhaltige Maische erzeugt, welche in der Fermentation mit einer Hefe versetzt wird. Dadurch entsteht eine alkoholische Maische. Diese wird in einer Destillation zu sogenanntem Rohalkohol gereinigt. Danach erfolgt die Absolutierung mit einem Molekularsieb, um dem Ethanol verbleibendes H₂O zu entziehen. Es entsteht Ethanol mit einer Reinheit von über 99%. [4], [59]

3.1.3 HVO - Hydrotreated Vegetable Oils

Der HVO-Prozess von Pflanzenölen und AF wird für die Produktion von Biotreibstoffen für Dieselmotoren genutzt. Dabei wird H₂ zur Abspaltung des Sauerstoffs von Triglyceriden verwendet. Nachfolgend werden die sauerstofffreien Triglyceride in drei einzelne Ketten getrennt, um Kohlenwasserstoffe zu produzieren. Diese verhalten sich ähnlich wie Dieselkomponenten. Dadurch kann man diese HVOs in jedem beliebigen Verhältnis zu konventionellen Treibstoffen beimischen, ohne dabei Qualitätsverluste zu erreichen. [5]

In Abbildung 2 werden der FAME- sowie HVO-Prozess dargestellt. Beide Prozesse nutzen Zwischenprodukte von Erdgas und dieselben Rohstoffe zur Produktion von Biotreibstoffen. [5]

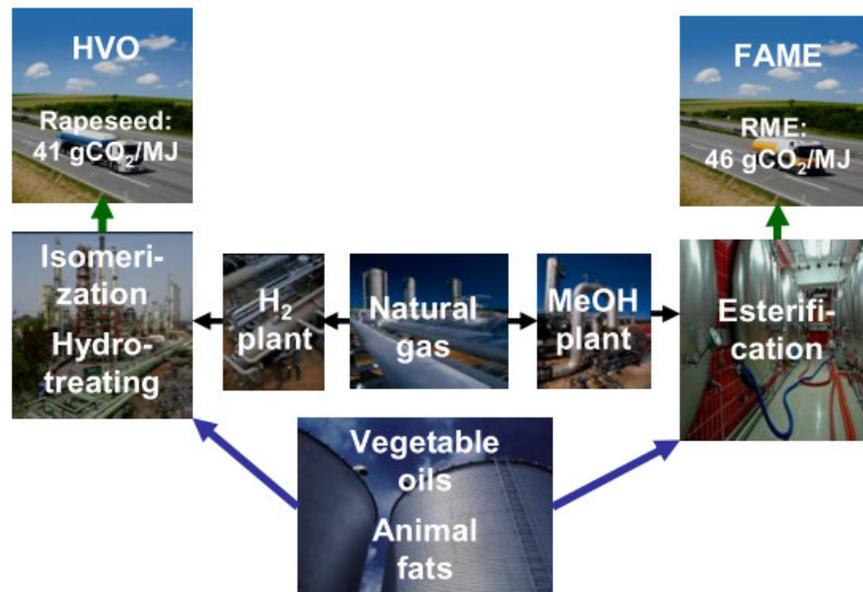


Abbildung 2: Verlauf von Eingangs- und Ausgangsströmen eines Veresterungs- und Hydrotreating-Prozesses zur Herstellung von Biodiesel [5]

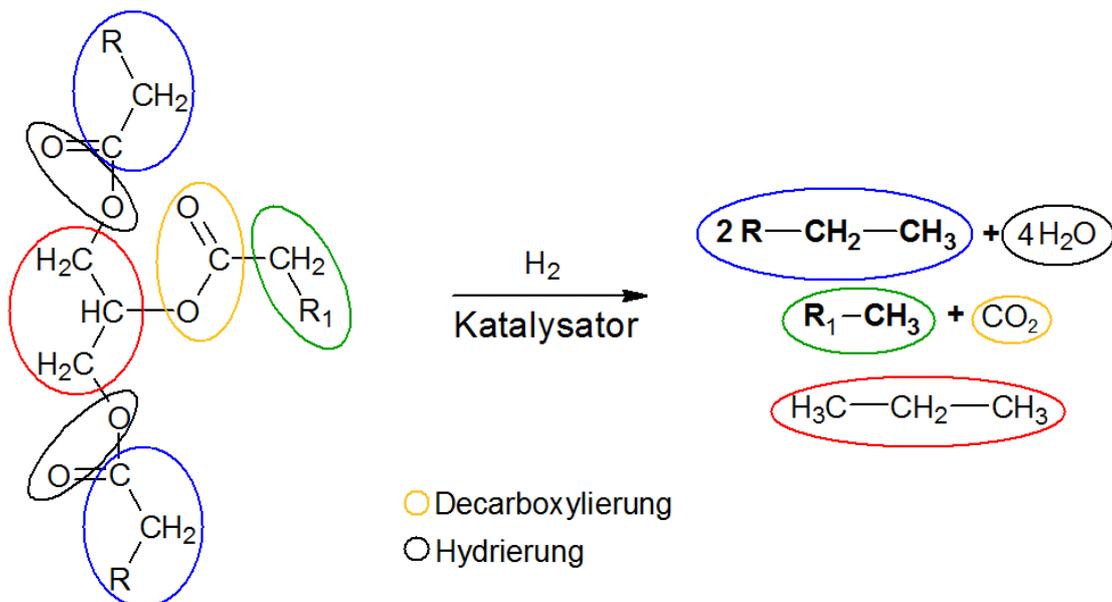


Abbildung 3: Chemischer Mechanismus eines HVO-Prozesses [5]

Die Produktion eines iso-Paraffin-reichen Diesels beinhaltet die katalytische Sättigung, die Hydrodeoxygenierung, die Decarboxylierung und die Hydroisomerisierung eines Rohstoffs. Der Mechanismus eines HVO-Prozesses wird in Abbildung 3 dargestellt. [1]

HVO besteht aus einer Mischung von geraden und verzweigten Paraffinen, wie z.B.: Kohlewasserstoffe mit der Kettenlänge von C₁₅ bis C₁₈. Ein wesentlicher Vorteil von

HVO-Treibstoffen ist, dass diese im Gegensatz zu fossilen Treibstoffen praktisch keine Aromaten enthalten und ähnliche Eigenschaften wie Diesel aufweisen. [5]

Vorteile von HVO:

- sehr hohe Heizwerte
- sehr gute Kälteeigenschaften: hohe Beständigkeit gegen arktische Winterbedingungen aufgrund des Isomerisierungsprozesses
- äquivalentes Verhalten wie Diesel in Bezug auf Stabilität, Wasserlöslichkeit, mikrobiologisches Wachstum, Pour Point (Stockpunkt) und Cloud Point (Trübungspunkt)
- frei von Metallen und Asche [5]

3.1.4 HEFA - Hydrotreated Esters and Fatty Acids

Der Luftverkehr steigt seit geraumer Zeit stetig an und Prognosen in die Zukunft verzeichnen einen zunehmenden Trend im Luftsektor. Um eine Treibhausgasreduzierung in diesem Sektor zu schaffen, müssen Biokraftstoffe, wie z.B. HEFA- und HVO-Treibstoffe, eingesetzt werden.

HEFA- und HVO-Treibstoffe stellen die Grundlage für den Einsatz von biogenen Treibstoffen im Luftverkehr dar. Die Bezeichnung HEFA hat ihren Ursprung in der Verwendung des FAME-Prozesses als Reinigungsschritt.

HEFA-Treibstoffe werden wie HVO-Treibstoffe aus biologischen Fetten, wie Pflanzenölen, Algenölen und AF sowie aus UCO, wie z.B.: aus der Nahrungsmittelindustrie erzeugt. Um jedoch keine Konkurrenz zum Nahrungsmittelmarkt darzustellen, konzentriert man sich bei der Produktion von Bio-Kerosin auf Rohstoffe, die nicht essbar sind. [6] Die HEFA-Treibstoffe kommen in allen Dieselmotoren zum Einsatz und werden im Flugverkehr als Bio-Kerosin, mit einer 50% Beimischung zu konventionellem Kerosin, zugelassen. [58]

HEFA sind geradlinige Kohlenwasserstoffe, welche frei von Aromaten, Sauerstoff und Schwefel sind und eine hohe Cetan-Zahl aufweisen. [30] Im Vergleich zu FAME weist HEFA einige Vorteile, wie z.B.: reduzierte NO_x-Emissionen, bessere Stabilität und bessere Kälteeigenschaften auf. [7]

Aufgrund der Tatsache, dass HEFA-Treibstoffe als eine führende Alternative für konventionelle Treibstoffe angesehen werden, liegt der Fokus der HEFA-Produktion in der Optimierung der Prozessausbeute. Ein essentieller Prozess, der die Produktion von HEFA ungünstig beeinflusst, ist der Isomerisierungsschritt. Einerseits ist dieser wichtig für gute Kälteeigenschaften, aber andererseits werden gleichzeitig leichte Komponenten erzeugt und die Kerosinausbeute verringert. In der Studie von Laurie Starck [8] wurden Lösungen zur Minimierung dieses Problems erarbeitet. Laut dieser Studie könnte eine reduzierende Stärke der Isomerisierung die Produktion von leichten Komponenten dämpfen. Dadurch könnte man einen erheblichen höheren Anteil an Biotreibstoff generieren, der wesentlich bessere Kälteeigenschaften aufweisen würde. Zusätzlich könnte man die notwendige Landoberfläche für die Rohstoffkultivierung entlasten.

3.1.4.1 Produktion von HEFA

Die Hydrierung umfasst das Hydrotreatment und die Hydroisomerisierung. Beim Hydrotreatment wird in Anwesenheit von H₂ und eines Katalysators Sauerstoff abgespalten. Dadurch kommt es Produktion von paraffinischen mittleren Destillaten (Siedepunkt bei 150°C und höher). Die Entfernung des Sauerstoffs kann über zwei Wege ablaufen, welche nachfolgend beschrieben werden:

- 1) Hydrierung der Fettsäurekette, um H₂O und paraffinische Produkte zu erzeugen, wobei aber die Kohlenwasserstofflänge erhalten bleibt:

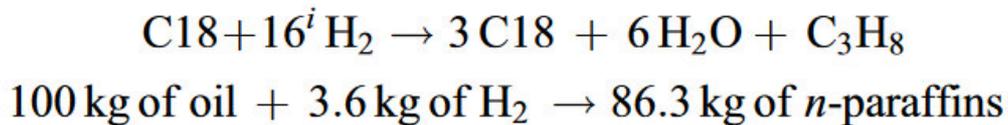


Abbildung 4: Reaktionsgleichung der Hydrodeoxygenierung [8]

- 2) Hydrierung der Fettsäurekette, wobei CO, CO₂ und paraffinische Produkte erzeugt werden, aber ein Kohlenstoffatom in der Kettelänge verloren geht:

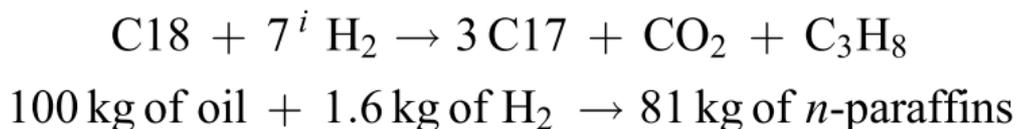


Abbildung 5: Reaktionsgleichung der Decarboxylierung [8]

i...Anzahl an C-C Doppelbindungen im Triglycerid. Diese Gleichung kann für Triglyceride mit vier C-C Doppelbindungen angewendet werden.

Die erhöhte Kohlenstoffausbeute der 1. Gleichung lässt sich auf eine höhere Menge an benötigtem H₂ zurückführen. Die Produktion von Kohlenwasserstoffen variiert jedoch bei beiden Reaktionen nach Reaktionsbedingungen und eingesetzten Katalysatoren. Mit dem ersten Hydrotreatmentschritt wird der gesamte Sauerstoff entfernt und reiner Diesel, der hauptsächlich aus nC₁₆-nC₁₈ besteht, erzeugt. [8]

Nach dem Hydrotreatment erhält man Diesel mit einem Siedebereich von 280°C-380°C Um die Kälteeigenschaften zu verbessern, muss der Diesel einer Hydroisomerisierung unterzogen werden, um n-Paraffine in iso-Paraffine umzuwandeln. Dadurch werden die Kälteeigenschaften für Kerosin verbessert und die Cetan-Qualität verschlechtert. [8]

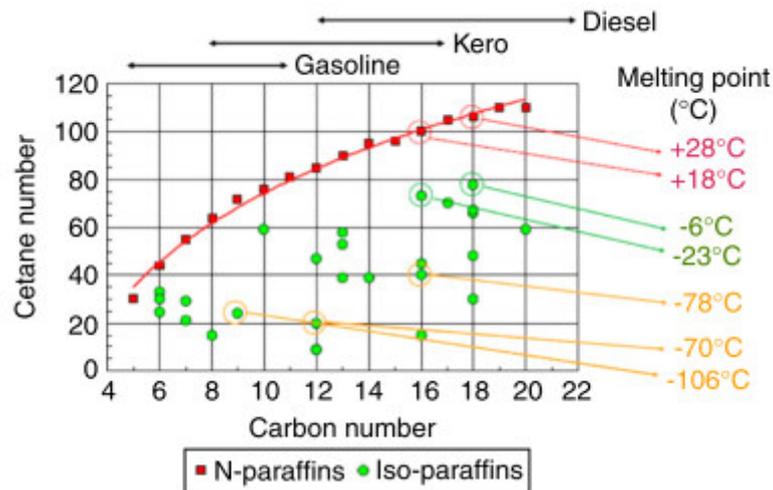


Abbildung 6: Verlauf von Siedepunkt und Cetan-Zahl von n- und iso-Paraffinen in Kerosin- und Dieselbereichen [11]

Um eine erfolgreiche Hydroisomerisierung garantieren zu können, ist die Wahl eines geeigneten Katalysators von großer Bedeutung. Der Katalysator sollte bifunktionell sein. Er soll sowohl eine hohe Hydrieraktivität sowie eine hohe Isomerisierungsaktivität aufweisen. Während der Hydroisomerisierung sollten Crackreaktionen vermieden werden, da diese zu Ausbeuteverlusten aufgrund der Bildung von Gasen und Naphtha- oder Benzinanteilen, welche unter 150°C sieden, führen können. [8]

Sobald die Stärke der Hydroisomerisierung erhöht wird, werden mehr n-Paraffine in iso-Paraffine umgewandelt. Dies führt zu verbesserten Kälteeigenschaften, aber zu niedrigeren Siede- und Schmelzpunkten. Diesel wird in erster Linie zu Kerosin und in weiteren Schritten zu Benzin und Gasen bei höherer Stärke der Hydroisomerisierung umgewandelt. [8]

Um das Kerosin zu konventionellem Petroleum-basierten Kerosin beimischen zu können, muss ein aromatischer Anteil von 8 Vol.-% eingehalten werden. Andernfalls könnten Schädigungen der Turbinen auftreten. Deswegen ist die Beimischung von HEFA zu konventionellem Kerosin mit einem Ausmaß von 50 Vol.-% limitiert. Diese Limitierung wurde von ASTM International geprüft. [8] HEFA-Treibstoffe sind von Petroleum-basierten Treibstoffen nahezu nicht unterscheidbar, sodass sie als sogenannte „drop-in“-Treibstoffe verwendet werden. Dadurch können diese den konventionellen Diesel ersetzen, weil sie ohne Mischung mit Petroleum-basierten Diesel in Dieselmotoren eingesetzt werden. [41]

3.1.4.2 HEFA-Verbraucher

In der Flugzeugindustrie können als biogene Treibstoffe nur HVO- und HEFA-Treibstoffe eingesetzt werden. Ein potentieller Anwender von HEFA-Kerosin ist das U.S Department of Defense, welches beabsichtigt, Biokerosin in den JP-8-Flugzeugtreibstoff beizumischen. JP-8 ist ein vielseitiger Treibstoff, der in militärischen Kraftfahrzeugen, stationären Dieselmotoren und Düsenflugzeugen eingesetzt wird. Neben Alaska Airlines, demonstrieren KLM Dutch Airlines und die United Airlines die Nutzung von HEFA-Kerosin in kommerziellen Flugzeugen seit 2011. [32]

3.1.4.3 Beimischungen von HEFA zu Jet A-1 (Kerosin) [8]

In einer 2014 veröffentlichten Studie vom Shell Technology Centre Thornton der University of Chester [8] wurden Experimente durchgeführt, in denen die Eigenschaften und das Verhalten der Mischungen von HEFA-Treibstoffen mit konventionellem Jet A-1 untersucht wurden.

Das Ziel dieses Experiments war, die Beimischungsverhältnisse von HEFA zu konventionellem Kerosin zu testen. Dafür wurden zwei unterschiedliche Stockpunkt-Bereiche als Ziel festgelegt.

- HEFA1 mit einem Stockpunkt nahe bei -20°C
- HEFA2 mit einem Stockpunkt unter -47°C

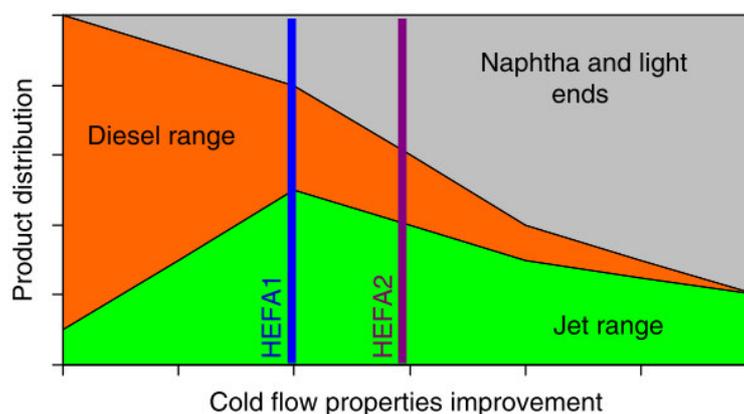


Abbildung 7: HEFA-Produktion - Produktausbeute [8]

Die Stockpunkteigenschaften entsprechen dem Isomerisierungsgrad. Durch die Isomerisierung werden lineare Moleküle in verzweigte Moleküle umgewandelt. Je höher der Isomerisierungsgrad, desto besser sind die Stockpunkteigenschaften. Bei reduziertem Isomerisierungsgrad kann die Ausbeute an HEFA1 mit schlechteren Kälteeigenschaften gesteigert werden. Bei Erhöhung des Isomerisierungsgrads wird weniger HEFA2 produziert. HEFA2 besitzt bessere Kälteeigenschaften.

In Abbildung 7 wird die Verbesserung der Ausbeute für die HEFA1- und die HEFA2-Produktion gezeigt. Die Dämpfung der Stärke der Hydroisomerisierung führt zu einer erhöhten Produktausbeute von Kerosin und Diesel. Insbesondere kommt es bei der HEFA1-Produktion zu einem Gewinn der Kerosin-Ausbeute. Durch die verminderte Hydroisomerisierung wird die Produktion von unerwünschten leichten Komponenten limitiert.

Es wurde ein HEFA1-Treibstoff mit einem Stockpunkt von -27°C und ein HEFA2-Treibstoff mit einem Stockpunkt von $-57,5^{\circ}\text{C}$ produziert (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Kälteeigenschaften von HEFA1 und HEFA2

Analyse	Einheit	HEFA1	HEFA2
Stockpunkt	$^{\circ}\text{C}$	-27	-57,5
Viskosität bei -20°C	mm^2/s	11,72	7,52

Mit den produzierten HEFA1- und HEFA2-Treibstoffen wurden 2 Fälle untersucht:

Fall 1 HEFA1: Das Ziel war die Herstellung eines Beimischungsverhältnisses mit reduziertem Anteil an HEFA für HEFA mit schlechtem Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen (Zielsetzung: Stockpunkt ca. -20°C). Es wurden HEFA-Beimischungen von 10%, 20% und 30 Vol.-% zu konventionellem Jet A-1 vorgenommen.

Fall 2 HEFA2: Das Ziel war die Herstellung eines höheren Beimischungsverhältnisses von HEFA als von ASTM D7566 erlaubt. Es wurde eine Mischung von 75 Vol.-% HEFA zu konventionellem Jet A-1 getestet.

Basierend auf den gemessenen Kälteeigenschaften von HEFA1 und HEFA2, welche in Tabelle 1 dargestellt sind, wurden zwei unterschiedliche Jet A-1-Arten mit Beimischungen von HEFA1 und HEFA2 getestet. Ein Jet A-1 (Jet fuel A) Treibstoff mit herkömmlichen Charakteristiken und ein zweiter Jet A-1 Treibstoff (Jet fuel B) mit außergewöhnlich niedrigem Stockpunkt. Die Resultate werden nachfolgend dargestellt.

Jet fuel A: Dieser Treibstoff wies einen typischen Stockpunkt von $-49,6^{\circ}\text{C}$ und geringe HEFA1-Mischungsverhältnisse von 10%, 20% und 30 Vol.-% von auf. Die HEFA2-Mischung wurde bei einem höheren Mischungsverhältnis von 75 Vol.-% gemischt und zeigte einen sehr guten Stockpunkt von $-57,5^{\circ}\text{C}$.

Jet fuel B: Beimischungen von HEFA1 in Verhältnissen von 20%, 30%, 40%, 50%, 60% und 70 Vol.-% ergaben einen hervorragenden Stockpunkt von $-64,9^{\circ}\text{C}$. HEFA2-Mischungen ergaben trotz der Beimischungen von 25%, 40%, 50%, 60% und 75 Vol.-% keine repräsentativen Ergebnisse.

Zusammenfassung der Ergebnisse:

- Alle Mischungen wiesen die aktuellen ASTM-Spezifikationen auf, außer, dass der Stockpunkt für einige HEFA1-Mischungen sowie der Aromatenanteil für HEFA2-Mischungen nicht erfüllt wurde.
- Die obere Grenze für die HEFA1 (-27°C)-Beimischungen wurde durch den Stockpunkt festgelegt. HEFA1 konnte bis zu 30-35 Vol.-% beigemischt werden, um den JET A-1-Stockpunkt noch zu erreichen. Die maximale Grenze für HEFA2 ($-57,5^{\circ}\text{C}$)-Beimischungen war mit 59 Vol.-% erreicht, um das Minimum an aromatischem Anteil in Kerosin noch zu erfüllen.

Die vorläufigen Resultate dieser Studie beruhen auf Experimenten und benötigen genaue Überprüfungen und Bestätigungen, bevor man solche Treibstoffe industriell und in großem Maßstab nutzen kann. [8]

3.2 2nd Generation Biofuels

Biotreibstoffe der zweiten Generation basieren auf lignozelluloser Biomasse. Lignozellulose ist ein Verbundmaterial, welches aus den drei Hauptkomponenten Zellulose, Hemizellulose und Lignin besteht. Durch Verwendung dieser Treibstoffe können die CO₂-Emissionen reduziert, die Energieeffizienz erhöht und die Energieabhängigkeit vermindert werden. Dadurch ist es möglich, die Limitierungen der 1st Generation Biofuels zu überwinden.

Lignozellulose stellt eine der reichhaltigsten und nicht so stark belasteten biologischen Ressourcen auf unseren Planeten dar. Deshalb wird diese als eine vielversprechende Quelle zur Herstellung von Treibstoffen und anderen Materialien angesehen. Am einfachsten kann Pflanzenbiomasse verbrannt werden, um Elektrizität und Wärme zu produzieren. Für die Produktion von flüssigem Treibstoff ist Pflanzenbiomasse ein nicht mehr weg zu denkender Ausgangsstoff.

Um Lignozellulose in einen anwendbaren Treibstoff umzuwandeln zu können, werden drei Technologien angewendet, welche nachfolgend kurz erklärt werden:

3.2.1 Indirekte Verflüssigung

Im ersten Schritt der Vergasung wird das Holz abgebaut. Das produzierte Gas wird konditioniert und als Synthesegas zu Treibstoffen umgesetzt oder nach einem Reinigungsschritt direkt zur Erzeugung von Strom und Wärme genutzt. [9]

3.2.2 Direkte Verflüssigung

Bei der direkten Verflüssigung wird die Biomasse pyrolytisch umgewandelt und anschließend werden die Makromoleküle der Biomasse pyrolytisch zersetzt. Unter der Pyrolyse versteht man eine thermische Zersetzung organischer Abfallstoffe unter Ausschluss von Sauerstoff. Die Produkte der Verflüssigung sind bei Raumtemperatur flüssig (Pyrolyseöl) oder fest (Biomassekoks, Holzkohle). Bei diesem Verfahren sind die flüssigen Produkte bei der Biotreibstoff-Herstellung von größter Bedeutung. [9]

3.2.3 Aufschluss von Biomasse

Beim Biomasseaufschluss wird die Biomasse aufgebrochen und in Zellulose, Hemizellulose und Lignin aufgetrennt. Der Biomasseaufschluss wird in konventionelle (Aufschlüsse der Papier- und Zellstoffindustrie) und alternative Verfahren unterteilt. Bei konventionellen Verfahren wird Biomasse entweder sauer oder basisch aufgeschlossen (in der Papierindustrie als „pulping“ bekannt). Ein alternatives Verfahren ist ein wasserbasierter oder auf organischen Lösungsmitteln basierender Aufschluss von Biomasse. [9]

3.3 1½ Generation Biofuels

Unter 1½ Generation Biofuels versteht man Treibstoffe, die auf nicht-essbaren Rohstoffen basieren und deren indirekter LUC als 0 angenommen werden kann. Ein weiterer Vorteil bei Verwendung dieser Treibstoffe zeigt sich in der erhöhten Einsparung an CO₂-Emissionen. Als Ausgangsstoffe für die Produktion von Biotreibstoffen der 1½ Generation werden vorwiegend Trap Grease, AF und UCO verwendet. HVO- und HEFA-Treibstoffe, die aus Abfallfetten und -ölen, welche nicht essbar sind, produziert werden, zählen zu den 1 ½ Generation Biofuels.

Die Nutzung von Abfällen und Reststoffen, wie UCO oder Fettabscheiderfett (GTW), ist eine günstige Alternative zu raffinierten Pflanzenölen. GTW sind ein Abfallprodukt von Großküchen, welche in Fettabfängern aufgefangen werden, um Kanalverstopfungen zu vermeiden. Diese bestehen aus einer Mischung von Fetten,

Ölen (FOG), Wasser und Feststoffen. FOG stellt den fettähnlichen Teil von GTW dar, aus welchem Biotreibstoff hergestellt werden kann. [10] Yellow grease wird als Frittieröl genutzt und kann als Zusatzstoff in Tierfuttermitteln oder zur Produktion von Biodiesel weiterbenutzt werden.

Durch den hohen Anteil an festen sowie metallischen und phosphorhaltigen Verunreinigungen, die Abfallfette enthalten, müssen diese vor der Raffinierung einer Vorbehandlung bzw. Reinigung unterzogen werden. Dabei werden ein saurer Wasserentschleimungsprozess und ein Bleichverfahren mit Bleicherde angewendet. [11]

UCO, welches überschüssiges H₂O enthält, wird zuerst gefiltert, um feste Partikel zu entfernen und anschließend erhitzt, um den Feuchtigkeitsgehalt zu reduzieren. [12]

UCO oder Fettabscheiderfette werden von Großküchen, Restaurants, Kaffees, Hotels oder anderen großen Essenseinrichtungen gesammelt. AF wird von Schlachthöfen und Tierkörperverwertungsanlagen gesammelt. Nach Vorbehandlung sowie Reinigung der Rohstoffe können diese wie Pflanzenöle, einem Hydrotreating-Prozess unterzogen werden, um HVO- bzw. HEFA-Treibstoffe herzustellen. [12]

3.4 3rd Generation Biofuels

Die 3rd Generation Biofuels werden aus Algen-basierter Biomasse produziert, welche ein schnelles Wachstum im Vergleich zur lignozellulosen Biomasse aufweist. Die Produktion von Biotreibstoffen nutzt den fetthaltigen Anteil der Mikroorganismen. [3]

4 Integration in die Raffinerie

Im nachfolgenden Abschnitt werden das Grundprinzip, die Vorteile sowie Studien zum Thema Co-processing und der Hydrierung von Pflanzenölen erläutert.

4.1 Co-processing

Unter Co-processing versteht man das Hydrieren von Pflanzenölen im Gemisch mit Mineralölen, wenn möglich in bereits bestehenden Anlagen der Mineralölraffinerie (siehe Abbildung 8). Dadurch minimiert sich der Investitionsaufwand, der bei Errichtung einer neuen Anlage anfallen würde. Im Gegensatz dazu, würde eine separate Hydrierung von Pflanzenölen weitreichende Investitionen beim Bau neuer Anlagen erfordern. Aufgrund der Nutzung von Bestandsanlagen leistet das Co-processing einen wesentlichen Beitrag zur Treibhausgaseinsparung. Durch das Einsetzen von verschiedenen heimischen und importierten Ölen und Fetten profitieren die Agrarwirtschaft sowie Unternehmen durch die Nutzung von Abfall- und Reststoffen vom Co-processing.

4.1.1 Prinzip des Co-processings

Die Menge an H_2 , die für die Entschwefelung als Nebenprodukt aus anderen Raffinerieprozessen gewonnen oder durch Reformieren von Erdgas produziert wird, variiert je nach Anlagengröße der Raffinerie. Im Gegensatz zur Entschwefelung von fossilem Diesel dominieren bei der Hydrierung von Pflanzenölen die exothermen Reaktionen, so dass in der Bestandsanlage Einrichtungen zur Wärmeabfuhr installiert werden müssen. Zusätzlich muss die Wasserabtrennung durch die entstehenden größeren Mengen an H_2O beim Hydrieren von Pflanzenölen angepasst werden. [13]

Co-Processing Schema

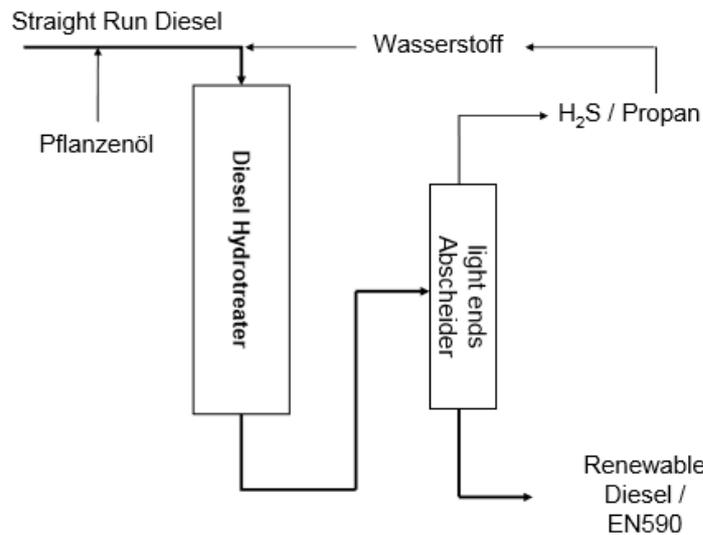


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Co-processings [13]

Der durch das Co-processing generierte Biotreibstoff kann nach Beurteilung der Automobilindustrie uneingeschränkt in allen Dieselmotoren eingesetzt werden. Der breite Siedebereich sowie die niedrige Siedelage (265 – 320 °C) von hydrierten Pflanzenölen sind hochwertigen Dieselkraftstoffen ähnlicher als Biodiesel (340 – 355°C). Dies führt in modernen Motoren, die auf Dieselkraftstoffe optimiert sind, zu einer verbesserten Verbrennung. [13] HVOs können im Bezug auf die eingesetzte Anlagentechnik, die Technologien und den Eigenschaften des fertigen Produkts als Brücke zu den Biokraftstoffen der 2. Generation gesehen werden. [14] Es lässt sich ein 17% höherer Energiegehalt im Vergleich zu Biodiesel feststellen, woraus eine deutlich größere Reichweite pro Tankfüllung resultiert, jedoch aber der volumetrische Verbrauch von hydrierten Pflanzenölen mit jenem von Diesel verglichen werden kann.

Beispielrechnung Reichweite einer Tankfüllung: [13]

40l hydriertes Pflanzenöl * 0,84 kg/l * 43,8 MJ/kg : Verbrauch 358,7 MJ/100km=410 km

40l Biodiesel * 0,90 kg/l * 37,2 MJ/kg : Verbrauch 358,7 MJ/100 km = 370 km

Beim Co-processing haben die Eigenschaften des eingesetzten Pflanzenöles keinen Einfluss auf die Qualität des Endproduktes. [15] So verbreitet sich die Palette der einsetzbaren Rohstoffe erheblich, ohne jegliche Qualitätseinbußen erwarten zu müssen. Neben Rapsöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl und Palmöl können beim Co-processing Öle und Fette aus Energiepflanzen, wie z.B.: Jatrophaöl, GTW oder AF eingesetzt werden. [13]

Anhand der Abbildung 9 wird ersichtlich, dass Co-processing entweder in einer bereits existierenden Destillat-Hydroprocessing-Einheit oder in einer Stand-Alone Anlage betrieben werden kann.

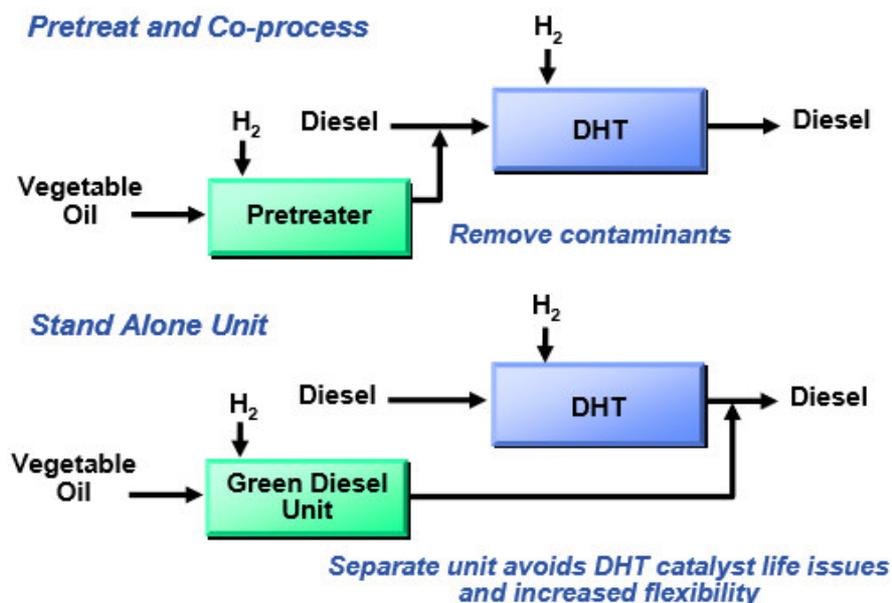


Abbildung 9: Alternativen zum Hydroprocessing von Pflanzenölen [16]

Pflanzenöle enthalten Spuren von metallischen Verunreinigungen wie Phosphor, Natrium, Kalium und Kalzium. Deshalb ist eine Vorbehandlung in einem vorgeschalteten Reaktor notwendig, um diese Substanzen erfolgreich entfernen zu können. Die entstandenen Produkte der Deoxygenierung, Decarboxylierung und Decarbonylierung, wie H₂O, CO und CO₂, benötigen eine Umgestaltung des Recycle-Gas-Systems zur Abtrennung oder müssen in einen Reinigungsstrom bearbeitet werden. Unter Berücksichtigung aller Probleme haben sich bereits einige Unternehmen, welche in Kapitel 4.3 näher beschrieben werden, mit Lösungen und der

Entwicklung eigener Verfahren beschäftigt, damit sie das Co-processing in Raffinerien effizient umsetzen können. [13]

4.2 Zusammenfassung der Vorteile von HVO- und HEFA-Treibstoffen

HVO- und HEFA-Treibstoffe werden Renewable Fuel (RF) genannt. In Tabelle 2 bezieht sich die Bezeichnung RF auf den Diesel, der über HVO- bzw. HEFA-Prozesse hergestellt wird. Der Renewable Fuel zeigt exzellente Dieseleigenschaften (siehe Tabelle 2) und ist dem Diesel, der über den Fischer-Tropsch (FT)-Prozess hergestellt wird, sehr ähnlich. Renewable Fuel ist mit Petroleum-basierten Diesel kompatibel und entspricht den ASTM D-975 und EN-590 Spezifikationen.

Tabelle 2: Vergleich von Renewable Fuel mit Petroleum-Diesel und FAME [16]

Eigenschaft	Einheit	Mineral ULSD	FAME	Renewable Fuel
O	[%]	0	11	0
spezifisches Gewicht	[]	0,84	0,88	0,78
Schwefelgehalt	[ppm]	<10	<1	<1
Heizwert	[MJ/kg]	43	38	44
Kältepunkt	[°C]	-5	-5 bis +15	-10 bis +20
Destillationsbereich	[°C]	200-350	340-355	265-320
Cetan	[]	40	50-65	70-90
Stabilität	[]	gut	Gering	gut

FAME weist im Vergleich zu konventionellem Diesel und Renewable Fuel einen geringen Heizwert auf. Der Siedebereich von Renewable Fuel ist mit jenem von typischen Dieselprodukten zu vergleichen. Renewable Fuel hat eine wesentlich höhere Cetan-Zahl und eine niedrigere Dichte. [16]

Weitere günstige Eigenschaften von Renewable Fuel zeigen sich in:

- der Reduktion der CO-Emissionen (30-90%)
- 17-30% geringeren Partikelemissionen
- bis zu 20% niedrigeren NO_x-Emissionen [13]

Die Produkte des Co-processings zeigen hohe Ähnlichkeit mit BTL- und GTL-Kraftstoffen. Das Co-processing von Pflanzenölen erfordert inklusive H₂-Herstellung weniger energetischen Aufwand als die Produktion von Methanol aus Erdgas und nachfolgender Umesterung von Pflanzenölen zu Biodiesel. Die Entfernung der Doppelbindungen wirkt sich positiv auf die Lagerstabilität des erzeugten Produkts aus. Diese ähnelt der von fossilem Diesel. [13]

4.3 Unternehmen

In diesem Kapitel werden einige Unternehmen aufgelistet, welche die Hydrierung von Pflanzenölen bzw. das Co-processing von Pflanzenölen bereits ausführen.

4.3.1 Ecofining

Im Zuge einer Kooperation der beiden Unternehmen UOP Honeywell und Eni wurde der Ecofining-Prozess entwickelt. Ihr Ziel war, einen ökonomisch, nachhaltigen Prozess zu entwickeln, indem man die Infrastruktur der Raffinerie nutzen kann. Die Ecofining-Technologie stellt ein Hydrierverfahren von Triglyceriden von Soya-, Raps- und Palmöl dar, um einen Diesel mit hoher Cetan-Zahl „Green Diesel“ (Handelsname von UOP/ENI) zu erzeugen. [17]

Ecofining™ Process

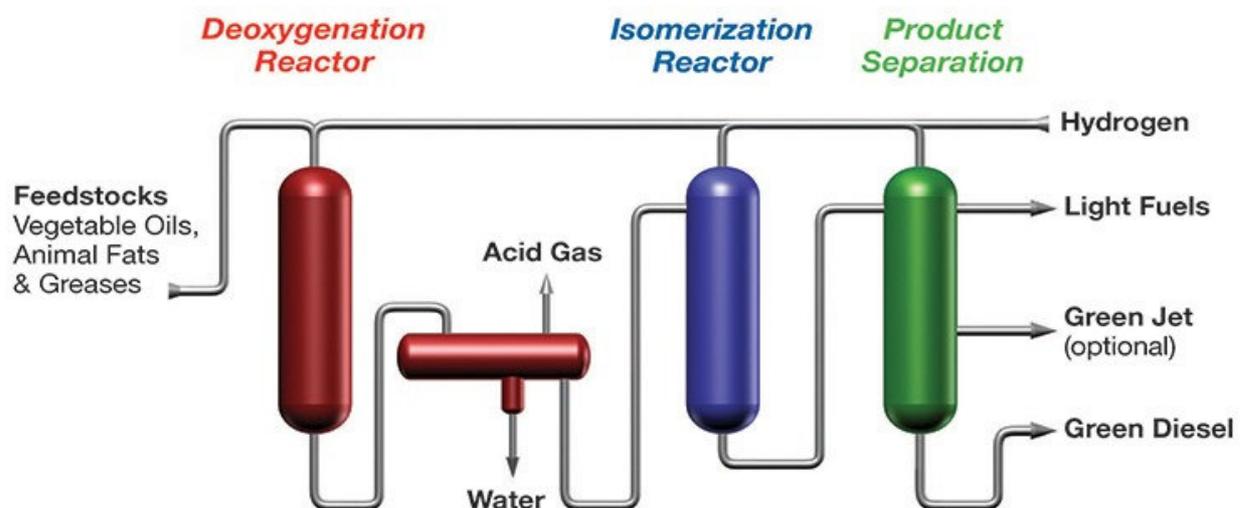


Abbildung 10: Ecofining-Prozess [40]

Die Abbildung 10 zeigt das Prozessschema, mit dem „Green Diesel“ hergestellt wird. Das Pflanzenöl wird mit H_2 gemischt und auf Reaktionstemperatur erhitzt, bevor das Gemisch zum Reaktor weitertransportiert wird, in welchem „Green Diesel“ produziert wird. Anschließend wird das Produkt in einem Separator vom Recyclingstrom getrennt

und der flüssige Produktstrom zum Fraktionierungsschritt weitergeleitet. Das Design der Fraktionierung kann aus einer einzigen Kolonne oder aus einem 3-Kolonnen-System bestehen. Mit der Einzelkolonne kann ein spezifizierter Diesel und unstabiles Naphtha produziert werden. Bei Verwendung des 3-Kolonnen-Systems entsteht Propan, Naphtha und Diesel. Meist wird aber ein 1-Kolonnensystem eingebaut, wobei die leichten Produkte in anderen Raffinerie-Prozesseinheiten entfernt werden. Der Recyclingstrom wird in einer Aminwäsche behandelt um CO₂ abzuspalten. Der Ecofining-Prozess wird in einer Stand-Alone Einheit ausgeführt, da dadurch eine bessere Kontrolle der Cetan-Zahl sowie des Trübungspunkts erfolgen kann.

Um optimale Prozessparameter, Katalysatorstabilität und Produkteigenschaften festzulegen, haben UOP und ENI intensive Prozesstestläufe durchgeführt. Neben Soja-, Raps, Jatropha-, Algen- und Palmöl wurden Testläufe mit Talg und AF durchgeführt. Bei der Hydrodeoxygenierung wird ein UOP (Ni, Mo)-Katalysator und bei der Isomerisierung ein Eni PMG (Platin Metallgruppe)-Katalysator eingesetzt. Es zeigte sich, dass die Produkteigenschaften für nahezu alle Pflanzenöle gleich sind. Eine Dieselausbeute von 99 Vol.-% bis 88 Vol.-% ist notwendig, um einen Trübungspunkt von -10°C zu erreichen. Der Dieselertragsverlust ist Naphtha und Kerosin zuzuschreiben. Die Produkte besitzen eine sehr hohe Cetan-Zahl und enthalten keinen Schwefel oder Aromaten. [16] Weitere Vorteile von „Green Diesel“ sind, dass dieser zu 100% ohne Beimischungseinschränkungen in Kraftfahrzeugen verwendet werden kann und einen bis zu 85% niedrigeren Treibhausgasemissionsausstoß als Petroleum-basierter Diesel verspricht. [40]

Eni ist der erste Konzern, welcher die Ecofining-Technologie außerhalb von Nordamerika anwendet, nämlich in deren Raffinerie in Porto Marghera in Venedig, Italien. Durch die Umwandlung der bereits bestehenden Raffinerie in eine Bioraffinerie konnte Eni die Schließung der Raffinerie verhindern und zusätzlich Investitionskosten einsparen. Die Produktion wurde 2014 mit einer jährlichen Kapazität von 300 000 t pro Jahr gestartet. Als Rohstoffe werden hauptsächlich 1st Generation Pflanzenöle verwendet, wohingegen Eni in Zukunft vor allem 1 ½ und 3rd Generation Rohstoffe, wie AF, benutzte Öle, landwirtschaftliche Abfälle und Algenöle etc., verarbeiten möchte. [52]

Der größte Produzent in Amerika, Diamond Green Diesel, startete die Produktion von Renewable Fuel unter Verwendung des Ecofining-Prozesses 2013 in Louisiana und produziert nun mehr als 420 000 t pro Jahr. Diamond Green Diesel verwendet nicht-essbare Pflanzenöle und AF als Rohstoff. [45]

AltAir Fuels startete 2015 mit dem Umbau einer Bestandanlage in Paramount, Kalifornien, um Renewable Fuel, Renewable Kerosin inbegriffen, zu erzeugen. Die Produktionskapazität beträgt derzeit 128 000 t pro Jahr und verarbeitet landwirtschaftliche Abfallfette und-öle. [18] United Airlines hätte Interesse 48 000 t dieses Renewable Fuel über eine 3-Jahres-Periode zu kaufen, mit der Option diese Menge zu erhöhen. [45]

4.3.2 Bio-Synfining

Die Syntroleum Corporation hat den Bio-Synfining-Prozess, welcher in Abbildung 11 dargestellt wird, basierend auf erneuerbaren Rohstoffen erfunden. Mit dem Bio-Synfining-Prozess kann eine breite Palette an erneuerbarem Rohstoffen, angefangen von Pflanzenölen, Fetten und Schmierstoffen zu synthetisch ultra-reinen Treibstoffen verarbeitet werden. In Stage 1 des Verfahrens werden die Fettsäureketten hydriert und deoxygeniert um geradlinige Kettenparaffine zu erzeugen, welche dann zu kürzeren, verzweigten Paraffinen (iso-Paraffine) gecrackt werden. [42] Als Katalysator wird ein NiMo/Al₂O₃ Katalysator verwendet. [19] Das Produkt enthält hauptsächlich C₃-C₁₈ Kohlenwasserstoffe, welche in Renewable LPG- (Liquified Petroleum Gas), Naphtha-, und Dieselfraktionen umgewandelt werden. Stage 2 beinhaltet die Umwandlung von Biomasse zu Synthesegas durch Vergasung. Anschließend wird das Synthesegas in einem Fischer-Tropsch Reaktor zu Wachs weiterverarbeitet, bevor es über den Bio-Synfining Prozess zu ultra-reinem und erneuerbarem, synthetischen Treibstoff umgewandelt wird. [20] Der Vorteil an diesem Treibstoff zeigt sich in der Produktion einer breiten Palette, angefangen von Sommerdiesel bis hinzu Diesel und Kerosin mit der Erreichung sehr niedriger Cold Filter Plugging Point (CFPP)-Werte. 1 300 t Syntroleum-Bio-Synfining Diesel- und Kerosin wurden bereits erfolgreich erprobt und getestet. [21] Die Syntroleum Corporation und Tyson Foods, der weltgrößtem Verarbeiter und Vermarkter von Huhn-, Rind- und Schweinefleisch, gründeten 2007

Dynamic Fuels im Rahmen eines 50/50-Projekts. Dynamic Fuels ist ein Kooperationsprojekt von der Syntroleum Corporation mit Tyson Foods um Stand-Alone Einheiten aufzubauen. 2010 wurde die 240 000 t pro Jahr kapazitätsfähige Bioraffinerie in Geismar, Louisiana in Betrieb genommen. Durch die Kooperation mit Tyson Foods werden in der Anlage vor allem Schweineschmalz, Fette, Rindertalg und Hühnerfett verarbeitet. Im Jahr 2014 wurde die Dynamic Fuels Anlage in Geismar von der Renewable Energy Group, Inc. (REG) übernommen, welche den Bio-Synfining Prozess sowie die Zusammenarbeit mit Tyson Foods weiterführt. [42]

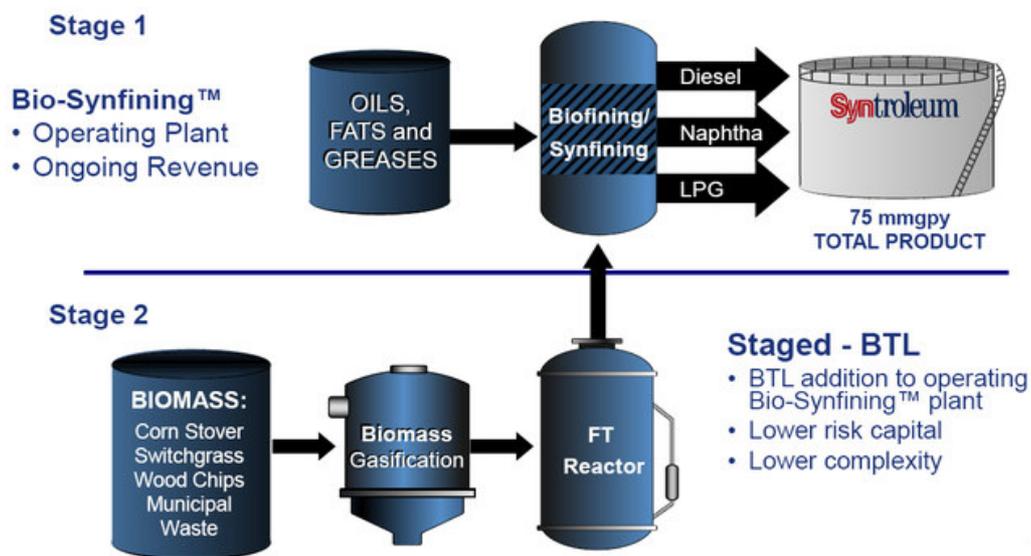


Abbildung 11: Bio-Synfining-Prozess [43]

4.3.3 UPM

Das finnische Großunternehmen, investierte 2012 175 Mio. Euro um in Lappeenranta eine Bioraffinerie aufzubauen. In dieser Anlage werden seit 2014 jährlich 100 000 t Holz-basierter Renewable Fuel, genannt BioVerno, aus Abfällen der Holzwirtschaft für die kommerzielle Nutzung erzeugt. Die Bioraffinerie befindet sich am selben Standort wie die UPM Kaukas Zellstoff- und Papierindustrie. Daher wird Tallöl, welches ein Abfallprodukt des Zellstoffprozesses ist, als Rohstoff für die Herstellung von BioVerno genutzt. Tallöl ist ein natürlicher Holzextrakt, der von zapfentragenden Bäumen aus nachhaltig bewirtschafteten Wäldern stammt. Das Tallöl muss vor dem Hydrotreatment

gereinigt werden, um Salze, Verunreinigungen, feste Partikel und Wasser zu entfernen. Danach wird es zum Fraktionierungsschritt weitergeleitet, wo die restliche Flüssigkeit destilliert wird, um BioVerno zu generieren. Die UPM Advanced Fuels zeigen hervorragende Kompatibilität mit existierenden Dieselmotoren und tragen einen erheblichen Beitrag zur Nachfrage nach Biotreibstoffen in der EU bei. [53]

Haldor Topsoe hat UPM sowohl mit dem Prozessdesign sowie dem gesamten Hydrotreating-Prozess (Hydroflex), welcher in Abbildung 12 dargestellt wird, und den Katalysatoren versorgt. Der Haldor Topsoe Hydroflex-Prozess ist für Stand-Alone Einheiten und für Co-processing Anlagen geeignet und ermöglicht die Produktion von Drop-in Renewable Fuel (Diesel, Benzin sowie Kerosin) basierend auf einer Reihe von Rohstoffen (Pflanzenöle, AF, Pyrolyseöle, Algen und GTW etc.). [55]

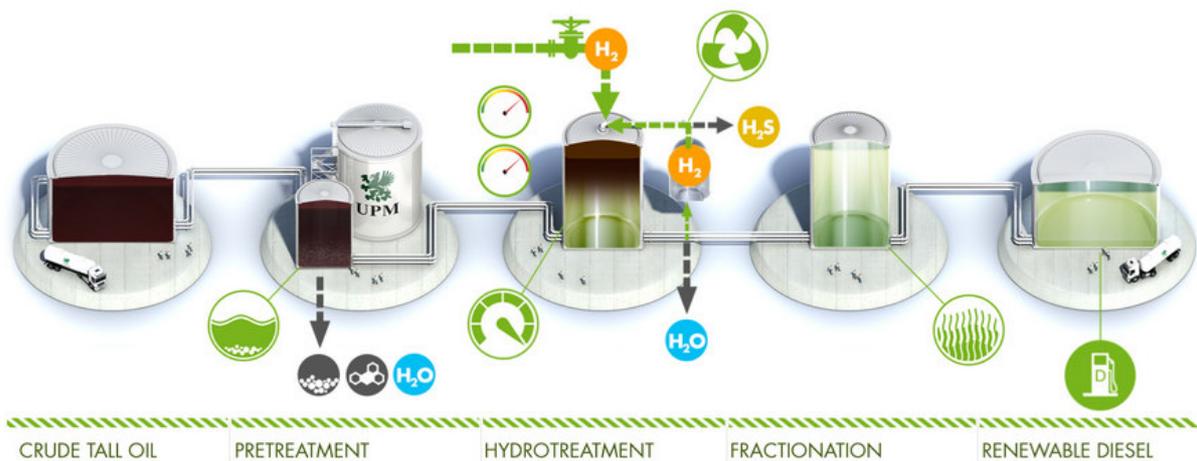


Abbildung 12: Produktion von UPM Biodiesel [54]

4.3.4 Haldor Topsoe

Der Katalysatoren-Hersteller Haldor Topsoe, Dänemark versorgte eine Reihe von Unternehmen mit einer breiten Palette an Katalysatoren, um die Stabilität und Lebensdauer in Co-processing-Raffinerieeinheiten zu testen. Haldor Topsoe hat Prozesstechnologien für Stand-Alone Einheiten lizenziert um Co-processing zu betreiben. Preem AB hat eine Zusammenarbeit mit Haldor Topsoe, um eine existierende Hydrocracking-Einheit in eine „grüne“ Hydrotreating Einheit umzubauen, wobei das Basisdesign sowie die Versorgung des Deoxygenationskatalysators von Haldor Topsoe übernommen wurden. [22]

4.3.5 Preem AB

Die Produktion von Preem Evolution Diesel wurde 2011 gestartet und basierte zu diesem Zeitpunkt bereits auf 20% erneuerbaren Rohstoffen. 2012 wurde dieser Anteil auf 30% und 2013 auf mehr als 35% erhöht.[23] Preem schätzt die Gesamtkosten für die Weiterentwicklung und Sanierung der Bestandsanlage auf 33,6 Mio. Euro. Das rohe Tallöl wird von der Holzindustrie in Pitea zum Hafen in Gothenburg verschifft, wo anschließend die Umwandlung zu Preem Evolution Diesel erfolgt. Die Raffinerie befindet sich in Gothenburg. [50] Das Tallöl wird in Mischung mit Petroleum-basierten Diesel einem Co-processing unterzogen. Es wird eine neue Hydrierungstechnik, Green Hydro Treater (GHT) genannt, angewendet. Es wird ein Produkt erzeugt, das dieselben Eigenschaften wie regulärer Diesel aufweist. Im Jahr 2014 beträgt die jährliche Kapazität der Anlage 400 000 t, wobei Preem die Produktion bis Ende 2015 verdoppeln möchte. [50] Als Katalysatoren werden von Haldor Topsoe angebotene TK-339 und TK-341 Renewable Fuel Katalysatoren sowie ein NiMo Katalysator verwendet. [22] Preem Evolution Diesel ist kompatibel mit herkömmlichen Dieselmotoren und zeigt reduzierte CO₂-Emissionen von 89%. Durch Preem Evolution Diesel konnten rund 535 000 t CO₂-Emissionen (siehe Abbildung 13) eingespart werden. Das nächste Ziel von Preem AB ist die Produktion von erneuerbarem Benzin, welches aus dem in der Holzindustrie anfallenden Reststoff Lignin hergestellt werden soll. Ihr Vorhaben ist eine Raffinerieeinheit in der Nähe einer Papierfabrik zu errichten, wobei die finale Benzinproduktion in der Raffinerieeinheit durchgeführt wird. Dadurch

könnte Preem AB den Rohölimport reduzieren und das Land selbstständiger machen. [23]

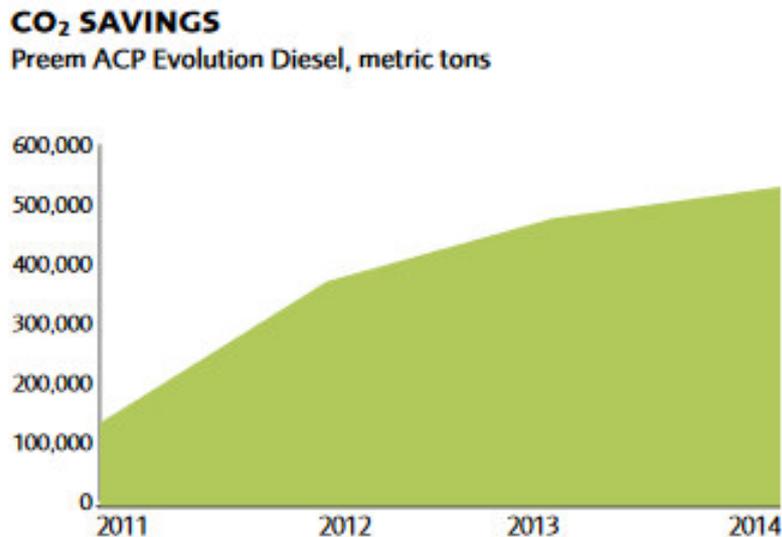


Abbildung 13: CO₂-Einsparung durch Evolution Diesel [23]

4.3.6 Total

Der französische Konzern Total investiert 200 Mio. Euro, um die Raffinerie La Mede in Frankreichs erste Bioraffinerie mit 500 000 t Jahreskapazität, zu verwandeln. Hauptsächlich soll Renewable Fuel aus UCO und auf Basis erneuerbarer Rohstoffe produziert werden. Total wendet die von Axens entwickelte Vegan-Technologie an, mit welcher hochqualitativer Biotreibstoff produziert werden kann. Hauptsächlich werden Co-Mo-Ni-WO₃-Katalysatoren verwendet. [47] Bis Ende 2016 wird Total die Erdöl-Verarbeitung in La Mede beenden und beginnen eine Bioraffinerie aufzubauen bzw. in Betrieb zu nehmen. Neben der Raffinerie La Mede plant Total, die Raffinerie in Donges mit einem Kapital von 400 Mio. Euro weiterzuentwickeln bzw. zu erweitern, um neue profitable Märkte mit schwefelarmen Treibstoffen zu erfassen. [44] Dafür wählte Total die VGO-HDS Technologie von Axens, um in Donges eine VGO HDS-Anlage zu errichten. Für dieses Projekt ist eine Kapazität von 5 500 t pro Tag vorgesehen, wobei man die von Axens entwickelte Technologie in eine existierende Raffinerieumgebung adaptieren möchte, um die Anforderungen in Bezug auf Energieeffizienz und Flexibilität von Total zu gewährleisten. [48]

4.3.7 Neste Oil NEXBTL Renewable Fuel

Neste Oil zählt zu den größten Biodiesel- und Renewable Fuel-Herstellern weltweit. Die Gesamtproduktion beläuft sich auf rund 2 Mio. t Renewable Fuel im Jahr 2014, wovon 1,3 Mio. t aus Abfall- und Reststoffbasierten Rohstoffen erzeugt wurden. 2013 konnte Neste rein Abfall-basierten Diesel für 1,3 Mio. Autos erzeugen. 2015 konnte Neste die Renewable Fuel Produktion bereits um 20%, d.h. auf 2,4 Mio. t erhöhen. Neben Pflanzenölen und AF zeigt Neste steigendes Interesse an der Nutzung von Abfallstoffen aus der Holzindustrie, Abfallfetten der Fischprozessindustrie und Algenölen. Der Konzern Neste Oil besteht aus 2 Raffinerien in Finnland (Porvoo – 10,5 Mio. t pro Jahr, mit 2 Anlagen zu je 190 000 t pro Jahr Renewable Fuel, Naantali), einer Raffinerie in den Niederlanden (Rotterdam – 800 000 t pro Jahr) und einer Raffinerie in Singapur mit einer Produktionsmenge von 800 000 t pro Jahr, welche ausschließlich Renewable Fuel herstellt. Neste Oil hat das Ziel, bis 2017 die Renewable Fuel Produktion auf 2,6 Mio. t pro Jahr zu erhöhen. Dieses Ziel will Neste durch sogenanntes „Debottlenecking“ von einigen Teilen des Prozesses und durch bessere Steuerung der Raffinerien erreichen. Zusätzliche bzw. große Investitionen um dieses Vorhaben umsetzen zu können sind nicht geplant. [24], [26]

4.3.8 Valero Energy Corporation

Valero Energy Corporation kündigte 2011 an, eine neue Anlage in Norco, Louisiana zu errichten, in der UCO und AF über eine Hydrierung und anschließender Isomerisierung in Renewable Fuel umgewandelt werden. Die Anlage ist im Stande ca. 440 000 t pro Jahr Renewable Fuel zu erzeugen. Die Rohstoffe für den Prozess werden vom Partnerunternehmen Darling International geliefert. [25]

Das Unternehmen sammelt und anschließend verwandelt AF und UCO in nützliche Rohstoffe, wie Gelatine, essbare Fette, Rohstoffe für die Treibstoffproduktion etc. um. [52]

4.3.9 ConocoPhillips

ConocoPhillips hat 2007 mit der Produktion von Renewable Fuel in Cork, Irland begonnen. Der Prozess, beinhaltet die Hydrierung von Pflanzenölen unter Nutzung von bereits existierender Ausrüstung/Anlagen der Raffinerie. Am Anfang wurde hauptsächlich Sojaöl als Rohstoffquelle verwendet, obwohl in der Raffinerieeinheit ebenso andere Pflanzenöle sowie AF verarbeitet werden können. Die Produktionskapazität beträgt 135 t Renewable Fuel pro Tag, welcher vor allem im irischen Markt verkauft. [25], [41]

4.4 Co-Processing Studien

Es wurden bereits einige Experimente des Co-processing Verfahrens, in dem Pflanzenöle mit VGO in unterschiedlichen Anteilen vermennt worden sind, durchgeführt. Die darauf basierenden Studien werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

4.4.1 „Production of Bio Gas Oil containing Diesel Fuel with upgraded cold flow properties by Co-processing“ [26]

In der Studie vom Department of MOL Hydrocarbon and Coal Processing der University of Pannonia in Zusammenarbeit mit der AIDIC (The Italian Association of Chemical Engineering) wurde 2012 Gasöl mit je 0, 5, 15, und 25% Sonnenblumenöl katalytisch einem Co-processing Verfahren unterzogen. Es wurden drei kommerzielle Übergangsmetall/ Al_2O_3 -Katalysatoren mit unterschiedlichen Zusammensetzungen eingesetzt. Die Produkte wurden in ein Gasphase, eine Wasserphase und eine organisch-flüssige Phase unterteilt. Die Gasphase setzte sich neben H_2 aus CO und CO_2 zusammen. Aus den Glycerinresten entstand C_3H_8 , wohingegen H_2S und NH_3 durch die Entfernung der Heteroatome vom Gasölanteil des Rohstoffs entstanden. Leichte Kohlenwasserstoffe, wie C_1 - C_4 wurden aufgrund der Crackingreaktionen gebildet. Die flüssige Phase bestand aus H_2O , das durch die Reduzierung der Triglyceride entstand, Kohlenwasserstoffen und verschiedenen sauerstoffhaltigen Verbindungen.

Die Ausbeute der organischen flüssigen Phase zeigte bei Steigerung der Temperatur und des Drucks fallende Tendenz. Dies kam aufgrund der höheren Umsetzung des Pflanzenöls sowie dem Hydrocracking der Kohlenwasserstoffe zu Stande. Betrachtet man die Ausbeute des flüssigen Produkts, konnte man bei einem Gasöl-Einsatzstrom eine Ausbeute von mehr als 96% erreichen, wohingegen man bei einem Pflanzenöl-Einsatzstrom eine Ausbeute des organischen flüssigen Produkts zwischen 81-94% erreichen konnte. Zusammenfassend kann man sagen, dass je höher der Pflanzenölanteil im Einsatzstrom ist, desto niedriger ist die Ausbeute der organischen flüssigen Produkte. Wird der Pflanzenölanteil des Einsatzstroms erhöht, z.B. über 15%, steigt der Schwefelanteil der Produkte. Dies kommt bei der Hydrierung des

Pflanzenöls im Einsatzstrom zustande. Dort verhindert der Sauerstoffanteil der Triglyceride das Entfernen des Schwefelanteils vom Gasölanteil. Grund dafür ist die Durchführung der Heteroatom-Entfernungsreaktionen auf der gleichen aktiven Seite des Katalysators.

Bei den günstigsten Prozessbedingungen von 360-380°C und 80 bar entsprachen die Eigenschaften der Produkte, welche bei 0-15% Pflanzenöl-Beimischungen zu Gasöl generiert wurden, den Standard Anforderungen EN 590:2009+A1:2010.

Basierend auf diesen Resultaten wurde veranschaulicht, dass eine existierende Hydrierungsanlage für die Aufarbeitung von Pflanzenöl-Gasöl- Mischungen geeignet ist. [26]

4.4.2 „Synergien zwischen Bio- und Ölraffinerien bei der Herstellung von Biomassetreibstoffen“ [27]

In der Studie im Rahmen des Projektes CICYT (Spanish National Science Foundation) und BioCon (Indien) wurden 2007 Versuche mit Sonnenblumenöl und VGO durchgeführt. Als Katalysatoren wurden Co-Mo und Ni-Mo eingesetzt. Es zeigte sich, dass die Ausbeuten an nC₁₅-nC₁₈-Alkanen mit steigender Konzentration an Sonnenblumenöl zunehmen. Für Gemische mit hohem Sonnenblumenölanteilen (30 und 50 Gew.-%) nehmen die Ausbeuten an den oben genannten Alkanen ab, wenn die Reaktionstemperatur 350°C übersteigt, weil die Alkane aufgrund der höheren Konzentration an sauren Verbindungen zu leichteren Produkten gecrackt werden. Man kann sagen, dass die Ausbeuten bei 5 bis 15 Gew.-% Sonnenblumenöl am höchsten sind, wobei man bei 15 Gew.-% die höchste Ausbeute erzielen konnte. [27]

4.4.3 „Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges“ [20]

In dem Bericht vom „Department of Chemical and Environmental Technology“ der Universidad Rey Juan Carlos, Spanien wurden 2012 Triglyceride mit Co-Mo- und Ni-Mo-Katalysatoren einem Hydrierungsverfahren unterzogen. Sonnenblumenöl wurde mit VGO in Anwesenheit eines NiMo/γ-Al₂O₃ Katalysators getestet. Zum Vergleich

wurde reines Sonnenblumenöl verdünnt mit FFA eingesetzt. Im Experiment mit reinem Sonnenblumenöl konnte eine erhöhte Ausbeute an den Alkanen C₁₅-C₁₈ erzeugt werden. Die Verdünnung hemmt die Polymerisation und Hydrocracking-Reaktionen. Im Hydrotreating von Baumwollsaat-Öl und dem Einsatz von CoMo/γ-Al₂O₃-Katalysatoren wurden ähnliche Ergebnisse erzielt. [20]

4.4.4 „Fuel from waste animal fats“ [11]

In der Arbeit vom Department of MOL Hydrocarbon and Coal Processing der University of Pannonia wurde 2015 die Verwendung von sogenannten „braunen Fetten“ (Brown Grease), welche als Produkt in Schlachthöfen anfallen, in einem Co-processing mit hoch-schwefelhaltigem schwerem Gasöl (= Straight-Run Diesel) getestet. Es wurde ein Biotreibstoff basierend auf Schweineschmalz bei Temperaturen von ungefähr 340°C, einem Druck von 50 bar und bei Anwesenheit eines NiMo/Al₂O₃ Katalysators erzeugt. Das Produkt ergab eine Cetan-Zahl von mehr als 54, einen CFPP-Wert von -10 bis -20°C und eine Ausbeute von >91%. Anhand dieser Studie konnte man widerlegen, dass diese Art der Abfallstoffe für die Produktion von Renewable Fuel geeignet ist. Zudem sind AF günstig, deren indirekter LUC ist beinahe null und die Eigenschaften des Produkts entsprechen den Standardrichtlinien für Diesel. [11]

4.4.5 „Hydrierung von Ölen und Fetten“ [28]

Das Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen der Technische Universität Bergakademie Freiberg hat 2013 Co-processing Versuche mit Rapsöl und Jatrophööl durchgeführt. Beim Co-processing von Rapsöl wurden Temperaturen von 250-360°C, ein Druck von 60 bar Hydrierkatalysatoren, wie Ni-Mo, Co-Mo, W-Mo eingesetzt. Ein vollständiger Umsatz wurde oberhalb von 300°C und einer LHSV von 1/h. Mit diesem Versuch konnte eine Produktausbeute von rund 85% des eingesetzten Öls erzielt werden. Bei der Hydroisomerisierung wurden Einstellungen von 50 bar und eine LHSV von 0,75 1/h gewählt. Als Katalysator wurde Platin auf Zeolith gewählt. Zusammenfassend konnten sie damit eine vollständige Sauerstoffentfernung erzielen,

sowie einen aromaten- und schwefelfreien Diesel mit hervorragender Zündwilligkeit erzeugen. [28]

4.5 Produzenten von Renewable Fuel

Zurzeit gibt es weltweit 10 Anlagen, die Renewable Fuel produzieren und weitere fünf Projekte befinden sich in der Entwicklung. Im Jahr 2014 wurden mehr als 3 Mio. t HVO- und HEFA-Treibstoffe produziert, wobei das Interesse immer größer wird, was man in der in Abbildung 14 dargestellten jährlich steigenden Produktion sehen kann. [8]

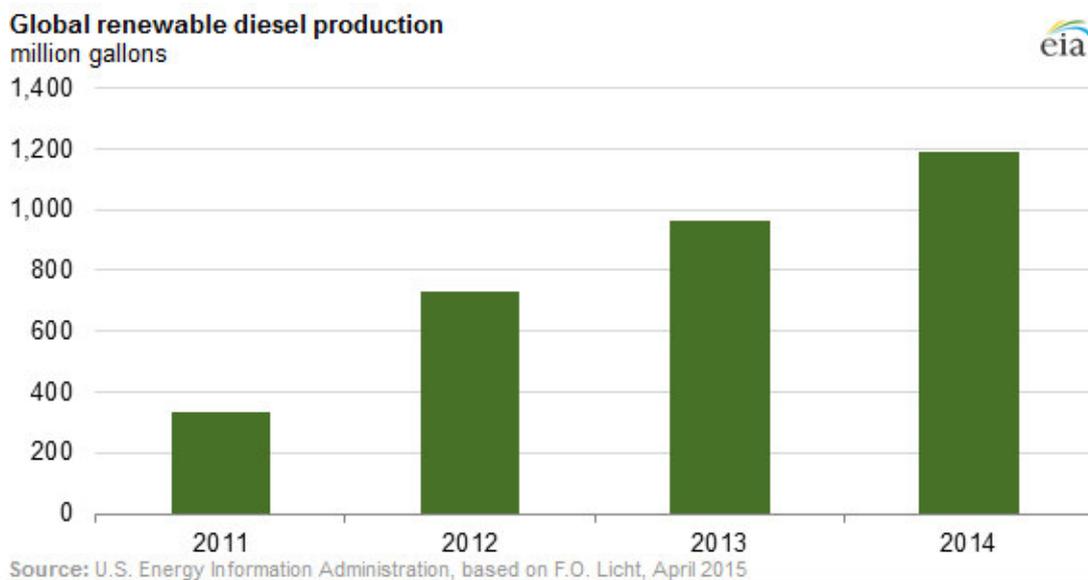


Abbildung 14: Verlauf der Produktion von erneuerbarem Diesel [61]

5 Co-processing von VGO mit Rapsöl

In diesem Kapitel werden Ergebnisse der Bewertung des Co-processings von Rapsöl mit VGO dargestellt.

5.1 Durchführung des Versuchs

Der Pilotversuch des Co-processings von VGO mit unterschiedlichen prozentuellen Anteilen an Rapsöl wurde in einer HDS-Einheit, welche in Abbildung 15 dargestellt ist, durchgeführt. Die Pilotanlage besteht aus zwei 2,5 l Festbett-Hydrieranlagen mit einem atmosphärischen online Stripper und einem online Vakuumstripper. Die HDS-Reaktion fand in einem Fixed-Bed Reaktor bei 410 bis 420 °C, einem Druck von 60 bar und in Anwesenheit eines Albermale NiMo-basierten Katalysators, statt. Das VGO für den Feed wurde direkt aus der Raffinerie Schwechat verwendet, während der biogene Anteil des Einsatzstromes, das Rapsöl, vom Biodieselhersteller Münzer geliefert wurde.

5.1.1 Hydrodesulfurierung (HDS) in der OMV

Das HDS-Verfahren in der OMV beinhaltet das Hydrotreating, die Hydrodesulfurierung, die Isomerisierung und das Cracken. Beim Hydrotreating reagiert H_2 mit S-, N-, und O-Verbindungen zu H_2S , NH_3 und H_2O . Bei der HDS findet die Entschwefelung von Mineralölprodukten durch Reaktion der S-Verbindungen mit H_2 statt. Durch die Isomerisierung werden n-Alkane in iso-Alkane umgewandelt. Beim Cracken werden langkettige Alkane in kurzkettige Alkane gebrochen. In Abbildung 15 wird das Prinzip der HDS in der OMV dargestellt. [29]

Ein flüssiger Eingangsstrom wird auf den gewünschten Druck erhöht und anschließend zusammen mit einem H_2 -reichen Rückführgas durch einen Wärmetauscher erhitzt. Der erhitzte Strom wird in einem Ofen auf Temperaturen von 300-400°C gebracht, wodurch dieser vollständig verdampft. Unter einem Druck von 30-130 bar reagiert das Gemisch, abhängig von den Prozessparametern und dem Einsatzprodukt, am Katalysator im Reaktor. Durch die stattfindende HDS-Reaktion im Reaktor werden die

Schwefelteilchen aus ihrer Verbindung gelöst und durch H_2 ersetzt. Da sich die freigebliebenen Schwefelteilchen ebenfalls mit H_2 binden, entsteht H_2S . Das Produkt des Reaktors besteht hauptsächlich aus dem schwefelarmen Einsatzprodukt, unverbrauchtem H_2 , leichten Kohlenwasserstoffen (C_1-C_4) und H_2S . Um die einzelnen Produkte voneinander zu trennen, werden diese zuerst in einem Wärmetauscher gekühlt, bevor sie in einem Separator behandelt werden. Der Großteil des H_2 -reichen Gases wird durch eine Wäsche von H_2S gereinigt und zurück zum Einsatz geführt. Die Entfernung von H_2S und den restlichen leichten Kohlenwasserstoffen (C_1-C_4), welche durch Cracken entstanden sind, erfolgt durch Strippen in einer Trennkolonne. Das Kopfprodukt des Strippers (H_2S , C_1-C_4) wird in einer Aminwäsche von H_2S befreit und als Brenngas benutzt. Das H_2S , welches am Amin gebunden ist, wird in einem Regenerator aus der Lösung entfernt und anschließend in einer Claus-Anlage zu reinem Schwefel umgesetzt. Das flüssige Produkt der HDS-Anlage besteht aus Naphtha, Kerosin, Gasöl und Schwersiedern. [29]

5.1.2 Aminwäsche

Unter dem Begriff Aminwäsche versteht man die Abtrennung von H_2S , CO_2 und anderen sauren Gasen aus kohlenwasserstoffhaltigen Gasgemischen. Ein Aminwäscher für die Erdölindustrie besteht aus einem Absorber und einem Regenerator. Zur Absorption der sauren Gase werden, je nach Anlagenhersteller, unterschiedliche Amin-Wasser-Gemische eingesetzt. In einem nachfolgenden Prozessschritt wird das saure Gas durch Erhitzen wieder vom Amin getrennt und das zurückgewonnene Amin erneut im Waschvorgang eingesetzt. [30]

Häufig verwendete Amine:

- Monoethanolamin (MEA)
- Diethanolamin (DEA)
- Diglycolamin (DGA)
- Methyldiethanolamin (MDEA)

Am häufigsten werden DEA und MEA verwendet. [30]

Im Absorber wird H_2S und CO_2 vom aufsteigenden Sauer gasstrom von der herabfließenden Aminlösung absorbiert. Es wird ein schwefelarmes „süßes Gas“ produziert. Das beladene Amin wird anschließend in den Regenerator (Stripper mit Rückflussbehälter) geleitet, um eine regenerierte Aminlösung zu erzeugen, welche im Absorber wiederverwendet wird. Das gestrippte Kopfprodukt vom Regenerator besteht hauptsächlich aus einem Gasgemisch von H_2S und CO_2 . Dieser Sauer gasstrom wird anschließend zu einem Claus-Prozess geleitet, um reinen elementaren Schwefel zu gewinnen. [30]

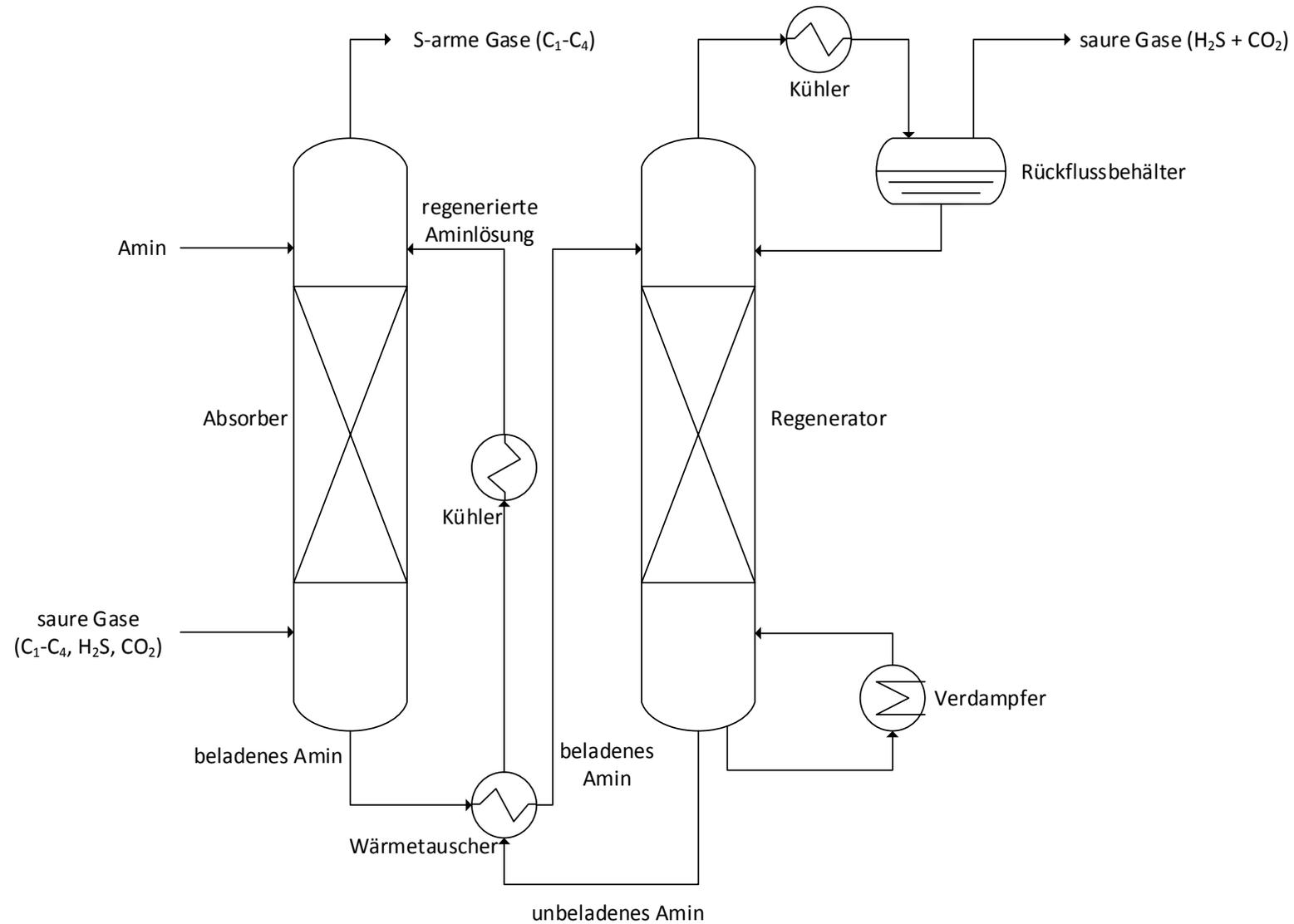


Abbildung 16: Fließbild einer Aminwäsche

5.2 Aufbereitung der Massenbilanzen

Im Nachfolgenden werden die Vorgehensweise sowie die Ergebnisse der Aufbereitung der Massenbilanzen erklärt.

5.2.1 Vorgehensweise und Annahmen

Für die genaue Berechnung bzw. die Aufarbeitung der Bilanzen wird die Elementarzusammensetzung von VGO [36] und Rapsöl [31] in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Elementarzusammensetzung VGO und Rapsöl

Substanz	C [%]	H [%]	O [%]	S [%]	N [%]	Quelle
VGO	86,31	12,26	0,62	0,66	0,15	[36]
Rapsöl	77,90	11,69	10,37	0,00	0,04	[31]

Die Experimente mit den unterschiedlichen Zusammensetzungen aus VGO und Rapsöl werden, wie in Tabelle 4 angeführt, benannt:

Tabelle 4: Bezeichnung der Experimente

Nummer	Experiment	VGO [%]	Rapsöl [%]
1	Experiment 0.0	100,0	0,0
2	Experiment 2.5	97,5	2,5
3	Experiment 5.0	95,0	5,0
4	Experiment 7.5	92,5	7,5
5	Experiment 10.0	90,0	10,0
6	Experiment 15.0	85,0	15,0

Ein weiterer Punkt, welcher für die Bilanzierung entscheidend ist, ist die Annahme von Methan, Ethan, Propan, Butan für die leichten Kohlenwasserstoff-Fractionen CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 und C_4H_{10} . Laut den Messdaten der OMV wurden $300 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2$ pro m^3 Einsatzstrom eingesetzt. Auf Basis dieses Verhältnisses und unter Berücksichtigung der Dichte konnte der H_2 -Bedarf für die Cohydrierung sowie der H_2 -Anteil im Offgas berechnet werden. In Tabelle 5 wird diese Berechnung anhand des Experiments 0.0 dargestellt:

Tabelle 5: Berechnung H_2 für Experiment 0.0

Dichte (15°C, 1 bar)	922,3	kg/m^3			
Norm Gase	1	kmol	23,9	m^3	
H_2 im Feed	12,5	kmol	300,0	Nm^3	
	25,1	kg H_2			
Verbrauch H_2	3,1	kmol	73,0	m^3	
	6,1	kg H_2	pro	922,3	kg Öl
	6,6	g H_2	pro	1,0	kg Öl
H_2 im Produkt	9,5	kmol	227,0	Nm^3	
	18,9	kg H_2	pro	922,3	kg Öl
Überschuss H_2	310,9	%			

Der Gesamteingangstrom wurde anhand der Dichte und der Bedingung von $300 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2$ pro m^3 Öl errechnet. Um die Massenströme von VGO und Rapsöl zu erhalten, wurde der Gesamtstrom im Eingang mit den jeweiligen prozentuellen Anteilen an VGO und Rapsöl multipliziert. Laut den Berechnungen besteht der Gesamteingangstrom, welcher in Tabelle 6 abgebildet ist, aus VGO, Rapsöl und H_2 und ergibt somit 100%.

Tabelle 6: Eingangsströme für Experiment 0.0

Einsatzstrom	Masse [kg]	Anteil [%]
VGO	922,3	97,4%
Rapsöl	0,0	0,0%
Summe VGO+RÖ	922,30	
H ₂	25,1	2,6%
Summe	947,4	100%

Zur Berechnung des Produktstroms wurde die Summe der prozentuellen Anteile der einzelnen Produkte im Ausgangsstrom, welche auf den Strom VGO+RÖ (922,3 kg) bezogen wurden, gebildet.

5.2.2 Ergebnisse

In diesem Kapitel wird die Verteilung der Produkte Naphtha, Kerosin, Gasöl und Schwersieder sowie die der anfallenden Nebenprodukte dargestellt. Die flüssigen Produkte werden Renewable Fuel (RF) genannt. RF setzt sich aus Naphtha, Kerosin, Gasöl und Schwersiedern zusammen.

5.2.2.1 Flüssigprodukte

Durch das Co-processing von Rapsöl mit VGO entstehen neben H₂O und den Schwersiedern die flüssigen Produkte Naphtha, Kerosin und Gasöl. In Abbildung 17 werden die Produktausbeuten von Naphtha, Kerosin und Gasöl vom Experiment 0.0 mit denen vom Experiment 15.0 verglichen.

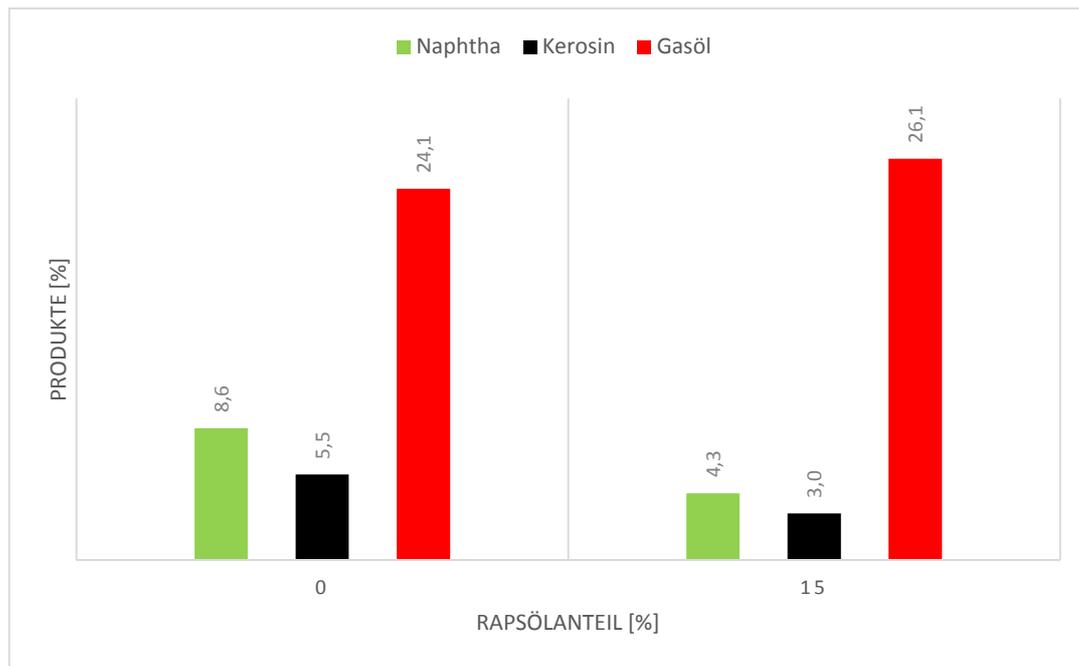


Abbildung 17: Vergleich der Produktausbeuten von Naphtha, Kerosin und Gasöl

Es lässt sich eine zunehmende Bildung von Gasöl bei erhöhter Rapsölbeimischung erkennen. Im Gegensatz dazu nimmt die Menge an Leicht siedern mit Erhöhung der Rapsölmischung ab. Das heißt, dass die Ausbeute an Gasöl mit erhöhter Pflanzenölmischung steigt, währenddessen die Ausbeute an Naphtha und Kerosin abnimmt.

In Abbildung 18 und Abbildung 19 wird der Verlauf der Flüssigprodukte über die jeweiligen prozentuellen Anteile von Rapsöl dargestellt. Es lässt sich eine zunehmende H_2O -Produktion bei zunehmender Rapsölbeimischung erkennen. Diese Steigung ist auf die Reduzierung der Triglyceride zurückzuführen. Bei der Hydrierung wird der Sauerstoff der Fettsäurereste des Triglycerids mit H_2 zu H_2O umgesetzt. Je höher der Rapsölanteil im Eingangsstrom ist, desto mehr H_2 wird für die Hydrierung benötigt. Dies führt zu einer erhöhten Produktion von H_2O im Produktstrom.

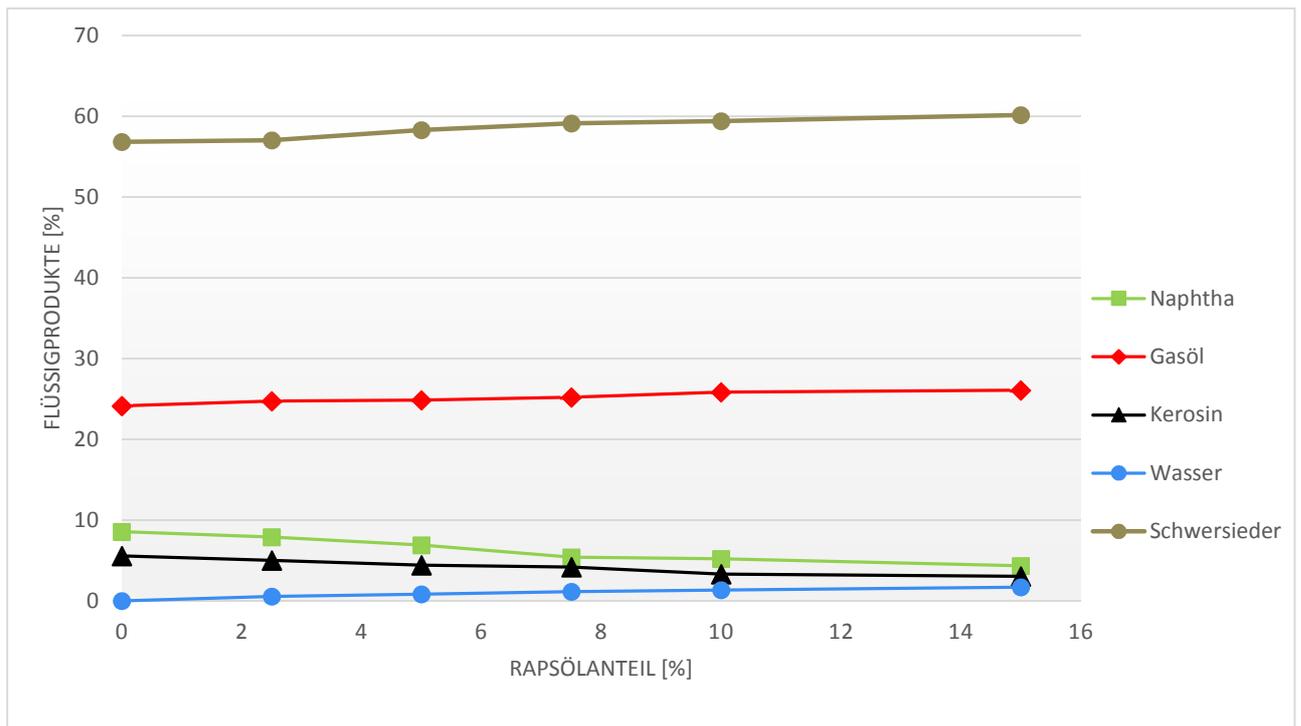


Abbildung 18: Verlauf der Flüssigprodukte bei unterschiedlicher Rapsölbeimengung

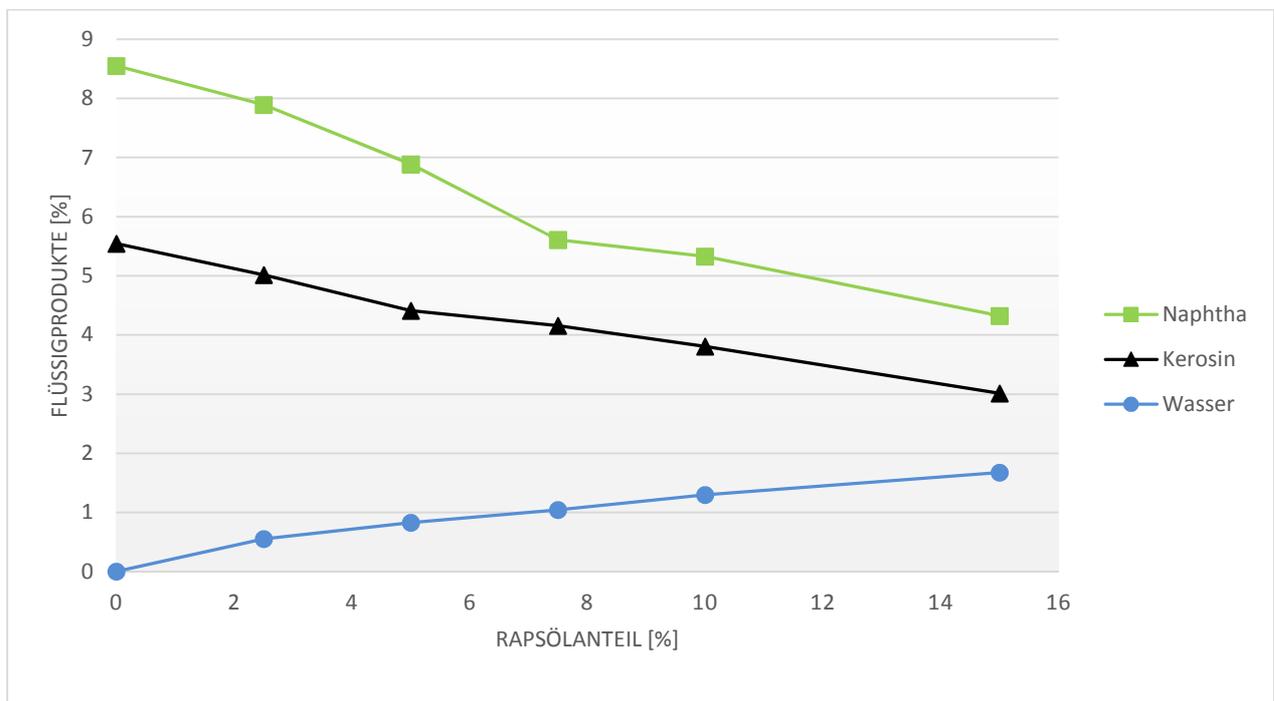


Abbildung 19: detaillierte Darstellung der Flüssigprodukte mit geringem Produktanteil

5.2.2.2 Bei Raumtemperatur gasförmige Produkte

Zur besseren Veranschaulichung der Aufteilung der produzierten Gase werden in Abbildung 20 und Abbildung 21 die Zusammensetzungen der Produktströme für das Experiment 0.0 und das Experiment 15.0 dargestellt.

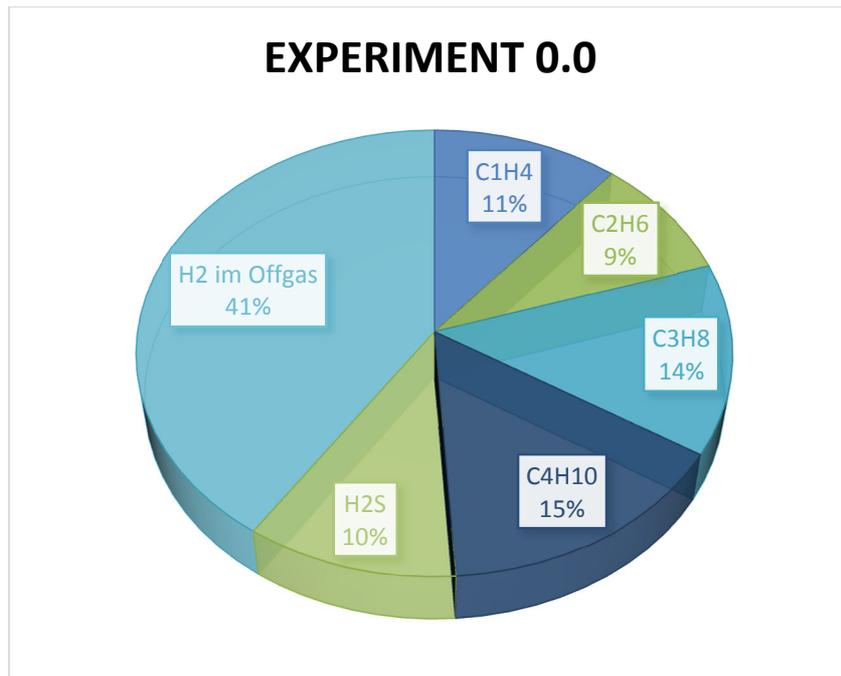


Abbildung 20: Verteilung der Gase des Experiments 0.0

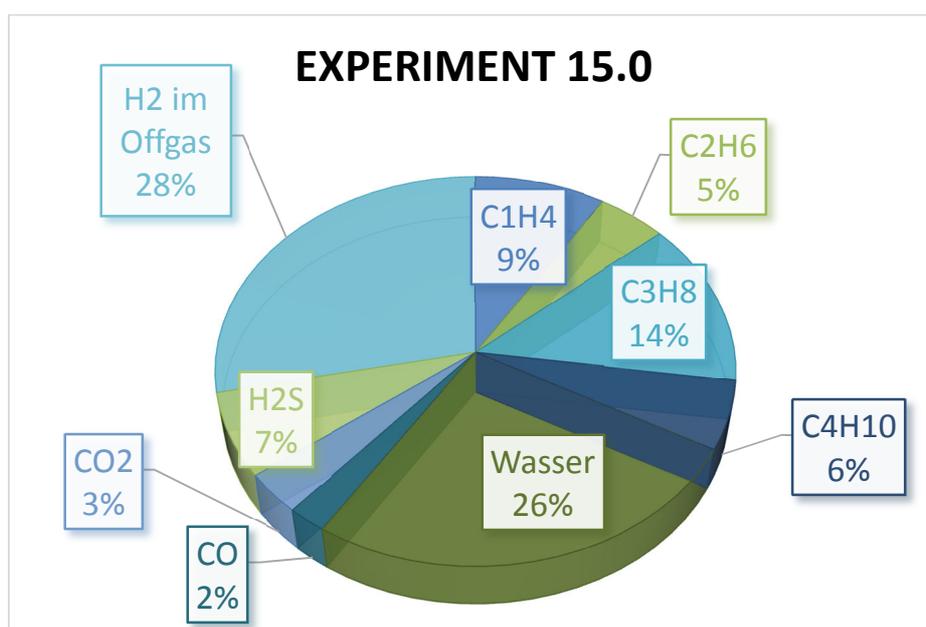


Abbildung 21: Verteilung der Gase des Experiments 15.0

In Abbildung 22 wird der Verlauf der gasförmigen Produkte über die prozentuell steigende Rapsölbeimischung zu VGO dargestellt.

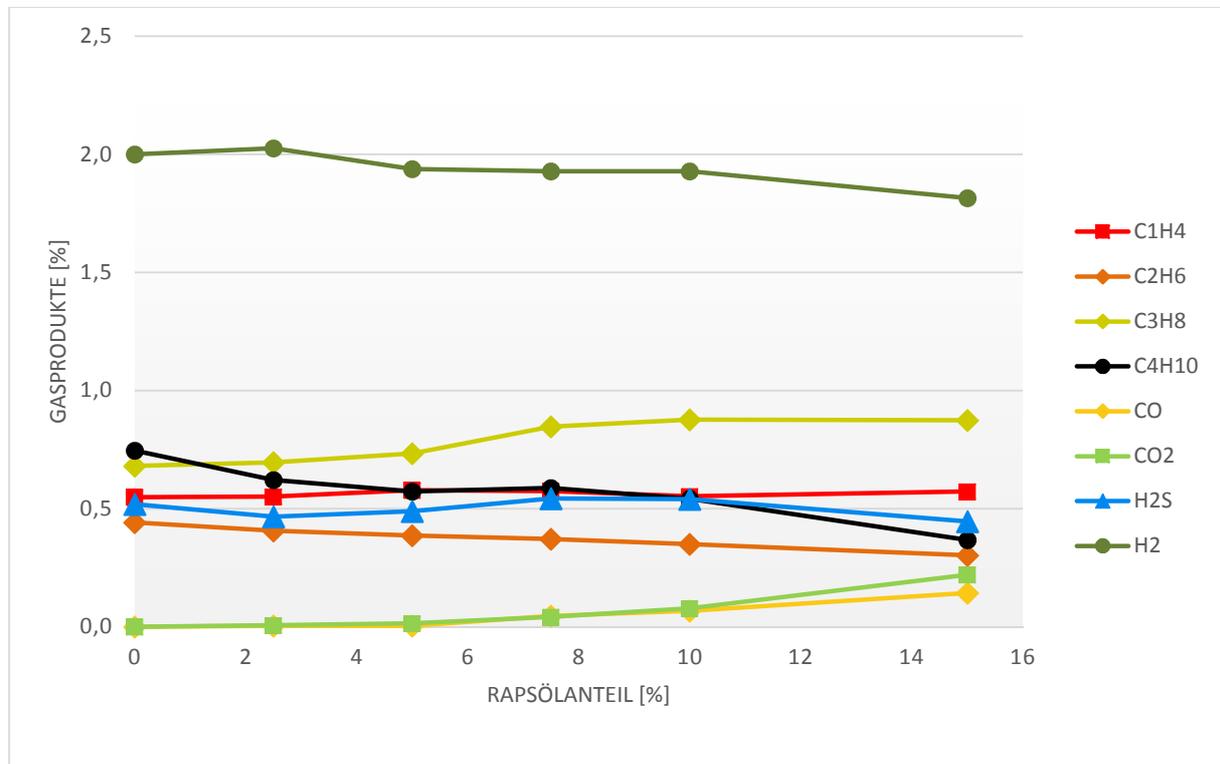


Abbildung 22: Verlauf der gasförmigen Produkte

Wie in Kapitel 5.2.2.1 Flüssigprodukte erläutert, wird für eine erhöhte Rapsölbeimischung im Eingangsstrom ein erhöhter H_2 -Bedarf benötigt, um die gesamte Eingangsmischung zu hydrieren. Der H_2 -Anteil im Produktstrom nimmt aufgrund der Bildung von H_2O im Produkt ab.

Weitere Nebenprodukte stellen die leichten Kohlenwasserstoffe C_1 - C_4 dar, welche sich aufgrund von Cracking bilden, da die Doppelbindungen in den Fettsäuren durch die Anlagerung von H_2 aufgebrochen werden. Speziell Propan (C_3H_8) kann unter Druck verflüssigt werden und als Brenngas- oder Heizgas eingesetzt werden.

Die beiden Kohlenstoffverbindungen CO und CO_2 , welche in einem sehr geringen Ausmaß anfallen, entstehen hauptsächlich bei den Decarbonylierungs- und Decarboxylierungsreaktionen. Bei der Decarbonylierung wird aus einem Molekül (z.B.: Aldehyd, Keton) ein CO-Molekül abgespalten. Als Decarboxylierung bezeichnet man

eine chemische Reaktion, bei der aus einem Molekül (z.B. Carbonsäure) ein CO₂-Molekül abgespalten wird. [32]

Der Anteil an H₂S weist eine fallende Tendenz bei zunehmender Rapsölmischung auf, da diese zu einer Schwefel-Reduzierung führt, weil die Schwefel-Verbindungen zunehmend hydriert werden.

5.2.3 ¹⁴C-Analyse

Ziel des Co-processings ist einen möglichst hohen biogenen Anteil im Produkt zu erhalten. Zur Bestimmung des biogenen Kohlenstoffs wird der ¹⁴C-Gehalt gemessen. Durch die Auswertung der ¹⁴C-Analysen ist es möglich den Anteil an biogenem Treibstoff in den steigenden Anteilen an Rapsöl zu bestimmen.

5.2.3.1 Prinzip der ¹⁴C-Methode

Radiokohlenstoff, ¹⁴C, ist ein instabiles, schwach radioaktives Isotop des Kohlenstoffs. ¹²C und ¹³C stellen die stabilen Kohlenstoffisotope dar. Es gibt drei Techniken um den ¹⁴C-Gehalt einer Probe zu messen: Zählrohrmethode nach Libby, Flüssigszintillationsspektrometrie und Beschleunigermassenspektrometrie.

Die Beschleunigermassenspektrometrie wird als die effizienteste Form angesehen, in welcher der ¹⁴C-Anteil relativ zum ¹²C- und ¹³C-Anteil gemessen wird. Diese Methode misst die Anzahl der Kohlenstoffatome sowie den Anteil der Isotope in der Probe.

Die Beschleunigung der Ionen auf außerordentlich hohe kinetische Energien erfolgt mit einem Tandembeschleuniger. Nach der Vorbehandlung werden die Proben in eine feste Graphitform umgewandelt. Dies geschieht über eine Umwandlung zu CO₂ und anschließender Graphitisierung in Anwesenheit eines Metallkatalysators. Nach der Umwandlung in Graphit wird dieser auf eine Metallplatte gepresst. Die Metallplatten werden anschließend auf ein Laufrad montiert, sodass diese nach der Reihe analysiert werden können. Ionen einer Cäsium-Pistole werden auf das Laufrad gefeuert, um negativ-ionisierte Kohlenstoffatome zu erzeugen. Die negativ-ionisierten

Kohlenstoffatome werden durch Fokussiergeräte fokussiert bevor sie den Tandembeschleuniger erreichen. Im Tandembeschleuniger werden sie durch eine Spannungsdifferenz von 2 Mio. Volt beschleunigt.

In diesem Stadium sind andere, negativ geladene Moleküle instabil und können den Detektor nicht erreichen. Im Gegensatz dazu wandern die negativ geladenen Kohlenstoffatome zum Stripper (eine Gas- oder Metallfolie), wo sie ihre Elektronen verlieren und als dreifach positiv geladene Kohlenstoffatome existieren. Andere anwesende Moleküle werden eliminiert, weil diese im 3-fach geladenen Zustand nicht existieren können. Die Kohlenstoffatome mit dreifach positiver Ladung passieren eine weitere Reihe von Fokussiergeräten, in denen die Massenanalyse stattfindet.

In der Massenanalyse wirkt ein magnetisches Feld auf die beweglichen geladenen Atome, wodurch diese von ihrem ursprünglichen Weg abgelenkt werden. Sie werden je nach ihrer Masse mehr oder weniger stark abgelenkt und von Detektoren gezählt. Die schweren Atome werden zuerst abgelenkt. Am Ende des AMS wurde nicht nur die Anzahl der ^{14}C -Atome in der Probe bestimmt, sondern auch die Menge an ^{12}C - und ^{13}C -Atomen. [60]

5.2.3.2 Auswertung der ^{14}C -Analysen

Zur Berechnung der Kohlenstoffbilanz, der H/C-Verhältnisse und der Heizwerte werden die in Tabelle 7 angeführten Ergebnisse verwendet. Es ist ersichtlich, dass die Ausbeute an biogenem Kohlenstoff je nach Einsatz des Rapsöls variiert.

Tabelle 7: Massen an Rapsöl und biogenem Treibstoff

Experiment	Masse Rapsöl [kg]		Masse biogener Treibstoff [kg]	
Experiment 2.5	23,1	100%	18,8	81,7%
Experiment 5.0	46,1	100%	39,9	86,6%
Experiment 7.5	69,2	100%	54,1	78,2%
Experiment 10.0	92,3	100%	77,1	83,6%
Experiment 15.0	138,4	100%	119,8	86,6%

5.2.3.3 Kohlenstoffbilanz

Auf Basis der Annahme der vollständigen Hydrierung der Produkte wurden lediglich die C- sowie H-Anteile in Naphtha, Kerosin, Gasöl und Schwersiedern bestimmt. Über Rückrechnung der prozentuellen Anteile an biogenem Kohlenstoff in den vier Fraktionen Naphtha, Kerosin, Gasöl und Schwersieder können die Mole an C und H bestimmt werden. Weiters wird angenommen, dass die biogenen Moleküle die gleiche elementare Zusammensetzung wie jene im Gesamtstrom haben. Anschließend wird die Masse an biogenem Treibstoff berechnet.

Die experimentell produzierte Masse an biogenem Treibstoff wird anhand des Experiments 2.5 berechnet:

Mit dem prozentuellen Anteil an ^{14}C in Naphtha und der Gesamtmasse an Kohlenstoff im Naphtha vom Gesamtstrom wird die Masse an ^{14}C in Naphtha bestimmt:

$$^{14}\text{C}_{\text{Naphtha}} = 2 \%$$

$$m_{\text{C in Naphtha}} = 63,77 \text{ kg}$$

$$m^{14}\text{C in Naphtha} = \left(\frac{2}{100}\right) * 63,77 = 1,28 \text{ kg} \quad \text{Formel 1}$$

Diese Berechnung wird äquivalent für die Masse an H in Naphtha durchgeführt. Durch Summieren erhält man die Gesamtmasse an biogenem Naphtha. Diese beträgt 1,49 kg. Diese Berechnung wird nach dem gleichen Schema für Kerosin, Gasöl und Schwersieder durchgeführt. Die Summe der biogenen Massen an Naphtha, Kerosin, Gasöl und Schwersieder ergibt die Gesamtmasse an biogenem Treibstoff.

$$m_{\text{biogener Treibstoff}} = 18,84 \text{ kg}$$

In Abbildung 23 und Abbildung 24 wird die Kohlenstoffbilanz des Experiments 2.5 und des Experiments 15.0 in einem Element-Diagramm dargestellt.

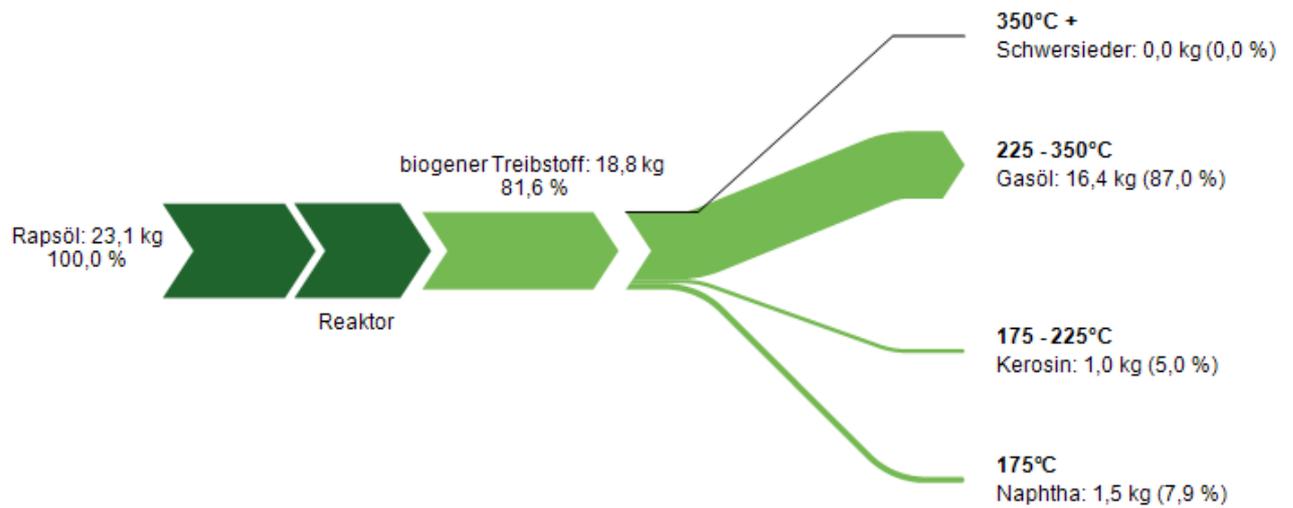


Abbildung 23: Element-Diagramm des Experiments 2.5

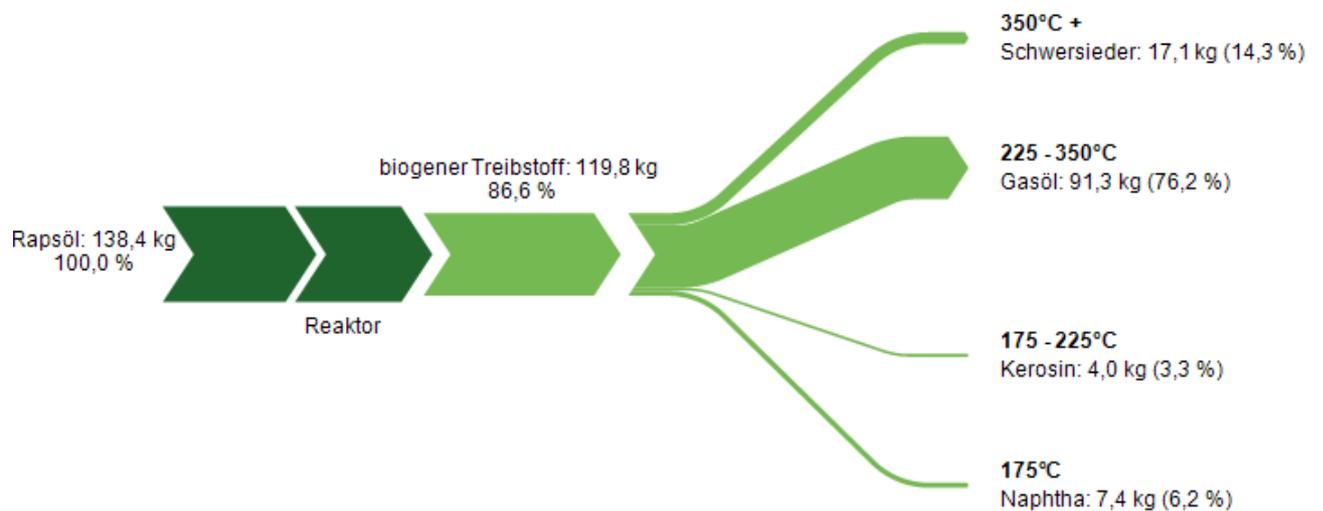


Abbildung 24: Element-Diagramm des Experiments 15.0

In Abbildung 25 wird der Verlauf der biogenen Produkte über den steigenden Rapsölanteil gezeigt.

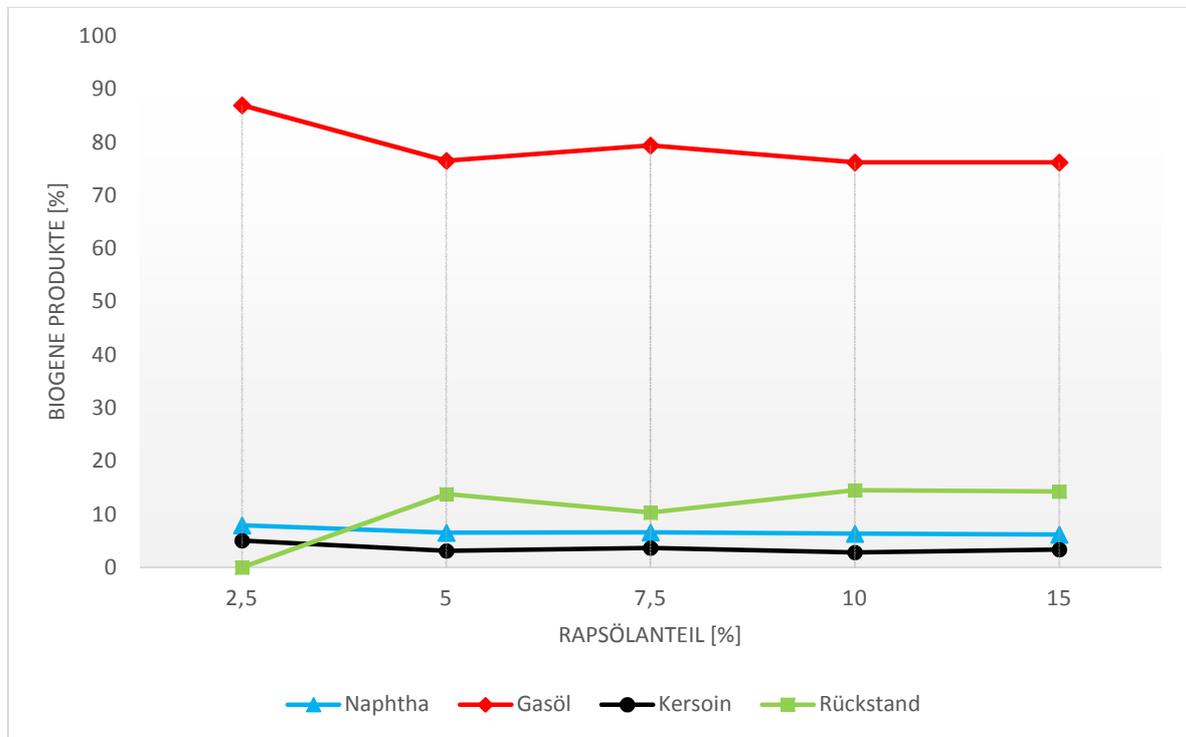


Abbildung 25: Verlauf der biogenen Produkte

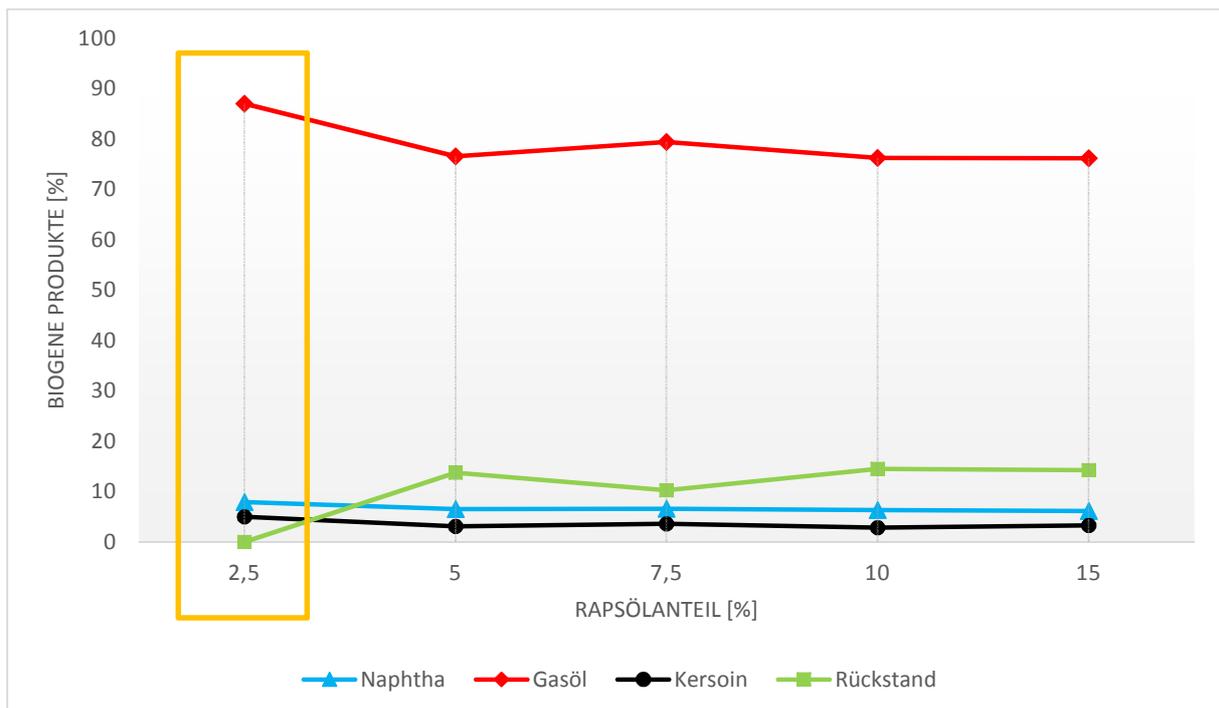


Abbildung 26: detaillierte Darstellung des Punkts 2,5% Rapsölanteil

Wie man in Abbildung 26 sehen kann, verläuft die Masse an biogenen Produkten paritätisch. Bei Punkt 2,5% ist eine Abweichung im Verlauf zu erkennen. Diese Abweichung könnte durch die Aufbereitung des biogenen Treibstoffs in die Einzelfractionen zustande gekommen sein, weil die Produktverteilung konzentrationsunabhängig ist.

5.2.3.4 H/C-Verhältnis

Die Berechnung des H/C-Verhältnisses wird schematisch für Naphtha dargestellt. Um die Anzahl an Mol von C zu erhalten, wird Gesamtmasse an C in Naphtha durch die Molmasse von C dividiert. Dieser Vorgang wird ebenfalls für H wiederholt. Danach werden die Mole an C und H durch die kleinste Molzahl dividiert. Dadurch erhält man die C- und H-Anteile in Naphtha und kann sich somit das H/C-Verhältnis ausrechnen.

$$n_{\text{C in Naphtha}} = \frac{m_{\text{C in Naphtha}}}{M_{\text{C}}} \quad \text{Formel 2}$$

$$n_{\text{H in Naphtha}} = \frac{m_{\text{H in Naphtha}}}{M_{\text{H}}} \quad \text{Formel 3}$$

In Abbildung 27 wird ersichtlich, dass Kerosin und Gasöl ein ähnliches H/C-Verhältnis aufweisen. Dies schwankt zwischen 1,77 und 2,01. Bis zum Punkt von 7,5% Rapsölanteil zeigen die H/C-Verhältnisse einen linearen Trend. Ab diesem Punkt weisen Naphtha und Gasöl einen Sprung im H/C-Verhältnis auf. Das Kerosin und der Rückstand zeigen erst ab 10% eine Erhöhung des H/C-Verhältnisses. Dieser Anstieg im H/C-Verhältnis ist auf den Einsatzstoff zurückzuführen. Rapsöl besteht aus geradlinigen Alkanen, welche ein höheres H/C-Verhältnis als zyklische und aromatische Verbindungen aufweisen. In Abbildung 27 sieht man, dass bei einem höheren Einsatz von Rapsöl ein erhöhtes H/C-Verhältnis die Folge ist.

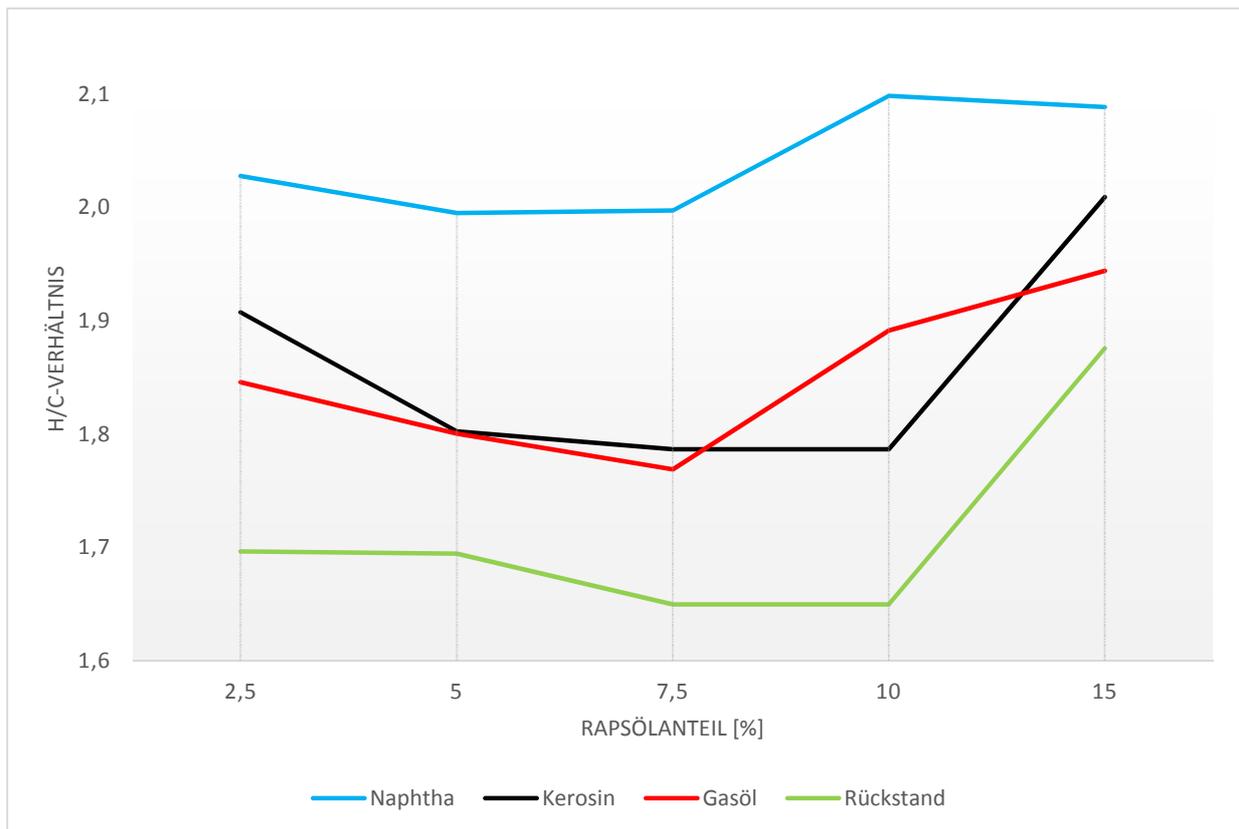


Abbildung 27: Verlauf der H/C-Verhältnisse

5.2.3.5 Heizwert

Der Heizwert gibt die Menge an Energie an, die durch die Verbrennung effektiv genutzt werden kann. Dabei kommt es zu keiner Kondensation des im Abgas enthaltenen H_2O , da das H_2O den Brennraum dampfförmig verlässt. Der Heizwert ist, im Gegensatz zum Brennwert, ein Maß für den Energieinhalt des Treibstoffs. Die Tatsache, dass der Heizwert von hydrierten Pflanzenölen höher ist, als jener von fossilen Treibstoffen, stammt von einem höheren Anteil an gesättigten Kohlenwasserstoffen im Pflanzenöl als im Erdöl.

Die Heizwerte werden nach Werner Boie berechnet und in MJ/kg angegeben. Näherungsweise wird Formel 6 nach DIN 51900 zur Berechnung angewendet. [64] Es werden nur die Massenanteile an Kohlenstoff und Wasserstoff in die Berechnung der Heizwerte miteinbezogen, da von einer vollständigen Hydrierung der Produkte ausgegangen wird.

m_C und m_H sind die prozentuellen Massenanteile bezogen auf die Gesamtmasse an biogenem Treibstoff. C_x und H_x sind die prozentuellen Anteile an Kohlenstoff und Wasserstoff in den jeweiligen Fraktionen.

$$m_C = C_{\text{Naphtha}} * m_{\text{Naphtha}} + C_{\text{Kerosin}} * m_{\text{Kerosin}} + C_{\text{Gasöl}} * m_{\text{Gasöl}} + C_{\text{Schwersieder}} * m_{\text{Schwersieder}} \quad \text{Formel 4}$$

$$m_H = H_{\text{Naphtha}} * m_{\text{Naphtha}} + H_{\text{Kerosin}} * m_{\text{Kerosin}} + H_{\text{Gasöl}} * m_{\text{Gasöl}} + H_{\text{Schwersieder}} * m_{\text{Schwersieder}} \quad \text{Formel 5}$$

$$H_i = 35 * m_C + 94,3 * m_H \quad \text{Formel 6}$$

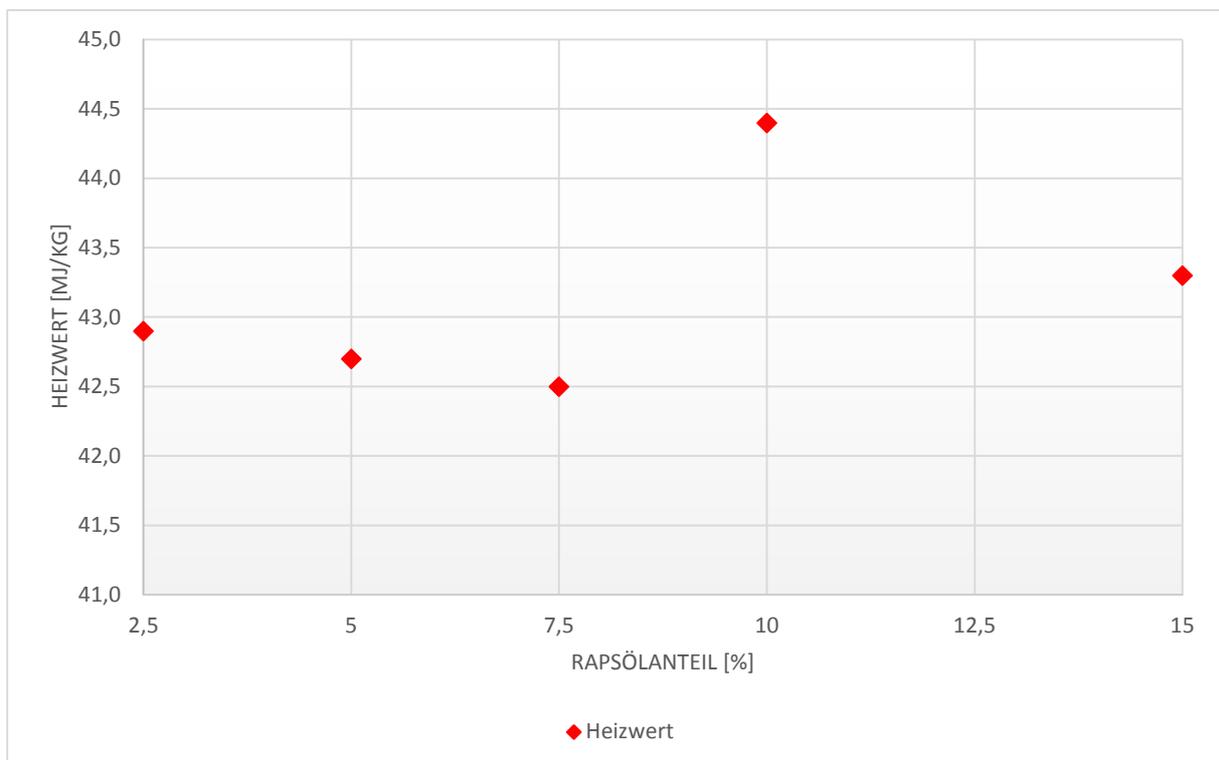


Abbildung 28: Verlauf der Heizwerte

In Abbildung 28 wird der Verlauf der Heizwerte des biogenen Treibstoffs über die zunehmende Rapsölbeimengung dargestellt. Der steigende Verlauf der Heizwerte

kommt durch ein steigendes H/C-Verhältnis zustande. Die Heizwerte der unterschiedlichen Rapsölbeimengungen sind dem Heizwert von HVO, welcher laut der Studie von Neste Oil 44 MJ/kg beträgt, sehr ähnlich. [5] Bei Experiment 10.0 wird ein Maximum von 44,4 MJ/kg erreicht. Die Schwankungen der Heizwerte sind auf die unterschiedlichen Verteilungen von Naphtha, Kerosin, Gasöl und Schwersieder im biogenen Treibstoff der sechs Experimente zurückzuführen.

5.2.4 Simulation der Hydrodeoxygenierung

In diesem Kapitel wird die Hydrodeoxygenierung eines Ölsäuretriglycerids simuliert. Die Simulation stellt einen idealen Prozess der Hydrodeoxygenierung dar. Es wird eine vollständige Umsetzung des Ölsäuretriglycerids zu Octadecan angenommen. Zusätzlich wird angenommen, dass die gesamte Masse an biogenen Gasprodukten aus C_3H_8 besteht. In Abbildung 29 wird der Mechanismus der Hydrierung eines Ölsäuretriglycerids grafisch dargestellt. Mit der Simulation der idealen Hydrodeoxygenierung soll dargestellt werden, welche Massen an biogenem Treibstoff bei idealen Bedingungen entstehen können.

Dadurch können anschließend die experimentellen Ergebnisse mit den Ergebnissen der Simulation verglichen werden.

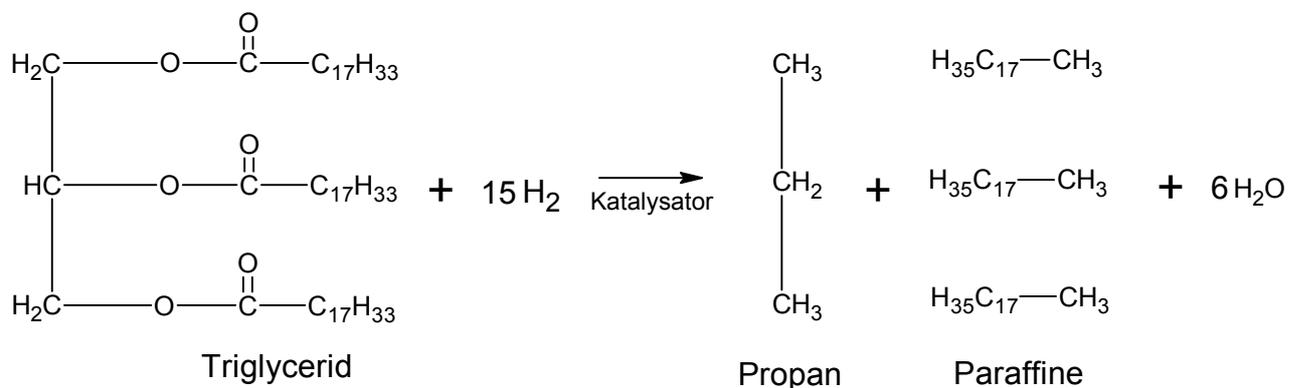


Abbildung 29: Hydrierung des Ölsäuretriglycerids

In Abbildung 30 wird der H₂-Bedarf bei der Hydrodeoxygenierung eines Ölsäuretriglycerids grafisch dargestellt. Zusammenfassend werden 15 H₂-Moleküle je Triglycerid benötigt.

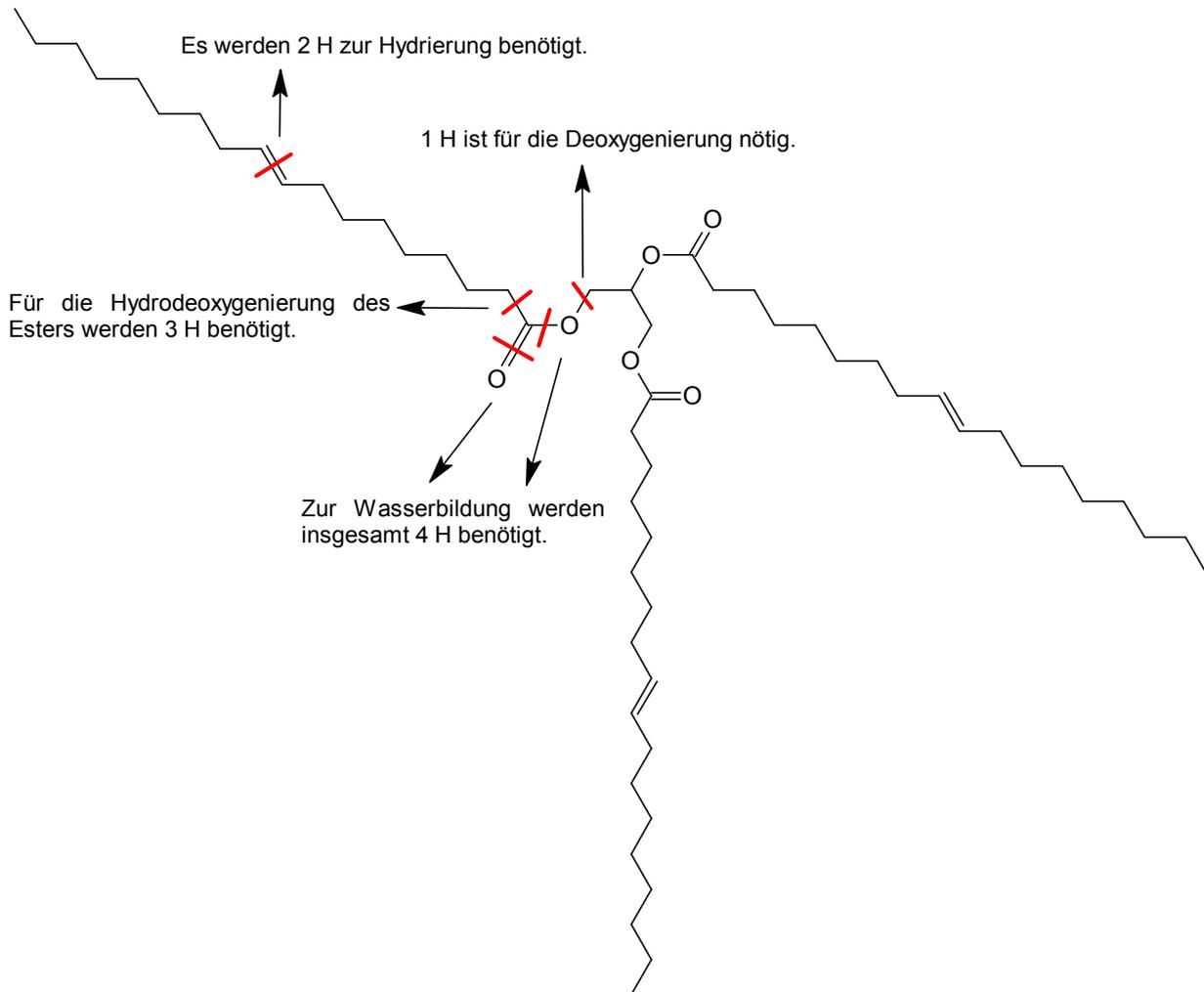


Abbildung 30: H₂-Bedarf eines Ölsäuremoleküls des Triglycerids einer idealen Hydrodeoxygenierung

In Tabelle 8 wird die Benennung der Simulationen der idealen Hydrodeoxygenierung sowie die Massen der Einsatzströme dargestellt.

Tabelle 8: Einsatzströme der Simulation

Simulation	Rapsöl
Simulation 2.5	23,07 kg
Simulation 5.0	46,13 kg
Simulation 7.5	69,19 kg
Simulation 10.0	92,25 kg
Simulation 15.0	138,35 kg

Ausgehend von der Simulation 2.5 wird mit einem Einsatzstrom des Rapsöls von 23,07 kg und den in Tabelle 9 angeführten Daten gerechnet.

Tabelle 9: Molmassen

Verbindung	Molmasse
Ölsäure	282,47 g/mol
Glycerin	92,09 g/mol
Wasser	18,02 g/mol
Octadecan	254,49 g/mol

$$m_{\text{Ölsäuretriglycerid}} = M_{\text{Glycerin}} + 3 * M_{\text{Ölsäure}} - 3 * M_{\text{Wasser}} \quad \text{Formel 7}$$

Das mit Formel 7 ermittelte Molekulargewicht des Ölsäuretriglycerids beträgt 885,45 g/mol. Anschließend wird die Anzahl an Mol des eingesetzten Ölsäuretriglycerid mit Formel 8 berechnet.

$$n_{\text{Ölsäuretriglycerid}} = \frac{m_{\text{Rapsöl}}}{m_{\text{Ölsäuretriglycerid}}} \quad \text{Formel 8}$$

Es werden 26,05 mol Ölsäuretriglycerid eingesetzt.

$$n_{\text{Ölsäuretriglycerid}} = n_{\text{Glycerin}} = n_{\text{Propan}} \quad \text{Formel 9}$$

Auf Basis der Annahme der vollständigen Umsetzung des Ölsäuretriglycerids zu Octadecan kann mit Formel 10, Formel 11 und Formel 12 die Masse an biogenem Treibstoff, die Masse an Propan und die Masse an Wasser ermittelt werden.

$$m_{\text{biogener Treibstoff}} = 3 * 26,05 \text{ mol} * M_{\text{Octadecan}} \quad \text{Formel 10}$$

$$m_{\text{Propan}} = 26,05 \text{ mol} * M_{\text{Glycerin}} \quad \text{Formel 11}$$

$$m_{\text{Wasser}} = 26,05 \text{ mol} * (6 * (M_{\text{Wasser}})) \quad \text{Formel 12}$$

Diese Berechnung wird äquivalent für die Simulationen 5.0 bis 15.0 durchgeführt und grafisch in einem Element-Diagramm dargestellt.

In Abbildung 31 und Abbildung 32 wird die Simulation 2.5 und die Simulation 15.0 dargestellt.

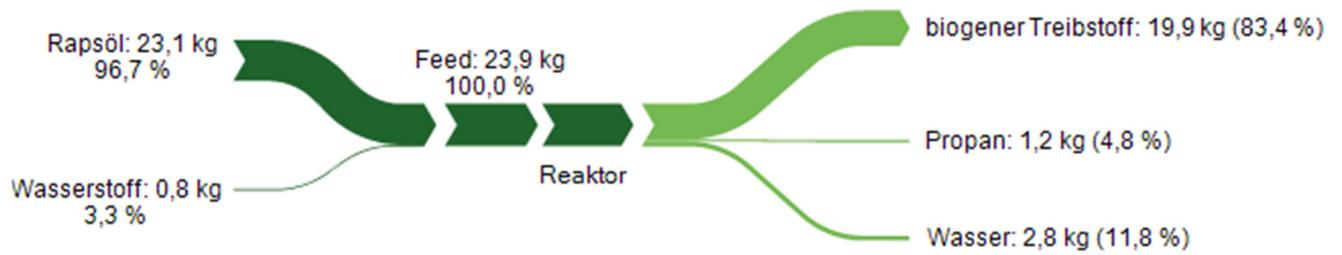


Abbildung 31: Element-Diagramm der Simulation 2.5

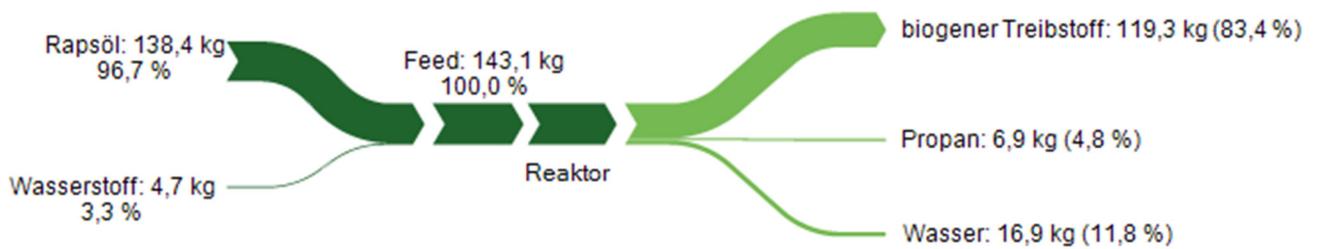


Abbildung 32: Element-Diagramm der Simulation 15.0

5.2.4.1 Vergleich der experimentellen und simulierten Daten

In Abbildung 33 wird der Verlauf des biogenen Treibstoffs der experimentellen und simulierten Ergebnisse über den zunehmenden Rapsölanteil dargestellt. Die Masse an biogenem Treibstoff besteht aus Naphtha, Kerosin, Gasöl und Schwersiedern.

Es ist ersichtlich, dass bei zunehmendem Anteil an biogenem Einsatzstoff die Masse an biogenem Treibstoff zunimmt.

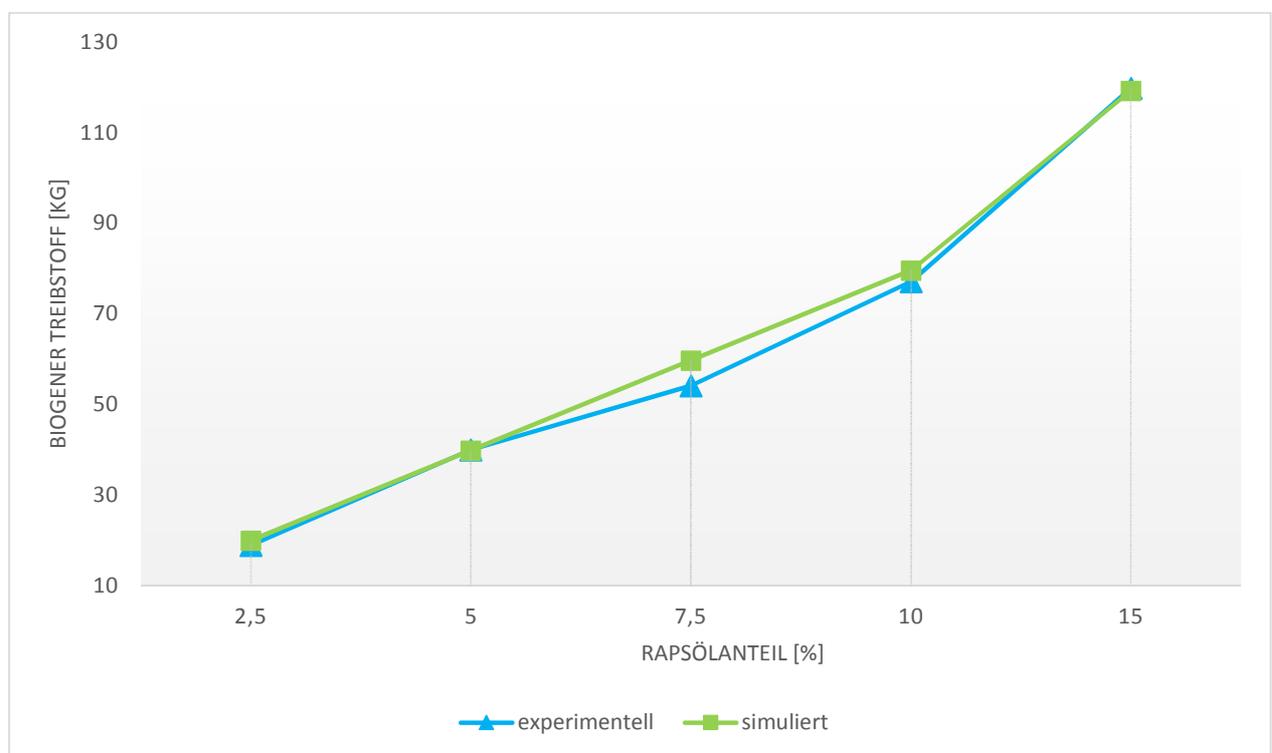


Abbildung 33: Verlauf der Ausbeute an biogenem Treibstoff

Zusammenfassend stimmen, wie in Abbildung 33 gezeigt, die Ergebnisse der Ausbeute an biogenem Treibstoff der experimentellen Daten mit den simulierten Daten überein. Die größte Abweichung ist bei 7,5% Rapsölanteil zu erkennen. Bei diesem Punkt weicht die Masse des experimentell produzierten, biogenen Treibstoffs 9,3% vom simulierten Ergebnis ab.

In Abbildung 34 wird die Übereinstimmung der Ausbeute an biogenem Treibstoff der experimentellen Daten mit den simulierten Daten in einem Ausbeute-Effizienzbild verglichen. Im Durchschnitt entsprechen 94% - 100% der Masse an biogenem Treibstoff der experimentellen Ergebnisse den simulierten Ergebnissen.

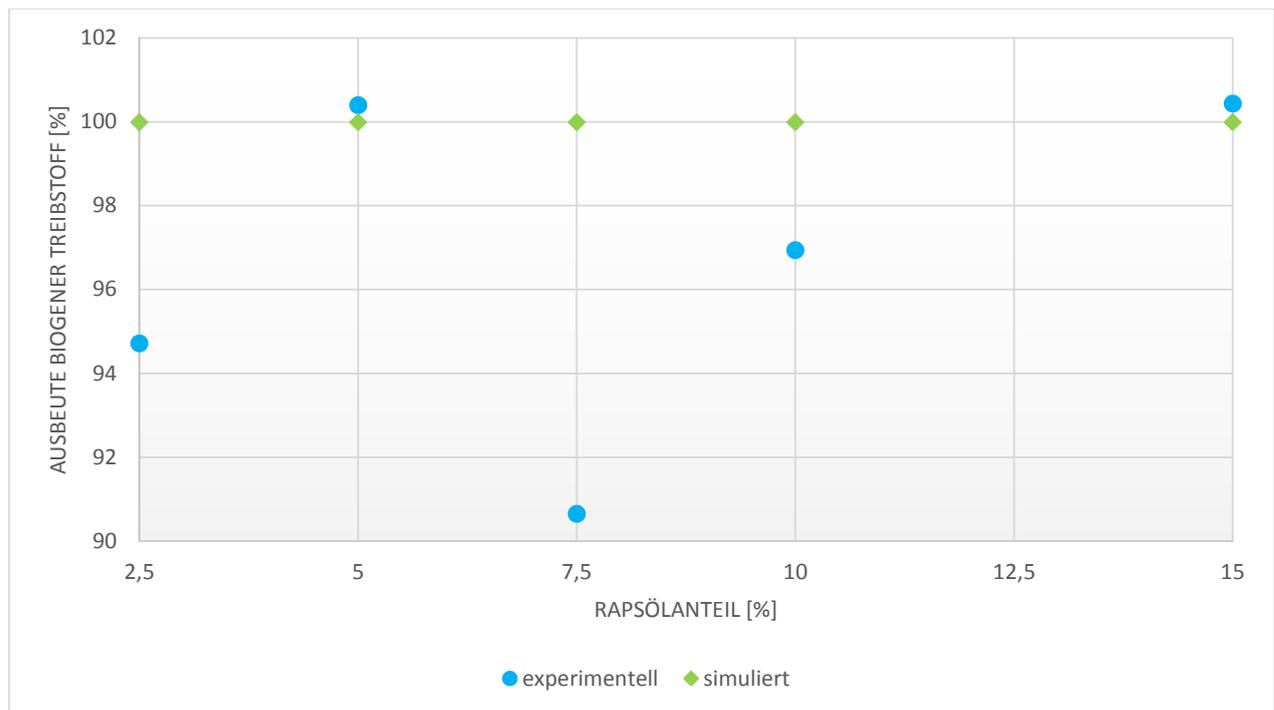


Abbildung 34: Effizienzbild der Ausbeute an biogenem Treibstoff

Die Verluste im Co-processing von Rapsöl sind gering. Im Verlauf können experimentell mehr als 90% biogener Treibstoff erzeugt werden. Abgesehen von geringen Abweichungen in Bilanzsystem, arbeitet das System effizient.

5.2.4.2 Biogener Kohlenstoff (^{14}C) im biogenen C_3H_8

In diesem Kapitel wird die Masse an ^{14}C im biogenen C_3H_8 bei idealer Hydrierung berechnet und mit den experimentellen ^{14}C -Ergebnissen ins Verhältnis gesetzt.

Es wird eine Beispielrechnung mit der Simulation 2.5 gezeigt. Mit der ermittelten Anzahl an Mol von Glycerin und C_3H_8 (siehe Formel 9) und der Molmasse an Kohlenstoff kann nun die ideale Masse von ^{14}C in C_3H_8 berechnet werden.

$$m^{14}\text{C im C}_3\text{H}_8 = 3 * M_{\text{C}} * 26,05 \text{ mol} = 0,94 \text{ kg} \quad \text{Formel 13}$$

Die ^{14}C -Analysen sind in einer Gleichung dargestellt, in der die Gasprodukte nicht enthalten sind. Daher werden für die Berechnung der Masse an ^{14}C in den Gasprodukten die Ergebnisse der ^{14}C -Analysen herangezogen.

Diese Berechnung wird beispielhaft für das Experiment 2.5 für Naphtha dargestellt:

$$^{14}\text{C}_{\text{Naphtha}} = 2 \%$$

Mit dem prozentuellen Anteil an ^{14}C in Naphtha und der Gesamtmasse an Kohlenstoff im Naphtha wird die Masse an ^{14}C in Naphtha bestimmt (siehe Formel 1).

Diese Berechnung wird äquivalent für Kerosin, Gasöl und Schwersieder durchgeführt.

Durch Summieren der Massen an ^{14}C von Naphtha, Kerosin, Gasöl und Schwersieder erhält man die Gesamtmasse an ^{14}C im biogenen Treibstoff. Diese beträgt 16,29 kg. Die Masse an ^{14}C im Rapsöl, welche mit den Daten der Elementaranalyse ermittelt wird, beträgt 17,97 kg. Durch Subtraktion kann die Masse an ^{14}C in den Gasprodukten ermittelt werden.

$$m^{14}\text{C in Gasprodukte} = 17,97 \text{ kg} - 16,29 \text{ kg} = 1,68 \text{ kg}$$

Formel 14

Anschließend wird der prozentuelle Anteil an ^{14}C von C_3H_8 in den biogenen Gasprodukten berechnet. Es stammen 56% des ^{14}C in den Gasprodukten von C_3H_8 .

$$\left(\frac{m^{14}\text{C in C}_3\text{H}_8}{m^{14}\text{C in Gasprodukte}} \right) * 100\% = 56\%$$

Formel 15

Diese Berechnung wird äquivalent für die Simulationen 5.0, 7.5, 10.0 und 15.0 durchgeführt und der Verlauf in Abbildung 35 dargestellt.

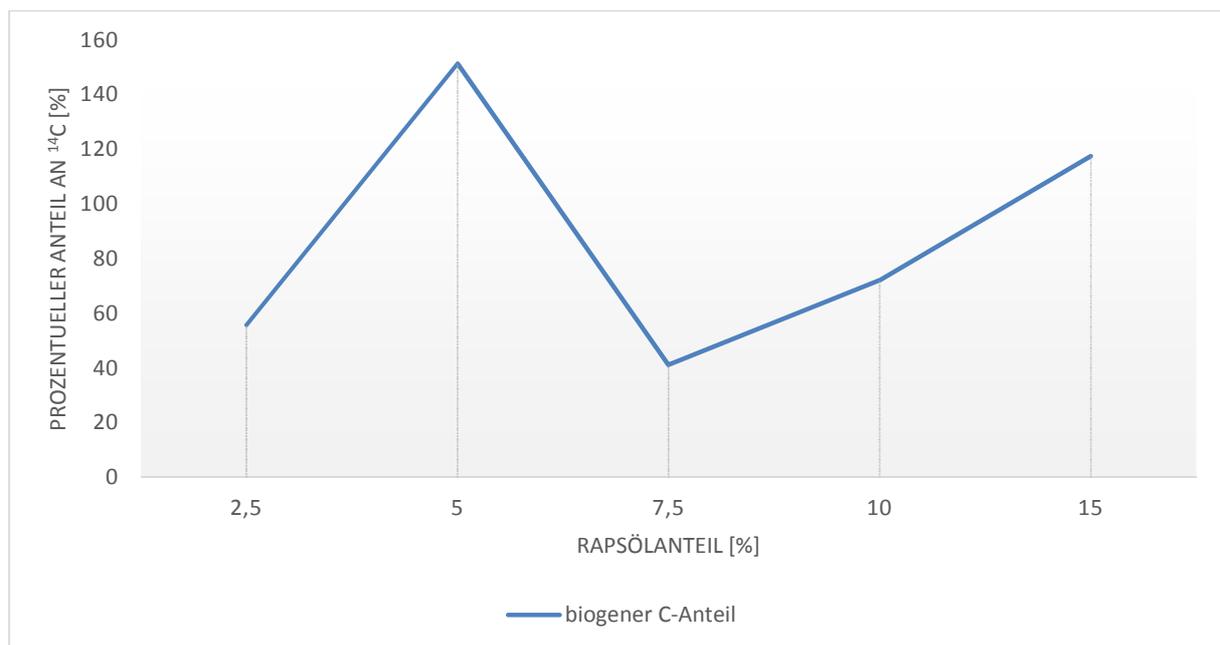


Abbildung 35: Verlauf des ^{14}C im biogenen C_3H_8

In der Simulation wird angenommen, dass das Glycerin zu 100% C_3H_8 umgesetzt wird. Wie in Abbildung 35 ersichtlich, entsteht, basierend auf der Simulation mehr C_3H_8 , als experimentell tatsächlich gebildet wird (siehe Punkt 5% und 15%). Dieser Überschuss an Gasprodukten hängt mit der Masse an produziertem, biogenem Treibstoff

zusammen. Bei Experiment 5.0 und 15.0 wird experimentell mehr biogener Treibstoff gebildet als in der Simulation errechnet wird (siehe Abbildung 34). Das entgegengesetzte Phänomen ist bei Punkt 7,5% zu erkennen. Durch die experimentell niedrige produzierte Menge an biogenem Treibstoff ist die Schwankung bei diesem Punkt am größten.

Bei den Simulationen 2.5, 7.5 und 10.0 beträgt die Masse an Kohlenstoff im biogenen C_3H_8 weniger als die Gesamtmasse an ^{14}C in den Gasprodukten. Der Rest der Masse an ^{14}C in den Gasprodukten kann in der Realität ebenso zu Methan, Ethan oder anderen Produkten umgesetzt werden. Die entstehenden Produkte und Reaktionsmechanismen sind jedoch nicht bestimmt worden.

Um den Rest der Masse an ^{14}C in den Gasprodukten zu bestimmen, wird angenommen, dass sich 50% zu Methan (C_1H_4) und 50% zu Ethan (C_2H_6) umsetzen. Es wird eine Beispielrechnung für die Simulation 2.5 durchgeführt.

$$m^{14}C \text{ in } C_1H_4 = \frac{1,68 - 0,94}{2} = 0,37 \text{ kg} \quad \text{Formel 16}$$

$$m^{14}C \text{ in } C_2H_6 = \frac{1,68 - 0,94}{2} = 0,37 \text{ kg} \quad \text{Formel 17}$$

Von 1,68 kg ^{14}C in den biogenen Gasprodukten stammen 0,94 kg ^{14}C von C_3H_8 , 0,37 kg ^{14}C von C_2H_6 und 0,37 kg ^{14}C von C_1H_4 . Es wird angenommen, dass sich das gesamte Glycerin zu 0,94 kg C_3H_8 umsetzt. Die restlichen 0,74 kg biogenes C_1H_4 und C_2H_6 entstehen aus den Carbonsäuren.

Basierend auf diesen Annahmen kann der biogene Anteil der Gasprodukte im VGO bestimmt werden. Es wird eine Beispielrechnung für die Simulation 2.5 für C_2H_6 durchgeführt.

$$m^{14}C \text{ in } C_1H_4 = \frac{1,68 - 0,94}{2} = 0,37 \text{ kg} \quad \text{Formel 18}$$

$$m_{\text{C in C}_1\text{H}_4} = 12,01 \text{ g}$$

$$n_{\text{C in C}_1\text{H}_4} = \frac{m_{^{14}\text{C in C}_1\text{H}_4}}{m_{\text{C in C}_1\text{H}_4}} = 30,77 \text{ mol} \quad \text{Formel 19}$$

$$m_{\text{H in C}_1\text{H}_4} = 4 * 30,77 \text{ mol} * M_{\text{C}} \quad \text{Formel 20}$$

$$m_{\text{C}_1\text{H}_4} = m_{\text{C in C}_1\text{H}_4} + m_{\text{H in C}_1\text{H}_4} = 0,49 \text{ kg} \quad \text{Formel 21}$$

Mit Formel 21 kann die Masse an biogenem C_1H_4 bestimmt werden. Diese beträgt 0,49 kg. Diese Berechnung wird äquivalent für die Massen von C_2H_6 und C_3H_8 durchgeführt. Anschließend werden die biogenen Massen von C_1H_4 , C_2H_6 und C_3H_8 summiert. Diese Summe entspricht dem biogenen Anteil der Gasprodukte im VGO. Es befinden sich 2,10 kg biogene Gasprodukte im VGO.

$$m_{\text{biogene Gasprodukte im VGO}} = 2,10 \text{ kg}$$

Die Masse an Gasprodukten im VGO wird anhand der Massenbilanz berechnet.

$$m_{\text{Gasprodukte im VGO}} = 26,08 \text{ kg}$$

Dadurch kann gezeigt werden, welcher Anteil an Gasprodukten im VGO, basierend auf den getroffenen Annahmen, biogen ist. Bei der Simulation 2.5 beträgt der biogene Anteil in den Gasprodukten 8,1%.

Diese Berechnung wird äquivalent für die Simulation 7.5 und 10.0 durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 10 dargestellt. Wie bereits erwähnt, betragen bei der Simulation 5.0 und 10.0 die Massen an ^{14}C im C_3H_8 über 100%. Diese Ergebnisse sind auf Ungenauigkeiten in der Messung oder in den Bilanzen zurückzuführen. Daher wird der Gehalt an biogenen Gasprodukten im VGO für die Simulationen 5.0 und 10.0 nicht

berechnet. Die Darstellung der ^{14}C -Analysen in einer Gleichung, in der die Gasprodukte nicht enthalten sind, führt zu Ungenauigkeiten. Bei weiteren Vergleichen und Berechnungen ist daher Vorsicht geboten. Bei Durchführung weiterer Experimente ist das Messen der ^{14}C -Daten in den Gasprodukten notwendig.

Tabelle 10: Ergebnisse der Berechnung des biogenen Anteils des VGOs

Simulation	gasförmiger Anteil des VGOs	biogener Anteil des VGOs	
Simulation 2.5	26,1 kg	2,1 kg	8,1%
Simulation 5.0	26,3 kg	-	-
Simulation 7.5	28,6 kg	8,6 kg	30,2%
Simulation 10.0	28,5 kg	6,5 kg	22,7%
Simulation 15.0	27,7 kg	-	-

Ein weiterer Grund für die Schwankungen des ^{14}C -Gehalts im Kohlenstoffanteil von C_3H_8 ist womöglich auf auftretende Verkokungen und Polymerisationen zurückzuführen. Verkokungen treten vor allem bei hohen Temperaturen und zu geringer H_2 -Zufuhr auf. Dadurch kommt es zur Abnahme der Katalysatoraktivität. Die entstandenen Radikale können nicht mehr abgesättigt werden können und verbinden sich untereinander zu Ketten. Dieser Vorgang wird radikalische Polymerisation genannt. [33]

6 Bewertung

Die Beurteilung der Experimente 2.5 bis 15.0 erfolgt nach drei Kriterien:

- Energetische Kraftstoffeffizienz
- Treibhausgaseinsparung
- Rohstoffverfügbarkeit

Diese drei Kriterien sollen in späterer Folge helfen, einen Vergleich von alternativen Biotreibstoffen mit fossilen Treibstoffen zu erstellen.

6.1 Energetische Kraftstoffeffizienz

Die energetische Kraftstoffeffizienz gibt die Menge an Energie an, die aus dem eingesetzten Rohöl stammt und sich in den Treibstoff überführen lässt. Zur Veranschaulichung der Energiegehalte während des Hydrotreating-Prozesses werden nachfolgend die Heizwerte von Rapsöl und Wasserstoff angeführt (siehe Tabelle 11). Für die Heizwerte des RF werden die Ergebnisse, welche in Kapitel 5.2.3.5 Heizwert ermittelt wurden, für die jeweiligen Experimente verwendet. Die Berechnung der energetischen Kraftstoffeffizienzen wird ohne einen H₂-Überschuss berechnet. Es wird eine Stöchiometrie von 1:1 angenommen.

Tabelle 11: Heizwerte

Substanz	Heizwert	Einheit	Quelle
Rapsöl	37,5	MJ/kg	[57]
H ₂	120,0	MJ/kg	BioGrace

Die Abbildung 36 zeigt die relevanten Stoffströme, die in einem Hydrotreating-Prozess von Triglyceriden eine Rolle spielen.

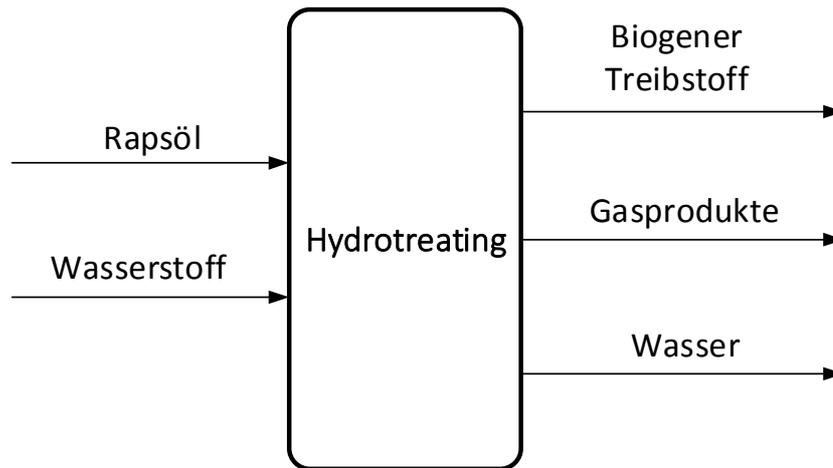


Abbildung 36: Modell für Hydrotreating-Prozess

Die nachfolgende Rechnung wird für das Experiment 2.5 durchgeführt. Folgende Daten werden für die Berechnung verwendet:

Tabelle 12: Relevante Stoffströme

Substanz	Masse	Einheit
Rapsöl	23,07	kg
Biogener Treibstoff	18,84	kg

Zunächst wird das Verhältnis des Energiegehalts des hydrierten Pflanzenöls dargestellt, der aus dem Energiegehalt des unbehandelten Pflanzenöls stammt.

$$\frac{37,5 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}_{\text{RÖ}}} * 0,02307 \text{ kg}_{\text{RÖ}}}{42,9 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}_{\text{RF}}} * 0,01884 \text{ kg}_{\text{RF}}} = 1,070 \frac{\text{MJ}_{\text{RÖ}}}{\text{MJ}_{\text{RF}}} \quad \text{Formel 22}$$

Ausgehend vom Mechanismus des HVO-Prozesses kann in diesem Fall von einem stöchiometrischen Wasserstoffbedarf von 15 H₂ je Triglycerid ausgegangen werden. Diese Menge an H₂ entspricht 0,042 kg H₂/18,84 kg Produkt.

Auf Basis dieser Berechnung können dem Produkt 0,002 kg H₂ zugerechnet werden. Der Restwasserstoff wird entweder zu H₂O oder C₃H₈ umgesetzt oder wird als Überschuss aus dem Reaktor befördert.

$$\frac{120,0 \text{ MJ/kg}_{\text{H}_2} * 0,002 \text{ kg}_{\text{H}_2}}{42,9 \text{ MJ/kg}_{\text{RF}} * 0,01884 \text{ kg}_{\text{RF}}} = 0,006 \frac{\text{MJ}_{\text{H}_2}}{\text{MJ}_{\text{RF}}} \quad \text{Formel 23}$$

Um nun zu einem repräsentativen Ergebnis für die energetische Kraftstoffeffizienz zu gelangen, wird an dieser Stelle der Energiegehalt des umgesetzten H₂ zum Energiegehalt des unbehandelten Pflanzenöls addiert.

$$1,070 \frac{\text{MJ}_{\text{RÖ}}}{\text{MJ}_{\text{RF}}} + 0,006 \frac{\text{MJ}_{\text{H}_2}}{\text{MJ}_{\text{RF}}} = 1,076 \frac{\text{MJ}}{\text{MJ}_{\text{RF}}} \quad \text{Formel 24}$$

In Tabelle 13 werden die Ergebnisse der energetischen Kraftstoffeffizienz dargestellt. Bei Experiment 15.0 wird am meisten Energie, welche aus dem Rapsöl stammt, in den RF überführt. Das heißt, dass die energetische Ausbeute am höchsten ist. Es müssen 1,001 MJ Energie pro MJ RF aus dem Rapsöl aufgewendet werden.

Tabelle 13: Energetische Kraftstoffeffizienz

Experiment	Energetische Kraftstoffeffizienz
Experiment 2.5	1,076 MJ/MJ _{RF}
Experiment 5.0	1,017 MJ/MJ _{RF}
Experiment 7.5	1,131 MJ/MJ _{RF}
Experiment 10.0	1,012 MJ/MJ _{RF}
Experiment 15.0	1,001 MJ/MJ _{RF}

6.2 Treibhausgaseinsparung

In diesem Kapitel werden die Treibhausgasemissionen des Gesamtprozesses der RF-Herstellung basierend auf Rapsöl ermittelt. Die Treibhausgasberechnung wird für die Experimente 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 und 15.0 durchgeführt.

6.2.1 Prinzip

Das EU-Projekte „BIOGRACE“ stellt die Grundlage für den Vergleich des Einsparungspotentials an Treibhausgasemissionen gegenüber fossilen Treibstoffen dar. Die Treibhausgasberechnung erfolgt auf Basis der EU-Richtlinien zur Förderung erneuerbarer Energieträger (2009/28/EG). [34] Die Ergebnisse der Treibhausgasberechnung werden als CO₂-Äquivalent pro Megajoule RF-Treibstoff dargestellt (gCO_{2,eq}/MJ_{RF}).

6.2.2 Berechnungsmethode nach EU-Richtlinien (2009/28/EG) [34]

Im folgenden Unterkapitel wird die Methode zur Berechnung der Treibhausgasemissionen näher erläutert und im Detail erklärt. Laut EU-Richtlinien werden die Treibhausgasemissionen wie folgt berechnet: [58]

$$E = e_c + e_l + e_p + e_{td} + e_u + e_{sca} + e_{ccs} + e_{ccr} + e_{ee} \quad \text{Formel 25}$$

wobei:

E = Gesamtemission bei Verwendung des eingesetzten Kraftstoffs

e_c = Emissionen bei der Gewinnung und beim Anbau der Rohstoffe

e_l = auf das Jahr umgerechnete Emissionen aufgrund von Kohlenstoffbestandsänderungen durch Landnutzungsänderungen

-
- e_p = Emissionen infolge der Bearbeitung
- e_{td} = Emissionen infolge von Transport und Vertrieb
- e_u = Emissionen, die bei Nutzung des Kraftstoffs anfallen
- e_{sca} = Emissionseinsparung durch Akkumulierung von Kohlenstoff im Boden aufgrund von besserer landwirtschaftlicher Bewirtschaftung
- e_{ccs} = Emissionseinsparung durch Abscheidung und geologische Speicherung von Kohlendioxid
- e_{ccr} = Emissionseinsparung durch Abscheidung und Ersetzung von Kohlendioxid
- e_{ee} = Emissionseinsparung durch überschüssige Elektrizität aus Kraft-Wärme-Kopplung

6.2.3 Getroffene Annahmen

- Aufgrund von Landnutzungsänderungen werden die auf das Jahr umgerechneten Emissionen infolge der Bestandsänderungen von Kohlenstoff in der Berechnung vernachlässigt
- Keine Emissionseinsparungen durch die Akkumulierung von Kohlenstoff im Boden infolge besserer landwirtschaftlicher Bewirtschaftung
- Abscheidung und geologische Speicherung von Kohlendioxid trägt nicht zur Emissionseinsparungen bei
- Abscheidung und Ersetzung von Kohlendioxid tragen ebenfalls nicht zur Emissionseinsparungen bei
- Keine Emissionseinsparung durch Nutzung überschüssiger Elektrizität aus Kraft-Wärme-Kopplung

- Emissionen, die bei der Herstellung der Anlagen sowie bei derer Ausrüstung entstehen, „Graue Energie“ genannt, werden bei der Berechnung nicht berücksichtigt.
- Zur Berechnung der CO₂-Äquivalente werden die globalen Treibhausgaspotentiale der Gase wie folgt festgelegt: [34]

CO₂: 1

N₂O: 296

CH₄: 23

- Die Einsparung der Treibhausgase ergibt sich über folgende Gleichung:

$$\text{EINSPARUNG} = (E_F - E_B)/E_F$$

Formel 26

E_B = Gesamtemissionen bei der Verwendung des Biotreibstoffs oder des flüssigen Bio-Brennstoffs

E_F = Gesamtemissionen des fossilen Vergleichskraftstoffs (entspricht Diesel nach der Definition des EU-Projekts „BIOGRACE“)

$E_F = 83,8 \text{ CO}_{2,\text{eq}}/\text{MJ}$ [63]

Durch die getroffenen Annahmen ergibt sich folgende Vereinfachung zur Berechnung der Treibhausgasemissionen:

$$E = e_c + e_p + e_{td} + e_u$$

Formel 27

6.2.4 Kultivierung

In der Phase der Kultivierung fallen zusätzliche Treibhausgase aufgrund von Düngemitteln und Pestiziden an, die für die Produktion der Rapspflanze notwendig sind. Den Hauptteil der Treibhausgase nimmt das Lachgas (N₂O) ein. Weiters zu berücksichtigen sind die Treibhausgase, welche durch den Kraftstoffverbrauch von landwirtschaftlichen Maschinen anfallen. Die benötigten Mengen an Düngemitteln, Pestiziden und Treibstoffen sowie die entstehenden Lachgasemissionen wurden aus dem Berechnungstool für Treibhausgase von „BioGrace“ entnommen.

In Tabelle 14 sind die gesamten Einflüsse sowie die CO₂-Äquivalente bei der Kultivierung von Rapsölpflanzen dargestellt.

Tabelle 14: Treibhausgaseinflüsse aus der Kultivierung

Einflussfaktoren	CO₂-Äquivalent			
Ausbeute	3113	kg/(ha*a)		
Feuchtigkeitsgehalt	10	%		
Agrarchemikalien				
N-Dünger	137,4	kg N/(ha*a)	808,0	kg CO _{2,eq} /(ha*a)
P ₂ O ₅ -Dünger	33,7	kg P ₂ O ₅ /(ha*a)	34,1	kg CO _{2,eq} /(ha*a)
K ₂ O-Dünger	49,5	kg K ₂ O/(ha*a)	28,5	kg CO _{2,eq} /(ha*a)
CaO-Dünger	19,0	kg CaO/(ha*a)	2,5	kg CO _{2,eq} /(ha*a)
Pestizide	1,2	kg/(ha*a)	13,2	kg CO _{2,eq} /(ha*a)
EFB	0,0	kg/(ha*a)	0	kg CO _{2,eq} /(ha*a)
Dung	0,0	kg N/(ha*a)	0	kg CO _{2,eq} /(ha*a)
Saatmaterial	6,0	kg/(ha*a)	4,4	kg CO _{2,eq} /(ha*a)
N₂O-Feldemissionen	3,1	kg/(ha*a)	917,6	kg CO _{2,eq} /(ha*a)
Treibstoffverbrauch (Diesel)	2963	MJ/(ha*a)	259,7	kg CO _{2,eq} /(ha*a)
Summe			2067,9	kg CO _{2,eq} /(ha*a)
Summe			44,3	g CO_{2,eq}/MJ_{RF}

6.2.5 Transport

Für den Transport werden, laut einer persönlichen Mitteilung von W. Hofer [62], die Standardwerte von BioGrace angenommen. [34] Die Distanzen werden bei dieser Berechnung immer verdoppelt, da man in der Treibhausgasberechnung den Hin- und Rückweg berücksichtigt.

Tabelle 15: Treibhausgaseinflüsse des Transports

Transportmittel	Distanz	CO ₂ -Äquivalent
Rohstoff zur Raffinerie (LKW)	50 km	0,54 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}
RF zur Lagerstätte (LKW)	150 km	0,31 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}
RF zur Tankstelle (LKW)	150 km	0,31 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}

6.2.6 Gesamtprozess

Der Gesamtprozess besteht aus der Extraktion und der Hydrierung. Bei der Extraktion wird davon ausgegangen, dass der Bedarf an elektrischer Energie und Wärme durch Verbrennung von Biomasserückständen zur Verfügung gestellt wird. In der Hydrierung entsteht durch exotherme Reaktionen Energie. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die benötigte Elektrizität und der benötigte Dampf keine zusätzlichen Treibhausgasemissionen produzieren. [35]

Die CO₂-Emissionen, die bei der Hydrierung entstehen, stammen von der Produktion von H₂. Ausgehend von der Masse an benötigtem H₂ kann nun das CO₂-Äquivalent für H₂ berechnet werden: [35]

Standardwert von H₂ für HVO/RF: 87,32 gCO_{2,eq}/MJ [34]

Heizwert von H₂: 120,00 MJ/kg [63]

Tabelle 16: Treibhausgaseinflüsse der einzelnen Prozesse

Prozess	CO ₂ -Äquivalent
Extraktion	9,38 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}
Hydrierung	15,43 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}

6.2.7 Endergebnis

Bei der Rapsextraktion muss berücksichtigt werden, dass 38,7 % Rapskuchen als Nebenprodukt anfallen. Daher wird das CO₂-Äquivalent der Kultivierung, der Trocknung, der Extraktion und dem Transport der Rapsfrucht zur Ölmühle mit einem Verteilungsfaktor von 0,613 multipliziert. Tabelle 17 und Tabelle 18 zeigen die Endergebnisse der Treibhausgasberechnung.

Tabelle 17: Treibhausgaseinsparung des Experiments 2.5

Phase	CO ₂ -Äquivalent	Anteil
Kultivierung	27,14 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	54,60 %
Trocknung der Rapskörner	0,44 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	0,88 %
Transport	0,95 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	1,91 %
Raps zur Raffinerie	0,33 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	
RF zu Lagerstätte	0,31 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	
RF zur Tankstelle	0,31 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	
Gesamtprozess	21,18 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	42,61 %
Summe	49,70 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	100,00 %
Treibhausgaseinsparung	40,69 %	

Tabelle 18: Treibhausgaseinsparung des Experiments 15.0

Phase	CO ₂ -Äquivalent	Anteil
Kultivierung	25,60 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	54,80 %
Trocknung der Rapskörner	0,44 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	0,93 %
Transport	0,92 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	1,98 %
Raps zur Raffinerie	0,31 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	
RF zu Lagerstätte	0,31 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	
RF zur Tankstelle	0,31 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	
Gesamtprozess	19,75 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	42,29 %
Summe	46,71 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	100,00 %
Treibhausgaseinsparung	44,26 %	

In Tabelle 19 werden die Einsparungspotentiale der Treibhausgase gegenüber der Nutzung von fossilem Diesel dargestellt. Die Treibhausgaseinsparungen sind auf 100% Einsatzstoff bezogen. Bei Experiment 2.5 gelingt es, pro 23,07 kg eingesetztem Rapsöl 40,7% Treibhausgase einzusparen.

Tabelle 19: Ergebnisse der Treibhausgaseinsparung

Experiment	Treibhausgaseinsparung
Experiment 2.5	40,7 %
Experiment 5.0	43,9 %
Experiment 7.5	37,9 %
Experiment 10.0	42,9 %
Experiment 15.0	44,3 %

In Abbildung 37 wird der Verlauf der Treibhausgaseinsparungen über den zunehmenden Rapsölanteil gezeigt. Bei den Experimenten 5.0, 10.0 und 15.0 können die größten Anteile an Treibhausgasen eingespart werden. Diese Maximalwerte der Treibhausgaseinsparung korrelieren mit den Ergebnissen der energetischen Kraftstoffeffizienzen bei diesen Experimenten (siehe Tabelle 13).

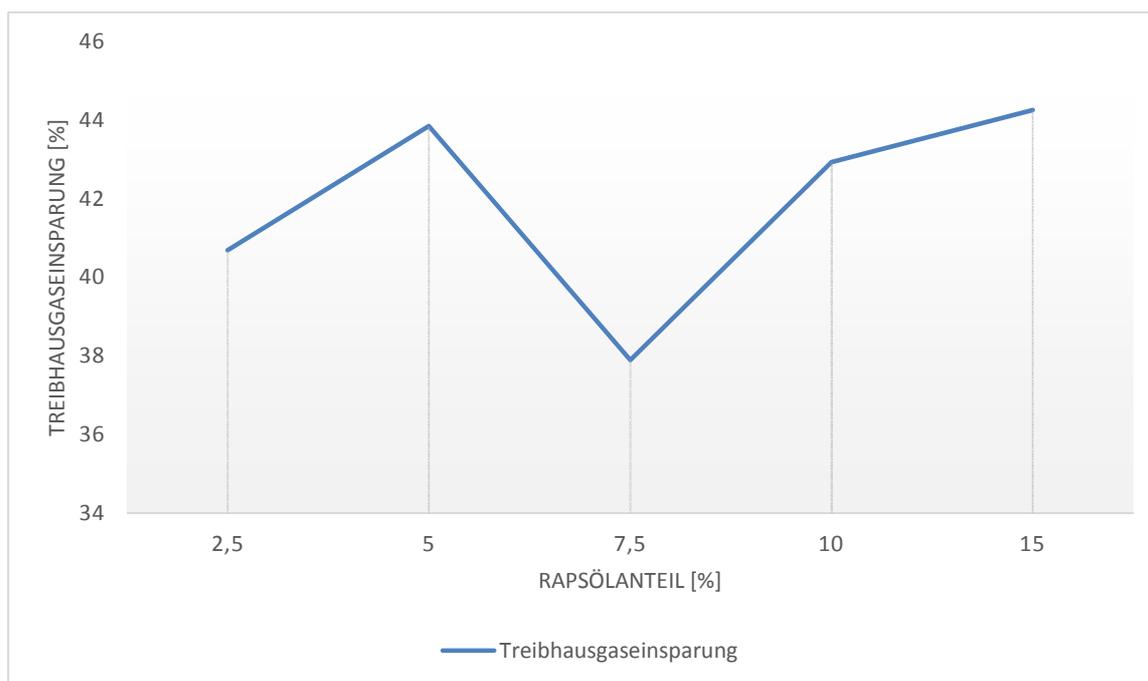


Abbildung 37: Verlauf der Treibhausgaseinsparung über die steigende Rapsölmenge

In Tabelle 20 werden die Treibhausgaseinsparungen, welche auf den prozentuellen Anteil an biogenem Einsatzstoff bezogen sind, angegeben. Bei Experiment 2.5 gelingt es, pro 2,5% eingesetztem Rapsöl 1,0% Treibhausgase einzusparen.

Tabelle 20: Ergebnisse der Treibhausgaseinsparung bezogen auf den Rapsölanteil

Experiment	Treibhausgaseinsparung
Experiment 2.5	1,0 %
Experiment 5.0	2,2 %
Experiment 7.5	2,9 %
Experiment 10.0	4,3 %
Experiment 15.0	6,6 %

In Abbildung 38 wird der Verlauf der Einsparungen an Treibhausgasen bezogen auf den prozentuellen Anteil an Rapsöl dargestellt. Es ist ein steigender Trend der Treibhausgaseinsparung mit steigendem prozentuellen Anteil an Rapsöl zu sehen.

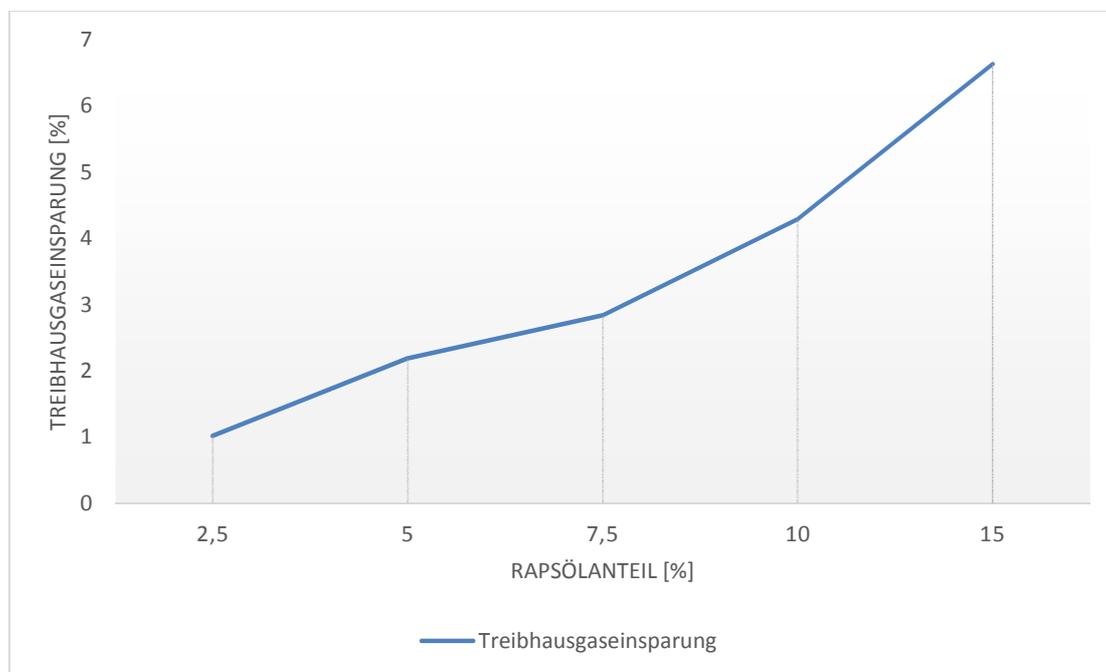


Abbildung 38: Verlauf der Treibhausgaseinsparung über den prozentuellen Anteil an Rapsöl

Um einen Vergleich mit alternativen Einsatzstoffen darzustellen werden die Treibhausgaseinsparungen eines Hydrotreating-Prozesses von UCO und AF ebenfalls über die BioGrace-Berechnungsmethode ermittelt.

Es werden die Treibhausgaseinsparungen mit den Daten des Experiments 15.0 ermittelt. Die Treibhausgaseinsparungen des Hydrotreating-Prozesses von UCO und AF werden gemeinsam in Tabelle 21 dargestellt, da die beiden Einsatzstoffe in BioGrace gleich bewertet werden und somit dieselben Einsparungen ergeben.

Tabelle 21: Treibhausgaseinsparung des Experiments 15.0 mit UCO/AF

Phase	CO₂-Äquivalent	Anteil
Kultivierung	0 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	
Transport	0,63 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	3,90 %
UCO/AF zur Raffinerie	0,01 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	
RF zu Lagerstätte	0,31 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	
RF zur Tankstelle	0,31 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	
Gesamtprozess	15,41 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	96,10 %
Summe	16,03 gCO _{2,eq} /MJ _{RF}	100,00 %
Treibhausgaseinsparung	80,87 %	

Anhand dieses Vergleichs kann man sehen, dass bei der Verwendung von UCO oder AF eine große Menge an Treibhausgasen eingespart werden kann, da bei diesen Einsatzstoffen die Teilprozesse der Kultivierung und der Extraktion wegfallen und bereits benutzte Einsatzstoffe im Prozess verwendet werden.

In Tabelle 22 werden die Treibhausgaseinsparungen für die Experimente 2.5 bis 15.0 bezogen auf den prozentuellen Anteil an UCO/AF dargestellt. Abbildung 39 zeigt den Verlauf der Treibhausgaseinsparung über den prozentuellen Anteil an UCO/AF.

Tabelle 22: Ergebnisse der Treibhausgaseinsparung bezogen auf den UCO/AF-Anteil

Experiment	Treibhausgaseinsparung
Experiment 2.5	1,9 %
Experiment 5.0	4,0 %
Experiment 7.5	5,9 %
Experiment 10.0	8,1 %
Experiment 15.0	12,1 %

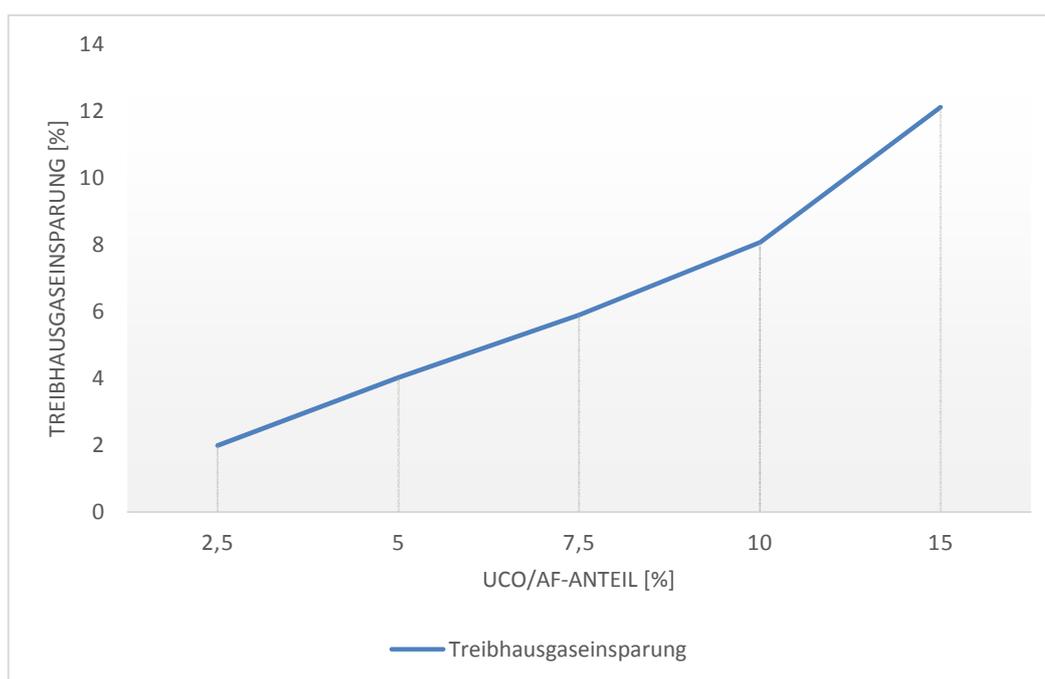


Abbildung 39: Verlauf der Treibhausgaseinsparung über den prozentuellen Anteil an UCO/AF

7 Rohstoffverfügbarkeit

Der vorhersehbare, steigende Trend der Biotreibstoffproduktion wird die Notwendigkeit an Biomasserohstoffen erheblich steigen lassen. Die Rohstoffe sollen auf nachhaltige Art und Weise, ohne Konkurrenz zur Lebensmittelindustrie und mit Beibehaltung der Biodiversität zugänglich gemacht werden. Dies erfordert eine solide politische Zusammenarbeit mit allen Mitgliedern der Produktkette.

7.1 Raps-Rohstoffverfügbarkeit:

Um die Rohstoffverfügbarkeit von Raps besser darzustellen werden in diesem Kapitel einige statistische Daten präsentiert. Da der Standort der Raffinerie bzw. der Anlage, in der der Rohstoff verarbeitet werden soll eine erhebliche Rolle spielt, wurde dieser mit Wien Schwechat festgelegt, da sich dort der Industriestandort der Raffinerie OMV befindet. Um sich einen gesamten Überblick über die Verfügbarkeit von Raps zu schaffen wurde auf die Österreich-, sowie die EU-weite und weltweite Rohstoffsituation eingegangen. In Abbildung 40 und Abbildung 41 wird ein Überblick über die jährliche Rapsernte und Rapsanbaufläche in Österreich und Europa dargestellt.

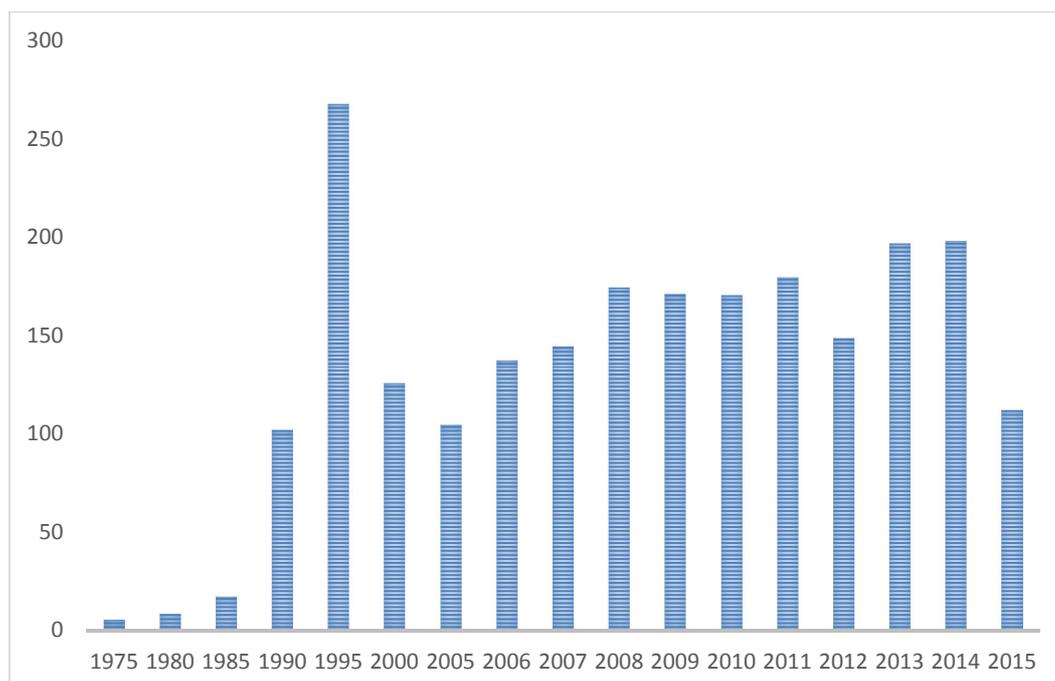


Abbildung 40: Erntemenge von Raps in Österreich (in 1000 t) [67]

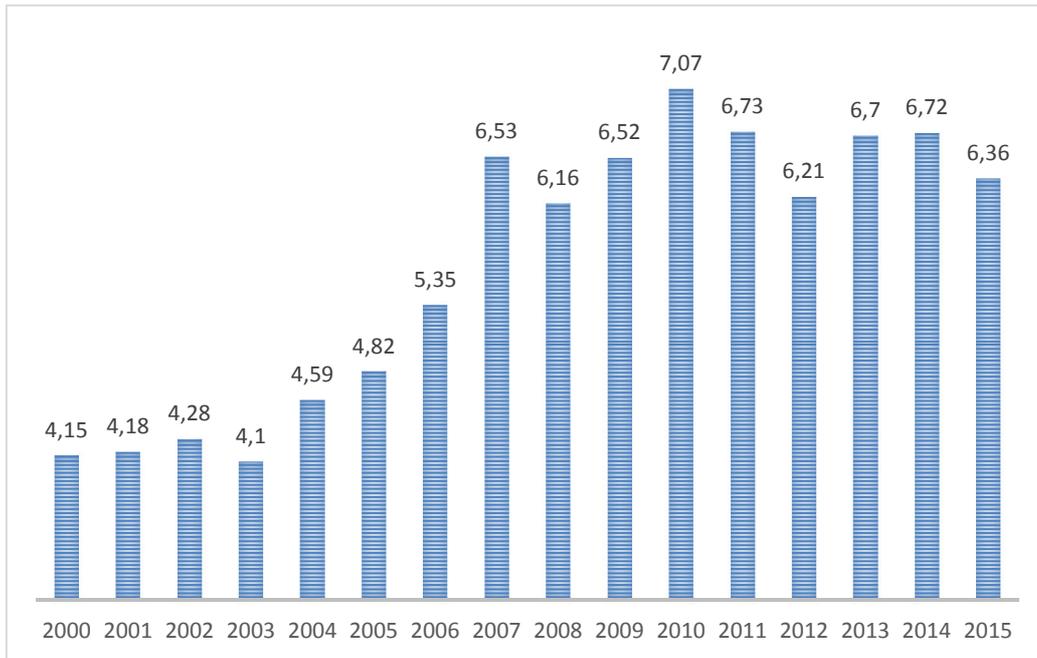


Abbildung 41: Rapsanbaufläche in Europa (in Mio. Hektar) [37]

Anhand der Abbildung 42 lässt sich sehen, dass die weltweite Rapsernte von ca. 72 Mio. t im Vorjahr auf ungefähr 67 Mio. t 2015 zurückgegangen ist. Grund für den Rückgang sind die Ernteminderungen in der EU. [65]

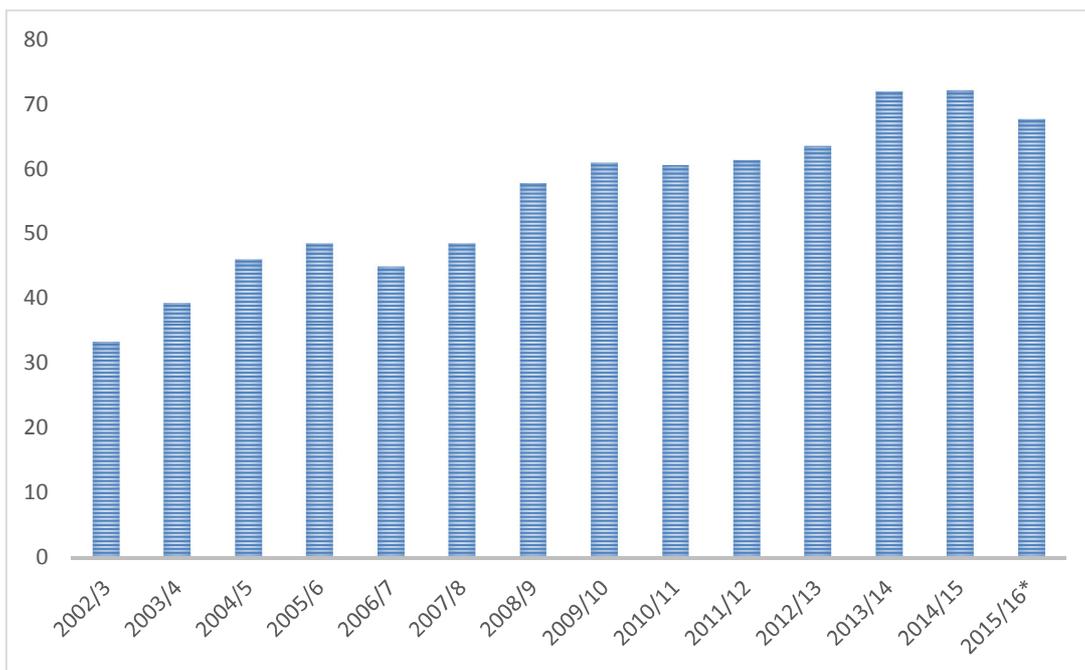


Abbildung 42: Erntemenge von Raps weltweit (in Mio. t) [38]

Die Tatsache, dass Rapsöl mit 1,4 Mio. t (Stand 2014 Deutschland) eine der wichtigsten Rohstoffquellen für den Biodieselanteil in Dieselkraftstoffen [66] darstellt, lässt sich an der steigenden Tendenz der Produktion von Rapsöl in Abbildung 43 sehen.

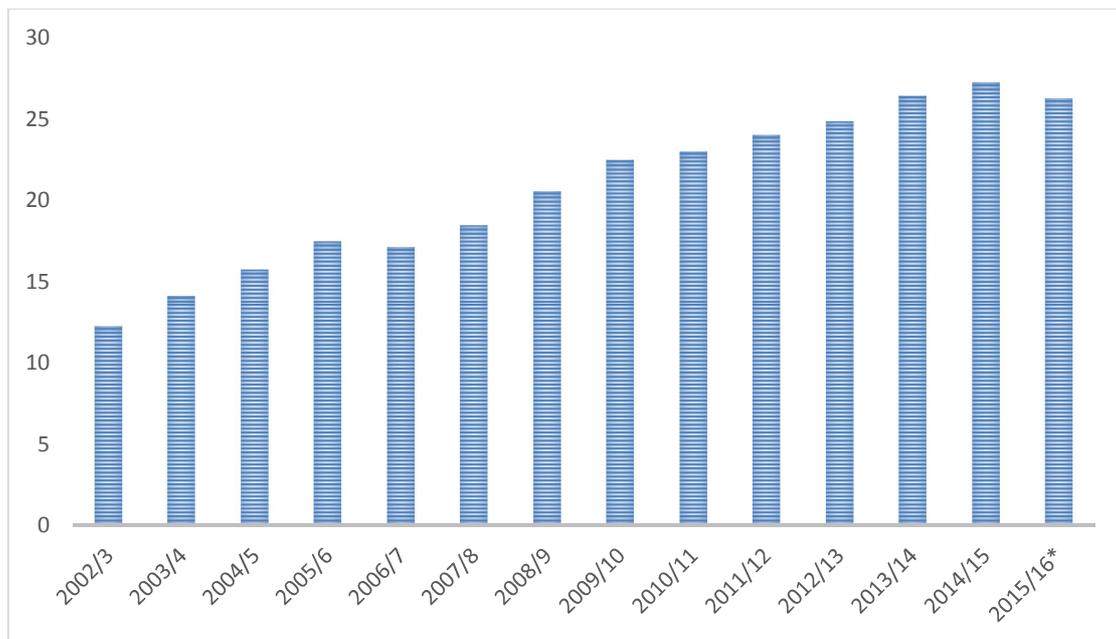


Abbildung 43: weltweite Rapsölproduktion (in Mio. t) [39]

Aus Angaben der Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen e.V. (UFOP) [66] ist der Rapsölbedarf gegenüber 2013 um 238 000 t auf 1,4 Mio. t gestiegen.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Rohstoffverfügbarkeit im Wesentlichen von der Nachfrage abhängt. Nicht zu vernachlässigen sind Gesichtspunkte, wie Wirtschaftlichkeit des Rohstoffs, preispolitischer Spielraum und der Einkaufspreis.

8 Zusammenfassung

Die Ergebnisse und Bilanzen der Cohydrierung von VGO mit Pflanzenöl konnten in dieser Arbeit aufgearbeitet und dargestellt werden. Durch die von der OMV bereitgestellten ¹⁴C-Analysen war es möglich den Anteil an biogenem Kohlenstoff in den Experimenten zu bestimmen und somit eine Kohlenstoffbilanz zu erstellen.

Mit Hilfe der Simulation der Hydrodeoxygenierung war es möglich einen Vergleich mit den experimentellen Daten der OMV darzustellen. Die Massen an biogenem Treibstoff zeigen mit Ausnahme des Experiments 7.5 eine gute Vergleichbarkeit und ergeben durchschnittlich eine Übereinstimmung von 94 - 100%.

Aus der Berechnung der Heizwerte der biogenen Treibstoffe war es möglich die energetische Kraftstoffeffizienz zu ermitteln. Auf Basis der Berechnungssoftware BioGrace konnten die Treibhausgaseinsparungen berechnet werden.

In Tabelle 23 werden die Ergebnisse der Bewertung der Experimente 2.5 und 15.0 dargestellt.

Tabelle 23: Zusammenfassung der Bewertung

Kriterium	Experiment 2.5	Experiment 15.0
Energetische Kraftstoffeffizienz	1,076 MJ/MJ _{RF}	1,001 MJ/MJ _{RF}
Treibhausgaseinsparung	40,7%	44,3%

9 Verzeichnisse

9.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Umesterung von Triglyceriden [4]	5
Abbildung 2: Verlauf von Eingangs- und Ausgangsströmen eines Veresterungs- und Hydrotreating-Prozesses zur Herstellung von Biodiesel [5]	7
Abbildung 3: Chemischer Mechanismus eines HVO-Prozesses [5]	7
Abbildung 4: Reaktionsgleichung der Hydrodeoxygenierung [8]	10
Abbildung 5: Reaktionsgleichung der Decarboxylierung [8]	10
Abbildung 6: Verlauf von Siedepunkt und Cetan-Zahl von n- und iso-Paraffinen in Kerosin- und Dieselpbereichen [11].....	11
Abbildung 7: HEFA-Produktion - Produktausbeute [8].....	12
Abbildung 8: Schematische Darstellung des Co-processings [13].....	19
Abbildung 9: Alternativen zum Hydroprocessing von Pflanzenölen [16].....	20
Abbildung 10: Ecofining-Prozess [40].....	23
Abbildung 11: Bio-Synfining-Prozess [43].....	26
Abbildung 12: Produktion von UPM Biodiesel [54]	27
Abbildung 13: CO ₂ -Einsparung durch Evolution Diesel [23]	29
Abbildung 14: Verlauf der Produktion von erneuerbarem Diesel [61]	35
Abbildung 15: Fließbild einer HDS-Anlage	38
Abbildung 16: Fließbild einer Aminwäsche	40
Abbildung 17: Vergleich der Produktausbeuten von Naphtha, Kerosin und Gasöl... ..	44
Abbildung 18: Verlauf der Flüssigprodukte bei unterschiedlicher Rapsölbeimengung	45
Abbildung 19: detaillierte Darstellung der Flüssigprodukte mit geringem Produktanteil	45
Abbildung 20: Verteilung der Gase des Experiments 0.0	46
Abbildung 21: Verteilung der Gase des Experiments 15.0	46
Abbildung 22: Verlauf der gasförmigen Produkte	47
Abbildung 23: Element-Diagramm des Experiments 2.5	51
Abbildung 24: Element-Diagramm des Experiments 15.0	51
Abbildung 25: Verlauf der biogenen Produkte	52
Abbildung 26: detaillierte Darstellung des Punkts 2,5% Rapsölanteil.....	52
Abbildung 27: Verlauf der H/C-Verhältnisse	54
Abbildung 28: Verlauf der Heizwerte	55
Abbildung 29: Hydrierung des Ölsäuretriglycerids	56
Abbildung 30: H ₂ -Bedarf eines Ölsäuremoleküls des Triglycerids einer idealen Hydrodeoxygenierung	57
Abbildung 31: Element-Diagramm der Simulation 2.5	60
Abbildung 32: Element-Diagramm der Simulation 15.0	60
Abbildung 33: Verlauf der Ausbeute an biogenem Treibstoff.....	61
Abbildung 34: Effizienzbild der Ausbeute an biogenem Treibstoff.....	62
Abbildung 35: Verlauf des ¹⁴ C im biogenen C ₃ H ₈	64
Abbildung 36: Modell für Hydrotreating-Prozess	69
Abbildung 37: Verlauf der Treibhausgaseinsparung über die steigende Rapsölmenge	78
Abbildung 38: Verlauf der Treibhausgaseinsparung über den prozentuellen Anteil an Rapsöl	79

Abbildung 39: Verlauf der Treibhausgaseinsparung über den prozentuellen Anteil an UCO/AF	81
Abbildung 40: Erntemenge von Raps in Österreich (in 1000 t) [67].....	82
Abbildung 41: Rapsanbaufläche in Europa (in Mio. Hektar) [37]	83
Abbildung 42: Erntemenge von Raps weltweit (in Mio. t) [38].....	83
Abbildung 43: weltweite Rapsölproduktion (in Mio. t) [39]	84

9.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kälteeigenschaften von HEFA1 und HEFA2.....	13
Tabelle 2: Vergleich von Renewable Fuel mit Petroleum-Diesel und FAME [16]	21
Tabelle 3: Elementarzusammensetzung VGO und Rapsöl	41
Tabelle 4: Bezeichnung der Experimente	41
Tabelle 5: Berechnung H ₂ für Experiment 0.0	42
Tabelle 6: Eingangsströme für Experiment 0.0.....	43
Tabelle 7: Massen an Rapsöl und biogenem Treibstoff.....	49
Tabelle 8: Einsatzströme der Simulation	58
Tabelle 9: Molmassen	58
Tabelle 10: Ergebnisse der Berechnung des biogenen Anteils des VGOs	67
Tabelle 11: Heizwerte.....	68
Tabelle 12: Relevante Stoffströme	69
Tabelle 13: Energetische Kraftstoffeffizienz.....	70
Tabelle 14: Treibhausgaseinflüsse aus der Kultivierung	74
Tabelle 15: Treibhausgaseinflüsse des Transports	75
Tabelle 16: Treibhausgaseinflüsse der einzelnen Prozesse.....	76
Tabelle 17: Treibhausgaseinsparung des Experiments 2.5	76
Tabelle 18: Treibhausgaseinsparung des Experiments 15.0.....	77
Tabelle 19: Ergebnisse der Treibhausgaseinsparung	77
Tabelle 20: Ergebnisse der Treibhausgaseinsparung bezogen auf den Rapsölanteil	78
Tabelle 21: Treibhausgaseinsparung des Experiments 15.0 mit UCO/AF.....	80
Tabelle 22: Ergebnisse der Treibhausgaseinsparung bezogen auf den UCO/AF-Anteil	81
Tabelle 23: Zusammenfassung der Bewertung	85

9.3 Literaturverzeichnis

- [1] S. N. Naik, V. V. Goud, P. K. Rout, and A. K. Dalai, "Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 2, pp. 578–597, Feb. 2010.
- [2] R. a. Lee and J.-M. Lavoie, "From first- to third-generation biofuels: challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity," *Anim. Front.*, vol. 3, no. 2, pp. 6–11, 2013.
- [3] R. Fink and S. Medved, "Global perspectives on first generation liquid biofuel production," *Turkish J. Agric. For.*, vol. 35, no. 5, pp. 453–459, 2011.
- [4] D. R. Tobergte and S. Curtis, *Energie aus Biomasse*, vol. 53, no. 9. 2013.

-
- [5] M. A. Engman, T. Hartikka, M. Honkanen, U. Kiiski, M. Kuronen, S. Mik-, and N. O. Oyj, *Hydrotreated vegetable oil (HVO)*. 2014.
- [6] “The future of climate-friendly aviation : Ten percent alternative aviation fuels by 2025 Dear readers ,”
- [7] H. Aatola, M. Larmi, T. Sarjovaara, and S. Mikkonen, “Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NO_x, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine. SAE Technical Paper 2008-01-2500,” *SAE Tech. Pap.*, no. 724, p. 12, 2008.
- [8] L. Starck, L. Pidol, N. Jeuland, T. Chapus, P. Bogers, and J. Bauldreay, “Production of Hydroprocessed Esters and Fatty Acids (HEFA) — Optimisation of Process Yield,” *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. d’IFP Energies Nouv.*, 2014.
- [9] N. Schwaiger, “Lignozellulose basierte sauerstoffhaltige Diesel - ersatzkraftstoffe,” 2015.
- [10] M. E. Hums, R. A. Cairncross, and S. Spatari, “Life-Cycle Assessment of Biodiesel Produced from Grease Trap Waste,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 5, pp. 2718–2726, 2016.
- [11] P. Baladincz and J. Hancsók, “Fuel from waste animal fats,” *Chem. Eng. J.*, vol. 282, pp. 152–160, 2015.
- [12] G. Seber, R. Malina, M. N. Pearlson, H. Olcay, J. I. Hileman, and S. R. H. Barrett, “Environmental and economic assessment of producing hydroprocessed jet and diesel fuel from waste oils and tallow,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 67, pp. 108–118, 2014.
- [13] W. Weindorf, “V ERGLEICHENDE B ETRACHTUNG DER H ERSTELLUNG IM C O -P ROCESSING HYDRIERTEN P FLANZENÖLEN,” 2008.
- [14] N. Schmitz, J. Henke, and K. Gernot, “Biokraftstoffe - Eine vergleichende Analyse,” *Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe*, pp. 1–164, 2009.
- [15] R. Kühl and V. Hart, *Marktstruktur- und Verwendungsanalyse von Öl- und Eiweißpflanzen, Endbericht, UFOP-Schriften Heft 34*. 2010.
- [16] R. Of, I. Of, and C. Of, “N Ew D Evelopment in,” *New York*, pp. 1–12.
- [17] A. V. Lavrenov, E. N. Bogdanets, Y. A. Chumachenko, and V. A. Likholobov, “Catalytic processes for the production of hydrocarbon biofuels from oil and fatty raw materials: Contemporary approaches,” *Catal. Ind.*, vol. 3, no. 3, pp. 250–259, 2011.
- [18] B. Sherbacow, “Paramount, CA GreenJet Refinery,” 2015.
- [19] G. Liu, B. Yan, and G. Chen, “Technical review on jet fuel production,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 25, pp. 59–70, 2013.
- [20] J. A. Melero, J. Iglesias, and A. Garcia, “Biomass as renewable feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 6, p. 7393, 2012.
- [21] Syntroleum, “Syntroleum’s Bio-Synfining™ Process,” p. 4, 2010.

-
- [22] R. Egeberg, K. Knudsen, S. Nyström, E. L. Grennfelt, and K. Efraimsson, "Industrial-scale production of renewable diesel," *Pet. Technol. Q.*, vol. 16, no. 3, 2011.
- [23] A. de P. ANA, "Annual Report 2014," 2014.
- [24] "choices every day," 2015.
- [25] R. Sotelo-boyás, F. Trejo-zárraga, and F. D. J. Hernández-loyo, "Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels," *Hydrog. 338 pages, Chapters Publ. Oct. 10, 2012 under CC BY 3.0 Licens.*, p. 338, 2012.
- [26] C. Tóth, P. Baladincz, and J. Hancsók, "Production of Bio Gas Oil Containing Diesel Fuel with Upgraded Cold Flow Properties by Co-processing," vol. 29, pp. 613–618, 2012.
- [27] G. W. Huber and A. Corma, "Synergien zwischen Bio- und Ölraffinerien bei der Herstellung von Biomassetreibstoffen," *Angew. Chemie*, vol. 119, no. 38, pp. 7320–7338, 2007.
- [28] L. Biokraftstoff-fachgespräche, "Hydrierung von Ölen und Fetten," vol. 49, no. 0, 2013.
- [29] M. Patel and A. Kumar, "Production of renewable diesel through the hydroprocessing of lignocellulosic biomass-derived bio-oil: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 58, pp. 1293–1307, 2016.
- [30] H. Ghanbarabadi and B. Khoshandam, "Simulation and comparison of Sulfinol solvent performance with Amine solvents in removing sulfur compounds and acid gases from natural sour gas," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 22, pp. 415–420, 2015.
- [31] R. Sotelo-boy, Y. Liu, and T. Minowa, "Renewable Diesel Production from the Hydrotreating of Rapeseed Oil with Pt / Zeolite and NiMo / Al₂O₃ Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, pp. 2791–2799, 2011.
- [32] G. W. Huber, P. O'Connor, and A. Corma, "Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 329, pp. 120–129, 2007.
- [33] M. Gholizadeh, R. Gunawan, X. Hu, S. Kadarwati, R. Westerhof, W. Chaiwat, M. Hasan, and C. Li, "Importance of hydrogen and bio-oil inlet temperature during the hydrotreatment of bio-oil," *Fuel Process. Technol.*, vol. 150, pp. 132–140, 2016.
- [34] EU, "Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG," *Amtsblatt der Eur. Gemeinschaften*, vol. L, no. 140, pp. 16–62, 2009.
- [35] S. Nikander, "Greenhouse gas and energy intensity of product chain: case transport biofuel," HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 2008.
- [36] N. Schwaiger, „Persönliche Mitteilung,“ Graz, 2016.

-
- [37] <http://www.agrarheute.com/agrarmanager/analysen-kommentare/rapspreise-kaempfen-oben>
- [38] <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/218948/umfrage/produktionsmenge-von-raps-weltweit/>
- [39] <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/443315/umfrage/produktion-von-rapsoel-weltweit/>
- [40] <http://www.uop.com/processing-solutions/renewables/green-diesel/#ecofining>
- [41] <http://www.biodieselmagazine.com/articles/1481/conocophillips-begins-production-of-renewable-diesel>
- [42] <http://regi-dev.2rmdev.com/technology/bio-synfining>
- [43] <http://alfin2300.blogspot.co.at/2008/06/dynamic-fuels-llc-btl-fischer-tropsch.html>
- [44] <http://www.total.com/en/media/news/press-releases/totals-french-refining-roadmap-upgrade-donges-and-transform-la-mede>
- [45] <http://www.uop.com/processing-solutions/renewables/green-diesel/#commercial-production>
- [46] <http://capitalenergy.biz/?p=5818>
- [47] <http://www.axens.net/product/services/20010/catalyst-management.html>
- [48] <http://www.axens.net/news-and-events/news/367/axens-vgo-hds-technology-selected-by-total-for-its-donges-refinery-france.html#.VxdkQ3qoFQ4>
- [49] <https://www.neste.com/nl/nl/node/1633>
- [50] <http://www.portofgothenburg.com/News-desk/Press-releases/Preem-makes-major-investment-in-green-diesel-at-the-Port-of-Gothenburg/>
- [52] http://www.eni.com/en_IT/innovation-technology/technological-focus/green-refinery/green-refinery.shtml
- [53] <http://www.upmbiofuels.com/biofuel-production/biorefinery/Pages/Default.aspx>
- [54] <http://www.upmbiofuels.com/biofuel-production/advanced-biofuel-production/Pages/Default.aspx>
- [55] <http://www.topsoe.com/news/2015/03/wood-based-renewable-diesel-biorefinery-goes-stream-finland>
- [56] Wilhelm Roland, (2016). Kontinuierliche Thermische Belastung von Triglyceriden.
- [57] Martin Kaltschmitt, (1995). Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren.
- [58] Joachim Drack, (2015). Bewertung der Herstellung von sauerstoffhaltigen Dieseleratzkraftstoffen durch indirekte Biomasseverflüssigung.

- [59] Marco Aurelio dos Santos Bernardes, (2011). Biofuel Production – Recent developments and prospects.
- [60] <http://www.radiocarbon.com/deutsch/massen-beschleunigung-spektrometrie.htm>
- [61] <http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id=23692>
- [62] W. Hofer, „Persönliche Mitteilung,“ Wien, 2016.
- [63] BioGrace, „The BioGrace GHG calculation tool“ 2013. Available:
<http://www.biograce.net/content/ghgcalculationtools/recognisedtool>
- [64] J. Feldhusen, K.-H. Grote, (2004). Dubbel – Taschenbuch für den Maschinenbau. 21. Auflage.
- [65] <https://www.zmp.de/analysen/2015-schlechteste-rapsernte-seit-5-jahren-erwartet/83191>
- [66] <http://www.ufop.de/presse/aktuelle-pressemitteilungen/biodieselabsatz-2014-rapsoel-wichtigste-rohstoffquelle/>
- [67] <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/384645/umfrage/rapsernte-in-oesterreich/>