Erzeugung von Chemierohstoffen aus Kukersit durch Pyrolyse

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereiches Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von **Stefan Porath**aus Hamburg

Hamburg 1999

Gerade genug Exaktheit, gerade genug Phantasie. Christa Wolf in "Der geteilte Himmel" (1963) über den Grund der Berufswahl des männlichen Protagonisten. Diese Arbeit wurde vom Juli 1994 bis Dezember 1997 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg angefertigt. Förderung erfolgte durch das

Prof. Dr. Dr. E.h. H. Sinn Prof. Dr. W. Kaminsky

18.12.1998

BMFT/BMBF und die EU.

Tag der mündlichen Prüfung:

Gutachter:

Danksagung

Meinen akademischen Lehrern, den Herren Prof. Dr. Dr. E.h. H. Sinn und Prof. Dr. W. Kaminsky danke ich für das interesante Thema, die geschenkte Freiheit bei dessen Bearbeitung und alle darum geführten Diskussionen.

Allen Mitgliedern der Pyrolyse-Arbeitsgruppe danke ich für dauernde Hilfs- und Diskussionsbereitschaft. Als mustergültig habe ich den kooperativ-problemorientierten Umgangsstil empfunden, der lange Zeit herrschte. Dafür standen insbesondere meine Kollegin Heidi Kastner und mein Kollege Bernd Schlesselmann, die mir in dieser Hinsicht ein bleibendes Vorbild wurden.

Boris Hinz wies mich in das Prozeßleitsystem Contronic S ein, Jan Koch beteiligte sich an den Arbeiten und dem damit verbundenen Kampf gegen die postsozialistische Bürokratie in Estland. Die Praktikantin Belinda Studt sowie die Praktikanten Frank Hartmann und Christian Gerdes machten sich durch ihre Mitarbeit um das Thema verdient.

Danken möchte ich den vielen Angestellten der Universität Hamburg, ohne deren Leistungen die Durchführung wissenschaftlicher Arbeit kaum möglich wäre. Die Mitarbeiter der feinmechanischen Werkstatt unter Leitung von Frau Zeise sowie Herr Jens Pagel arbeiteten an konstruktiven Problemen. Frau Anja Brunken und Herrn Peter Harry lösten alle glastechnischen Probleme schnell und akkurat. Herr Holger Stockhusen half stets bei prozeßleittechnischen Aufgaben. Herr Willibald Woscheck beherrschte AutoCAD virtuos und fertigte damit Konstruktionszeichnungen und Fließpläne. Frau Wasum und Jörg Mertinkat setzten sich sehr für die Massenspektrometrie ein, Frau Hagenmeister und Frau Stövhase-Naumann danke ich für die Durchführung von Analysen und manches aufmunternde Gespräch.

Die Herrn Prof. Dr.-Ing. Brunner und Kayue Liu boten mir freundlicherweise die Möglichkeit, einige Versuche mit überkritischen Gasen im Technikum der TU Hamburg-Harburg durchzuführen.

Den Herren Rooks, Stolbov und Zidilin (RAS Kiviter) sowie den Herren Böttcher und Luther (GKSS) nebst allen beteiligten Mitarbeitern, die es ermöglichten, Wirbelschichtmodelle aufzubauen und zu betreiben, danke ich herzlich.

Meinen Freunden und Freundinnen danke ich für gezeigte Geduld während der Abschlußarbeiten, der Max-Buchner-Stiftung für ein Stipendium während der Endphase dieser Arbeit und meinen Eltern für die mir während des Studiums gewährte Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

	Abkürzungsverzeichnis	V
	Zusammenfassung	VII
	Summary	IX
1	Einleitung	1
1.1	Ölschiefer - ein organische Materie enthaltendes	
	Sedimentgestein	1
1.1.1	Entstehung und Aufbau von Ölschiefern	1
1.1.1.1	Kerogene	3
1.1.1.2	Strukturmodelle für Kerogene	5
1.1.2	Eigenschaften	7
1.1.2.1	Thermisches Verhalten von Ölschiefer	8
1.1.3	Lagerstätten	9
1.2	Nutzung von Ölschiefern durch Erzeugung von	
	Synthetic Fuel	10
1.2.1	Verfahren der industriellen Ölschiefernutzung	12
1.2.1.1	Beispiel einer Retorte vom Typ I -	
	die Pumpherston-Retorte	14
1.2.1.2	Beispiel einer Retorte vom Typ II a -	
	die Kiviter-Retorte	14
1.2.1.3	Beispiel einer Retorte vom Typ II b -	
	die Union B-Retorte	16
1.2.1.4	Beispiel einer Retorte vom Typ III -	
	die Galoter-Retorte	16
1.3	Die industrielle Ölschiefernutzung in Estland	18
1.3.1	Entwicklung der Ölschiefernutzung	20
1.3.2	Der Ölschieferbergbau	22
1.3.3	Die Nutzung von Kukersit durch Verstromung	22
1.3.4	Die Nutzung von Kukersit in der Baustoffindustrie	23
1.3.5	Die Nutzung von Kukersit in der Chemieindustrie	24
1.3.5.1	Der Kiviter-Prozeß	25
1.4	Das Hamburger Pyrolyseverfahren	27
1.5	Aufgabenstellung	30
2	Untersuchung des verwendeten Ölschiefers	31
2.1	Zusammensetzung	31
2.2	Thermoanalyse	31
2.3	Pyrolyse-GC/MS	33
3	Extraktion von Ölschiefer mit überkritischen Gasen	41
3.1	Überkritische Gase zur Extraktion	41

3.2	Das KWU-Hochdruck-Schwelverfahren und andere	
	Versuche zur extraktiven Nutzung von Ölschiefer	43
3.3	Extraktionsversuche mit einem	
	Hochdruck-Strömungsautoklaven	45
3.3.1	Beschreibung der Apparatur	45
3.3.2	Programm und Verlauf der Versuche	47
3.3.3	Ergebnisse	48
3.3.3.1	Gas	49
3.3.3.2	Öl	49
3.4	Berwertung der Ergebnisse	50
4	Niedertemperaturpyrolyse von Ölschiefer nach dem	
	Hamburger Verfahren	53
4.1	Aufbau von Wirbelschicht-Kaltmodellen	54
4.1.1	Zielsetzung	54
4.1.2	Kaltmodell in Kohtla-Järve	55
4.1.3	Transparentes Kaltmodell in Geesthacht	61
4.1.4	Schlußfolgerungen	65
4.2	Laborversuche zur Pyrolyse von Kukersit	66
4.2.1	Beschreibung der Apparatur	67
4.2.2	Versuchsprogramm	70
4.2.3	Verlauf der Versuche	70
4.2.3.1	Massenbilanzen	71
4.2.3.2	Gas	72
4.2.3.3	Öl	73
4.2.3.4	Anorganische Produkte	74
4.2.3.5	Stoffbilanz	75
4.3	Versuch an der Technikumswirbelschichtanlage	77
4.3.1	Beschreibung der Apparatur	77
4.3.3	Abschätzung der Anlagen-Leistungsgrenzen	80
4.3.3.1	Begrenzte Auffangbehältervolumina	81
4.3.3.2	Korngrößenproblem	82
4.3.4	Versuchsparameter	84
4.3.5	Verlauf des Versuches und Vesuchsergebnisse	85
4.3.5.1	Massenbilanz	86
4.3.5.2	Gas	87
4.3.5.3	Öl	88
4.3.5.4	Feststofffraktionen	89
4.3.5.5	Gesamtstoffbilanz	90
4.3.6	Destillation des Schieferöls im Technikum	92

4.3.6.1	Die Rektifikationsanlage	92
4.3.6.2	Durchführung der Destillation und Massenbilanz	94
4.4	Untersuchung der Destillationsrückstände	
	durch DI/CI/MS	95
4.5	Zusammenfassung und Bewertung	97
5	Methoden	99
5.1	Allgemeines Vorgehen bei der Durchführung	
	von Pyrolyseexperimenten	99
5.1.1	Vorbereitung	99
5.1.1.1	Bestimmung der Wirbelpunkte	99
5.1.1.2	Berechnung der Gasverweilzeit	99
5.1.1.3	Vorbereitung der Edukte für die Pyrolyseversuche	99
5.1.2	Besonderheiten TWS	100
5.1.2.1	Berechnung der begrenzen Auffangbehältervolumina	100
5.1.2.2	Berechnung der durch die Auffangbehältervolumina	
	maximal einsetztbaren Mengen an Ölschiefer	101
5.1.2.3	Berechnung des Wirbelpunktes in Abhängigkeit der sie	ch
	ändernden Zusammensetztung des Wirbelmediums	102
5.2	Montage	103
5.2.1	Besonderheiten TWS	104
5.3	Durchführung	104
5.3.1	Besonderheiten TWS	105
5.4	Nachbereitung	105
5.4.1	Bergung der Produkte, Demontage und	
	Reinigung der Anlage	105
5.4.2	Destillation der flüssigen Produkte	
	aus den Pyrolyseexperimenten	106
5.4.3	Besonderheiten TWS	106
5.5	Analytik	107
5.5.1	Gaschromatographie	107
5.5.2	Massenspektromertische Messungen	109
5.5.2.1	GC/MS-Kopplung	109
5.5.2.2	Untersuchung der Destillationsrückstände	
	durch DI/CI-MS	110
5.6	Berechnung der Gaszusammensetzung	110
5.7	Berechnung der Gasdichten nach DIN 858	111
5.8	Berechnung der Heizwerte der Pyrolysegase	
	nach DIN 51858	111
5.9	Elementaranalysen	111

IV

5.10	Wasserbestimmung nach Karl Fischer		
5.11	pH-Wert von wässrigen Phasen		
5.12	Korngrößenverteilungen	112	
5.13	Glührückstand	112	
5.14	Feuchte von Schüttgütern	112	
6	Literatur	113	
7	Anhang	121	
	Hinweis zur Entsorgung	121	
	Sicherheitsdaten einiger häufig vorkommender		
	Verbindungen	122	
	Beispielchromatogramme	123	

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

bbl US-barrel

BFH Bundesforschungsanstalt für Holzwirtschaft

BTX Benzol, Toluol und Xylolisomere C-n-Alkane Alkane mit n Kohlenstoffatomen

CHN-Analyse elementaranayltische Bestimmung der angegebenen Elemente

CI Chemische Ionisation

DI Direkteinlaß

DIN Deutsches Institut für Normung
DSC Differential-Rasterkalorimetrie

DSD Firma Duales System Deutschland AG

DTA Differential-Thermoanalyse
DTG Differential-Thermogravimetrie

E Extraktionsversuch

EI Elektronenstoßionisation
FID Flammenionisationsdetektor

GC Gaschromatographie

GC/MS Kopplung aus Gaschromatographie und Massenspektrometrie

GGS Gasgenerator (Reaktortyp)

H/C-Verhältnis aus Meßdaten berechnetes Verhältnis der in einer Probe enthaltenen An-

zahl an Wasserstoffatomen zu der Anzahl an Sauerstoffatomen

HFP Hexafluorpropen

ITMC Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität

Hamburg

KWU Firma Kraftwerk-Union LWS Laborwirbelschichtanlage

(M \pm n) Ion mit der um m/z = n vom Verhältnis von Masse durch Ladung des

Molekülions abweichenden Verhältnis von Masse durch Ladung

m/z Masse durch Ladung

Mio. 10^6

MMA Methylmethacrylat
MS Massenspektrometrie

MSR-Technik Meß-, Steuer- und Regelungstechnik

ÖE Öleinheiten

OFCB Octafluorcyclobutan

PCDD/F polychlorierte Dibenzodioxine und -furane

PE Polyethen
PI Druckanzeige

PIR Druckanzeige und -aufzeichnung

VI

PLS Prozeßleitsystem

PMMA Polymethylmethycrylat PÖS Ölschieferpyrolyseversuch

PP Polypropen PS Polystyrol

PTFE Polytetrafluorethen
PVC Polyvinylchlorid

QVF Firma QVF-Glastechnik

RAS Staatliche Aktiengesellschaft RTW Raumtemperaturwäscher

Ki w Kaumtemperaturwasener

SFC Überkritische Fluidchromatographie SHC solid heat carrier (Reaktortyp)

TFE Tetrafluorethen

TG Thermogravimetrie
THF Tetrahydrofuran
TIC Gesamtionenstrom

TIC Temperaturanzeige und -steuerung
TIR Temperaturanzeige und -aufzeichnung

t_r Retentionszeit

TTW Tieftemperaturwäscher

TWS Technikumswirbelschichtanlage

Wirbelpunkt minimale leerrohrbezogene Gasgeschwindigkeit der Fluidisierung

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur rohstofflichen Nutzung des fossilen Rohstoffes Ölschiefer leisten. Beim untersuchten Ölschiefer handelt es sich um den in Estland vorkommenden Kukersit. Er ist der wichtigste Energieträger der jungen Republik und wird dort auch als Chemierohstoff zur Erzeugung von Grundchemikalien wie Aromaten und Phenolen durch Schwelung nach dem Kiviter-Prozeß genutzt.

Die wirtschaftliche Situation der estnischen Ölschieferindustrie ist schwierig. Ein Übergang von der derzeitigen Produktion, die überwiegend nur als Rohölersatz vermarktet wird, hin zu Produkten höherer Veredelungsstufen ist wünschenswert.

In Zusammenarbeit mit dem dortigen Chemiewerk RAS Kiviter wurde nach Wegen zur Verwertung des Kukersits gesucht, die die vorhandenen Schwelverfahren durch Einsatz neuer Techniken ergänzen können.

Durch analytische Pyrolyse-Gaschromatograhie konnte gezeigt werden, daß aus Kukersit große Mengen an Alkyl-1,3-dihydroxyphenolen gewonnen werden können, die bisher weder gewonnen, noch als gewinnbar angesehen wurden.

Durch eine extraktive Behandlung des Ölschiefers als Vorstufe seiner Verschwelung wurde versucht, Wertstoffe zu gewinnen. Die Rückstände der Extraktion könnten anschließend den üblichen, vor Ort betriebenen Schwelprozessen zugeführt werden und fielen auf diese Weise nicht als Abfall an.

Dabei konnten durch Extraktion im Festbett mit überkritischem Wasser bei Reaktortemperaturen um 400°C flüssige Produkte mit einer Ausbeute von 28% isoliert werden, die größere Mengen an Sauerstoffverbindungen enthielten. Neben 6% Phenolen wurden auch bis zu 5% 2-Alkanone isoliert, die bisher als Pyrolyseprodukte nicht beobachtet worden waren. Die sich beim Aufheizen von Kukersit zunächst bildende bituminöse Phase konnte mit überkritischem Wasser als Extraktionsmittel isoliert werden. Dadurch wurde das bituminöse Material vor Sekundärreaktionen bewahrt und als Schwerölkomponente mit Ausbeuten bis zu 43% bezogen auf den im Gestein enthaltenen Anteil an organischem Material gewonnen.

Mit der Wirbelschichtpyrolyse nach dem Hamburger Verfahren wurde in der Vergangenheit ein Weg aufgezeigt, einen Produktionsrückstand der Ölschieferverschwelung nach dem Kiviter-Prozeß, die sog. Fusen, zu verwerten und so die bisherige umweltgefährdende Deponierung zu beenden. Um Planungsgrundlagen für den angestrebten Bau einer Wirbelschichtanlage zur Pyrolyse von Fusen mit einem Durchsatz von 1 t/h zu schaffen, wurden ein Reaktor-Kaltmodell in Originalgröße zur Simulation der Wirbelschicht in Estland und ein transparentes Modell in Deutschland aufgebaut. Anhand dieser Modelle konnte gezeigt werden, daß sich die Reaktoren wie vorausgesagt verhielten. Der Einbau der Heizaggregate in horizontaler Anordnung in einen Reaktor mit quadratischem Querschnitt führte zu Ruhezonen in der Wirbelschicht, die durch geeignete Hilfsgaseinleitungsrohre beseitigt werden konnten. Die zur Beaufschlagung der Zusatzrohre erforderlichen Gasströme

konnten abgeschätzt werden.

Um den Anfall des Abfallstoffes "Fusen" auszuschließen, wurde versucht, den Ölschiefer direkt in der Wirbelschichtpyrolyse einzusetzen.

In Laborversuchen zur Wirbelschichtpyrolyse konnte die Variabilität des Verfahrens in Bezug auf die Zielprodukte gezeigt werden. Unter 510°C reicht die Reaktortemperatur nicht aus, um eine vollständige Zersetzung des Materials sicherzustellen, im Rückstand verbleiben bis zu 35% nicht umgesetztes Material.

Bei 550°C werden einerseits maximale Ölausbeuten von 66% des organischen Materials erzielt, andererseits unterbleibt die Kohlendioxidbildung aus dem Begleitgestein weitgehend, so daß auch das Pyrolysegas zu Heizzwecken einsetzbar ist. Die erzeugten Öle sind vorwiegend aliphatischer Natur, bestehen aber in der Hauptsache aus Schweröl.

Oberhalb von 600°C steigt der Anteil an aromatischen Ölkomponenten stark an, gleichzeitig werden die Carbonate des Begleitgesteins in endothermer Reaktion zersetzt. Das bedeutet, daß die Effizienz des Energieeinsatzes bei Pyrolysetemperaturen über 600°C sinkt und das Pyrolysegas zu Heizzwecken nur begrenzt geeignet ist.

Durch einen Technikumsversuch wurde gezeigt, daß auch bei Vergrößerung der Anlagendimension um den Faktor 10 das erzeugte Produktspektrum weitgehend gleich bleibt. Lediglich der Anteil an Kohlenoxiden im Produktgas steigt leicht an. Gleichzeitig treten durch den hohen Massenanteil des nicht umgesetzten Begleitgesteins hervorgerufene Leistungsgrenzen der Technikumsanlage in Erscheinung, die hier abgeschätzt wurden.

Vergleicht man die Ergebnisse aus der Wirbelschichtpyrolyse mit denen des Kiviterprozesses, so zeigt sich, daß bei der Wirbelschichtpyrolyse die im Gestein enthaltene organische Materie weit besser genutzt werden kann: Im festen Rückstand finden sich 8,5% organisches Material im Gegensatz zu 18,2% beim Kiviterprozeß. Auch der Schwerölanteil fällt mit 45,9% höher aus, als beim Kiviterprozeß mit 25,5%.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß durch die Wirbelschichtpyrolyse höhere Anteile an flüssigem Produkt erzeugt werden, die sich dennoch gut in die Produktströme des Kiviterprozesses einfügen. Gleichzeitig kann bei um 50°C geringerer Reaktortemperatur gearbeitet werden und die Effizienz des Energieeinsatzes gesteigert werden, da das erzeugte Gas durch verminderte Zersetzung des carbonatischen Begleitgesteins sowie durch Betrieb des Reaktors unter Sauerstoffausschluß weniger Kohlenoxide enthält und zu Heizzwecken geeignet ist. Die entstehenden Reststoffe sind weit unproblematischer, da ein Ölschlamm wie die Fusen nicht entsteht und die festen Rückstände geringere Restorganikgehalte aufweisen.

Die Scale-Up-Fähigkeit des Verfahrens wurde durch den Technikumsversuch sowie durch Versuche an Kaltmodellen belegt und der Projektierung einer Pilotanlage stehen technische Hindernisse nicht mehr im Wege.

Summary

This work contributes to the utilisation of oil shale as chemical feedstock. The oil shale under investigation is called Kukersite. It forms large fossile deposites in Estonia and is the most important energy carrier of the reestablished young republic. Apart from this, it is converted to basic chemicals like aromatics or phenols by retorting according to the Kiviter process.

The economical situation of Estonia's oil shale industry is complicated. It seems worthwhile to convert the momentary production, whose products are marketed mainly as substitute for crude oil, to products with higher market benefits.

In cooperation with RAS Kiviter, Estonia's biggest company dealing with oil shale chemistry, new technologys for the use of Kukersite were investigated, that could support the established retorting processes.

Using Pyrolysis GC/MS could be demonstrated, that the pyrolysates contained large ammounts of Alkyl-1,3-dihydroxyphenoles. This class of componentes has not been produced before and it was not even expected to be extractable.

An extractive pretreatment of Kukersite under supercritical conditions proir to retorting yields valuable components. The resulting residues of this extraction process can than be added to the feed of the established processe thus avoiding any waste.

The extraction of Kukersite in a fixed bed with supercritical water at 400°C yieldes 28m% of liquids, that contain larger amounts of oxygen-compounds. In addition to this 6m% Phenols and up to 5m% of 2-Alkanones were isolated which have not been recognised as pyrolytic products in the past. The heating up of Kukersite normally results in the formation of a bituminous phase. Using supercritical water as extracting fluid it is possible to isolate this bituminous material and to prevent its secondary reactions. Under these conditions 43m% of the organic matter of the rock can be extracted.

During the last years it could be shown that a by-product of the Kiviter process, the pasty sediment of oil called Fusen, can be used in the fluidised bed pyrolysis (Hamburg Pyrolysis Process). It is thus possible to avoid the detrimental effects of the Fusen deposition in open dumps practiced in the past. In order to gain basic data for the project work of a fluidised bed pyrolysis plant, cold models of reactors were constructed and assembled. The first model, which had the original size of a reactor with a throughput of 1 t/h, was assembled in Estonia to demonstrate the properties of a fluidised bed reactor. Another model with transparent walls and a transparent heating tube trap was built up in Germany. These models demonstrated, that the reactors behaved as predicted: A horizontal arrangement of the heating tubes in a quadriform reactor leads to small unfluidised areas, that can be removed by the operation of additional gas distributor tubes. The volume flow required to run these supplementary gas distributer tubes could be estimated.

In order to avoid the formation of Fusen during retorting the oil shale, it was attempted to pyrolyse oil shale in a fluidised bed directly. Laboratory tests demonstrated the variability of this process regarding the various target compounds.

Reactor temperatures below 510°C do not decompose the oil shale to a satisfactory degree, the residue containes up to 35% unpyrolysed material.

At a reactor temperature of 550° C a maximum yield of oil (66m%) occurs, whereas the heat consuming decomposition of mineral carbonates to CO_2 does not occur. The oil shows an aliphatic character and consists mainly of heavy oil.

Reactor temperatures exceeding 600° C shift the aliphatic character to an aromatic one, while the carbonates decompose to CO_2 in an endothermal reaction. This leads to decrease of the thermal efficiency and calorific value of the pyrolysis gas.

An experimental run on technical scale demonstrated, that the product composition remains invariable even after scale-up of the experimental set-up by factor ten. Only the part of carbon oxides in the gas increases slightly. At the same time the high mass flow of accessory minerals revealed the limits of capacity of the technical plant. These limits were calculated.

In comparison to the Kiviter process the fluidised bed pyrolysis utilises the organic matter of the mineral more efficiently: The spent shale contains 8,5m% instead of 18,2m%. The yield of heavy oil is increased from 25,5m% to 45,9m%.

Summing up the results one can say, that fluidised bed pyrolysis yields higher ammounts of liquid products, that are compatible with the Kiviter process. The reactor temperature can be decreased by 50°C compared to the Kiviter process, while the thermal efficiency is increased because the decomposition of carbonatous matter is avoided and oxygen is excluded from the reactor. The remaining solids are less problematic, because they are solids with small ammounts of organic matter, whereas the Kiviter process leads to an additional pasty sediment of oil.

A scale up of the process by factor ten was demonstrated by a run of the technical plant. Operation of cold models facilitate further scale up, technical obstacles to planning a pilot plant should no longer persist.

1 Einleitung

Die in dieser Arbeit bearbeiteten Fragestellungen ergaben sich aus einem Kontakt zwischen der Pyrolyse-Arbeitsgruppe am ITMC der Universität Hamburg und der RAS "Kiviter", vormals PO Slantsechim, in Kohtla-Järve, Estland bzw. der Estnischen SSR. Diese Firma gewinnt aus Ölschiefer Öl und Chemierohstoffe. Gegenstand der bisherigen Zusammenarbeit war die pyrolytische Aufarbeitung eines als Fusen bezeichneten Abfalls aus der dortigen Ölschieferverschwelung. Diese Arbeiten (Koch, 1996) sind abgeschlossen. An diesen Arbeiten war der Autor als Mitwirkender an der Technikumsanlage unter anderem durch Inbetriebnahme und Leitung der Prozeßleittechnik beteiligt. Die hier beschriebenen Versuche zur Erzeugung von Chemierohstoffen aus Ölschiefer schließen sich an die dort gewonnenen Erkenntnisse direkt an. Zunächst werden Bildung und Strukturen von Ölschiefern und seinen Inhaltstoffen dargestellt (Nowacki, 1981; Hendrickson u. Rammler, 1979).

1.1 Ölschiefer - ein organische Materie enthaltendes Sedimentgestein

Organische Materie enthaltende Sedimentgesteine werden in zwei Gruppen eingeteilt: Liptobiolithe und Kaustobiolithe. Liptobiolithe sind fossile Harze, wie Bernstein oder Pyropissit. Kaustobiolithe hingegen sind brennbar. Zu ihnen werden unter anderem Erdgas, Erdöl, Kohle, Ölschiefer und Torf gezählt.

Ölschiefer unterscheiden sich von anderen Kaustobiolithen dadurch, daß ihr organisches Material in feinverteilter Form in Poren des Gesteins eingeschlossen ist und nur durch thermische Behandlung in Freiheit gesetzt werden kann. Es ist außerdem im Gegensatz zu dem in Kohlen enthaltenen organischen Material in den gängigen organischen Lösungsmitteln weitgehend unlöslich.

Die Bezeichnung "Ölschiefer" ist ein Falschname, denn es handelt sich nicht um Schiefer. Sie ist auf die schieferartige Schichtstruktur vieler Ölschiefer zurückzuführen und hat sich eingebürgert. In einigen Lagerstätten treten jährliche Schichtungen ähnlich Jahresringen in Holz auf, die Folge der durch die Vegetationsperioden bedingten unterschiedlichen Zusammensetzungen sedimentierenden Materials sind.

1.1.1 Entstehung und Aufbau von Ölschiefern

Ölschiefer entstehen durch Sedimentation feinkörniger Faulungsprodukte von Pflanzenteilen oder Algen in Meeresbecken oder Binnenseen. Ein Sonderfall ist der Tasmanit, der aus Blütenstaub entstand. Gleichzeitig mit dem biogenen Material sedimentieren mineralische Schlämme. Liegen anaerobe Bedingungen vor, so wird das organische Material nicht zersetzt und verbleibt im Sediment. Unter Druck- und Temperatureinwirkung verfestigt sich dieses Material zu Ölschiefer. Seine Geogenese ähnelt damit der Bildung von Erdöl, Stein- oder Braunkohlen. Unterschiede in den Ausgangsmaterialien und Reaktionsbedingungen führten zu den verschiedenen Inkohlungsgraden der heutigen Erscheinungsformen fossiler Rohstoffe. Ein dem Ölschiefer verwandtes Material, dessen organisches Mate-

rial sich extraktiv oder mechanisch vom Begleitmaterial abtrennen läßt, wird als Ölsand bezeichnet.

Zeugnis von der erdgeschichtlichen Vergangenheit legen die in Ölschiefern häufig enthaltenen Fossilien ab. Aufgrund ihres massenhaften Auftretens in Ölschiefern der Grube Messel bei Darmstadt wurde diese von der UNESCO zum Weltnaturerbe erklärt. Die Bedeutung dieser Fundstelle wird durch die wenigen der Menschheit erhaltenen Urpferdchen ("missing link" der Huftierevolution), die aus der Grube Messel stammen, verdeutlicht. Der außergewöhnliche Fossilienreichtum dieser Grube wurde auch Gegenstand der aktuellen Unterhaltungsliteratur (Kegel, 1996). Im in dieser Arbeit verwendeteten Ölschiefer finden sich ebenfalls zahlreiche Fossilien mariner Weichtiere. Tabelle 1.1 listet Ölschiefer aus verschiedenen Erdzeitaltern auf. Dabei wird deutlich, daß die Ölschiefervorkommen meist älter sind, als unsere heute hauptsächlich genutzten Energieträger. Es gibt aber auch sehr junge Ölschiefer und es dürften gerade heute duch zunehmende Eutrophierung der Ästuare weitere entstehen.

Der organische Anteil der Ölschiefer, der in der Regel unter 35% liegt, besteht überwiegend aus Kerogen. Daneben kann ein geringer Teil des organi-

Erdzeitalter	Alter	Kaustobiolith-Vorkom-
men		[Mio. a]
Quartär	0,01	Balkashit (Kasachstan)
	1,5	
		Messel-Ölschiefer
Tertiär		(Deutschland),
		Boltysh-Ölschiefer
		(Ukraine)
	65	
Kreide		Typische Braunkohlen,
		viele Erdöle
	135	
		Changan-Ölschiefer
Jura		(Rußland),
		Posidonien-Ölschiefer
		(Würtenberg)
	200	
Trias		Serpiano-Ölschiefer
		(Brasilien)
	240	
		Ust-Kamenogorsk-
Perm		Ölschiefer (Kasachstan),
		Irati-Ölschiefer (Brasilien)
	280	
		typische Steinkohlen,
Karbon		Pripyat-Ölschiefer
		(Weißrußland)
	370	
Devon		Eastern Shale
		(Michigan/USA)
	415	9.
Silur		Kvarntorp-Ölschiefer
		(Schweden)
	445	
Ordovizium	= 4 =	Kukersit (Estland)
17	515	D.III. Ö
Kambrium		Billingen-Ölschiefer
	500	(Schweden)
A1 1:	590	01 " (14 ")
Algonkium	0500	Shungit (Karelien)
A In 19 11	2500	
Archäikum	4700	
	4700	

Tab. 1.1: Kaustobiolithe verschiedener Erdzeitalter (Auswahl). Zur Mächtigkeit der Vorkommen siehe Tabelle 1.3.

schen Anteils als bitumenartige Substanz vorliegen. Der anorganische Anteil besteht meist aus Quarz, Feldspat, Tonmineralen und Carbonaten. Daneben kommen oft Eisen- und Kupfersulfide und Kochsalz vor. Spuren von Uran, Vanadium, Nickel, Arsen und Zink sind fast immer vorhanden und zeugen von der Entstehungsgeschichte des Materials, dabei sind Uran, Vanadium und Nickel meist an sogenannte Petroporphyrine gebunden.

1.1.1.1 Kerogene

Nach Berner (1989) enthalten Ölschiefer und Ölsande schätzungsweise 90% aller auf der Erde vorkommenden organischen Materie, etwa 15•10¹⁵ t Kohlenstoff. Davon ist der überwiegende Teil, etwa 95%, Kerogen. Daneben kann Bitumen vorliegen wie z. B. in Ölsanden oder im Green River Ölschiefer.

Kerogen ist definiert als organisches sedimentiertes Gesteinsmaterial, das in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist (Durand, 1980). Das Kerogen ist je nach Fundort verschieden. Allgemein besteht Kerogen aus aromatischen und heterocyclischen Mono- und Polycyclen mit aliphatischen Seitenketten, die über Sauerstoff- und Schwefelbrücken vernetzt sind. Das C/H-Massenverhältnis schwankt zwischen 6 und 10.

Die Qualität eines Ölschiefers wird mit der Schwelung nach Fischer bestimmt. Dabei wird der Ölschiefer nach einem festgelegten Verfahren bei 520°C in einer Aluminiumretorte pyrolysiert und die Masse der Produkte bestimmt. Die Fischer-Schwelung ist eine nach ISO 647-1974-11 genormte Methode.

Kerogene werden abhängig von ihren Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffgehalten in drei Kerogen-Klassen eingeteilt.

Die Kerogene der Klasse I und II sind wasserstoffreich. Kerogen der Klasse I entstand meist aus Algen, die in Binnenseen lebten. Dagegen sind Kerogene der Klasse II meist mariner Natur. Kerogene der Kerogen-Klasse III sind kohlenstoffreich und entstanden aus höheren Pflanzen, sind also terrestrischer Herkunft und erdgeschichtlich jünger.

Der globale Kohlenstoffkreislauf sowie Bildung, Zusammensetzung und geochemische Umwandlungen des Kerogens sind bis heute nicht vollständig verstanden. Wege der Kerogenbildung und seiner Umwandlung werden breit diskutiert, seit man annimmt, Erdöl und Erdgas entstünden durch geothermische Crackung des Kerogens, daß durch statistische Polymerisations- und Kondensationsreaktionen aus zum Teil abgebauten Polysacchariden, Proteinen und Lipiden entstanden sei (Tissot und Welte, 1984).

Neuere Arbeiten deuten auf einen bedeutenden Beitrag nichthydrolysierbarer aliphatischer Biomakromoleküle, wie z. B. Algenane hin. Algenane sind aus aliphatischen Etherlipiden entstandene, langkettige und über Etherbrücken verknüpfte Kohlenwasserstoffketten, die in Pyrolysaten verschiedener Materialien wie Ölschiefern und auch aus Grünalgen isolierten Lipiden nachgewiesen werden konnten. Daher nimmt man an, daß verschiedene Ölschiefer zu einem großen Teil aus Algen entstanden (Gelin et al., 1996).

Damit wurde ein zweiter Weg postuliert, auf dem Kerogene entstanden. Diese als "selective preservation pathway" bezeichnete Vorstellung wird in Abbildung 1.1 dem "klassischen Weg" der Kerogenogenese gegenüber gestellt. Die klassische Vorstellung wird dabei um die Beteiligung von Biomasse in Form niedermolekularer Verbindungen am Aufbau fossiler Rohstoffe erweitert.

Die Bildung von n-Alkanen aus nichthydrolysierbaren hochmolekularen Aliphaten konnte in Laborexperimenten unter geochemischen Bedingungen, also hohen Temperaturen

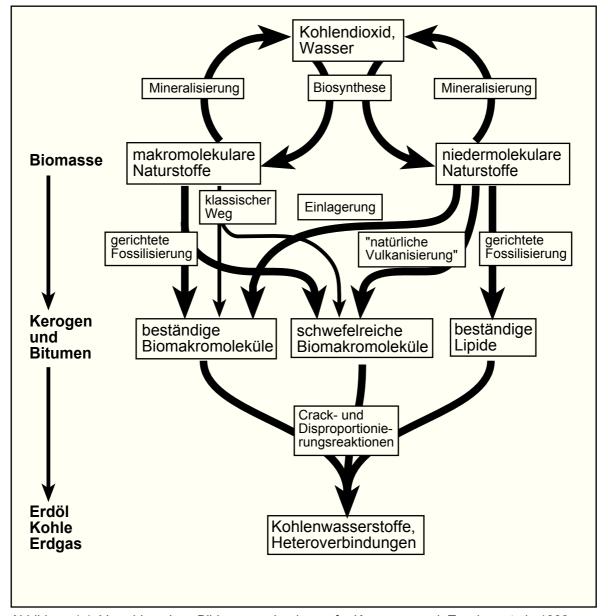


Abbildung 1.1: Vorschlag eines Bildungsmechanismus für Kerogene nach Tegelaar et al., 1989a.

und Drücken, nachvollzogen werden. Daraus wurde gefolgert, daß Algenane die wichtigste Quelle der Alkane im Rohöl waren (Tegelaar, 1989b).

Diese Hypothese wurde auch von Klesment und Bondar (1988) formuliert, aber auf Kaustobiolithen des frühen Paläozoikums beschränkt. Sie nahmen an, daß die C-6 bis C-8-Alkane in Rohöl durch Spaltung ungesättigter Fettsäuren an der Doppelbindungsposition entstanden. Die in Pyrolysaten des Kukersits und anderer Sedimentgesteine gefundenen langkettigen Alkane C-13, C-15 und C-17 seien Decarboxylierungsprodukte der C-14, C-16 und C-18-Fettsäuren. Die Dominanz derartiger ungeradzahliger Alkane gegenüber geradzahligen wird als typisch für Kaustobiolithe des frühen Paläozoikums angesehen. Die nur im Kukersitpyrolysat in auffallend hohen Konzentrationen auftretenden 1,3-Dihydroxy-5-alkylbenzole (trivial: Resorcine) seien oxidationsunempfindliche Fossilisierungsprodukte

von Poly-ß-oxoverbindungen, die aufgrund des zum Ende des Ordoviziums auf ihren heuti-

gen Wert ansteigenden Sauerstoffgehaltes der Atmosphäre von Plankton und Flechten synthetisiert wurden um sich dieser veränderten Umweltbedingung anzupassen. Daher fänden sich auch nur 1,3-Dihydroxybenzole und keine oxidationsempfindlicheren 1,2- oder 1,4-Hydroxyverbindungen.

Die Kerogene des Kukersits und einiger anderer Ölschiefer des gleichen Erdzeitalters in Australien und den USA entstanden vorwiegend aus einer Blaualge: Gloeocapsomorpha prisca war eine sauerstoffempfindliche Spezies der Cyanophyten, die im Tiefenwasser der Meere des Ordoviziums chemosynthetisch lebte und weit verbreitet gewesen sein muß (Douglas et al., 1992). Die Zuordnung zu diesem Organismus gelang durch Pyrolyse-Gaschromatographie der Sedimentgesteine und von heutigen Cyanobakterien, die charakteristisch gleichartige Pyrolysatzusammensetzungen aufwiesen. Andere Organismen außer marinen Algen und Procaryoten kommen ohnehin als Quelle des organischen Materials nicht in Frage, da höhere Pflanzen erst im Silur auftraten.

Mit ähnlichen Methoden konnte auch die Hauptquelle des Messel-Kerogens identifiziert werden. Es handelt sich um eine Tetraedron-Art, ein einzelliges anaerobes phototrophes Bakterium, dessen Zellwandbestandteile in Form langkettiger aliphatischer Makromoleküle fossilisierten (Goth, 1988).

1.1.1.2 Strukturmodelle für Kerogene

Die Untersuchung der makromolekularen Strukturen der Kerogene ist nicht einfach, da sie in Körnchen mit meist weniger als 200 μ m Durchmesser feinverteilt in der Matrix des Begleitgesteines vorliegen und von dieser schwer zu trennen sind. Dennoch gibt es umfangreiches Schriftum zu diesem Themenkomplex.

Kerogen läßt sich durch Herauslösen der anorganischen Bestandteile des Ölschiefers mit Flußsäure und Salzsäure isolieren, sofern dabei keine chemischen Veränderungen der makromolekularen Substanz erfolgen.

Auf diese Weise erhaltenes Green River Kerogen ließ sich durch Quellung genauer untersuchen. Dabei ließen sich Informationen über seine Struktur und insbesondere den Quervernetzungsgrad gewinnen, die in der Formulierung des in umseitiger Abbildung 1.2 gezeigten Strukturmodells mündeten (Larsen und Li, 1994). Dabei fallen die freien Paraffinketten auf, die nicht chemisch an das Makromolekül des Kerogens gebunden sind. Außerdem weist das Green-River Kerogen nur einen geringen Anteil aromatischer Strukturelemente auf.

Durch oxidativen Abbau des Kukersit-Kerogens lassen sich ebenfalls Informationen über seine Zusammensetzung gewinnen. Durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Ozon an Doppelbindungen und anschließender oxidativer Aufarbeitung ("Ozonolyse") wird das Makromolekül an seinen Doppelbindungen gespalten. Man erhält als Produkte Carbonsäuren oder im Fall einer Verzweigung der Kette an der Doppelbindung Ketone. Als Hauptfragmente wurden (ω -1)-Ketosäuren, terminale α -Methyldicarbonsäuren und terminale (ω -8)-

Abbildung 1.2: Strukturmodell des Green River Kerogens nach Larsen und Li (1994)

Carboxydicarbonsäuren mit einem Schwerpunkt der Kettenläge bei C-18 nachgewiesen. Daneben traten auch terminal unfunktionalisierte Verbindungen mit einer C-2 bis C-10-Alkylkette auf. Diese Abbauprodukte lassen auf eine aliphatische, leicht vernetzte Struktur des Kukersit-Kerogens schließen, in die gelegentlich Doppelbindungen eingefügt sind. Wider Erwarten sind isoprenoide Strukturen nicht oder nur in geringem Maß nachweisbar. Man kann daher vermuten, daß diese Strukturen aus Fettsäuren entstanden (Yegorkov und Mitera, 1988). Für diese Hypothese spricht auch, daß bei der Niedertemperaturpyrolyse von Kukersit geradzahlige 1-Alkene in höheren Konzentrationen auftreten als ungeradzahlige (Grigoryeva et al., 1989). Untersucht man dagegen amerikanisches Green-River-Kerogen in gleicher Weise, so zeigt sich dessen isoprenoider Charakter und sein erdgeschichtlich geringes Alter sehr deutlich, man erhält Monocarbonsäuren mit Methylverzweigungen an jedem vierten Kohlenstoffatom (Yegorkov et al., 1990).

Turenko und Turenko (1987) berechneten aufgrund der gemessenen H/C, O/C, N/C, S/C und Cl/C-Verhältnisse von 1,489, 0,097, 0,003, 0,007 bzw. 0,003 eine fiktive Summenformel des Kukersit-Kerogens von $C_{100}H_{150}O_{10}S$. Unter Zugrundelegung dieser Summenformel stellten sie unter Annahme verschiedener Kerogenmodelle wie zweidimensional annellierter, linear annellierter oder an einzelnen Ringpositionen verknüpfter Sechsringe Strukturbilanzen auf, um das Verhältnis von in Ketten oder in Ringen eingebauter Kohlenstoffatome abschätzen zu können. Im Falle isolierter und zur Hälfte aromatischer Sechsringe erhielten sie ein C_{Ring}/C_{Kette} -Verhältnis von 42/40. Das deutet auf verhältnismäßig kurze, die Ringe verbindende Ketten hin.

1.1.2 Eigenschaften

Die Eigenschaften verschiedener Ölschiefer unterscheiden sich deutlich. Oft sind die Gesteine entlang ihrer Schichtstruktur brüchig, gelegentlich aber trotz Schichtstruktur sehr hart. Da der organische Anteil etwa eine Dichte von 1000 kg/m³ aufweist, sind Ölschiefer mit höherem organischen Anteil weniger dicht und können aufgrund dieser Eigenschaft getrennt werden.

Die Kerogengehalte verschiedener Ölschiefer schwanken. Zwei der kerogenärmsten Ölschiefer, der chinesische Fushun-Ölschiefer und der israelische Um Barek Ölschiefer, werden trotz ihrer Gehalte von nur 3% bzw. 6,4% genutzt. Auch der schwedische Ölschiefer der Kvarntorp-Lagerstätte wurde lange genutzt, obwohl er nur 5,7% Ölausbeute nach Fischer aufweist. Die meisten anderen Ölschiefer für die eine Nutzung erwogen wurde, haben Ölausbeuten von 10 bis 25%. Darüber liegen nur der australische Glen-Davis Ölschiefer und der estnische Kukersit mit 30% bzw. bis 35% Ölausbeute und einem Maximalgehalt bis zu 46% Öl bei Kukersit (Viilup, 1996). Es gibt auch Spezialitäten wie den schottischen Kimmeridge Clay mit 68% organischem Anteil, ein Abbau wird jedoch nicht diskutiert. In den vielfach geringen Kerogenanteilen liegt die Ursache des Umstandes, daß zwar der überwiegende Teil des fossilen Kohlenstoffs in Ölschiefern gespeichert ist, aber nur einen zu vernachlässigenden Anteil an der Nutzung erreicht.

Der anorganische Anteil besteht bei den meisten Ölschiefern in der Hauptsache aus Silikaten und Alumosilikaten. Hohe Carbonatanteile sind eher die Ausnahme, Beispiele sind Kukersit, israelischer und australischer sowie Green-River Ölschiefer. Gelegentlich kom-

men hohe Pyrit-Anteile vor, wie mit 20,5% in neuseeländischen Ölschiefer. Im Regelfall betragen die Pyritanteile nur wenige Prozent.

Die Zusammensetzung des in dieser Arbeit verwendeten Kukersits beschreibt folgende Tabelle 1.2. Die darin gezeigten Werte schwanken in den zugrunde gelegten Veröffenlichungen, daher sind zum Teil Bandbreiten angegeben (Ots, 1997; Luik und Klesment, 1984; Rooks, 1989; CRC, 1989):

Besonders auffällig sind der geringe Schwefelanteil und das hohe H/C-Verhältnis. Das hohe Ca/S-Verhältnis führt bei der Nutzung durch Bildung von im Rückstand verbleibendem CaS zu einem relativ geringen Ausstoß von Schwefelverbindungen in den Öl- und Gasfraktionen.

Feuchte	9-12%
mineralischer Anteil	65-70% d.T.
davon SiO ₂	9,0%
davon Feldspat	6,8%
davon Tonminerale	13,9%
davon Gips	1,1%
davon FeS ₂	4,3%
davon CaCO ₃	56,1%
Aschegehalt	40-50%d.T.
Ca/S-Verhältnis	8-10
organisches Material	25-35% d.T
davon C	77%
davon H	9,7%
davon N	0,35%
davon O	1,6%
davon S	10%
davon Cl	0,7%
H/C-Verhältnis	1,33-1,5
unterer Heizwert	7,5-9 MJ/kg

Tabelle 1.2: Zusammensetzung des Kukersits und seines Kerogens

1.1.2.1 Thermisches Verhalten von Ölschiefer

Wie bereits erwähnt, kann das im Ölschiefer enthaltene Kerogen nur durch Hitzeeinwirkung freigesetzt werden. Die Ölbildung aus Kerogenen verläuft in drei Stufen (Solomon und King 1984, Burnham und Happe, 1984). Zuerst werden bei Temperaturen unter 340°C, also vor dem Erreichen üblicher Cracktemperaturen, aus dem Kerogen Bitumen freigesetzt. Für dieses Material hat sich die Bezeichnung Thermo- oder Pyrobitumen eingebürgert. Gleichzeitig werden periphere Heterogruppen abgespalten. Anschließend tritt das gebildete Material im Temperaturbereich von 340-360°C aus dem verbleibenden Feststoff aus, dabei treten Crackprozesse auf, die unter Bildung der Pyrolyseprimärprodukte Koks, Öl und Gas verlaufen. Die Aktivierungsenergien betragen 44,56 kJ/mol für die Bildung von Thermobitumen und 177,6 kJ/mol für die Bitumencrackung. Als dritter Schritt schließen sich Sekundärreaktionen der freigesetzten Pyrolyseprodukte an: Ölkomponenten werden weiter zu kurzkettigen Verbindungen gecrackt, dabei entstehende ungesättigte Verbindungen oligomerisieren und cyclisieren zu hochmolekularen und wasserstoffarmen Schwelprodukten.

Im Falle des Kukersites fand Aarna (1995), daß aus dem primären hochmolekularen Thermobitumen oberhalb von 360°C unter Bildung von Leichtölkomponenten eine zunächst stabile Form von Bitumen mit einem mittleren Molekulargewicht von 400-500 g/mol entsteht. Dieses sekundäre Bitumen zersetzt sich weiter zu Koks, Schweröl und Gas. Oberhalb von 400°C werden erneut leichtsiedende Komponenten und Gas aus dem Schwerölanteil gebildet. Das thermische Verhalten des Kerogens und der daraus abgeleitete Zersetzungsmechanismus ist in den Abbildungen 1.3 und 1.4 dargestellt.

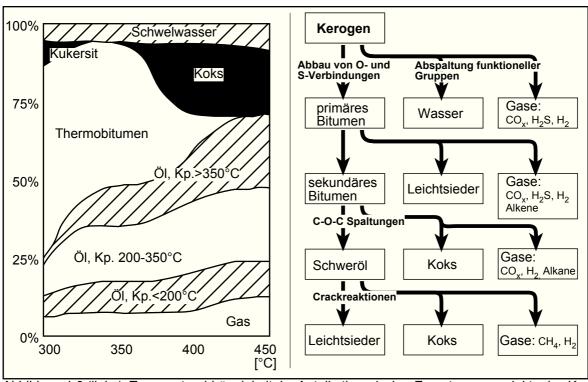


Abbildung 1.3 (links): Temperaturabhängigkeit der Anteile thermischer Zersetzungsprodukte des Kukersit-Kerogens;

Abbildung 1.4 (rechts): Vorschlag eines Mechanismus der thermischen Kukersit-Kerogenzersetzung

Aus der Bildung von Pyrobitumen bei verhältnismäßig geringen Temperaturen erwachsen einige Forderungen an die Konstruktion von Schwelreaktoren, auf die in Abschnitt 1.2.1. näher eingegangen wird. Insbesondere bei der Festbettschwelung des Kukersits besteht aufgrund der verglichen mit anderen Ölschiefern sehr großen Menge an Kerogen und daraus gebildetem Pyrobitumen die Gefahr von Verklebungen.

1.1.3 Lagerstätten

Die Menge an wirtschaftlich gewinnbarem Schieferöl aus Ölschiefer betragen 2•10¹⁵ t, also nur etwa ein Achtel der heute bekannten Weltvorräte. Davon befinden sich die größten Anteile in Asien und Afrika. Die größten wirtschaftlich ausbeutbaren Einzelvorkommen lagern in Brasilien und den USA. Folgende Tabelle 1.3 erläutert die Verteilung der Vorräte. Dabei werden die Vorräte als gewinnbares Öl und die Gehalte in gewinnbarem Ölvolumen pro Masse Gestein angegeben (Nowacki, 1981).

	geschätzte Vorräte [Mio. m3 Öl]	wirtschaftl. abbaubar [Mio. m3 Öl]	Gehalt [m3/t]	Abbau
Europa	27000000			
Schottland		95	9,18%	1859-1962
Schweden		400	2,5-6,3%	1920-1966
Frankreich		80	4,2-10,2%	1840-1957
Spanien		45	12,5-15%	1922-1966
Deutschland		0,32	5,00%	seit 1857
Estland, Leningrad		3300	20,87%	seit 1920
Afrika	79550000			
Marokko		640	15,00%	
RSA		22,95%	1935-1962	
Australien+NZ	19092000			
Australien		43	7,51%	1862-1925, 2. WK -
1947				
Asien	111370000			
VR China			6,26%	seit 1939
Südamerika	39775000			_
Brasilien		477300	8,35%	seit 1862, Unterbrech.
Nordamerika	47730000			
USA		66504	10 - 41%	

Tab.1.3: Vorräte an Ölschiefer; angegeben ist der wirtschaftlich gewinnbare Ölanteil.

Die europäischen Vorkommen sind vergleichsweise klein, die deutschen gar vernachlässigbar. Dennoch bestand in Europa lange Zeit eine bedeutende Ölschieferindustrie, die insbesondere die schottischen und schwedischen Vorkommen verwertete. Die Vorkommen im Leningrader Becken und in Estland werden auch heute ausgebeutet und sind mit den Vorkommen in Südchina die einzigen in größerem Stil genutzten Ölschiefer. Daneben gibt es noch Nischenanwendungen wie in Israel (Heizkraftwerk), Österreich (Tiroler Steinöl) und Deutschland (Zement). Die qualitativ und quantitativ hochwertigsten Ölschiefervorkommen in Brasilien und den USA wurden abgesehen von Versuchs- und Pilotanlagen nie industriell genutzt.

Alle Ölschieferindustrien sind in der Vergangenheit nur durch politische Einflüsse scheinbar wirtschaftlich gewesen. Entweder herrschten Rohstoffarmut, Autarkiebestrebungen, Kriegswirtschaft, staatlich kontrollierter Handel oder mehrere dieser Faktoren. Das chinesische Fushun-Vorkommen wird seit 1930 abgebaut, weil es ein mächtiges Kohlenlager überdeckt. Daher fallen nur anteilige Abbaukosten für den Ölschiefer an, wodurch die Nutzung erst wirtschaftlich wird. 1992 wurden dort in 60 Retorten 60000 t/a Schieferöl gewonnen (Chilin, 1995)

1.2 Nutzung von Ölschiefern durch Erzeugung von Synthetic Fuel (Probstein und Hicks, 1982)

Unter Synthetic Fuels versteht man gasförmige und flüssige Brennstoffe, die aus Kohle, Ölschiefer, Ölsand oder Biomasse hergestellt werden können. Die Herstellung von Synthetic Fuels ist nur in sehr großem Maßstab ökonomisch durchführbar und erfordert das Handling großer Massenströme an Edukt, Produkt und vor allem Abfall. Die Gewinnung von Leuchtgas aus Kohlen zum Beginn des neunzehnten Jahrhunderts ist die erste bekannte Produktion eines synthetischen Brennstoffes, der später durch das heizwertreichere Erdgas ersetzt wurde. Bereits in den 1920er Jahren befürchtete man die baldige Erschöpfung der Erdölvorräte mit einer Restnutzungszeit von sieben Jahren (Bäumler, 1989) und arbeitete an Verfahren zur Öl- und Kohlehydrierung (Bergius-Verfahren 1912-26). Im zweiten Weltkrieg wurde die Kohlehydrierung zur Kerosinproduktion für die deutsche Luftkriegsflotte stark ausgeweitet und erreichte eine Höchstproduktion von 4,2 Mio. t/Jahr. Die Fischer-Tropsch-Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas ab 1920, die frühe Schieferölgewinnung aus Ölschiefer in verschiedenen Ländern und der "Synthetic Fuel Act" in den USA Ende der 1940er Jahre sind weitere Beispiele für durch Kriegsereignisse motivierte Umsetzungen von Verfahren zu Gewinnung synthetischer Brennstoffe. Abgesehen von Kriegszeiten

wurde die Produktion synthetischer Brennstoffe erst durch die Ölkrise 1973, die den Ölpreis auf ein Mehrfaches ansteigen ließ, erneut interessant. Insbesondere in den USA wurden große Forschungsprogramme aufgelegt.

Das Prinzip der Darstellung von Synthetic Fuels ist die Hydrierung kohlenstoffreichen Materials zu wasserstoffreicheren Flüssigkeiten oder Gasen, dabei kann das Einsatz-

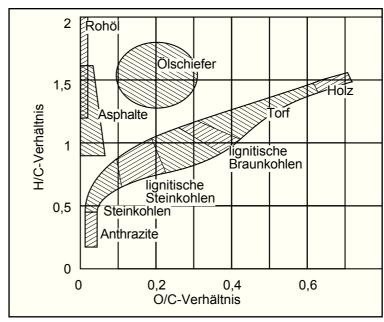


Abbildung 1.5: H/C- und O/C-Verhältnisse von Rohstoffen

gut als Wasserstoffquelle dienen oder es muß Wasserstoff in Form von H₂ oder Wasser zugeführt werden. Gleichzeitig muß auch der Sauerstoffanteil abgesenkt werden, der insbesondere bei Biomasse verhältnismäßig hoch ist. Als Nebenprodukte entstehen sauerstoffund, außer bei Hydrierungsprozeßen, kohlenstoffreiche Verbindungen wie Wasser oder Koks. In Abbildung 1.5 entspräche das einer Verschiebung der in Synthetic Fuels umzuwandelnden Einsatzgüter in die linke obere Ecke.

Wie man aus Tab. 1.4 erkenne	en kann, lassen sich	Synthetic Fuels	s einfacher aus Öl-
------------------------------	----------------------	-----------------	---------------------

	Kukersit	Green River, Utah	Ölsand, Alberta	Devonian Shale, Albany	lignitische Kohle
С	78,1	80,5	83,1	82	72,3
Н	9,8	10,3	10,3	7,4	5,1
N	0,4	2,4	0,4	2,3	1,1
S	1,6	1	4,6	2	1,6
0	10,1	5,8	1,6	6,3	19,9
Summe	100	100	100	100	100
H/C-			_		
Verhältnis	1,50	1,54	1,49	1,08	0,85

Tabelle 1.4: Energieträger zur Gewinnung synthetischer Brennstoffe.

sanden und -schiefern gewinnen, als aus Kohlen, weil sie ein höheres H/C-Verhältnis haben und entsprechend weniger Wasserstoff zugeführt werden muß. Allerdings müssen dabei große Massenströme an anorganischem Begleitgestein bewegt und aufgeheizt werden, wodurch der energetische Wirkungsgrad verringert wird.

Pyrolyseprozesse erhöhen das H/C-Verhältnis der gewonnenen flüssigen und gasförmigen Produkte durch Bildung von Pyrolysekoks. Dennoch schließt sich oft noch eine hydrierende Aufarbeitung der Produkte an ("Upgrading"). Durch Hydrierungsprozesse werden gleichzeitig Schwefel und Stickstoff als NH₃ und H₂S entfernt.

Die gasförmigen Produkte werden nach ihrem Heizwert in drei Gruppen eingeteilt: heizwertarmes Gas hat einen Heizwert von 3,5 bis 10 MJ/m³, Gas mit mittlerem Heizwert (10 bis 20 MJ/m³) und heizwertreiches Gas (35-38 MJ/m³). Nur heizwertreiches Gas, das meist vorwiegend aus Methan besteht, eignet sich für den Pipelinetransport und wird als substitute natural gas (SNG) bezeichnet. Die früher verwendete Bezeichnung synthetic natural gas soll nicht mehr verwendet werden, da die benutzten Adjektive sich zu einander antithetisch verhalten. Die Gase können nicht nur durch Pyrolyse erzeugt werden, sondern sind auch durch die sogenannte "Vergasung" zugänglich. Der erste Energieträger, der vergast wurde, war Kohle. Anfang des 19. Jhd. wurde so aus Kohle Leuchtgas erzeugt und vorwiegend zu Beleuchtungszwecken verwendet. Heute gibt es verschiedene Verfahrensvarianten: Kohle kann hydriert werden oder mit Sauerstoff bzw. Luft sowie Dampf als Wasserstoffspender umgesetzt werden; daneben gibt es noch die katalytische Vergasung, die nur Dampf einsetzt. Auch die Vergasung von Ölschiefer wurde diskutiert, aber bisher nicht umgesetzt.

Flüssige Produkte erhält man entweder aus den so gewonnenen Gasen durch Reaktion zu höhermolekularen Verbindungen oder durch Verflüssigung der Energieträger. Ge-

winnt man aus Vergasungsprodukten der Kohle Flüssigbrennstoffe, so spricht man von indirekter Vergasung. Dieser Prozeß gilt jedoch als ineffizient, da zunächst C-C-Bindungen abgebaut werden müssen, um diese erneut aus den Produkten aufzubauen. Dagegen werden durch direkte Verflüssigung der Kohle mit Wasserstoff unter Druck oder durch Extraktion mit einem wasserstoffspendenden Solvens wie Tetralin Flüssigbrennstoffe ohne Veränderung des Kohlenstoffgerüstes gebildet. Durch Pyrolyse können aus Ölschiefer, Ölsanden und Kohlen neben Gasen, Koks und Aschen Flüssigkeiten gewonnen werden, die jedoch aufgrund ihrer mangelnden Beständigkeit einer Wasserstoffbehandlung unterworfen werden müssen.

1.2.1 Verfahren der industriellen Ölschiefernutzung (Weiss, 1991)

Zur Verschwelung von Ölschiefern werden Schwelreaktoren verwendet. Für diese hat sich die Bezeichnung "Retorte" eingebürgert. Im angelsächsischen Sprachraum wird die schwelende Nutzung dazu passend als "Retorting" bezeichnet.

Im Lauf der Geschichte wurden viele verschiedene Reaktortypen entwickelt, die meist auch Eigenheiten des verwendeten Materials berücksichtigten. Die Reaktoren kann man wie in Tabelle 1.5 gezeigt anhand ihrer Beheizung in drei Retorten-Klassen einteilen.

Тур	Wärmeträger	Vorteile	Nachteile
1	Reaktorwand	kein Sauerstoff im Reaktor, einfache Konstruktion	scale up begrenzt
2a	Abgas, intern	einfache Konstruktion Feinkorn stört	verminderte Ausbeuten,
2b	Abgas, extern	kein Sauerstoff im Reaktor, hohe Ausbeuten an Öl	aufwendige Konstruktion, Feinkorn stört
3	Feststoff	kein Sauerstoff im Reaktor, hohe Ausbeuten an Öl,	aufwendigste Konstruktion

Tabelle 1.5: Reaktortypen der Ölschiefernutzung

Bei Typ 1 dient die Reaktorwand als Heizfläche. Daher gelangt kein Wärmeträger in den Reaktor hinein. Es gibt aber ein Scale-Up-Problem, da das Verhältnis Wandfläche/Volumen naturgemäß mit steigendem Reaktorvolumen sinkt. Beispiele für Typ 1 sind die analytische Fischer-Retorte und einige bis zum Ende des zweiten Weltkrieges verwendete Modelle wie die Pumpherston-Retorte.

Bei Typ 2 wird Gas als Wärmeträger verwendet, dabei gibt es zwei Möglichkeiten: Typ 2a verbrennt entstandenes Schwelgas innerhalb des Reaktors, die Verbrennungsabgase dienen als Wärmeträgermedium. Diese Technik ist einfach und stark verbreitet, obwohl es einige Schwierigkeiten beidieser Technik gibt. Aufgrund der direkten Verbrennung erhält man weniger Kohlenwasserstoffe als Produkte und die Ausbeute erreicht den Wert der Fischer-Schwelung meist nicht. Aufgrund der starken Verdünnung der Produktgase muß die Abscheidung verhältnismäßig groß dimensioniert werden. Durch die interne Verbrennung ist der thermische Wirkungsgrad recht hoch. Beispiele für diesen Typ sind die Fushun-, Pa-

raho- bzw. Petrosix-, Union A- und Kiviter-Retorten.

Bei Typ 2b wird ebenfalls Gas als Wärmeträgermedium verwendet, dabei kann es sich um Inertgas oder im Kreis geführtes Prozeßgas handeln. Es wird indirekt über Wärmetauscher beheizt. Dadurch erfolgt die Zersetzung des Ölschiefers unter Ausschluß von Sauerstoff. Die Technik ist jedoch aufwendiger, teurer und anfälliger. Der thermische Wirkungsgrad ist geringer, da der Heizwert des ausgeschwelten Materials nicht genutzt werden kann. Dafür weist das Schwelgas einen höheren Heizwert auf, da es nicht mit CO₂ verdünnt wird und im Kreis geführt werden kann. Beispiele für diesen Typ sind die Union B-Retorte und die indirekt beheizte Variante der Paraho-Retorte.

Für beide Varianten von Typ 2 gilt, daß sie feinkörniges Material nicht problemlos verarbeiten können. Es besteht ein Scale-Up-Risiko, da eine gleichmäßige Gasverteilung in größeren Reaktoren aufgrund möglicher Kanalbildung innerhalb der Ölschieferschüttschicht schwieriger sicherzustellen ist.

Bei Typ 3 findet eine extern beheizter Feststoff als Wärmeträger Verwendung, entweder werden keramische Kugeln oder Asche aus dem Prozeß genutzt. Die Verwendung eines festen Wärmeträgers hat einige Vorteile. Aufgrund der hohen Heizrate können hohe Ölausbeuten erzielt werden. Die Produktgase sind unverdünnt und es gibt keine Probleme mit feinkörnigem Material. Die Energieausbeute ist hoch, da der ausgeschwelte Ölschiefer als Heizmaterial verwendet werden kann. Die Maßstabsvergrößerung ist nicht mit systematischen Problemen behaftet. Beispiele sind das Lurgi-Ruhrgasverfahren, die Galoter- und die Tosco II-Retorte.

Der Vollständigkeit halber sei noch die in-situ Schwelung erwähnt, die aufgrund zu befürchtender schwerer bis schwerster Umweltschäden heute kaum Anwendung finden dürfte. Im Prinzip ist bei dieser Form der Ölgewinnung die Lagerstätte selbst eine Typ 2a Retorte.

In Schweden und auch in Deutschland (Württemberg) wurde während und nach dem zweiten Weltkrieg Ölschiefer geschwelt, ohne ihn zuvor abzubauen. Nach Anbohren einer Lagerstätte wurde diese inwendig entzündet und durch Regelung der Sauerstoffzufuhr kontrolliert temperiert, um Schwelgase zu gewinnen. Die energetische Effizienz war gering, im schwedischen Fall betrug sie nur 6%. Auch in den USA wurden Versuche zur in-situ Schwelung durchgeführt, dabei wurden z. B. in Michigan mehrere 40 m • 40 m • 40 m messende Retorten gezündet. Ernsthaft diskutiert wurde das BRONCO-Projekt: In einem sehr starken Ölschieferflöz sollte eine Atombombe mit einer 90 kt TNT äquivalenten Sprengkraft gezündet werden. Dadurch sollte das Gestein aufgelockert, zunächst große Mengen Schwelprodukte ohne Sauerstoffzutritt freigesetzt und anschließend die Retorte durch kontrollierte Belüftung weiter ausgebeutet werden.

Im Folgenden sollen für jeden Typ Beispiele vorgestellt und dabei auf die beiden in Estland angewandten Verfahren ausführlicher eingegangen werden.

1.2.1.1 Beispiel einer Retorte vom Typ I - die Pumpherston-Retorte

Auf der Pumpherston-Retorte basierte die schottische Ölschieferindustrie, die sich in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts etablierte und später zur Gründung der heutigen BP führte. Dieser Reaktortyp wurde auch in Spanien und Frankreich breit angewendet. Da

ein weiteres Scale-Up nicht möglich und der Durchsatz begrenzt waren, wurden jeweils zahlreiche Reaktoren nebeneinander betrieben. 1947 wurde von Westwood eine Anlage mit 104 paarweise angeordneten Retorten mit einem Durchsatz von je 420 kg/h betrieben, die 1963 stillgelegt wurden. Nebenstehende Abbildung 1.6 zeigt den Reaktor.

Der Reaktor besteht im oberen Teil aus einem 4,3 m hohen gußeisernen Zylinder, an den sich nach unten hin ein sich nach unten erweiternder gemauerter Teil (c) von 6,1 m Höhe anschließt. Der gußeiserne Teil ist von

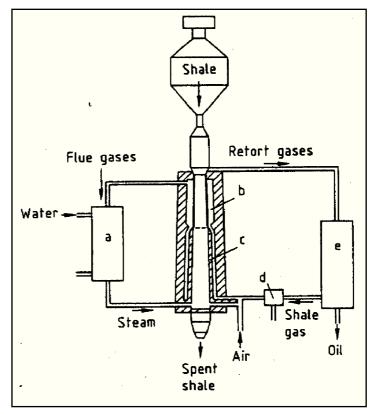


Abbildung 1.6: die Pumpherston-Retorte.

einem Brennraum (b) umgeben, in dem die nicht kondensierbaren Schwelgase zur Beheizung des Reaktors verbrannt werden. Der gebrochene Ölschiefer wird von oben hineingefördert und passiert den Reaktor mit Hilfe der Schwerkraft nach unten, um ihn am Fuß über eine Wassertasse zu verlassen. Die Verbrennungsabgase werden nachverbrannt und zur Dampferzeugung (a) herangezogen. Dieser Dampf wird von unten in den Reaktor eingeleitet, um die Schwelgase nach oben herauszutreiben. In einem sich anschließenden Kondensator (e) werden Öle abgetrennt. Das verbliebene Gas wird mit einem Wäscher (d) von restlichen Ölkomponenten befreit und zur Beheizung des Reaktors verwendet. Aus dem organischen Anteil des Ölschiefers wurden 19% Benzin (57 Oktan), 52% Diesel, 9% paraffinische Wachse, 11,6% Teer und 2,75% Koks erzeugt.

1.2.1.2 Beispiel einer Retorte vom Typ II a - die Kiviterretorte

Im Reaktorinneren der Kiviterretorte verbrennt einen Teil der Schwelprodukte, um mit dem heißen Abgas den Reaktorinhalt zu beheizen. Die Besonderheit dieses Reaktors besteht in der konstruktiven Berücksichtigung der, verglichen mit anderen Ölschiefern, sehr starken Bildung von Pyrobitumen und dem daraus erwachsenden Risiko von Verklebungen. Um dem entgegenzuwirken, wird das Heißgas zum Erhitzen des Ölschiefers in einem hohen

zylinderförmigen Reaktor Kreuzstrom geführt. Dadurch ist die flächenbezogene Durchsatzleistung der Kiviterretorte geringer als die der Petrosix oder Union Oil Retorten und beträgt 400-500 kgm⁻²h⁻¹ statt 2900 kgm⁻²h⁻¹ (Petrosix, Irati-Ölschiefer) bzw 1100 kgm⁻²h⁻¹ (Union Oil, Green-River-Ölschiefer). Dieser durch das ungewöhnliche thermische Verhalten des Einsatzmaterials bedingte Nachteil des Kiviterprozesses wird durch den sehr hohen Organikgehalt des Kukersits weitgehend ausgeglichen (Yefimov und Purre, 1996).

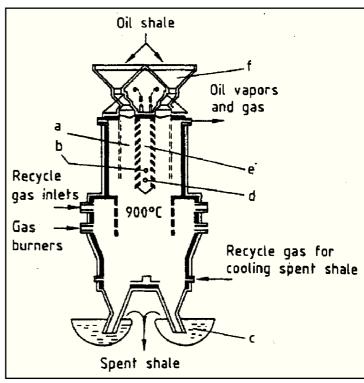


Abbildung 1.7: Die Kiviter-Retorte. a) Schwelzone, b) Kreisgaszuführung, c) Wassertassen, d) Gasbrennraum, e) Gasverteiler, f) Eintragsvorrichtung

retorten mit Durchsätzen von 7,5 bis 40 t/h betrieben. Der grobstückige Ölschiefer tritt oben in den in Abbildung 1.7 gezeigten Reaktor ein. Er wird durch aufsteigende Schwelgase und Verbrennungsabgas des innerhalb des Reaktors verbrannten unkondensierbaren Schwelgaseses auf seine Zersetzungstemperatur erhitzt. Die aufsteigenden Gase treiben die Schwelgase in den Kondensationsteil über. Im unteren Teil des Reaktors wird der Schwelrückstand bei 900°C verbrannt, um eintretendes Material vorzuheizen. Oberhalb des Reaktorfußes wird nichtkondensierbares Gas eingespeist, um dem Schwelrückstand vor seinem Austrag über Wassertassen seinen Energieanteil zu entziehen.

Die Massenbilanz für eine Tonne feuchten Ölschiefer (21% Ölausbeute nach Fischer) zeigt Tabelle 1.6. Es wird eine Ölausbeute von 94% des Fischer-Wertes erreicht.

Die Petrosix- und die Paraho-Retorte gehören ebenfalls in diese Typklasse. Sie sind einander ähnlich, da die Paraho-Retorte Vorbild für die Entwicklung des brasilianischen Petrosix-Verfahrens war. Es wird in beiden Fällen gebrochener Ölschiefer mit indirekter Beheizung unter Überdruck geschwelt. Der Ölschiefer wird oben in den Reaktor gefördert, um ihn am Fuß ausgeschwelt zu verlassen. Dabei werden zwei Entspannungsbehälter abwechselnd gefüllt und anschließend entspannt. Das Wärmeträgergas wird kalt am Reaktorfuß zur Aufnahme der Wär-

Edukte	[kg]
Ölschiefer	910
Feuchte	90
Dampf	50
Luft	430
Summe	1480
Produkte	[kg]
Schieferöl	180
Gase	560
Wasser	160
Schwelrückstand	580
Summe	1480

Tabelle 1.6: Massenbilanz der Kiviter-Retorte

me des ausgeschwelten Materials und heiß in der Reaktormitte eingespeist. Mit dem Schwelgas verläßt es den Reaktor am Kopf. Eine Besonderheit des Petrosix-Verfahrens ist die Rückgewinnung des Schwefels aus H₂S durch eine nachgeschaltete Anlage nach dem Claus-Prozeß. Die 1975 in Betrieb genommene Demonstrationsanlage produzierte aus 100 t/h Ölschiefer 4,5 t/h Öl, 0,7 t/h Schwefel und 1500 m³/h heizwertreiches Gas.

1.2.1.3 Beispiel einer Retorte vom Typ II b - die Union B-Retorte

Der Reaktor der Union B-Retorte kann auf 6-100 mm gebrochenen Ölschiefer verarbeiten. Dieser wird unten in einen sich nach oben erweiternden konischen Reaktor hinein und durch einen Doppelkolbenförderer nach oben gefördert. Von oben wird heißes Gas in den Reaktor hineingeblasen, das die Ölschieferschüttung nach unten durchströmt. Die dabei freiwerdenden Schwelgase verlassen den Reaktor durch ringförmig angeordnete vertikale Schlitze oberhalb des Kolbenförderers. Der ausgeschwelte Ölschiefer wird am oberen Teil des Reaktors von einem rotierenden Rechen kontinuierlich entnommen. Der Reaktor wird unter einem Überdruck von 1 bar betrieben.

Die Union B-Retorte erreicht Ausbeuten von etwa 100% der Fischer-Schwelung. Neben Schieferöl wird heizwertreiches Schwelgas erzeugt. 1983 wurde eine Anlage mit einer geplanten Kapazität von 50 t/h in Colorado aufgebaut. Im Betrieb erreichte die Anlage aber zunächst nur 60-80% ihrer Leistung, da sich im oberen Reaktorteil der ausgeschwelte Ölschiefer zerrieb und vom Gasstrom erneut nach unten gefördert wurde. Die Anlage wurde modifiziert, so daß 1989 90% der geplanten Leistung erreicht wurden. 1991 wurde die Anlage stillgelegt, da der Ölpreis stark gesunken war.

1.2.1.4 Beispiel einer Retorte vom Typ III - die Galoter-Retorte (Stelmakh und Chikul, 1995)

Die Galoter-Retorte nutzt nicht Gas als Wärmeträger, sondern heiße Asche aus dem Schwelprozeß. Es wird feiner Ölschiefer mit Körngrößen <25 mm eingesetzt. Ein Fließschema zeigt Abbildung 1.8.

Der Ölschiefer (1) wird zunächst gebrochen (2) und in einen mit Verbrennungsabgas betriebenen Wirbelschichttrockner gefördert. Der getrocknete Ölschiefer wird im Mischer (7) mit 780-800°C heißer Asche vereinigt, in den Drehrohrreaktor (9) gefördert und das abgekühlte Abgas zum Kamin geleitet. Im Drehrohr erreicht der Ölschiefer Temperaturen von 470 bis 500°C und setzt seine Schwelprodukte frei. Im nachfolgenden Feststoffabscheider (10) erfolgt die Trennung in ausgeschwelten Ölschiefer/Asche und Schwelprodukte, die den Abscheider gasförmig verlassen und nachfolgend in heizwertreiches Gas, Öl und phenolhaltiges Wasser getrennt werden. Der Schwelrückstand wird im Luftstrom verbrannt und seine heiße Asche in den Reaktor zurückgeführt, bzw. ein kleinerer Teilstrom ausgeschleust. Die Asche läuft im Durchschnitt fünf Mal um. Der Prozeß erreicht Ölausbeuten von 100% des Wertes der Fischer-Schwelung. 1964 wurden in Estland die erste 20 t/h-Anla-

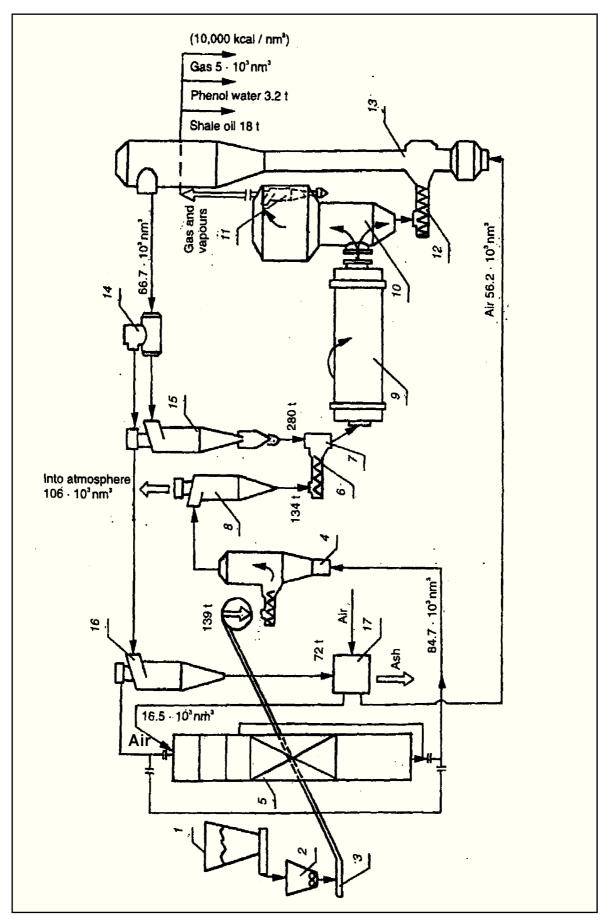


Abbildung 1.8: Fließschema des SHC-3000 (Galoter-) Verfahrens mit Stundendurchsätzen.

ge in Betrieb genommen und 1981 zwei 140 kg/h-Anlagen in Narva auf dem Gelände des dortigen Ölschieferkraftwerkes aufgebaut. Die Reaktoren werden heute oft als SHC-500 bzw. SHC-3000 (solid heat carrier, t/d) bezeichnet. Diese Reaktoren sind eine ideale Ergänzung zu den bestehenden Kiviter-Retorten, da der im Kiviterprozeß störende Anteil an Feinmaterial verarbeitet werden kann. Im Gegensatz zum Kiviterprozeß wird die entstehende Asche direkt zur Zementerzeugung verwendet, muß aber mit Kalkstein legiert werden. Man erhält so relativ schnell abbindende Zementsorten.

Gegenüber dem Tosco II-Verfahren, das keramische Kugeln als Wärmeträger verwendet, ist das Galoter-Verfahren weniger anfällig, da der Wärmeträgertransport einfacher ist. Das drückt sich auch in den wesentlich längeren Betriebszeiten der Reaktoren aus: Eine 1000 t/d Anlage nach dem Tosco II-Verfahren wurde bereits nach fünf Jahren Pilotbetrieb 1975, also kurz nach der Ölkrise stillgelegt.

1.3 Die industrielle Ölschiefernutzung in Estland

Die estnische Ölschieferindustrie ist der wichtigste Wirtschaftszweig der östlichen Landesteile. Sie sichert die Energieversorgung des Landes und einiger Nachbarregionen und beschert dem Land ein gewisses Maß an Wohlstand und Unabhängigkeit. Die geographische Lage der wichtigsten Betriebe zeigt Abbildung 1.9.

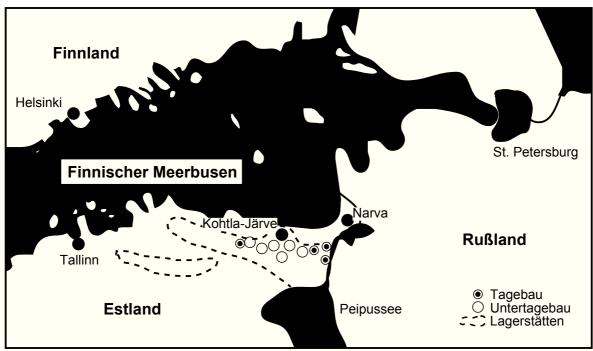


Abbildung 1.9: Standorte der estnischen Ölschieferindustrie

Estland hat einen hohen Energieverbrauch, der 1995 5,5 Mt Öleinheiten (ÖE) erreichte. Das entspricht einem per capita Verbrauch von 3,7 t ÖE (Finnland: 6 t ÖE, Deutschland: 4,1 t ÖE). Insbesondere die Kenngröße Energieverbrauch/Bruttosozialprodukt, die ein Maß für die Effektivität der Energienutzung einer Volkswirtschaft ist, erreicht den 4,5 fachen Wert der USA oder Finnlands und den 8,7 fachen Wert Deutschlands. Für diesen Befund gibt

es zwei Ursachen: zum einen den relativ hohen Verbrauch an Heizenergie aufgrund des rauhen Klimas und die hohen Energieverluste bei der Erzeugung von Exportenergie, die einen hohen Anteil am Sozialprodukt hat.

Die Verteilung des Primärenergieeinsatzes Estlands auf die verschiedenen Energie-

träger zeigt Tab. 1.7. Den größten Tei1 des estnischen Primärenergieverbrauchs deckt der dort heimische Ölschiefer mit fast zwei Dritteln.

Heizölbedarfs stellt die

Gesamtverbrauch 1995: 225 PJ = 62,5 TWh					
Energieträger	Anteil				
Benzin, Diesel	13%	Import, aus Kukersit nicht gewinnbar			
Heizöl L - S	6%	z.T. Schieferöl, 45% Eigenproduktion			
Erdgas	11%	Import aus Rußland, unerwüscht			
Ölschiefer	62%	Steigerung des Abbaus unmöglich,			
		Preis gerade noch konkurrenzfähig			
Holz und Torf	8%				

Zur Befriedigung des Tabelle 1.7: Primärenergieverbrauch Estlands im Jahr 1995 (Öpik,

Ölschieferverschwelung einen erstaunlich hohen Anteil zur Verfügung. Es kann zwar kein Benzin oder Diesel aus Ölschiefer gewonnen werden, jedoch wird etwa die Hälfte des Heizöls aus Ölschiefer gewonnen: Einem Heizölverbrauch von 618 kt steht eine Schieferölproduktion von 279 kt gegenüber. Allerdings wird die Hälfte des Schieferöls (150 kt/a) nach Dänemark exportiert (Öpik, 1997). Die Gewinnung von synthetischen Brennstoffen aus Kukersit im großen Stil wird als nicht profitabel angesehen, da der Ölschieferabbau 40 Mio t/a nicht überschreiten sollte, um die vorhandenen Reserven nicht zu rasch aufzubrauchen. Außerdem wird die Stärke der estnischen Ölschieferindustrie in der Verbindung von Brennstoff- und Chemierohstoffgewinnung gesehen.

Der Verbrauch von Ölschiefer nach Verwendungsbereichen gliederte sich 1994 folgendermaßen: Von den insgesamt geförderten 13,03•106 t wurden 81,2% zur Stromerzeugung, 16,3% in der Chemieindustrie und 2,3% in der Zementindustrie verwendet. Da in der Chemieindustrie nur besonders heizwertreicher Kukersit verwendet wird, beträgt der Anteil am geförderten Heizwert sogar 19,4% (Öpik, 1995).

Ein weiteres Viertel der verwendeten Primärenergie wird in Form von Motorbrennstoffen und Erdgas importiert. Insbesondere der Erdgasanteil von 11% des Primärenergieeinsatzes ist politisch absolut unerwünscht, da er eine Abhängigkeit von Rußland, dem erst 1991 die Unabhängigkeit abgerungen wurde, bedeutet. Da zusätzlich die Außenhandelsbilanz negativ ist, wird versucht die Energiegewinnung aus Ölschiefer zu intensivieren. Problematisch sind der starke Einfluß des Ölpreises und der Richtung der Mineralöltransporte: Die Transportkosten nach Rotterdam betragen etwa 30-35 \$/t. Wird wie heute Öl von Rußland exportiert, verringert sich der Erlös aus Schieferöl um die Transportkosten von ca. 90 \$ auf 55 \$, da das Schieferöl dann ebenfalls in Rotterdam vermarktet werden muß. Importiert Rußland Öl, erhöht sich der Erlös für Schieferöl um die Transportkosten auf 120 \$, da es dann vor Ort vermarktet werden kann (Öpik, 1994).

Die Steigerung des Ölschieferabbaus wird als kaum mehr möglich angesehen und

der derzeitige Ölschieferpreis von etwa 4 US \$/t ist gerade noch konkurrenzfähig zur Energiegewinnung aus Erdgas oder Kohle. Es wird versucht, den Ölschieferbergbau ökonomischer zu gestalten. Beispielsweise wurde eine Sprengstoffabrik im äußersten Osten Estlands nahe Narva aufgebaut und im November 1997 in Betrieb genommen, um die Versorgung mit den in großen Mengen im Bergbau erforderlichen Sprengstoffen nun importunabhängig sicherzustellen. Die zur Produktion erforderlichen Chemierohstoffe liefert die Ölschieferchemie (Vomrath, 1998). Dies wurde bereits von Sinn (1992) vorgeschlagen.

Auch estnischen Wissenschaftlern und Politikern erscheint die Ölschieferindustrie gelegentlich als überdimensioniert und ihre Zukunft wird zuweilen in Frage gestellt (Kogerman, 1996). Seit Beginn der 1990er Jahre wurde die massive staatliche Subventionierung eingestellt und seit 1995 versucht, die Ölschieferindustrie zu privatisieren, was bei einer prognostizierten Restlaufzeit von 25 Jahren unmöglich sein dürfte. Mit dieser Entwicklung verbunden war ein Arbeitsplatzabbau, der vor allem die russischsprachige Minderheit traf: Von ehemals 12000 Beschäftigten in der Ölschieferchemie in Kohtla-Järve waren 1994 noch 3000 verblieben, prognostiziert wird ein fortschreitender Abbau auf 800 Mitarbeiter (Öpik, 1994).

Gleichzeitig werden, wie in Abschnitt 1.3.3 weiter ausgeführt, immer neue Vorschläge zur Verfahrensoptimierung gemacht wie Einführung der Druckverbrennung oder Verbrennung in der zirkulierenden Wirbelschicht. Auch die Übernahme des israelischen zweistufigen Pyrolyseverfahrens war im Gespräch.

1.3.1 Entwicklung der Ölschiefernutzung

Ölschiefer war in Estland bereits im 10. Jh. bekannt und wurde 1697 von Peter I (1672-1725) zur Untersuchung nach Holland geschickt. Die Ergebnisse wurden Anfang des 19. Jhd. von Klaproth (1743-1817) und anderen publiziert. Die erste nachweisbare schriftliche Erwähnung fand das Material bereits 1791 durch Johann Gottlieb Georgi (1729-1802).

Die Entwicklung der Ölschieferindustrie begann nach der Oktoberrevolution in Rußland. Lenin war der Auffassung, Ölschiefer sei für die chemische Industrie und für die Energiegewinnung ein wichtiger Rohstoff. Diese Einschätzung erwuchs wohl aus den Erfahrungen des Bürgerkrieges, in denen Petrograd (heute St. Petersburg) von der Energieversorgung abgeschnitten war (Aarna und Urov, 1987).

In der Folgezeit begannen systematische Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet des Ölschiefers. Die erste Schieferölfabrik wurde im Dezember 1924 in Kohtla-Järve mit 4 Pintsch-Retorten mit Durchsätzen von je 33 t/d in Betrieb genommen (Yefimov, 1993). Um 1925 wurde an der Universität Tartu das Ölschiefer-Laboratorium von Paul Kogermann etabliert. Bis 1940 waren die Schwerpunkte Diesel- und Schmierstoffgewinnung sowie die Gewinnung von Holzschutzmitteln und Bitumen aus Schieferöl (Rooks, 1994). 1939 konnten 7,9% der estnischen Exporterlöse aus Schieferöl erzielt werden (Kogerman, 1996).

Als Folge des Hitler-Stalin-Paktes wurde Estland sowjetisch, die Ölschieferindu-

strie vergesellschaftet und die Ölschieferforschung ausgeweitet. Man untersuchte die Lagerstätten, die Stärke und Schichtung der Ölschieferflöze sowie den Crackprozeß eingehender. Daneben wurden Verwendungsmöglichkeiten für die Nebenprodukte der Schwelung gesucht. Nach der Besetzung Estlands durch die deutsche Wehrmacht wurden neue Ölschieferfelder in Kohtla-Järve, Sonda und Jöhvi erschlossen und die katalytische Aromatisierung der Schwelprodukte zu Benzinfraktionen entwickelt. Außerdem begann man aus den Aschen der Ölschieferverbrennung Ziegelsteine herzustellen. Nach dem Krieg begann man mit der Untersuchung der im Schieferöl enthaltenen Phenole und Dicarbonsäuren und stellte daraus Phenol-Formaldehydharze her.

Ab 1945 wurden große Gaswerke errichtet, um St. Petersburg und später Tallinn mit Stadtgas zu versorgen. Die Gaswerke nahmen ihren Betrieb 1949 auf. Zwischen 1947 und 1950 wurde auch die in-situ Schwelung des Kukersits durchgeführt, allerdings wegen zu starker Umweltbelastung bald eingestellt. Ab 1948 begann die Produktion von Tensiden aus Schieferölkomponenten. Neben Seifen und Emulgatoren wurden auch Flotationsmittel hergestellt, die in der Ölschieferanreicherung Verwendung fanden. 1950 versuchte man das Galoter- oder SHC-Verfahren (Abschnitt 1.2.1.4) zur Kukersitschwelung zu verwenden, und 1952-1956 wurde mit der Pyrolyse von pulverisiertem Ölschiefer in der Wirbelschicht experimentiert. In den 1950er Jahren begann auch die Entwicklung der Ölschieferverstromung, die bis in die 1980er Jahre stark ausgeweitet wurde. Nach 1962 wurden auch stärker veredelte Produkte erzeugt wie Duroplaste, Reinchemikalien, Elektrodenkoks (1963), Stickstoffdünger und Ammoniak (1968) sowie Benzoesäure (1974). Erste Krisenerscheinungen traten ab 1980 auf, es kam zu Ölschieferüberproduktionen durch die Bergwerke, da die Stromproduktion durch Inbetriebnahmen von Kernkraftwerken abnahm und die Stadtgaserzeugung aus Ölschiefer bereits seit 1975 sank und 1987 eingestellt wurde. Der Anfang der 1980er Jahre begonnene Bau vier neuer Retorten in Kohtla-Järve mußte aufgrund des durch den Produktionsrückgang erzeugten Kapitalmangels abgebrochen werden. Ebenso wurde eine bei RAS "Eesti Kiviõli" aufgebaute Versuchsanlage zur Wirbelschichtpyrolyse von feinkörnigem Ölschiefer (1-5 mm) mit einem Tagesdurchsatz von 25 t Mitte der 80er Jahre wider stillgelegt (Yefimov et al., 1987; Yefimov et al., 1994).

Das Hauptproblem der Ölschieferindustrien sind die steigenden Förderkosten des Ölschiefers bei gleichzeitig sinkendem Bedarf der Produkte. Mit der Unabhängigkeit Estlands stellten weite Bevölkerungskreise die Ölschiefernutzung überhaupt in Frage, da die Ölschieferindustrie 85% des in Estland verbrauchten Wassers beansprucht und für 85 bis 87% der Luftverschmutzung verantwortlich gemacht wird (Barabaner und Kaganovich, 1990).

1.3.2 Der Ölschieferbergbau

Kukersit kommt in großen Mengen im Baltischen Becken vor. Die Vorkommen erstrecken sich in Form eines breiten Gürtels von Tallinn bis St. Petersburg entlang des Finnischen Meerbusens. Abgebaut werden zur Zeit nur die Vorkommen der östlichen Landesteile um Kohtla-Järve und Narva herum. Die sich nach Westen anschließenden Lagerstätten werden bisher nicht ausgebeutet. Da die Gesteinsschichten nach Süden geneigt liegen, gibt es im Norden Estlands Ölschiefertagebau, an den sich südlich Bergwerke anschließen. In diesen wird im Untertagebergbau bis in 30 bis 80 Meter Tiefe durch Room-and-pillar-Mining gefördert. Kukersit ist mit einem Kerogengehalt bis 37% einer der reichsten Ölschiefer, die in der Welt vorkommen. Er liegt in einer etwa zwei bis drei Meter starken Lage in mehreren, von Kalksteinschichten unterbrochenen Schichten (Schmitz, 1992).

Derzeit werden sechs Tiefbauten und vier Tagebauten betrieben. Man überlegt, in Zukunft einzelne Minen zu schließen und nur noch die effektivsten zu betreiben. Planungen gehen dahin, im Jahr 2000 die beiden kleineren Tagebauten zunächst stillzulegen sowie zwei Untertagebergwerke völlig zu schließen. 2005 sollen dann nur noch drei Untertagebergwerke bestehen und die beiden zuvor geschlossenen Tagebauten den zuvor erschöpfend ausgebeuteten Tagebau ablösen. Ab 2012 verbleiben nur noch die drei größten Bergwerke, davon ein Untertagebau. 2025 rechnet man mit dem Ende der Ölschiefergewinnung in Estland (Päsök, 1996). Wegen der erforderlichen infrastrukturellen und sozialen Veränderungen könnte dieser Prozeß jedoch längere Zeiträume benötigen.

1.3.3 Die Nutzung von Kukersit durch Verstromung

Der untere Heizwert des Kukersites beträgt 7,5-9 MJ/kg, entspricht also etwa schlechter Braunkohle. Daher läßt sich Kukersit zur Wärme- oder Stromgewinnung heranziehen. Derzeit werden neun Zehntel der Ölschieferförderung Estlands zur Stromerzeugung verwendet. Die Ölschieferverstromung stellt einen bedeutenden Wirtschaftsfaktor der jungen Republik dar. Der größte Teil des erzeugten Stromes wird exportiert und dient der Energieversorgung des Leningrader Gebietes mit St. Petersburg sowie der Nachbarrepublik Lettland. Dadurch hatte bzw. hat Estland einen gewissen Startvorteil gegenüber den anderen baltischen Staaten auf dem Weg zu einem kapitalistischen Wirtschaftssystem.

Die Verbrennung von Ölschiefer wurde sytematisch ab 1940 erforscht. Ein Problem ergibt sich aus dem hohen Anteil an Calciumcarbonat im Gestein. Wird daraus CO₂ freigesetzt, so wird ein Teil der durch die Verbrennung erzeugten Energie durch diesen endothermen Prozeß verbraucht. Um die Freisetzung des carbonatischen CO₂ aus dem Gestein gering zu halten, wurden deher zweistufige Verbrennungsverfahren und eine Druckverbrennung diskutiert. Bereits 1949 wurde eine zweistufige Ölschieferverbrennung vorgeschlagen, die der Verbrennungstechnologie, die an der Hebräischen Universität Jerusalem ausgearbeitet wurde (Aizenstadt, 1996) und auch dem Utah-Verfahren (Jayakar et al., 1981) weitgehend entspricht: In einer Wirbelschichtpyrolyse werden bei relativ niedriger Temperatur brennba-

re Gase erzeugt, die einer Verbrennung zugeleitet werden. Der Pyrolyserückstand wird separat bei hoher Temperatur verbrannt, wobei natürlich auch das Carbonat zersetzt wird.

Eine andere Möglichkeit zur Vermeidung der Carbonatzersetzung ist die Druckverbrennung, in der das Gleichgewicht der Carbonatzersetzung auf die Eduktseite verschoben ist. Der thermische Wirkungsgrad stiege so von 28-29% auf 42-46% (Ots, 1997). 1958 bis 1962 wurde die an den Ölschiefer angepaßteStaubfeuerungsanlage ausgearbeitet, die bis heute die Grundlage der Ölschieferverstromung ist. Seit 1970 steht eineWirbelschichtverbrennungsanlage mit 70 MW Leistung zur Verfügung.

Die Energieerzeugung erfolgt vorwiegend in den zwei Großkraftwerken Balti und Esti mit 143 und 162 MW Leistung, daneben gibt es einige kleinere Heizkraftwerke in Kohtla-Järve, Sillamae und anderen Orten. Der Kukersit wird fein gemahlen und in Staubfeuerungsanlagen verstromt, die in den 1950er Jahren konstruiert wurden. Heute wird überlegt, diese Anlagen durch zirkulierende Wirbelschichtverbrennungsanlagen mit 100 MW Leistung zu ersetzen, die sich durch höhere Raum-Zeit-Ausbeuten, höhere Wirkungsgrade und einen stabileren Verbrennungsvorgang auszeichnen (Prikk und Arro, 1997). Derartige Anlagen dienen derzeit zur Nutzung von Brennstoffen mit schwankendem oder geringem Heizwert, die auch Inhomogenitäten aufweisen dürfen wie stark asche- oder schwefelhaltige Braunkohlen, Torf, Borke, Holzabfall oder Klärschlamm. Die beiden marktführenden Prozeßvarianten sind das FBHE- und das INTREX-Verfahren der Firmen Lurgi bzw. Ahlström. Letzteres verzichtet auf den separierten zweiten Brennraum, indem dieser in den Hauptbrennraum integriert ist. Beide Brennertypen wurden erfolgreich im Technikum in 1 MW-Pilotanlagen bei 850°C mit je 160 t Kukersit getestet. (Arro et al., 1997; Prikk et al., 1997). Der Einsatz dieser Technik ist dennoch nicht wahrscheinlich, da ausreichendes Investitionskapital kaum verfügbar sein dürfte.

Derzeit bestehen Überlegungen zur Nutzung der Schwelrückstände aus dem Kiviterprozeß durch Verbrennung. Das in großen Halden abgelagerte Material weist im Durchschnitt einen Organikgehalt von 13,2% und Gehalte von 25,8% an mineralisiertem CO2 sowie 11% Feuchte auf. Der Heizwert beträgt etwa 4,6 MJ/kg. Erste Arbeiten zur Verbrennung der Schwelrückstände wurden bereits 1954-56 durchgeführt (Uuesoo, 1997). Die geplante Nutzung zirkulierender Wirbelschichtverbrennungsanlagen würde diese Halden verwertbar machen.

1.3.4 Die Nutzung von Kukersit in der Baustoffindustrie (Öpik, 1990)

Wenn Ölschiefer neben seinen organischen Bestandteilen vorwiegend aus Kalkund Tonmineralen besteht, ist er aufgrund seines Heizwertes gut für die Zementproduktion geeignet. Dies ist der Fall für Kukersit und den Posidonien-Ölschiefer der schwäbischen Alb. Die Nutzung des an zweiter Stelle genannten Materials illustriert diese Nutzungsmöglichkeit besonders gut, daher soll deren Beschreibung hier kurz eingefügt werden.

Die Rudolph Rohrbach KG nutzt seit der Stillegung eines unwirtschaftlich gewor-

denen Ölschieferkraftwerkes Ende der sechziger Jahre die dortige Ölschiefergrube zur Zementherstellung. Die Firma betreibt ein Ölschiefermuseum und beschäftigt zwei Restauratoren, da der dortige Ölschiefer sehr fossilienreich ist (http://www.rohrbach.com, Nov. 1997).

Der Posidonien-Ölschiefer hat einen Heizwert von nur 3,4-4 MJ/kg. Das entspricht knapp der Energie von 4 MJ/kg, die zur Zersetzung des Carbonates und zur Freisetzung von Wasser aus dem Zement-Rohmaterial erforderlich ist. Das Zementwerk verwendet ein aufwendiges System zur Wärmerückführung. Dennoch muß schweres Heizöl oder Kohlenstaub zugefeuert werden, da Kalk zugeschlagen wird (Rohrbach, 1969). Würde man mit der Rohrbach-Technik Kukersit einsetzen, so könnte man auf eine jetzt notwendige Anreicherung des rohen Ölschiefers durch Flotation verzichten, da der Heizwert des nicht angereicherten Materials von 6,5-6,9 MJ/kg bereits ausreichen würde und ein Kalk-Zusatz entfiele.

Im Zementwerk Port-Kunda (Estland) wurde die Zudosierung von Ölschiefer als Brennmaterial bereits 1917-1921 betrieben. Obwohl das Werk im Naßverfahren arbeitete, war eine Zufeuerung von Kohlestaub nicht nötig. 1962 wurden die Öfen erneuert und auf ein Trockenverfahren umgestellt. Dieses ist energetisch günstiger, da kein zusätzliches Wasser verdampft werden muß.

Auch in Kohtla-Järve wurde Anfang der sechziger Jahre eine 6 MW $_{th}$ -Versuchsanlage nach dem "Energoklinker-Verfahren" zur Herstellung von Portlandzement-Klinker aufgebaut (Veski, 1994). Das Verfahren war aber nicht wirtschaftlich, da aufgrund der Aschezusammensetzung sehr hohe Aschefließpunkte von um 1900°C auftraten und besondere Maßnahmen zum Erreichen der erforderlichen Brennraumtemperatur ergriffen werden mußten.

Die sinnvollste Lösung zur Erzeugung von Energie und Zement sollte die Synthese aus Verbrennung und Zementherstellung sein. Dabei muß aber die heiße Kraftwerksasche direkt weiterverarbeitet werden und evtl. noch Kalk zugeschlagen werden. Ein derartiges Konzept wurde vom Institut für Baustoffkeramik in Laatzen in Zusammenarbeit mit der TU Tallinn erarbeitet (Entwicklungsgesellschaft für Mineralstoffe, 1990).

1.3.5 Die Nutzung von Kukersit in der Chemieindustrie

Die wichtigste rohstoffliche Nutzung des Ölschiefers ist die Verschwelung zu Schieferöl. Daneben gab es immer Versuche, den Ölschiefer direkt zu nutzen. In Rußland wurde beispielsweise seit 1963 angereichertes Kerogen durch Flotation hergestellt. Dieses hatte einen Organik-Anteil von 70% und wurde zunächst mit 1000 t/a, später mit max. 11000 t/a produziert. Eingesetzt wurde es als Füllstoff in der Ebonit- und Linoleum-Herstellung. Es wird auch berichtet, daß verschiedene Ölschiefer eine Düngewirkung haben und als Bodenverbessserer eingesetzt wurden (Veski, 1994). Diese Anwendungen müssen als fragwürdige Nischenlösungen angesehen werden, da die durch Ölschiefer verdrängbaren Produkte Korkmehl oder Ebonit keineswegs sehr teuer sind und die Qualität der synthetischen Alternativ-

produkte nicht gesichert ist.

Die wichtigsten Endprodukte der Ölschieferindustrie sind Kerogen, Lacke, Elektrodenkoks, Harze und Kunststoffe auf Phenolbasis, Gerbereihilfsmittel und aromatische Kohlenwasserstoffe. Daneben werden Spezialitäten wie Ichtyol und Holzschutzmittel hergestellt. In Estland werden zwei bereits beschriebene Verfahren zur Gewinnung von Schieferöl genutzt: der Kiviter- und der Galoter-Prozeß. Auf letzteren soll nicht weiter eingegangen werden, da mit den Betreibern des Kiviter- Prozesses kooperiert wurde. Dennoch sei zum Galoter-Prozeß angemerkt, daß nach erfolgreichen Vorversuchen in der Fischer-Retorte und einem Batchreaktor im Labormaßstab (450 g), in denen aus Altreifen etwa 50% Öl und ein heizwertreicher Rückstand erzeugt wurden (Joonas et al., 1997), die Zugabe von Altreifen 1996 patentiert wurde und seit dem angewandt wird. Dabei werden dem Ölschiefer geschredderte Altreifen im Verhältnis 9:1 zugesetzt und wie beschrieben in der SHC-3000 Anlage bei 520-580°C pyrolisiert. 1996 wurden in 10 Monaten 13000 t Altreifen verarbeitet. Als Vorteil erwies sich die Reaktion gebildeter Schwefelverbindungen mit dem Wärmeträgermedium Ölschieferasche, wodurch es nur zu geringen Emmissionen von H₂S und SO₂ kommt (Shaparenko et al., 1997).

1.3.5.1 Der Kiviter-Prozeß

Auf die Verfahrenstechnik des Kiviter-Prozesses wurde bereits in Kapitel 1.2.1.2 eingegangen. Eingesetzt wird durch Flotation aufbereiteter Kukersit mit besonders hohem Anteil an organischem Material. Aus 1000 kg Kukersit werden 156 kg Schieferöl, 600 kg Semicoke und 450 m³ Gas gewonnen, die unteren Heizwerte der Nebenprodukte Gas und Semicoke betragen 2850 kJ/m³ bzw. 4120 kJ/kg. Da der aufbereitete Ölschiefer einen unteren Heizwert von 11050 kJ/kg hat, werden also etwa zwei Drittel seines Energieinhaltes in Öl umgewandelt, ein knappes Viertel wird ungenutzt auf die Aschehalden gefördert und durch die Aufnahme von Regenwasser schwer nutzbar. Daher wird die direkte Verbrennung des Semicokes in Wirbelschichtverbrennungen mit einer Gesamtleistung von 220 MW (160 MW_{el}, 50+10 MW_{th}) in Kohtla-Järve diskutiert. (Öpik und Yefimov, 1995).

Das erzeugte Schieferöl enthält bis 65% Sauerstoffverbindungen, davon sind 27,6% aliphatische Ketone, 29,3% stark polare Heteroverbindungen und 43% Phenole. Die Ketone sind überwiegend C14-C20 Methylketone oder α ,(ω -1)-Diketone (Grüner et al., 1989). 60% der Ölkomponenten sieden oberhalb von 320°C. Durch Hydrierung an Co/Mo-Al₂O₃-Katalysatoren kann der Gehalt an Phenolen auf 6,2% der Ursprungskonzentration erniedrigt werden, während die übrigen Sauerstoffverbindungen kaum reduziert werden (Luik et al., 1995). Der katalytische Einfluß des Gesteins ist ebenfalls beträchtlich: Ist Calciumo-xid zugegen, so steigt die Ausbeute an Wasserstoff und flüchtigen Aliphaten auf Kosten der Phenolausbeute. Dabei erniedrigt sich die Dichte des erzeugten Schieferöls (Yefimov und Kundel, 1991).

Wie bei allen endothermen Prozessen stellt die Wärmeübertragung in den Reaktor

ein großes Problem dar und begrenzt im Fall der Kiviterretorte den Durchsatz. Durch die Geometrie des Reaktionsraumes sind daher der Maßstabsvergrößerung Grenzen gesetzt. Ein zusätzliches Problem wird durch die primäre Bildung von Pyrobitumen erzeugt: Dadurch besteht das Risiko von Verklebungen und Verkokungen während der Aufheizphase des schwelenden Kukersites. Um diese Erscheinungen zu vermeiden, wird das Heizgas quer zum absteigenden Ölschieferstrom geführt. Dabei werden die aus dem grobstückigen Gestein austretenden Schwelprodukte durch das heiße Gas vollständig zersetzt und zur Kondensationszone geführt, wo sie den Reaktor verlassen. Der Reaktor ist also in drei Segmente geteilt. Neuere Modelle wie die geplanten GGS 7 haben ringförmig ineinander stehende Zuleitungs-, Reaktions- und Gasableitungszonen. Das Problem tritt nur bei relativ reichen Ölschiefern auf, daher kann bei den meisten Vorkommen auf diesen komplizierten Reaktoraufbau verzichtet werden. Dennoch wurde im Rahmen eines Technologieaustauschs zwischen ideologisch verbundenen "Bruderstaaten" die Erfahrungen mit dem Kiviterprozeß zur Gestaltung der Reaktoren in Maoming (VR China) genutzt. Dort bewährt sich die Konstruktion mit ringförmig ineinanderstehenden Reaktorsegmenten in einem 15 t/d Reaktor (Yefimov et al., 1993).

Die in Bau befindlichen neu konstruierten GGS 7-Retorten haben gegenüber den bisher verwendeten GGS 6-Retorten nur einen um den Faktor 1,5 größeren Durchsatz: 1500 t/d. Dieser geringe scale-up Faktor berücksichtigt schlechte Erfahrungen aus der Vergangenheit und sicher auch die Erfahrungen des Union Oil B-Verfahrens. Dort wurde auf der Basis der Erfahrungen mit einer Demonstrationsanlage mit einem Durchsatz von 5,5 t/d bereits die großtechnische Anlage gebaut. Dabei konnte der angestrebte Scale-up Faktor 2100 nicht erreicht werden.

Es wurden stattdessen nur 55% des projektierten Durchsatzes von 11600 t/d erreicht. Diese Fehleinschätzung führte letztlich zur Aufgabe der Ölschieferverschwelung in Colorado ("Colorado Black Sunday"), obwohl das Risiko durch vom Verteidigungsministerium für sieben Jahre inflationsangepaßte garantierte Abnahmepreise von 42,5 \$/bbl begrenzt worden war. Die Aufgabe der Ölschieferindustrie in Colorado führte wie beim Ende des Goldrausches im amerikanischen Westen zur plötzlichen Depopulation vieler Orte, die in der Folge zu Geisterstädten mutierten. (Öpik, 1991; Gulliford, 1991).

Neben dem erhöhten Durchsatz wurde der GGS 7 Reaktor weiter verbessert: Der erforderliche Wasserumlauf wurde auf 1% des Wertes der GGS 6 reduziert und der Personalbedarf blieb trotz der vergrößerten Anlage konstant. Erstmals sollten auch die Freisetzungen von flüchtigen Stoffen deutlich reduziert werden (M. Rudin et al., 1992).

1.4 Das Hamburger Pyrolyseverfahren

Das Hamburger Pyrolyseverfahren wurde in den 1970er Jahren von Sinn und Kaminsky entwickelt. Grundgedanke war, einen Verwertungsweg für die absehbar anwachsenden Mengen an Kunststoffabfällen, insbesondere von Polyolefinen, zu finden und so einen Weg, Produktverantwortung wahrnehmen zu können, aufzuzeigen. Dazu wurden verschiedene Pyrolysereaktoren gebaut und betrieben. Die gewonnenen Erfahrungen führten zur Entwicklung des Hamburger Pyrolyseverfahrens.

Dabei handelt es sich um eine Pyrolyse, also eine unter Sauerstoffausschluß verlaufende thermische Zersetzung in einer indirekt beheizten Sandwirbelschicht mit Kreislaufführung des Gases. Ordnet man das Hamburger Verfahren in die in Tab. 1.5 angegebene Verfahrenssystematik für Ölschieferschwelprozesse ein, so handelt es sich um einen neuen Typ, dessen Merkmale sich zwischen den Typen 1 und 2b bewegen: Die Scale-Up-Grenze der Typklasse 1 entfällt ebenso, wie die Feinkornanfälligkeit der Typklasse 2b.

Aus Kunststoffen wie PE und PP können bei 700 bis 740°C aromatenreiche Öle und heizwertreiche Gase erzeugt werden, wobei das Gas zur Beheizung des Prozesses verwendbar ist. Bis heute konnten aus einer Vielzahl von polymerhaltigen Einsatzgütern Wertstoffe gewonnen werden. Da sich während der nun fast 25jährigen Optimierungsphase des Verfahrens mehrfach die Bedarfslage für bestimmte Wertstoffe veränderte, wurde das Verfahren den jeweiligen Markterfordernissen erfolgreich angepaßt. So wurden zunächst ausschließlich Aromaten als die Zielprodukte der Pyrolyse angesehen. Im letzten Jahrzehnt trat der Gedanke, direkt Monomere zurückzugewinnen, in den Vordergrund. Zusätzlich spielte immer der Entsorgungsgedanke eine Rolle. Es konnten verschiedene Abfälle so konditioniert werden, daß eine Volumenreduktion oder Entgiftung stattfand und der Restabfall kostengünstiger zu entsorgen war, als das zuvor vorliegende Material.

Im wesentlichen können drei Verfahrensvarianten unterschieden werden. Die Hochtemperaturpyrolyse mit Kreisgasführung erzeugt aus Polymeren aromatenreiche Öle, da aus den im Kreis laufenden, als Primärprodukte entstandenen, kurzkettigen Alkenen cyclische Verbindungen gebildet werden, die durch Dehydrierung aromatisieren. Dabei findet eine weitgehende Defunktionalisierung der Edukte statt und die Produkte werden vereinheitlicht. Führt man die Pyrolyse bei niedrigeren Temperaturen durch, so finden Defunktionalisierung und Aromatisierung auch bei Kreisgasführung nicht merklich statt und man kann Monomere oder weitgehend den Edukten der Petrochemie entsprechende Produkte isolieren. Die dritte Möglichkeit ist die Hochtemperaturpyrolyse unter Einsatz von Inertgasen als Wirbelmedium. In diesem Fall werden die Edukte zwar gecrackt und defunktionalisiert, aber durch die Verdünnung mit dem inerten Wirbelmedium an intermolekularen Sekundärreaktionen gehindert. Man erhält auf diese Weise Monomere. In dieser vereinfachenden Gliederung der Prozeßvarianten darf der Einfluß der Edukte nicht außer Acht gelassen werden, denn die Struktur der pyrolysierenden makromolekularen Stoffe und die entstehenden Primärprodukte üben ebenfalls Einflüsse auf die Reaktion aus.

Das derzeitige Leistungsspektrum des "Hamburger Pyrolyseverfahrens" ist in folgender Tabelle 1.8 dargestellt.

Variante	Edukt	Produkt	T _{opt.} [°C]
	PE,PP	BTX-Aromaten	740
	DSD-Altkunststoff	BTX-Aromaten	740
	Altkunststoff mit 10% PVC-Anteil	BTX-Aromaten	740
	Trichlorphenolherbizid- Behälter (PE)	BTX-Aromaten, PCDD/F n.n.	740
Hochtemperatur,	Raps	Olefine	700
Kreisgasführung	Holz, Altholz (z.B. Eisenbahnschwellen)	Öl, Koks, CO2	480
	Klärschlamm	Öl, Koks, CO2	625
	Ölschlamm (Fusen)	BTX, CO2, Staub	750
	Ölschiefer, Ölsande	BTX, CO2, Staub	700
	Altreifen	BTX, Füllstoffe, Stahlcord	700
	РММА	98% MMA	450
	PS	90% Styrol	520
Niedertemperatur,	PE,PP	Wachse als Cracker-Feed	515
Kreisgasführung	DSD-Altkunststoff	Wachse, Rußanteil	515
	Raps	Fettsäuren	500
	Ölschlamm (Fusen)	Schieferöl, Staub	550
	Ölschiefer, Ölsande	Schieferöl, Staub	550
Hochtemperatur	PE,PP	50% Ethen und Propen	730
Hochtemperatur, Inertgas	PTFE	75% TFE, 7% HFP, 10%OFCB	600
J	DSD-Altkunststoff	50% Ethen und Propen	730

Tabelle 1.8: Derzeitiges Leistungsspektrum des "Hamburger Pyrolyseverfahrens"

Die Gewinnung vom Monomeren gelingt bei niederen Temperaturen bei PMMA (Menzel, 1974; Kaminsky und Franck, 1991; Eger et al., 1996), PS (Menzel, 1974; Rahnenführer, 1993) und PTFE (Kaminsky et al., 1998). Speziell bei den teuren Monomeren MMA und Tetrafluorethen wird der Aufbau von Produktionsanlagen derzeit erwogen.

Dagegen ist die Nutzung von Massenkunststoffen wirtschaftlich schwierig. Hier setzt sich der Erlös eines angewandten Prozesses aus dem Verkaufspreis der Pyrolysepro-

dukte und einer Kostenminderung bei der Reststoffentsorgung zusammen. Unter diesem Gesichtspunkt muß die Gewinnung von BTX-Aromaten aus Polyolefinen (Kim et al., 1997, Eger et al., 1996), Holz (Kaminsky, 1989; Gerdes, 1998) und Klärschlamm (Kummer und Kaminsky, 1989) gesehen werden. Das Verfahren toleriert auch Problemstoffe wie Giftstoffe und PVC, dabei werden vorhandene Dioxingehalte durch die Pyrolyse verringert. Auch Kunststoffe aus Hausmüll ließen sich erfolgreich verwerten.

Mit diesem Material wurde in allen Varianten des Verfahrens gearbeitet. Neben der Aromatenerzeugung können durch Einsatz von Inertgas als Wirbelmedium die Monomere Propen und Ethen in hohen Ausbeuten (Simon et al., 1996) oder bei niedrigen Temperaturen als Crackerfeed geeignete Wachse (Kastner und Kaminsky, 1995) erzeugt werden. Die letztgenannte Variante wird derzeit durch ein Konsortium kunststofferzeugender Konzerne unter Führung von BP Chemicals durch Aufbau einer Demonstrationsanlage weiter ausgearbeitet (K, 1993; Kirkwood et al., 1996; Hardman et al., 1996).

Eine weitere technisch angewandte Variante ist die Verwertung von Altreifen. Hier stand nicht die Erzeugung von Ölen, sondern die Rückgewinnung von Ruß im Vordergrund (Kaminsky et al., 1991; Mennerich, 1998). Eine Anlage mit einem Durchsatz von 2500 t/a wurde zu diesem Zweck in Grimma/DDR bis 1989 betrieben.

Auch nicht synthetische Polymere wurden im Sinne einer Rohstoffgewinnung umgesetzt. Neben der oben erwähnten Verwertung von Holz und Klärschlämmen stellt das Verfahren einen Weg zur direkten Nutzung von Biomasse in Form von Raps (Predel und Kaminsky, 1998) dar. Nicht zuletzt ließen sich auch polymerhaltige Mineralien wie Ölschiefer (Kaminsky et al., 1983 a) und Ölsande (Kaminsky et al., 1983 b) umsetzen.

1.5 Aufgabenstellung

Die Pyrolytische Verarbeitung von Fusen, einem in der in Estland praktizierten Ölschieferschwelung anfallenden Restststoff, wurde in Labor- und Technikumsversuchen erfolgreich getestet.

Die Europäische Union stellt in Aussicht, die Errichtung einer technischen Anlage in Kohtla-Järve zu unterstützen, wenn erfolgreiche Pilotversuche nachgewiesen werden können. Da sich bei der Pilotanlage zur Kunststoff- und Reifenpyrolyse in Ebenhausen bei Ingoldstadt Reaktoren, die dem für 20-100 kg/h ausgelegten Technikumsreaktor nachgebildet waren, nicht uneingeschränkt bewährt haben, muß ihre Fluidisierung mit Hilfe eines Kaltmodells optimiert werden. Die Demonstrationsanlage Ebenhausen hatte zur indirekten Beheizung aus statischen Gründen hängendeStrahlheizrohre. Diese Strahlheizrohre sollen in Estland horizontal eingebaut werden. Daher soll dort zunächst ein Kaltmodell der Wirbelschicht errichtet und getestet werden. Dabei soll das Verfahren wegen der Edukt-Beschaffenheit auf den vor Jahren in Hamburg betriebenen Reifenreaktor rekursieren. Eine Vergrößerung von 800x800 mm auf 20000x20000 mm scheint beherrschbar.

Parallel dazu soll durch Laboruntersuchungen geprüft werden , ob der Anfall von Fusen nicht überhaupt vermieden werden kann, indem die Wirbelschichttechnik für die Pyrolyse des Kukersits eingesetzt wird, zumanl bei Ölsanden anderer Herkunft positive Erfahrungen gemacht wurden. Zugleich soll die meß- und regeltechnische Beherrschbarkeit demonstriert werden.

Da Kukersit der einzige in Estland einheimische Rohstoff ist, der zu Expoterlösen beitragen könnte, besteht ein Interesse an der Fesstellung von Produktspektren und ihrer Beeinflußbarkeit, gegebenenfalls auch an der Gewinnung spezieller Inhaltststoffe durch voroder nachgeschaltete besonderere Verfahren.

2 Untersuchung des verwendeten Ölschiefers

2.1 Zusammensetzung

Der verwendete Kukersit hat einen Kerogenanteil von bis zu 37%. Das H/C-Atomverhältnis des Kerogens beträgt etwa 1,5. Der anorganische Anteil besteht vorwiegend aus Calciumcarbonat und Alumosilikaten, daneben sind aber auch Spuren verschiedener Schwermetalle vorhanden. Untenstehende Grafiken illustrieren die Elementarzusammensetzung des Kukersites und des Kerogens.

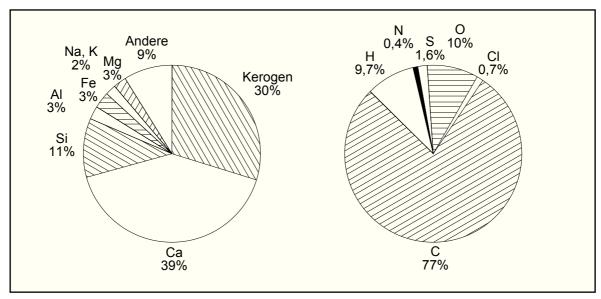


Abbildung 2.1: Kukersit- und Kerogenzusammensetzung

Im Gegensatz zu andern Ölschiefern, wie Green-River Ölschiefer mit Bitumenanteilen von bis zu 20%, ergaben Extraktionsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln einschließlich CS₂ Anteile von weniger als 0,5% an extrahierbarem Material. Weitere Eigenschaften wurden bereits in Abschnitt 1.1.2 beschrieben.

2.2 Thermoanalyse

Thermoanalytische Verfahren sind in der Materialforschung weit verbreitet. Im Prinzip werden Materialeigenschaften wie Masse, Wärmekapazität, Enthalpie oder thermischer Ausdehnungskoeffizient als Funktion der Temperatur gemessen. Die zugehörigen Methoden werden als Thermogravimetrie (TG), Differentialthermoanalyse (DTA), Differential-Raster-Kalorimetrie (DSC) und Dilatometrie bezeichnet.

Der Ölschiefer wurde nur nach den ersten beiden Methoden untersucht, die daher genauer beschrieben werden sollen. Bei der Thermogravimetrie werden wenige Milligramm Probe in einem beheizten Wägegefäß zersetzt und die Massenänderung aufgezeichnet. Die Massenänderung ist meist abhängig von der Heizrate, der Umgebungsatmosphäre und der Form der Probe. Bei der Differentialthermoanalyse wird die Probentemperatur mit der Temperatur einer thermisch inerten Referenzprobe über ein Temperaturintervall verglichen. Eine

Temperaturdifferenz tritt nur auf, wenn ein thermodynamischer Vorgang mit zusätzlicher Enthalpieänderung, wie Zersetzung oder Phasenumwandlung, stattfindet. Das verwendete Thermoanalysegerät erlaubte die Messung von und Differentialthermoanalyse nebeneinander. Zusätzlich wird noch die erste zeitliche Ableitung der Thermogravimetrie, die als Diffe-

rential-Thermogravimetrie (DTG) bezeichnet wird, aufgezeichnet.

Kukersit wurde unter Argon, Luft und Formiergas vermessen. Formiergas ist ein Gemisch aus Stickstoff und 5% Wasserstoff. Die Meßergebnisse zeigt nebenstehende Abbildung 2.2.

Argonatmos-Unter phäre wird zunächst im Temperaturbereich bis etwa 200°C Wasser abgespalten, das überwiegend als Kristallwasser vorliegt. Der Massenverlust beträgt 0,9%. Die Differentialthermoanalyse zeigt ein lokales Maximum bei 140°C, das diesen endothermen Vorgang anzeigt. Bei 300°C beginnt die Kerogenzersetzung, die mit einem Massenverlust von 30,9% verbunden ist und bei 650°C endet. Das zugehörige Maximum der Differentialthermoanalyse bei 470°C zeigt erneut einen endothermen Vorgang an. An die Kerogenzersetzung schließt sich der ebenfalls endotherme Zerfall des Carbonatanteiles bis 950°C an, der

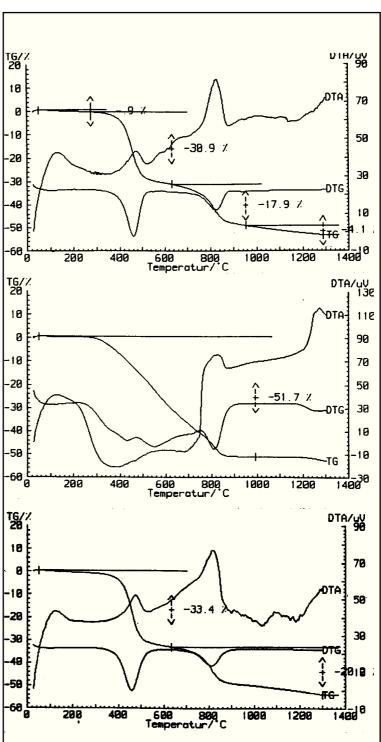


Abbildung 2.2: Thermogravimetrie von Kukersit unter Argon (oben), unter Luft (Mitte) und unter Formiergas (unten).

mit einem Massenverlust von 17,9% verbunden ist. Daraus kann gefolgert werden, daß Pyrolysetemperaturen unterhalb 400°C zu unvollständigen Umsetzungen führen. Wünscht man

vollständige Kerogenzersetzung, so sollte die Pyrolysetemperatur 550° überschreiten. Wählt man Pyrolysetemperaturen oberhalb 650°C, so muß mit erhöhtem Energieaufwand durch die thermische Carbonatzersetzung gerechnet werden. Allerdings kann CO₂ auch durch chemische Reaktion z.B. mit H₂S freigesetzt werden.

Unter Formiergas verhält sich der Ölschiefer ähnlich wie unter Argon. Nur der Massenverlust durch die Kerogenzersetzung ist geringfügig höher, was auf eine verringerte Bildung von Rückständen durch Reaktion der Pyrolyseprodukte mit Wasserstoff zurückzuführen ist.

Unter Luft verbrennt der Kerogenanteil des Ölschiefers ab 300°C kontinuierlich bis etwa 750°C. Aus der Kurve der Differentialthermoanalyse mit ihren beiden Minima bei 360°C und 680°C erkennt man diesen Vorgang als zunächst stark exotherm und bei etwa 500°C etwas weniger exotherm, was auf die zuerst einsetzende Verbrennung der pyrolytischen Primärprodukte und daran anschließend die Verbrennung der kohlenstoffreichen Rückstände auf dem Gestein zurückzuführen ist. Oberhalb 750°C setzt dann die endotherme Carbonatzersetzung ein.

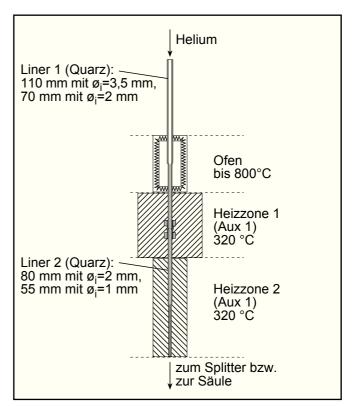
Hieraus ist zu folgern, daß eine energetische Nutzung des Ölschiefer bei Temperaturen unterhalb 750°C erfolgen sollte, um nicht die in der Verbrennung frei werdende Energie teilweise zur Freisetzung von CO₂ aus Carbonat zu verbrauchen.

2.3 Pyrolyse-GC/MS

Bei der Pyrolyse-Gaschromatographie wird die eigentliche Probe durch sehr schnelle thermische Zersetzung in einem Pyrolyseofen (Pyrolysator) erzeugt. Das den Pyrolysator kontinuierlich durchströmende Trägergas spült das dort entstandene Pyrolysat rasch auf die GC-Trennsäule. Die Aufheizzeit im Pyrolysator liegt im Bereich von Millisekunden, die Verweilzeit im Pyrolyseofen im Bereich von Sekunden. Die Probenmenge beträgt bis 500 µg. Das entstehende Chromatogramm der Pyrolyseprodukte wird als Pyrogramm bezeichnet.

Es werden verschiedene Techniken angewandt, um die Probe auf Pyrolysetemperatur zu erhitzen. Curie-Punkt-Pyrolysatoren nutzen einen ferromagnetischen Draht, auf den die Probe aufgebracht wird. In einem hochfrequenten Wechselfeld sich der Probenträger induktiv auf, bis beim Erreichen der Curie-Temperatur sein Ferromagnetismus dem Paramagnetismus weicht und eine weitere Induktion und damit Energieaufnahme verhindert. Da die Curie-Temperatur materialabhängig ist, kann durch Auswahl des Heizdrahtmaterials aus einer größeren Anzahl verschiedener Fe/Ni/Cr-Legierungen die Pyrolysetemperatur gewählt werden, jedoch nicht stufenlos.

Folien-Pyrolysatoren nutzen eine Platinfolie, die durch Widerstandsheizung innerhalb von Mikrosekunden auf Temperatur gebracht werden kann. Da die zugeführte Wärmemenge sowie die Temperatur der Folie leicht zu bestimmen sind, können die Energie bilanziert und folglich die Wärmetönung der Pyrolyse bestimmt werden. Einfachere Pyrolysatoren



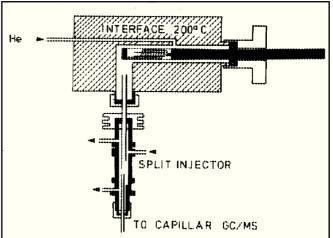


Abbildung 2.3 a und b: Ofenpyrolysatoren. Oben der Pyr 4A von Shimadzu, unten der Pyroprobe 1500 von CDS Analytical

verwenden einen vorgeheizten Ofen, in den die Probe rasch eingebracht wird. In unserem Fall am ITMC wird der Pyrolysator "PYR-4A" von Shimadzu (Abb. 2.3 a) verwendet, bei dem der Probentiegel der Schwerkraft folgend in den IR-beheizten Ofen hineinfällt. An der BFH Hamburg-Bergedorf fand der CDS Analytical Pyroprobe Standard Interface 1500 (Abb. 2.3 b) Verwendung, bei dem die Probe mit einer Schubstange in den Ofenraum eingeführt und dort durch rasches Aufheizen einer Heizdrahtwendel zersetzt wird.

Es wurden 21 Pyrolysexperimente mit fein gemörsertem Ölschiefer durchgeführt, dabei wurde der Gesamtionenstrom aufgezeichnet. Da eine sehr feine Waage zur Verfügung stand, konnten Ein- und Auswaagen bestimmt werden. Tabelle 2.1 zeigte eine Auswahl aus den durchgeführten Experimenten. Die gemessenen Massenverluste der Pyrolyseexperi-

mente zeigen den aus der Thermoanalyse bekannten Trend. Bei 350°C ist die Zersetzung des Kukersits unvollständig. Bis 550°C werden rund 40% der Masse abgespalten, das entspricht der Zersetzung von Kerogen und Teilen des Carbonates. Oberhalb von 600°C werden rund 55% des Kukersit, also neben Kerogen auch das gesamte Carbonat zersetzt. Es wurden eine Temperaturreihe über den möglichen Temperaturbereich 350-800°C, Reproduzierbarkeitsstudien ausgewählter Pyrolyseversuche sowie eine Reihe über verschiedene Ölschiefereinwaagen vermessen. Das Erscheinungsbild des Pyrogramms bei 550°C zeigt Abbildung 2.4.

т	Einwaage	Massen-
[°C]	[µg]	verlust
350	470	12%
400	421	4%
450	482	40%
500	498	36%
550	531	37%
550	512	40%
550	485	53%
600	235	51%
600	366	54%
600	265	55%
600	193	55%
600	429	56%
700	355	56%
750	432	56%

Tabelle 2.1: Pyrolyse-GC/MS-Versuche

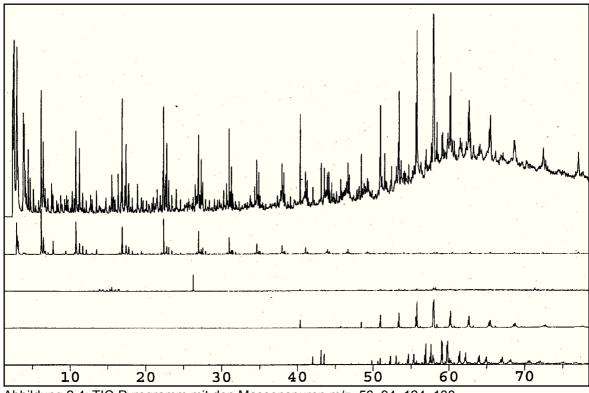
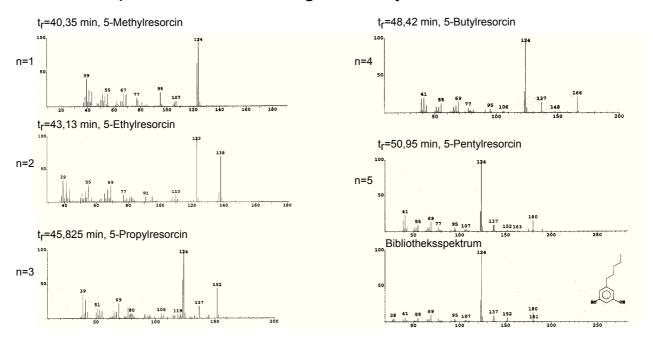


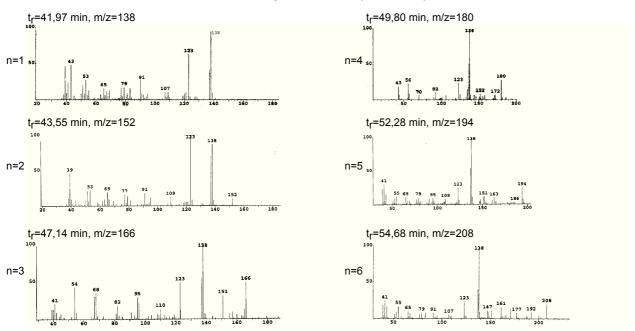
Abbildung 2.4: TIC-Pyrogramm mit den Massenspuren m/z=56, 94, 124, 138

Wie für Polymer-Pyrolysate typisch, erkennt man homologe Reihen verschiedener Verbindungsklassen. Diese lassen sich mit Hilfe der unter das TIC-Chromatogramm gelegten Massenspuren, auch Massenchromatogramme genannt, genauer identifizieren. Das Massenchromatogramm mit m/z=56 repräsentiert aliphatische Kohlenwasserstoffe und zeigt eine homologe Reihe der aus der Polyethylenpyrolyse wohlbekannten Verbindungen mit den dominierenden Signalen n-Alken, n-Alkan, n-Alkadien. Letzteres erscheint mit geringerer Intensität, weil m/z=56 bei den Alkadienen mit vergleichsweise geringer Intensität auftritt.

Massenspektren der homologen n-Alkylresorcinole (Massenspur: 124)



Massenspektren der homologen n-Alkylmethylresorcinole (Massenspur: 138)



Das für Phenole charakteristische Ion mit m/z=94 tritt nur einmal auf, da offenbar keine substituierten Phenole entstehen. Die Massenchromatogramme mit m/z=124 und 138 zeigen wieder homologe Reihen, die für m/z=124 bei geringen Massen aus einem Signal und bei höheren Massen aus zwei nah beieinanderliegenden Signalen bestehen. Beim Massenchromatogramm mit m/z=138 treten bei geringen Massen zwei Signale und bei höheren Massen vier dominante Signale auf. Die Massenspektren einiger Komponenten zeigen die Abbildungen 2.5 und 2.6 auf der vorangegangenen Doppelseite. Es handelt sich um die 5-n-Alkyl-1,3-dihydroxybenzole und um n-Alkylmethyl-1,3-dihydroxybenzole. Ihre Fragmentierungen im MS kennzeichnen sich durch die Abspaltung der Alkylkette zum Ion mit m/z=124 bzw. 138, sowie den Verlust von CO (M-28). Die Abspaltung von Wasser spielt keine Rolle und das (M-18)-Ion erscheint nicht oder in sehr geringer Intensität. Stattdessen tritt die Abspaltung von CO, die vermutlich unter Ringverengung abläuft und zu den Ionen mit m/z=96 bzw. 110 führt, in Erscheinung. Auch ohne Retentionszeit- und Spektrenvergleich kann folglich davon ausgegangen werden, daß es sich um die genannten Verbindungen handelt. Ihre Spektren wurden der vorhandenen Spektrenbibliothek hinzugefügt.

Das Muster homologer Verbindungen im Chromatogramm ist in Abb. 2.7 dargestellt, hier für die C-8-substituierten Verbindungen. Es wird von sechs Verbindungen hervorgerufen: Zunächst eluiert das 5-Heptylen-4-methyl-1,3-dihydroxybenzol (M=220), gefolgt vom 5-Heptyl-4-methyl-1,3-dihydroxybenzol (m=222). Daran schließen sich die 5,2-disubstituierten Stellungsisomeren an, gefolgt von 5-Octylen-1,3-dihydroxyphenol (M=220) und 5-Octyl-1,3-dihydroxyphenol (M=222). Bei den kürzerkettigen Homologen

treten die in der Seitenkette ungesättigten Verbindungen naheliegenderweise in geringeren Konzentrationen auf. Mit diesen Informationen gelang die Zuordnung der zahlreichen, mit der Spektrenbibliothek nicht

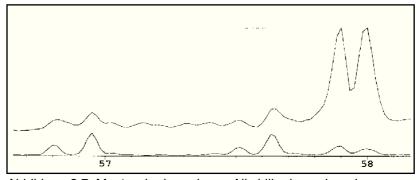


Abbildung 2.7: Muster der homologen Alkyldihydroxyphenole

durch Vergleich identifizierbaren Komponenten. Ein zugeordnetes Chromatogramm findet sich im Anhang.

Die Zusammensetzung des Pyrolysats in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Abbildung 2.8. Allerdings sollten die TIC-Chromatogramme nicht wie von FID-Chromatogrammen gewohnt, quantitativ interpretiert werden. Der Response des Detektors ist für jede Verbindungsklasse individuell verschieden und zudem konzentrationsabhängig. Aromatische Verbindungen geben beispielsweise deutlich höhere Ionenausbeuten und damit Peakflächen, als unverzweigte Aliphaten. Vor allem die hier in Erscheinung tretenden aromatischen Sauerstoffverbindungen geben insbesondere bei höheren molaren Massen gegenüber

Aliphaten um den Faktor zwei bis drei erhöhte Intensitäten. Dies konnte bei der Aufnahme von Pyrolyse-GC/FID-Chromatogrammen an der BFH in Hamburg-Bergedorf beobachtet werden. Dennoch erlauben die TIC-Chromatogramme die Beurteilung relativer Konzentrationen, das bedeutet, es kann das Reaktionstemperaturoptimum für einzelne Pyrolyseprodukte oder -produktgruppen ermittelt werden.

Man erkennt bereits hier den Trend, daß bei sehr niedriger Pyrolysetemperatur vorwiegend langkettige Verbindungen entstehen, aliphatische Kohlenwasserstoffe unter C-9 treten kaum in Erscheinung. Dies zeigt, daß zwar flüchtige Komponenten entstehen, diese aber weitgehend nicht zu kürzerkettigen Verbindungen abgebaut werden. Bei Pyrolysetemperaturen um 550°C sieht man aliphatische Kohlenwasserstoffe und Dihydroxybenzole in höheren Konzentrationen auftreten, dabei werden kürzerkettige Verbindungen im Bereich

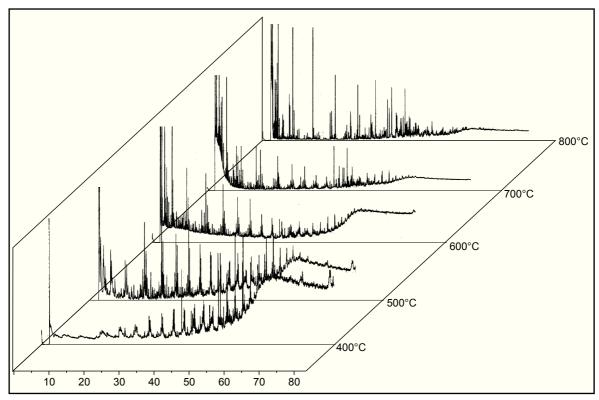


Abbildung 2.8: Pyrogramme bei verschiedener Pyrolysetemperatur

C5 bis C8 bevorzugt gebildet. Ab 650°C erfolgt neben einer Verschiebung des Produktspektrums zu kurzkettigen Aliphaten und der teilweisen Defunktionalisierung der Sauerstoffverbindungen bereits das Auftreten von aromatischen Kohlenwasserstoffen. Bei der gerätebedingten Maximaltemperatur von 800°C tritt vollständige Defunktionalisierung der Sauerstoffverbindungen auf. Außer kurzkettigen Aliphaten unter C-5 treten fast ausschließlich Aromaten auf. Umseitige Tabelle 2.2 zeigt abschließend die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte zusammengefaßt nach Stoffgruppen:

Summen	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C
C4-Aliphaten	-	-	-	-	0,2%	1.3%	0.9%	0,9%	2.2%	2,5%
C5-Aliphaten	-	-	-	9,1%	7,5%	15,8%	16,9%		16,5%	16,5%
C6-Aliphaten	-	-	0,6%	5,9%	8,7%	17,3%	16,2%	17,2%	11,6%	7,1%
C7-Aliphaten	-	-	0,6%	8,2%	5,9%	9,3%	7,8%	7,0%	3,4%	1,4%
C8-Aliphaten	-	-	8,9%	14,7%	9,2%	13,0%	10,2%	6,5%	5,0%	4,6%
C9-Aliphaten	-	0,6%	3,7%	6,6%	3,8%	5,8%	4,4%	3,6%	1,0%	0,4%
C10-Aliphaten	-	1,3%	6,5%	6,8%	3,9%	5,6%	4,2%	3,5%	1,0%	-
C11-Aliphaten	3,8%	2,9%	5,5%	5,1%	2,9%	4,0%	3,1%	2,1%	1,4%	0,9%
C12-Aliphaten	1,2%	3,7%	4,5%	4,3%	2,1%	3,1%	2,3%	1,5%	1,0%	0,3%
C13-Aliphaten	1,7%	3,6%	3,2%	3,5%	2,1%	2,2%	1,5%	1,9%	1,8%	0,3%
C14-Aliphaten	-	3,9%	4,6%	3,3%	1,6%	0,9%	0,8%	0,3%	-	_
C15-Aliphaten	4,6%	7,1%	4,2%	4,2%	1,8%	1,5%	1,4%	2,2%	1,4%	0,8%
C16-Aliphaten	4,2%	5,0%	4,2%	2,8%	1,5%	1,8%	0,7%	0,5%	-	-
C17-Aliphaten	2,1%	1,7%	0,5%	0,3%	0,2%	-	-	-	-	-
C18-Aliphaten	1,2%	1,4%	0,7%	0,4%	0,5%	-	-	-	0,5%	0,5%
C19-Aliphaten	1,6%	1,2%	0,7%	0,1%	-	-	-	-	-	-
Summe Aliphaten	20,3%	32,4%	48,6%	75,3%	51,9%	81,6%	70,4%	63,2%	46,8%	35,3%
C1-Dihydroxybenzole	1,3%	3,2%	2,6%	1,5%	1,4%	0,9%	2,1%	2,4%	3,0%	2,2%
C2-Dihydroxybenzole	-	2,3%	2,5%	1,4%	1,6%	1,1%	2,5%	3,6%	3,7%	2,8%
C3-Dihydroxybenzole	1,4%	1,3%	0,6%	0,3%	0,7%	0,3%	1,3%	1,5%	1,7%	0,3%
C4-Dihydroxybenzole	1,3%	1,3%	1,6%	0,4%	0,6%	0,3%	0,6%	1,9%	0,7%	0,8%
C5-Dihydroxybenzole	2,9%	3,3%	2,4%	0,6%	2,1%	0,5%	1,6%	1,2%	-	-
C6-Dihydroxybenzole	3,3%	5,4%	2,3%	0,9%	2,4%	0,9%	1,6%	1,3%	0,2%	0,6%
C7-Dihydroxybenzole	7,2%	9,7%	5,1%	1,4%	6,0%	1,2%	1,8%	1,2%	-	-
C8-Dihydroxybenzole	13,1%	10,9%	7,7%	4,2%	8,4%	1,6%	2,3%	1,3%	-	-
C9-Dihydroxybenzole	5,6%	4,0%	3,4%	1,4%	4,8%	0,5%	1,0%	0,6%	-	-
C10-Dihydroxybenzole	4,7%	3,9%	1,9%	1,2%	4,4%	-	0,2%	-	-	-
C11-Dihydroxybenzole	5,5%	2,1%	1,9%	0,6%	1,5%	-	0,2%	-	-	_
C12-Dihydroxybenzole	4,0%	1,5%	-	0,2%	1,4%	-	-	-	-	-
C13-Dihydroxybenzole	6,2%	-	-	-	1,0%	-	-	-	-	_
C14-Dihydroxybenzole	4,8%	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Summe Dihydroxyphenole	61,3%	48,9%	31,9%	14,1%	36,3%	7,4%	15,3%	15,0%	9,3%	6,7%
Aliphaten	20,3%	32,4%	48,6%					63,2%		35,3%
Alkane	9,7%	9,1%	10,5%		11,8%	16,2%	13,2%	8,8%	4,3%	2,8%
Alkene	10,6%	19,7%	29,5%		27,3%	45,8%	38,5%		20,2%	13,5%
Alkadiene	-	4,1%	8,8%		11,0%	16,1%	13,9%	_	16,2%	12,4%
Aromaten	-	-	4,5%	1,8%	2,2%	3,3%	6,0%	10,5%	29,2%	38,9%
Phenole	61,3%	50,6%	33,2%		37,8%	8,8%	18,1%	18,9%	15,2%	12,8%
andere O-Verbindungen	3,0%	3,4%	4,7%	3,9%	2,9%	3,5%	4,3%	5,8%	7,2%	9,8%
Schwefelverbindungen	-	-	-	0,6%	0,4%	-	-	-	0,1%	0,4%
nicht identifizierte	15,4%	13,1%	8,0%	2,9%	5,5%	3,8%	2,4%	2,5%	2,0%	3,1%

Tab. 2.2: Temperaturabhängigkeit der TIC-Flächenanteile verschiedener Stoffgruppen im Pyrolysat

3 Extraktion von Ölschiefer mit überkritischen Gasen

Ausgehend von der Überlegung, aus Ölschiefer Chemierohstoffe höherer Veredelungsstufe als Schieferöl zu gewinnen, wurde erwogen, ob Hochdruckextraktionsverfahren mit überkritischen Gasen hier eine Perspektive aufzeigen. Dabei sollte nicht allein an die Verwendung von CO₂ gedacht werden, sondern auch andere Extraktionsmittel sollten mit in die Überlegungen einbezogen werden.

Bei der thermischen Behandlung von Ölschiefer beobachtet man eine weitgehende Defunktionalisierung der sauerstoffhaltigen Primärprodukte. Diese tritt insbesondere bei hohen Reaktionstemperaturen oder bei langen Verweilzeiten auf. Daher sind die Ausbeuten an Sauerstoffverbindungen bei den üblichen Schwelprozessen verglichen mit den Befunden aus der Pyrolyse-Gaschromatographie relativ gering. Das Hamburger Pyrolyseverfahren in seiner Hochtemperatur-Kreisgas-Variante zur Altkunststoffverwertung nutzt diesen Effekt, da zur Darstellung der angestrebten aromatenreichen Chemierohstofffraktionen maximale Defunktionalisierung und Aromatisierung aus Alkenen und Alkadienen erwünscht ist.

Der in Estland angewandte Kiviter-Prozeß erzeugt unter anderem funktionalisierte Verbindungen, vor allem Phenole. Von diesen werden nur die wasserlöslichen in relativ geringen Mengen durch Extraktion des Waschwassers mit Butylacetat gewonnen. Die Extrakte werden im Kombinat zu Phenol-Formaldehydharzen weiterverarbeitet. Die Ausbeute des Kiviter-Prozesses an Phenolen wird mit etwa 1% der eingesetzten Ölschiefermasse angegeben , dabei handelt es sich vorwiegend um 5-Methyl-1,3-dihydroxyphenol (Methylresorcin) neben 5-Ethyl- und 2-Methyl-1,3-dihydroxyphenol.

Die Gewinnung auch höher substituierter Phenole wäre aber wünschenswert, um den Anteil direkt vermarktbarer Produkte zu erhöhen. Daher wurde der Versuch unternommen, durch Extraktion des Ölschiefers mit überkritischen Gasen die genannten Sauerstoffverbindungen in höheren Ausbeuten zu gewinnen oder zumindest anzureichern. Reststoffe aus der Extraktion ließen sich anschließend dem gewöhnlichen Pyrolyseprozess zuführen und so weiter verwerten.

Man muß davon ausgehen, daß ein pyrolytischer Abbau des Kerogen zu erwünschten Verbindungen im Temperaturbereich von 300 bis 400°C erfolgt. Führt man die Hochdruckextraktion bei derartigen Temperaturen durch, so sollte man erwarten, daß entstehende Primärprodukte sich durch Extraktion rasch entfernen und vor weiteren Reaktionen bewahren lassen.

3.1 Überkritische Gase zur Extraktion

Den überkritischen Zustand erreicht ein Fluid, wenn kritischer Druck und kritische Temperatur überschritten werden. Dabei schwindet die vorher beobachtbare Phasengrenze zwischen flüssiger und gasförmiger Phase und es entsteht ein einphasiges System. Dies wird im Phasendiagramm eines Stoffes (für die Beispiele Kohlendioxid und Wasser ist es in Abbildung 3.1 gezeigt) dadurch beschrieben, daß die Kurve für den Phasenübergang flüssig-

gasförmig am kritischen Punkt endet. Entdeckt wurde dieser Effekt bereits Anfang des 19. Jhd. (Cagniard de la Tour, 1822).

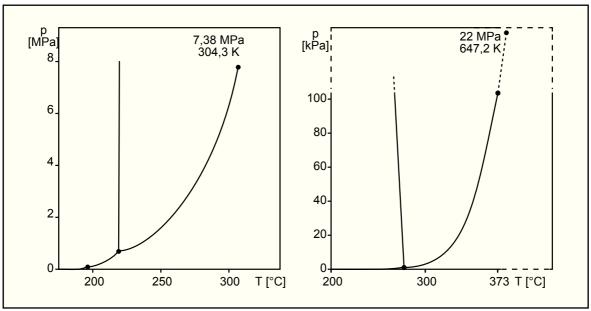


Abbildung 3.1: Phasendiagramme von CO₂ und Wasser

Die Eigenschaften überkritischer Fluide bewegen sich zwischen denen von Flüssigkeit und Gas. So reicht ihre Dichte durch den hohen Druck nahe an die einer Flüssigkeit heran. Gleichzeitig ist ihre Viskosität sehr gering und nur etwas höher als die der Gasphase. Die Fluide weisen sehr hohe Diffusionskoeffizienten bei gleichzeitig hohem Lösungsvermögen ähnlich einer Flüssigkeit auf. Oft verändert sich die Dielektrizitätskonstante, so daß

Fluid	p _{krit.} [MPa]	T _{krit.} [MPa]
Stickstoff	3,34	125,2
Wasserstoff	1,3	33,3
Wasser	22	647,2
Kohlendioxid	7,38	304,3
Ethan	4,82	305,4
Ethen	5,05	283,1
Propan	4,24	370
Propen	4,54	365,1

Tabelle 3.1: kritische Daten ausgewählter Stoffe

unerwartete Lösungseigenschaften zu beobachten sind. Beispielsweise löst Wasser im überkritischen Zustand hervorragend unpolare Stoffe wie Dieselöl, dagegen sinkt die Löslichkeit von Salzen sehr stark ab, so daß zuvor im Wasser gelöste Carbonate beim Erreichen des kritischen Punktes ausfallen. Tabelle 3.1 zeigt eine Auswahl von Fluiden mit ihren kritischen Daten.

Zur Zeit erfolgt die Anwendung von

überkritischen Fluiden gezielt ausschließlich bei Trennprozessen. Eine leistungsfähige Labormethode ist die überkritische Fluidchromatographie (SFC), die durch die Vielzahl einstellbarer Gradienten sehr variabel ist und zur Trennung von Oligomeren verwendet wird. Beispielsweise lassen sich Polystyrole bis zum max. Polymergrad von 50 auftrennen und ihre Molekulargewichtsverteilung bestimmen. Extraktive technische Anwendungen existieren zur Extraktion von Genußmitteln oder Mineralölprodukten. Zeitweise wurde auch die Hydrolyse von Anilin zu Phenol in überkritischem Wasser diskutiert. Tabelle 3.2 zeigt einige technische Anwendungen.

Bis etwa 1950 war die Nutzung überkritischer Fluide aufgrung vorwiegend technischer Unzulänglichkeiten in nur geringem Maße verwirklicht. Einen Über-blick über den damaligen Entwicklungsstand geben Barth und Bidwell (1944). Heute sind Extraktionsverfah-

ren mit überkritischen Fluiden verbreitet, obwohl in der Großindustrie Widerstände gegenüber ihrer Einführung zu bestehen scheinen (Brunner, 1987).

Extraktionsgut	Solvens	
Kaffee	CO ₂	HAG,1998
Hopfen	CO ₂	SKW, 1998
Schmierölrohstoffe		
(critical solvent deashing)	Toluol	Stahl et al., 1987
ROSE-Prozeß	Pentan	Adams et al., 1979

Tab. 3.2: technisch angewandte Extraktionsprozesse

3.2 Das KWU-Hochdruck-Schwelverfahren und andere Versuche zur extraktiven Nutzung von Ölschiefer

Im Rahmen der Synthetic Fuel Forschung wurden viele extraktive Verfahren zur Brennstoffgewinnung aus Ölschiefern untersucht. In diesem Zusammenhang ist das KWU-Hochdruck-Schwelverfahren von besonderem Interesse, weil es mehrere Parallelen zum Hamburger Pyrolyseverfahren aufweist.

Dieses Verfahren wurde von Brunner et al. (1990) in Zusammenarbeit mit der KWU entwickelt und patentiert. Ziel war die Brennstoffgewinnung aus Ölschiefer, dazu wurde dieser unter Druck (5-13 MPa) im Temperaturbereich von 380-550 °C pyrolysiert. Als Spülgas wurden Wasserstoff oder Stickstoff vorgelegt und während des Betriebs durch Schwelgas verdrängt. Durch Zudosieren konnte aber immer eine Mindestkonzentration an Wasserstoff sichergestellt werden.

Das gewählte Spülgas liegt im überkritischen Zustand vor und extrahiert aus dem Ölschiefer die Primärprodukte der Pyrolyse. Die maximale Ölausbeute betrug 167% der Ölausbeute nach Fischer und wurde bei 465°C und 5 MPa erreicht.

Die Druckwirbelschicht verhält sich im Gegensatz zu atmosphärischen Wirbelschichten homogen, das bedeutet, es treten aufgrund der erhöhten Gasdichte und verringerten Gasgeschwindigkeit keine Gasblasen auf.

Die Durchmesser der Technikumsanlagen bei der KWU/Erlangen betrugen 50, 70, 95 mm, die Höhe betrug 1500 mm. Der Durchsatz betrug bis 3 kg/h. Als Wirbelboden wurde eine drahtnetzbedeckte Lochplatte verwendet. Die Höhe der Wirbelschicht wird durch ein Überlaufrohr bestimmt und beträgt 600 mm. Die Gestalt der Wirbelschicht kann durch Einbau von Einsätzen verändert werden (Kreisring-Wirbelschicht). Als Wirbelgut wird ausgeschwelter Ölschiefer (0,4 bis 0,5 mm) verwendet. Zur Fluidisierung wurde ein Membrankompressor (0,2, später 1,2 m³/h) verwendet. Zusätzlich konnte Wasser mit einer Membrandosierpumpe in die Gasleitung eingespeist werden.

Das Eintragsystem besteht aus zwei übereinander angeordneten Behältern (Silo und Eintrag), der eigentliche Eintrag steht unter Druck und ist mit einer Zellenradschleuse be-

stückt. Durch den Eintrag erfolgt die Einstellung der Feststoffverweilzeiten, da die Größe der Wirbelschicht konstant ist. Der Eintrag erfolgte über ein Tauchrohr mit Spülgasseitenstrom 100 mm über dem Gasverteiler.

Die den Reaktor verlassenden Gase werden durch drei Zyklone mit zwischengeschalteten Wärmetauschern geleitet und dabei weitgehend in Produktklassen separiert abgeschieden. Im ersten Zyklon werden bei ≥450°C Feinstaub und Ölschieferabrieb abgetrennt. In den nachfolgenden Zyklonen werden bei 150°C bzw. 20°C Öl bzw. Wasser und Leichtsieder gewonnen. Die Schwelgase ließen sich durch einen Gaswäscher unter Druck aus dem Spülgas herauslösen. Unter Entspannung können die Schwelgase an Aktivkohle adsorbiert werden. Es wurde beobachtet, daß die Schwelgase den Extraktionsvorgang förderten; daher wurde der Gaswäscher meist nicht betrieben.

Für eine Anlage mit einer Durchsatzleistung von 10000 t marokkanischem Timahdilit-Ölschiefer pro Tag wurden Produktionskosten von 26 \$/bbl (Basis 1990, = 245 DM/t Öl) berechnet. Die Arbeitsgruppe strebte den Bau einer Pilotanlage mit dem Durchsatz von 100 t/d an, konnte dieses Vorhaben aber bisher nicht umsetzen.

Hoffmann (1985) untersuchte in Vorversuchen für den Aufbau der KWU-Anlage den Einfluß verschiedener Fluide auf die Produktzusammensetzung. Er beobachtete, daß Stickstoff die Aromatisierung der Produkte verringert. Die Ölausbeute entspricht etwa der Fischer-Schwelung. Unter Druck treten keine nennenswerten Veränderungen der Produktzusammensetzung auf. Teilweise bildet sich aus Stickstoff Ammoniak. Mit Wasserstoff als Spülgas werden die Ergebnisse der Fischer-Schwelung übertroffen. Unter Druck verstärkt sich diese Tendenz noch. Es werden bis zu 156% des Fischer-Wertes erzielt. Ursache ist die Freisetzung von Produkten aus den hochkondensierten Aromaten. Setzt man ZnCl₂ zu, so erhöht sich die Ausbeute an Aromaten bereits bei niedrigen Temperaturen (z.B. 390°C). Wasserstoff kann auch teilweise durch Wasser ersetzt werden. Verwendet man Wasserdampf als Spülgas, so drängt es Gleichgewichtsreaktionen, die unter Wasserbildung verlaufen, beispielsweise Defunktionalisierungen der Phenolkomponenten, zurück. Gegenüber Stickstoff tritt eine erhöhte Schwelausbeute in Erscheinung. Die Pyrolysereaktionen werden beschleunigt, die Temperaturen im Vergleich zur Stickstoffspülung gleichen Produktes erniedrigt. Aromatisierungen werden zurückgedrängt.

Teder et al. (1985) berichten von Extraktionsversuchen gepulverten Kukersites mit Lösungsmitteln unter überkritischen Bedingungen. Die Extraktausbeute hängt von Temperatur, Fluiddichte, Art des Fluids und des Verhältnisses Fluid/Ölschiefer ab. Bei 310°C wurden Extraktausbeuten von 5 bis 25% bezogen auf Kerogen erzielt. Polare Fluide wie THF, Ethanol oder Diisopropylether ergaben höhere Ausbeuten als unpolare. Die erzeugten Extrakte enthalten im Vergleich zum Schieferöl des Kiviterprozesses einen auf 70-80% erhöhten Anteil Sauerstoffverbindungen und einen auf 15-25% erniedrigten Anteil Aliphaten. Das mittlere Molekulargewicht der Extrakte betrug 500-800 g/mol und stieg bei Verwendung eines Fluids mit geringerem Molekulargewicht an.

3.3 Extraktionsversuche mit einem Hochdruck-Strömungsautoklaven

In Zusammenarbeit mit Prof. G. Brunner (TU Hamburg-Harburg) wurden in einem Autoklaven sechs Extraktionsversuche durchgeführt, mit dem Ziel, aus Kukersit Chemierohstoffe zu gewinnen. An der Anlage war zuvor versucht worden, Chemierohstoffe aus Holz zu gewinnen (Willner, 1986) und mineralölbelastetes Erdreich zu dekontaminieren.

Durch die Extraktion mit überkritischen Fluiden sollten die Primärprodukte der Kukersitzersetzung rasch aus der beheizten Zone des Reaktors abgeführt werden und so einer Weiterreaktion entzogen werden. Auf diese Weise sollten phenolische Komponenten vor der Abspaltung ihrer funktionellen Gruppen bewahrt werden.

3.3.1 Beschreibung der Apparatur

Verwendet wurde ein Nachbau des von Hoffmann (1985) betriebenen Strömungsautoklaven, der auf 250 bar Betriebsdruck bei 450°C Betriebstemperatur ausgelegt ist. Bei dem auf Abbildung 3.2 dargestellten Reaktor handelt es sich um ein senkrecht angeordnetes elektrisch beheiztes Druckrohr von 500mm Länge und 45 mm Innendurchmesser, an dessen Enden Flansche angeschweißt sind.

Die Abdichtung erfolgt durch Linsendichtungen und Dehnschrauben. Am Deckelflansch ist ein Rohr befestigt, daß der Aufnahme des Extraktionsgutes dient. Im Unterschied zu der bei Hoffmann beschriebenen Anordnung wurde das Festbett nicht von oben nach unten durchströmt, sondern von unten nach oben, wobei das Fluid die das Festbett enthaltende Hülse zunächst an der Außenseite von oben nach unten umströmt. Dadurch wird das Erreichen höherer Fluidtemperaturen ermöglicht. Produkte verlassen den Reaktor nach oben, werden in einem Wärmetauscher abgekühlt und hinter einem Druckhalteventil entspannt. Flüssige Produkte werden in einer Vorlage aufgefangen, Gase werden in einer

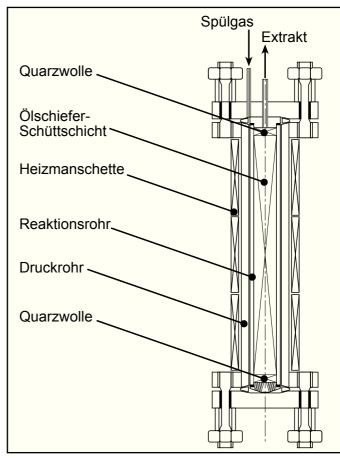


Abbildung 3.2: Extraktionsreaktor.

Gasuhr registriert und der Abluft zugeführt. Das Verfahrensfließbild zeigt Abbildung 3.3. Die verwendeten Fluide wurden auf unterschiedliche Weise dem Reaktor zugeleitet. Kohlendioxid wurde dem im Technikum fest installierten Kugelbehälter entnommen und mit ei-

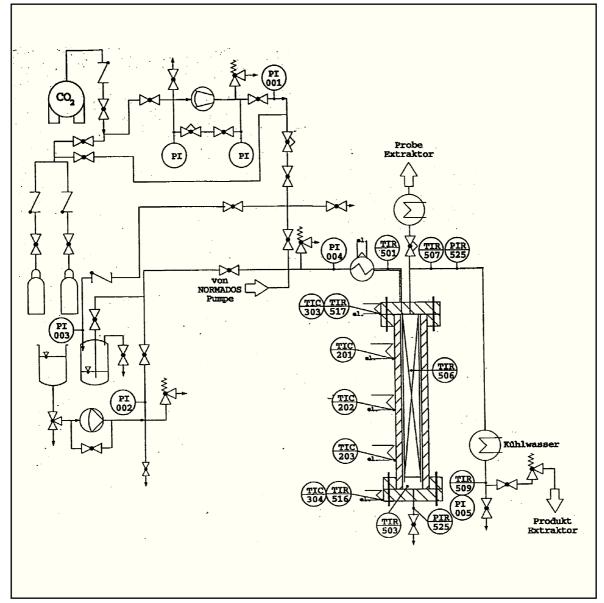


Abbildung 3.3: Verfahrensfließbild der Extraktionsanlage. Pl: Druckanzeige; PlR: Druckanzeige und -aufzeichnung; TlR: Temperaturanzeige und -aufzeichnung; TlC: Temperaturanzeige und -steuerung nem Kolbenverdichter auf Reaktionsdruck komprimiert. Wasserstoff wurde den bereitgestellten Stahlflaschen entnommen. Dabei wurde auf die Verwendung eines Verdichters verzichtet, um eine Neuverlegung der teilweise demontierten Leitungen zu vermeiden. Daher konnte nur der halbe Inhalt der Stahlflaschen verwendet werden. Wasser wurde mit einer Kolbenpumpe durch eine Vorheizung in den Reaktor gefördert.

Die Steuerung der Anlage erfolgt weitgehend manuell. Insbesondere die Fluidströme wurden durch Handventile bzw. im Fall von Wasser an der verwendeten Kolbenpumpe eingestellt. Die jeweiligen Temperaturen der drei Heizmanschetten dienten als Regelgrößen für die Reaktortemperatur. Dabei wurde besonders darauf geachtet, die maximale Temperatur nicht zu überschreiten. Zur Messung der eigentlichen Reaktortemperatur befand sich ein Thermoelement in der Schüttschicht. Die Meßwerte aller im Fließplan mit TIR/PIR gekennzeichneten Meßstellen wurden mit einem Atari-ST Computer aufgezeichnet.

3.3.2 Programm und Verlauf der Versuche

Insgesamt wurden sechs Versuche durchgeführt. In verschiedenen Tempereaturbereichen wurde mit überkritischem Kohlendioxid, Wasser und Wasserstoff extrahiert. Tabelle 3.3 gibt einen Überblick über die Versuchsparameter:

Erwartet wurde, daß mit Kohlendioxid hohe Ausbeuten an polaren Verbindungen

wie Phenolen und mit Wasser vor allem unpolare Kohlenwasserstoffe erzeugt würden. Mit Wasserstoff sollten vor allem maximale Ausbeuten an Gesamtorganik zu gewinnen sein.

Im Betrieb der Anlage mit Kukersit zeigte sich, daß bedingt durch den verwendeten Reaktortyp der Ölschiefer sehr langsam aufge-

Versuch	Fluid	Druck [kPa]	T [°C]
E1	CO_2	12	350
E2	CO ₂	12	400
E3	Wasserstoff	10	360
E4	Wasserstoff	10	450
E6	Wasser	23	400
E7	Wasser	20	430

Tabelle 3.3: Versuchsparameter der Extraktionsversuche.

heizt wurde. Einen typischen Temperaturverlauf zeigt Abbildung 3.4. Der Temperaturbereich, in dem Kukersit sein Primärbitumen bildet, wurde dabei innerhalb von zwei bis drei

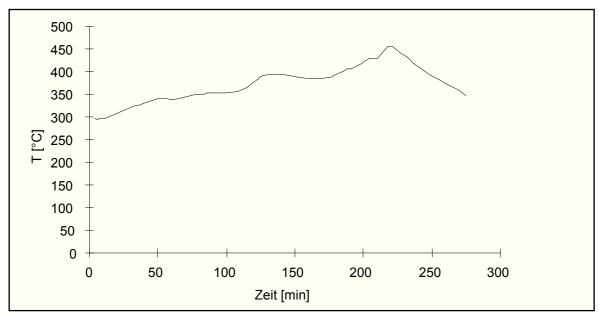


Abbildung 3.4: Temperaturverlauf des Extraktionsversuches E2 während der Durchströmung des Festbettes.

Stunden durchschritten. Das Bitumen wurde meist nach Versuchsende innerhalb des Reaktors vorgefunden, hatte sich aber teilweise zu kurzkettigeren Produkten zersetzt, die extrahiert wurden.

Bei allen Versuchen, insbesondere bei denen mit Wasserstoff oder Kohlendioxid war es schwierig, den Druck mit dem Druckhalteventil konstant zu halten. Ausgetragene Staubpartikel erschwerten dessen Funktion erheblich, so daß auf die vorgesehene automatische Betriebsweise verzichtet und stattdessen der Druck von Hand reguliert wurde. Dies gelang besonders leicht bei Wasser als Extraktionsmedium, da dabei nur geringe Volumina ent-

nommen werden mußten. Dagegen kam es bei den Gasen zu starken Druckschwankungen, die zu zuweilen sehr hohen Gasgeschwindigkeiten des entspannten Gases führten und die Registrierung der Produktgase durch die Gasuhr mit Fehlern behafteten. Als zusätzliches Erschwernis kam bei CO₂ als Fluid die Vereisung des Druckhalteventils durch sich expandierendes Fluid hinzu. Dieses sind auch die Ursachen für den in Abbildung 3.4 gezeigten schwankenden Temperaturverlauf.

Bei beiden Extraktionsversuchen mit Wasserstoff kam es zu einer ungewöhnlichen Erscheinung: beim Überschreiten einer Reaktortemperatur von 400°C wurde durch eine exotherme Reaktion soviel Wärme frei, das die Reaktortemperatur ohne weitere Beheizung auf 450°C anstieg und die Anlage notabgefahren werden mußte. In einem Kontrollversuch, in dem die Ölschieferfüllung durch Sand ersetzt wurde, konnte diese Erscheinung nicht reproduziert werden. Die Ursache dieses Vorgangs ist unklar, verwunderlich ist insbesondere die Tatsache, daß ein solcher Vorgang durch Thermoanalyse bei Normaldruck nicht beobachtet werden konnte.

3.3.3 Ergebnisse

In allen durchgeführten Versuchen konnten Gase, ein unangenehm riechendes, dunkles Öl, etwas Wasser und ein schwarzer Rückstand gewonnen werden. Folgende Tabelle 3.4 zeigt Extraktausbeuten und Versuchsparameter.

Bei den Versuchen E1-E4 befand sich im Rückstand noch bitumenartige Substanz, die nicht extrahiert werden konnte und eine sehr weiche, kaugummiartige Konsistenz hatte.

Versuch		E1	E 2	E 3	E 4	E 6	E 7
Temperatur	[°C]	350	400	360	450	400	430
Druck	[bar]	120	120	100	100	230	200
Fluid		CO ₂	CO ₂	H ₂	H ₂	H ₂ O	H ₂ O
Volumenstrom	[l/min]	8	8	8	8	13,9•10 ⁻⁶	13,9•10 ⁻⁶
Dauer	[min]	120	200	240	230	240	257
Edukt							
Ölschiefer	[g]	411,51	427,41	419,14	422,95	408,76	420,5
Produkte							
Rückstand	[g]	384,52	381,23	330,67	333,85	280,45	300,47
Extrakt	[g]	47,47	37,63	14,65	6,9	111,48	118,79
Extraktausbeute	[%]	11,54	8,8	3,5	1,63	27,27	28,25

Tabelle 3.4: Versuchparameter

Dabei dürfte es sich um primär gebildetes Bitumen handeln, das unter den Reaktionsbedingungen nicht weiter abgebaut wurde.

Die Extraktausbeute unterscheidet sich je nach verwendetem Fluid deutlich. Kohlendioxid vermochte etwa ein Drittel des im Ölschiefer enthaltenen organischen Materials zu extrahieren. Mit Wasserstoff wurden unerwartet niedrige Werte erhalten, da viel Bitumen im Reaktor verblieb. Dagegen wurde mit Wasser der größte Teil des organischen Materials aus dem Ölschiefer isoliert und ein bituminöser Rückstand in der Schüttschicht war nicht erkennbar.

Die geringen Mengen an Extrakten erschwerten die Aufarbeitung stark. Aufgrund des ungünstigen Verhältnisses aus eingebrachter organischer Substanz und zur Extraktion verwendeten Fluidmengen ist die Erstellung von Massenbilanzen nicht sinnvoll. Insbesondere in Versuch E1 wurde ein Massenzuwachs beobachtet. Es wurden offenbar Rückstände aus vorherigen Versuchen mit extrahiert, obwohl die Anlage zuvor drei Stunden unter Betriebsbedingungen mit überkritischem Kohlendioxid gespült worden war. Bei den Versuchen mit Wasserstoff als Extraktionsmittel traten dagegen erhebliche Massenverluste auf. Die anschließenden Versuche mit Wasser als Fluid zeigten nur geringe Massenverluste. Dies dürfte auf das vereinfachte Handling der Anlage im Betrieb mit Wasser zurückzuführen sein, da die Trennung zwischen Fluid und Extrakt deutlich einfacher war.

3.3.3.1 Gas

Die bei den Extraktionsversuchen erzeugten Gase unterscheiden sich grundlegend duch den Einfluß der jeweiligen Fluide. Wie man aus Tabelle 3.5 erkennen kann, bestanden die Gase der Versuche mit Wasserstoff und Kohlendioxid überwiegend aus den Spülgasen. Gemessen wurden Werte von 93,3 bis 99,6%. Daneben enthielten sie geringe Mengen an

durch die Reaktion erzeugten Gasen. Dagegen bestand das Gas der Versuche mit Wasserdampf als Reaktions- und Extraktionsmedium ausschließlich aus Produktgasen, deren Zusammensetzung sich bei

	Ε0	F2	- 4	F0	- 7
	E2	E3	E4	E6	E7
H ₂	0,0%	95,5%	93,3%	19,1%	0,5%
CO	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%	0,9%
CH ₄	0,0%	4,5%	2,0%	79,5%	6,0%
CO ₂	99,6%	0,0%	0,0%	0,0%	48,6%
andere KW	0,3%	0,0%	4,7%	1,4%	44,1%

Tabelle 3.5: Zusammensetzung der Gase.

den beiden durchgeführten Versuchen stark unterschied. Bei Versuch E6 war im Produktgas kein CO₂ vorhanden und das Hauptprodukt war Methan, wärend bei Versuch E7 mit höherer Reaktortemperatur vor allem CO₂ und höhere Kohlenwasserstoffe entstanden. Ursache dieser starken Unterschiede sind die Reaktionsbedingungen: da die Unterschreitung des kritischen Druckes zu deutlich verminderten Extraktionsausbeuten führte und weniger Material aus der Reaktionszone abgeführt wurde, stand mehr Material den Pyrolysereaktionen zu Verfügung. Dies führte zu den hohen Anteilen von Abbauprodukten. Der erhöhte CO₂-Anteil muß auf den Abbau des Carbonates zurückgeführt werden. Als Ursache kommt aufgrund der geringen Reaktortemperatur nur die Reaktion des Gesteins mit sauren Pyrolyseprodukten in Frage.

3.3.3.2 Öl

Die flüssigen Extrakte wurden destilliert und gaschromatographisch analysiert. Dabei wurde deutlich, daß, wie erhofft, die Defunktionalisierung und Vereinheitlichung der Produkte in starkem Maße unterblieb. Es traten deutlich mehr Komponenten als erwartet in Erscheinung, die oft gaschromatographisch schlecht getrennt waren und sich daher auch massenspektrometrisch schlecht identifizieren ließen. Meist gelang aber die Zuordnung zu einer Substanzklasse, so daß zumindest die Zusammensetzung der Extrakte nach Substanzklassen angegeben werden kann. Diese ist in folgender Tabelle 3.6 angegeben.

Zunächst fällt auf, daß die Destillationsrückstände einen erheblichen Teil der Extrakte ausmachen. Diese Rückstände dürften extrahierten bituminösen Anteilen zuzurechnen sein. Bemerkenswert ist weiterhin, daß 2-Alkanone insbesondere bei Extraktion mit Wasser in höheren

Versuch	E 3	E 4	E 6	E 7
	[m%]	[m%]	[m%]	[m%]
Destillationsrückstand	39	13	37	43
Alkane	11	13	15	7,7
Olefine	0,41	0,78	3,1	2,8
Naphthene	2	1,1	1,9	0,46
2-Alkanone	0,22	0,95	4,7	3
Aromaten	13	26	11	12
Phenole, Diphenole	3,8	7,1	5,2	5,8
nicht identifiziert	30,57	38,07	22,1	25,24
Summe	100	100	100	100

Tabelle 3.6: Zusammensetzung der Extrakte nach Stoffklassen

Konzentrationen entstehen. Diese Komponenten konnten bisher nur bei Pyrolyse-GC-Experimenten beobachtet werden. Das gleiche gilt für phenolische Komponenten, die ebenfalls in größerer Menge gebildet wurden, allerdings in ihrer Konzentration deutlich hinter den aufgrund der Pyrolyse-GC erwarteten Konzentrationen zurückblieben.

Da neben den identifizierten Komponenten noch eine große Zahl an unbekannten Verbindungen auftrat, wurde versucht eine Trennung der Extraktionsprodukte nach Williams und Nazzal (1995) durchzuführen. Dabei wurden die pentanlöslichen Ölschieferprodukte auf eine kurze Kieselgel-Säule gegeben und anschließend mit verschiedenen Laufmitteln steigender Polarität fraktioniert eluiert. Das angegebene Verfahren führte beim hier vorliegenden Material zu keinem Erfolg.

3.4 Bewertung der Ergebnisse

Durch die Verwendung von überkritischen Fluiden in einem Batch-Reaktor kann aus in einem Festbett vorgelegtem Ölschiefer ein Extrakt isoliert werden, der unter den Reaktionsbedingungen entstandene sauerstoffhaltige Verbindungen in größeren Konzentrationen enthält. Diese Verbindungen konnten bisher außer in Experimenten im Milligramm-Maßstab nicht beobachtet werden. Schwierig ist die Trennung der entstehenden Produkte, da sie aufgrund der unterbleibenden Defunktionalisierung eine große Vielfalt aufweisen. Die Abtrennung der Zielprodukte sollte aber extraktiv möglich sein.

Aufgrund der Ausstattung des verwendeten Reaktors waren die Reaktionsbedingungen Druck und Temperatur schwer zu kontrollieren und schwankten über die Laufzeit der jeweiligen Versuche stark. Bisher unbeobachtet ist das Aufreten einer offenbar exothermen Reaktion, die bei der Extraktion von Kukersit mit Wasserstoff bei 10 kPa oberhalb von 350°C auftrat. Eine Erklärung hierfür existiert nicht.

Durch den batchweisen Betriebsmodus des Reaktors erfolgt die Aufheizung auf Reaktions- und Extraktionstemperatur sehr langsam. Daher tritt die bekannte Neigung des Kukersits zur Bildung einer plastischen Phase aus bituminösem Material hier deutlich und

störend in Erscheinung und reduzierte die erreichbare Extraktausbeute. Eine extraktive Gewinnung der Sauerstoffverbindungen aus Kukersit erfordert also eine andere Verfahrensweise, die durch höhere Heizraten, minimierte Verweilzeiten und geringere Empfindlichkeit gegenüber ausgetragenem Feinstaub gekennzeichnet ist.

Das erwähnte KWU-Verfahren erfüllt diese Forderungen weitgehend. Da die Extraktausbeuten speziell bei Verwendung von Wasserstoff deutlich höher ausfallen sollten, scheint es dem hier vorgestellten Weg deutlich überlegen zu sein.

4 Niedertemperaturpyrolyse von Ölschiefer nach dem Hamburger Verfahren

Wie bereits beschrieben eignet sich das Hamburger Pyrolyseverfahren zur Erzeugung von Chemierohstoffen aus Polymeren. In der Vergangenheit konnten Kock und Koch (1996) zeigen, daß sich Ölschlämme aus dem Kiviterprozeß (Fusen) in Wertstoffe und leicht entsorgbare Reststoffe umwandeln lassen, die sich in die Produktströme des Kiviterprozesses einfügen. In dieser Arbeit sollte nun untersucht werden, ob die direkte Pyrolyse von Ölschiefer ebenfalls zu brauchbaren Produkten führt, ohne daß Abfall problematischer Natur wie den Fusen anfällt. Zunächst war im Rahmen eines Förderprogrammes der EG ein Reaktor zur Pyrolyse von Fusen zu konzipieren.

Daher wurden Wirbelschicht-Kaltmodelle angefertigt, deren Aufbau zur Visualisierung der Funktionsfähigkeit der Wirbelschicht beim Bau einer technischen Anlage mit horizontal angeordneten Strahlheizrohren diente. Hier waren Störungen der Wirbelschicht durch die für hängende Anordnung konzipierten und in liegender Anordnung noch nicht erprobten Heizaggregate aus der Demonstrationsanlage Ebenhausen zu befürchten. Es wurde ein Modell mit 2 x 2 m Grundfläche in Estland und ein kleineres in transparenter Ausführung in Deutschland aufgebaut.

Durch die Arbeiten von Vymer (1983) war bekannt, daß sich Athabasca-Ölsand bei 740°C in der Wirbelschicht gut verwerten läßt. Dabei kann das Bitumen des Einsatzgutes in einem Verfahrensschritt vom anorganischen Begleitmaterial abgetrennt und gleichzeitig gecrackt werden. Dabei als Nebenprodukt entstehender Schwefelwasserstoff kann durch Einsatz von Kalk abgefangen werden. Es wurden Ausbeuten um 50% bezogen auf das eingesetzte organische Material erreicht.

Koch (1996) hatte in ersten Versuchen gezeigt, daß Kukersit sich bei niedrigen Temperaturen von 440 und 510°C erfolgreich pyrolysieren läßt. Allerdings war dabei der Anteil an organischem Feststoff mit etwa 35% Glühverlust der Feststofffraktion gegenüber 27% beim Kiviterprozeß auffallend hoch, was auf unvollständige Pyrolyse oder die Bildung bituminöser Produkte zurückgeführt werden kann. Der geringe Anteil an Pyrolysegas von nur etwa 2 bis 6% gegenüber 18% beim Kiviterprozeß ließ es aussichtsreich erscheinen, Pyrolyseversuche bei höheren Temperaturen durchzuführen, um die Ölausbeute auf Kosten der organischen Feststoffrückstände zu steigern und so die des Kiviterprozeß zu übertreffen. Der Problemabfall des Kiviterprozesses, die Fusen, fiele außerdem bei Anwendung des Hamburger Pyrolyseverfahrens nicht an. Damit bestünde bei erfolgreicher Durchführung von Pyrolyseversuchen Anlaß zu der Überlegung, ob nicht die alten Kiviterretorten zumindest teilweise durch Wirbelschichtpyrolysereaktoren ersetzt, die Ausbeute gesteigert und der Abfall vermieden werden könnten.

Um die Verteilung der Pyrolyseprodukte bei verschiedenen Reaktionsbedingungen zu untersuchen wurden in Hamburg sieben Wirbelschichtpyrolyseversuche an Laboranlagen mit einem Durchsatz von ca. 2 kg/h durchgeführt.

Schließlich konnte durch einen Technikumspyrolyseversuch mit einem Durchsatz von knapp 40 kg/h demonstriert werden, daß die Maßstabsvergrößerung (Up-Scaling) des Prozesses möglich ist und sogar bessere Ergebnisse erzielt werden: Durch die höhere Verweilzeit konnte noch mehr Zielprodukt erzeugt werden als im Laborversuch.

4.1 Aufbau von Wirbelschicht-Kaltmodellen

4.1.1 Zielsetzung

Die Untersuchungen dienten der Visualisierung des Wirbelschichtverhaltens an einem 1:1-Kaltmodell des in Kohtla-Järve zu projektierenden Reaktors, um Planungsgrundlagen zu schaffen und mögliche Probleme erkennen und lösen zu können.

Die Laborversuche an der Universität Hamburg haben gezeigt, daß durch Wirbelschichtpyrolyse nach dem Hamburger Verfahren aus schlammigen Ölschieferrückständen ("Fusen") Chemierohstoffe und einfach zu entsorgende Feststoffabfälle erzeugt werden können. Alle Produkte fügen sich ausgezeichnet in die Produktströme des in Estland angewandten Ölschiefer-Schwelprozesses ("Kiviterprozeß") ein.

Zum Bau einer Pilotanlage mit dem geforderten Durchsatz von 500 kg/h in Kohtla-Järve (Estland) kann auf die Erfahrungen mit dem sogenannten Reifenreaktor (Hamburg) und der Reifenpyrolyseanlage in Grimma (DDR), die dem Hamburger Reifenreaktor nachempfunden wurde, zurückgegriffen werden.

Der Hamburger Reifenreaktor war nach erfolgreicher Demonstration der Pyrolyse von unzerkleinerten Altreifen stillgelegt worden. Er hatte eine quadratische Grundfläche von 0,81 m² und einen Durchsatz von 120 kg/h. Die in Grimma bis 1989 betriebene Pyrolyseanlage hatte eine rechteckige Grundfläche von 1,6 m x 3,6 m, einen Durchsatz von 1,2 t/h und diente angeblich der Verarbeitung von 30% der in der DDR erfaßten Altreifen. Beide Reifenpyrolysereaktoren weisen horizontal angeordnete Strahlheizrohre und ein Gasverteilersystem aus waagerechten Rohren mit zahlreichen nach unten gerichteten Bohrungen auf. Dadurch soll ein Auslaufen der Reaktorinhalte verhindert werden.

Beide Reifenreaktoren unterschieden sich von den Hamburger Universal-Laborund Technikumsreaktoren (Durchsatz bis 5 bzw. bis 80 kg/h). Letztere haben einen kreisförmigen Reaktorquerschnitt. Der Technikumsreaktor hat schräg nach oben in den Reaktor hineinragende Strahlheizrohre und ein Wirbelgasverteilersystem aus hakenförmigen Düsen, deren Öffnungen nach unten gerichtet sind. Die Laborreaktoren unterscheiden sich davon durch ihre Beheizung über die Reaktorwand.

Für eine Entscheidung zum Bau einer Pilotanlage nach dem Vorbild der Reifenpyrolyseanlagen unter Verwendung der bereits nach Estland verbrachten Teile aus der Demonstrationsanlage Ebenhausen (Gebläse, Strahlheizrohre) war noch zu klären, ob durch die abweichende Reaktorkonstruktion Schwierigkeiten auftreten können, da für große Reaktoren mit waagerecht angeordnetem Strahlheizrohren keine eigenen Betriebserfahrungen vorla-

gen. Dabei existierten vor allem Bedenken hinsichtlich einer möglicherweise ungleichmäßigen Fluidisierung, also möglichen Ruhezonen in den Ecken und an den Seitenwänden des Reaktors. Außerdem wurde befürchtet, daß sich im Wirbelschatten oberhalb der Strahlheizrohre eine Schüttschicht ausbilden könnte. Dies würde im Betrieb zu Anbackungen von Pyrolysekoks auf der Strahlheizrohroberfläche führen. Schließlich sollte auch das Verhalten von grobstückigem Material beobachtet werden.

4.1.2 Kaltmodell in Kohtla-Järve

Um die von estnischer Seite geäußerten Bedenken hinsichtlich einer möglichen Maßstabsvergrößerung auszuräumen, wurde zunächst ein Kaltmodell eines Wirbelschichtreaktors mit quadratischer Grundfläche (4 m²) im Maßstab 1:1 bei RAS Kiviter in Kohtla-Järve (Estland) aufgebaut und dort Demonstrationsversuche durchgeführt. Es war vorgesehen, einen gebrauchten 20′-Standardcontainer als Basis zu verwenden. Darin sollten Gaseinleitungsrohre und Heizrohrattrappen instaliert werden. Die Konstruktion zeigen die Zeichnungen 4.2 und 4.3 auf der anschließenden Doppelseite sowie untenstehende Abbildung 4.1.

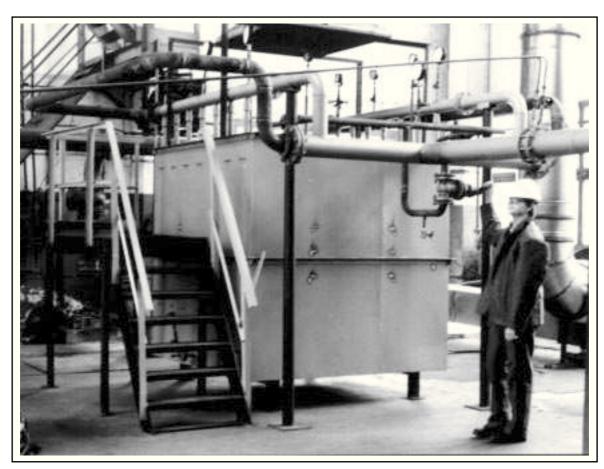


Abbildung 4.1: Reaktor-Kaltmodell in Kohtla-Järve (Estland).

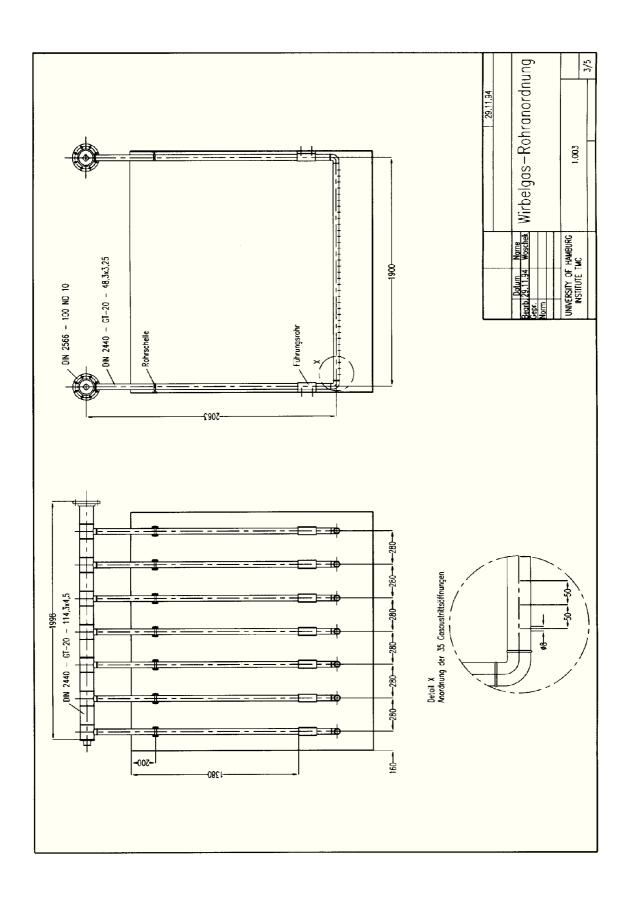


Abbildung 4.2: Konstruktionszeichnungen des Reaktor-Kaltmodells.

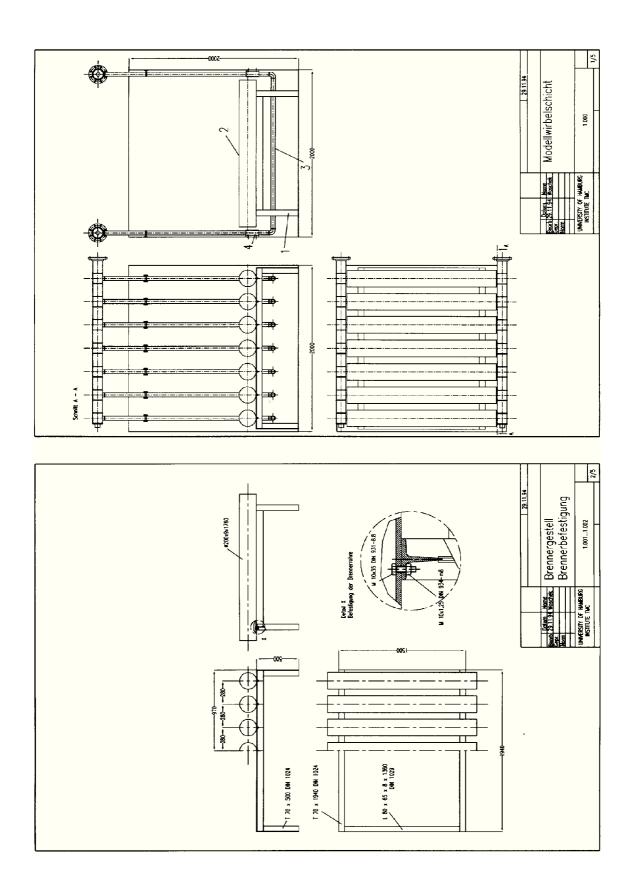


Abbildung 4.3: Konstruktionszeichnungen des Reaktor-Kaltmodells.

Als Gasverteiler wurden sieben Rohre von oben in den Reaktor hineingeführt, deren unterer waagerechter Schenkel auf der Unterseite je 35 Bohrungen aufwies. Um mit verschiedenen Verteiler-Druckverlusten experimentieren zu können, standen drei Ausführungen der eigentlichen Gaseinleitungsrohre mit 4, 6 und 8 mm-Bohrungen zur Verfügung. Oberhalb der Verteilerrohre befand sich je eine Heizrohrattrappe von 200 mm Durchmesser. Zusätzlich wurden Hilfsgaseinleitungsrohre montiert, die parallel zu den Strahlheizrohrattrappen oberhalb dieser in Wandnähe sowie oberhalb der mittleren Attrappe angeordnet waren. Die Füllung des Modelles erfolgte mit 6,8 t Sand der Körnung 0,4 bis 0,6 mm.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß schon die Beschaffung des Sandes unter den dortigen Bedingungen unerwartet schwierig war

Das Wirbelgas wurde durch Großkompressoren gefördert, dadurch gelangten allerdings auch Öl und größere Mengen Kondenswasser in die Wirbelschicht. Bei einem starken Regenschauer während des letzten Versuches saugte einer der Kompressoren aufgrund baulicher Mängel der Fabrikhalle Wasser an, wodurch es zur Verklebung der Wirbelschicht und vorzeitiger Abreise des Versuchsteams kam. Aufgrund der Unzulänglichkeiten in Estland wurde ein weiteres in Abschnitt 4.1.3 beschriebenes Kaltmodell konzipiert.

Auf Abb. 4.1 erkennt man die der Zuführung von Wirbelgas dienenden Rohrleitungen. Rechts im Bild befindet sich die an den zwei nach oben führenden dünnen Leitungen erkennbare Meßblende zur Bestimmung des Wirbelgasvolumenstroms, die Regelung der Beaufschlagung der Hilfsrohre erfolgt durch Kugelhähne. Oberhalb des Modells erkennt man einen Abzug, der sich als sehr hilfreich erwies. Offenbar zu Recht hatten die estnischen



Abbildung 4.4: Strahlheizrohrattrappen

Ingenieure mit einer schlechten Siebgüte - und hohem Feinstaubanteil des Sandes gerechnet.

Die Abbildungen 4.4 und 4.5 zeigen Blicke von oben in den Reaktor hinein: Abb. 4.4 zeigt die waagerecht angeordneten Strahlheizrohrattrappen. Oberhalb von drei Heizrohrattrappen befinden sich die erwähnten Hilfsrohre. Das senkrecht nach oben ragende Rohr trägt ein Manometer.

Abb. 4.5 zeigt die Wirbelschicht im Betriebszustand mit an der Oberfläche zerplatzenden Blasen von etwa 250 mm Durchmesser.

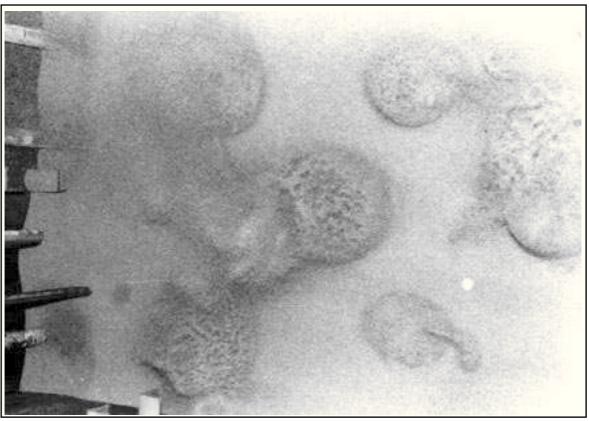


Abbildung 4.5: Kaltmodell im Betrieb, Sandfüllmenge 3 t

Durch den Betrieb des Modells konnte gezeigt werden, daß die Wirbelschicht sich erwartungsgemäß verhielt: Es wurde eine gute Fluidisierung erreicht. Die Wirksamkeit der Hilfgaseinleitungsrohre konnte belegt werden. Durch ein oberhalb der Strahlheizrohre eingebautes Gitter konnte gezeigt werden, daß derartige Einbauten die Wirbelschicht nicht stören. Der eigentliche Zweck dieses Aggregates, nämlich die Zerteilung großer koaleszierter Blasen konnte allerdings nicht beobachtet werden, da die Füllhöhe für die Beobachtung eines Effektes nicht ausreichte. Die beobachteten Parameter Wirbelpunkt und Blasengröße entsprachen gut den erwarteten. Die bei einer Füllmenge von 6,5 t Sand durchgeführte Bestimmung des Wirbelpunktes ist in umseitiger Abbildung 4.6 dargestellt. Sie ergab einen Wert von 2700 m³/h.

Die Beobachtungen am Kaltmodell zeigten jedoch auch Probleme auf. An den Wänden parallel zu den Heizrohrattrappen bildeten sich Ruhezonen aus, da vermutlich nicht genug Gas auf der Wandseite der Strahlheizrohre entlangströmte. Das lag auf der Hand, da

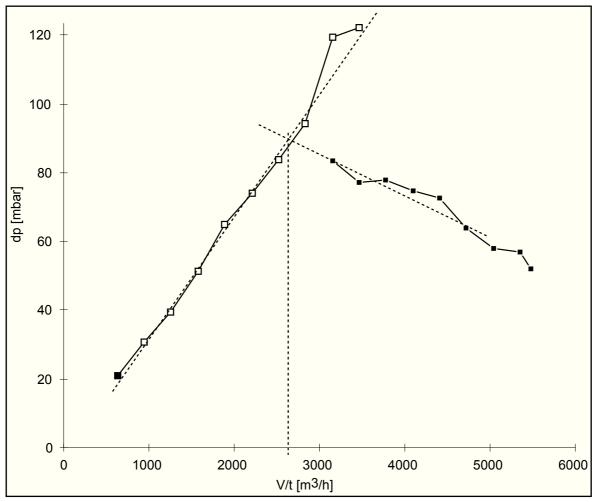


Abbildung 4.6: experimentelle Bestimmung des Wirbelpunktes am Kaltmodell in Estland. Sanfüllmenge 6,5 t, Gitter oberhalb der Strahlheizrohratrappen eingesetzt, Hilfsdüsen in Betrieb.

der Gasverteiler so aufgebaut war, daß sich unterhalb jeder Strahlheizrohrattrappe ein Gaseinleitungsrohr befand, also dessen Gasstrom durch das darüberliegende Hindernis etwa halbiert wurde. Im Zwischenraum der Heizrohre addierten sich die Teilgasströme wieder, nicht aber im Fall des Raumes zwischen Wand und Heizrohr. Daher lag die Vermutung nahe, daß unterhalb der beobachteten Ruhezonen jeweils ein mit dem halben Volumenstrom eines Hauptgasverteilerrohres beaufschlagtes Zusatzgaseinleitungsrohr positioniert oder stattdessen der Abstand der äußeren Rohre zur Reaktorwand gegenüber dem zwischen den Rohren halbiert werden sollte.

Außerdem konnte nicht endgültig geklärt werden, ob sich auf der Oberseite der waagerecht eingebauten Heizrohrattrappen ebenfalls eine Ruhezone ausbilden würde, wenn die Wirbelschichthöhe wie geplant 1 m betrüge. Begründet wurde dieser Verdacht durch Beobachtungen bei einer geringen Sandeinfüllmenge, die eine Wirbelschichthöhe von etwa 10 cm oberhalb der Strahlheizrohratrappen bedingte. Dabei wurde eine Ruhezone beobachtet. Naturgemäß ließ sich diese nicht bei größeren Füllmengen beobachten. Eigene Erfahrungen und Literaturdaten (Kuni und Levenspiel, 1989) lassen vermuten, daß aufgrund der durch die aufsteigenden Gasblasen erzeugte vertikalen Rotationsbewegung des Wirbelbettes dort ausreichend Bewegung vorhanden sein könnte.

4.1.3 Transparentes Kaltmodell in Geesthacht

Zur Klärung der Fragen bezüglich möglicher Ruhezonen wurde am GKSS-Forschungszentrum in Geesthacht ein transparentes Kaltmodell aufgebaut, das in den Abbildungen 4.7 und 4.8 dargestellt ist.

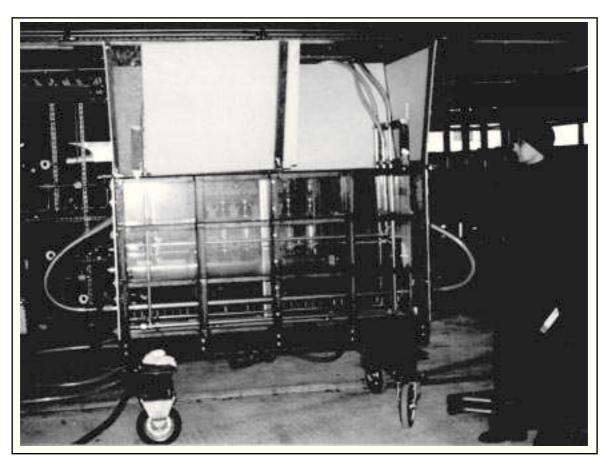


Abbildung 4.7: transparentes Wirbelmodell beim GKSS-Forschungszentrum in Geesthacht.

Freundlicherweise hat das GKSS-Forschungszentrum die Montagearbeiten nach unseren Vorstellungen übernommen.Insbesondere die aus einem Glasrohr (QVF-Standardbauteil) bestehende Strahlheizrohrattrappe erlaubt besonders einfache Beobachtungen des Wirbelbettes unter Zuhilfenahme von Spiegeln oder einer Videokamera von innen.

Dieses Modell stellt einen Abschnitt des Modells in Estland mit einem Fünftel seiner Grundfläche dar und enthält nur eine Strahlheizrohrattrappe. Wände und Heizrohrattrappe sind aus Glas gefertigt, um maximale Beobachtbarkeit zu ermöglichen. Die Stirnseiten wurden aus Acrylglas gewählt, um den Ausschnitt für die Strahlheizrohrattrappe leicht anfertigen zu können.

Die Wirbelschichtgröße beträgt 2 m x 0,4 m x 1 m, in der Mitte befindet sich die gläserne Strahlheizrohrattrappe mit einem Außendurchmesser von 225 mm. Ein zusätzliches Gaseinleitungsrohr ist oberhalb der Heizrohrattrappe zur Fluidisierung der Ruhezone auf der Oberfläche angeordnet, zusätzliche Gasverteilerrohre befinden sich nahe den längsseitigen Wänden. Die Position der zusätzlichen Verteilerrohre ist durch ein Schienensystem einstell-

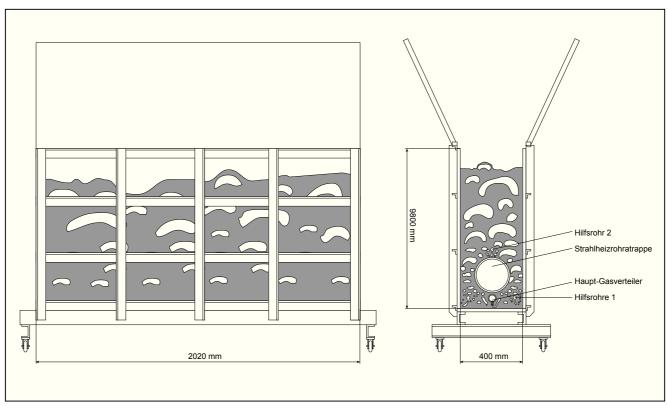


Abbildung 4.8: Zeichnung des transparenten Wirbelmodells

bar. Die Gasvolumenströme jeden Rohres sind durch Kugelhähne grob einstellbar. Als Wirbelgut wurde Sand der Körnung 0,2-0,6 mm verwendet, als Wirbelgas Druckluft mit einem maximalen Volumenstrom von ca. 1500 m³/h. Die Abbildung 4.9 sowie die Abbildungen 4.10 und 4.11 auf der folgenden Seite zeigen Einyelheiten des Modells.

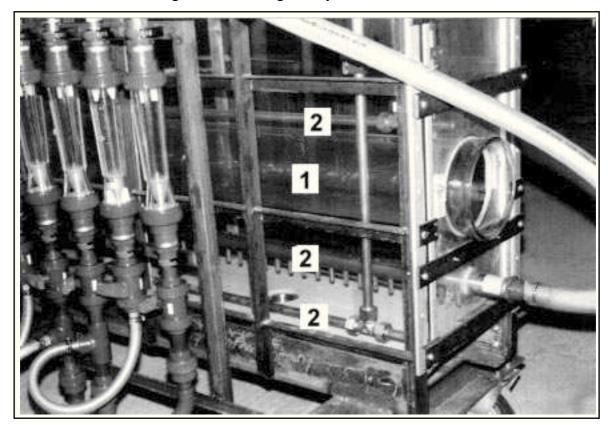
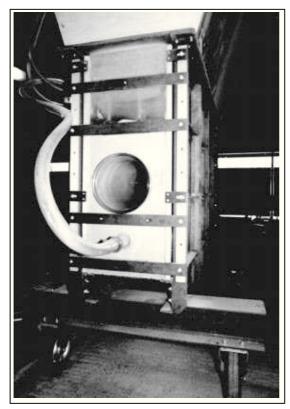


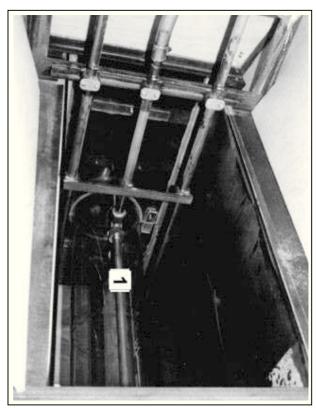
Abbildung 4.9: Transparente Strahlheizrohrattrappe (1) und Gas-einleitungsrohre (2)

Die als Wirbelgas verwendete Druckluft wurde in großen Stahlflaschen mit einem Fassungsvermögen von etwa 5 m³ je Flasche bereitgehalten, die über Nacht durch einen Kompressor gefüllt werden konnten. Dadurch konnten sehr hohe Gasvolumenströme von bis 1500 m³/h erreicht werden,. Die Druckluft wurde den Stahlflaschen entnommen, expandiert und mit einem geringem Vordruck (50 -200 mbar) in das Modell geleitet. Der Gesamtvolumenstrom wurde mit einem Ventil an den Stahlflaschen eingestellt. Der Wirbelpunkt lag etwa bei 400 m³/h, was dem berechneten Wert entsprach .

Das Wirbelbett ließ sich gut beobachten. Besonderes Interesse galt den Bereichen in Wandnähe und oberhalb der Heizrohrattrappe. Wenn keine Zusatzrohre betrieben wurden, erkannte man unfluidisierte Zonen im unteren Teil der Seitenwände und oberhalb der Heizrohrattrappe. Durch Beobachtung der Wirbelschicht aus dem Inneren der Heizrohrattrappe heraus ließ sich neben den den Umfang des Rohres umströmenden Gasblasen auf der Oberseite des Rohres unbewegtes Wirbelgut erkennen.

Die Ruhezone längs der Seitenwände konnte durch Betrieb der dort angeordneten zusätzlichen Gasverteilungsrohre beseitigt werden. Der optimale Volumenstrom des Zusatzrohres wurde experimentell ermittelt: Bei einem Volumenstrom von 400 m³/h im Hauptrohr





 $Abbildungen\ 4.10\ und\ 4.11:\ Hilfsgase in leitungs rohr\ (1)\ oberhalb\ transparenter\ Strahlheizrohrattrappe\ (2),\ Modell\ in\ Betrieb.$

wird genügende Fluidisierung in Wandnähe bei einem Volumenstrom von 80 m³/h im Zusatzrohr erreicht. Dies ist ein deutlich geringerer Volumenstrom als erwartet.

Zur Beseitigung der Ruhezone oberhalb des Heizrohres muß bei einem Volumenstrom von 600 m³/h im Hauptgasverteilerrohr das Zusatzrohr oberhalb der Heizrohrattrappe mit einem Volumenstrom von 40-80 m³/h betrieben werden, um die dort befindliche Schüttschicht zu beseitigen. Bei einem Volumenstrom von 40 m³/h kann die Einbeziehung der bei geringeren Volumenströmen erkennbaren Ruhezone beobachtet werden. Bei 60 m³/h tritt eine Düsenströmung ("jetstream") auf, die auf die Oberfläche des Heizrohres gerichtet ist. Bei weiter steigendem Volumenstrom wird Wirbelgut mit hohem Impuls auf die Rohrwandung geschleudert. Ein echtes Heizrohr würde unter Betriebsbedingungen aufgrund seiner hohen Temperatur schwer beschädigt, da der sich normalerweise auf der Oberfläche des Strahlheizrohres bewegende Sand weggeblasen würde. Dadurch würde die Wärmeabfuhr an diesen Stellen behindert, weil der Wärmeübergang auf Gase weit schlechter ist als auf Wirbelschichten. Außerdem träfen im Gegensatz zur Partikelbewegung in der Wirbelschicht, die durch geringe Partikelimpulse gekennzeichnet ist, ständig Wirbelgutteilchen mit hohem Impuls auf die Oberfläche und könnten merklich Material abtragen. Dieser Erosionsvorgang wurde am Kaltmodell auch beobachtet: An den vom schnellen Partikelstrom "getroffenen" Stellen der gläsernen Heizrohrattrappe konnten nach Entfernen des Wirbelgutes leichte Schäden in Form von mattierten Oberflächen entdeckt werden.

Um Beschädigungen durch Erosion zu vermeiden, muß folglich der Volumenstrom des Zusatzrohres möglichst gering eingestellt werden, also im oben geschilderten Fall auf 40 m³/h. Unter diesen Bedingungen wurden keine Düsenströmungen mehr beobachtet und das Erosionsrisiko sollte nicht bestehen. Dennoch war in diesem Fall die Fluidisierung oberhalb der Heizrohrattrappe ausreichend.

4.1.4 Schlußfolgerungen

Aus den Kaltversuchen ergibt sich, daß ein Wirbelschichtreaktor der zu projektierenden Größe am 1,5-fachen Wirbelpunkt (3000 m³/h) mit zusätzlich je 120 m³/h auf zwei horizontalen Zusatzgasverteilerrohren unterhalb der Strahlheizrohre in Wandnähe sowie je 40 m³/h auf fünf horizontalen Zusatzgasverteilerrohren oberhalb jedes Strahlheizrohres ohne beobachtbare Ruhezonen betrieben werden kann. Der gesamte Zusatzgasstrom beträgt 440 m³/h, das sind 15% des Haupwirbelgasstroms.

Die gemessenen Kaltgasvolumenströme lassen sich mit der nach Werther modifizierten Ergun-Gleichung auf Betriebsbedingungen umrechnen. Der Projektierung der Pyrolyseanlage bzw. des Reaktors in Kohtla-Järve stehen nun keine Bedenken hinsichtlich des Wirbelschichtverhaltens mehr entgegen.

4.2 Laborversuche zur Pyrolyse von Kukersit

Die Laborversuche wurden an der 1995 von Koch erstellten und 1996 umgebauten Anlage "LWS 5" durchgeführt. Ein Foto der Anlage zeigt Abbildung 4.12.

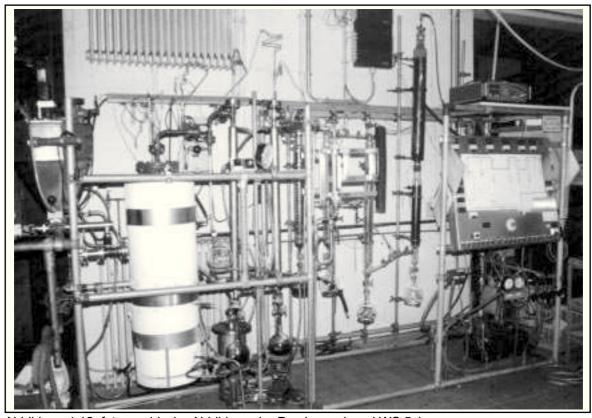


Abbildung 4.12: fotographische Abbildung der Pyrolyseanlage LWS 5.1

Ziel war die Festlegung der Versuchsbedingungen für einen Technikumsversuch, die Fortführung der Versuche von Jan Koch und Überprüfung deren Ergebnisse. Eingesetzt wurde Kukersit, der von RAS Kiviter in einer Quantität von 3,8 t in faust- bis straußeneigroßen Stücken zur Verfügung gestellt worden war. Die Zerkleinerung erfolgte durch Firma Bock & Schulte, Hamburg auf eine Kornfraktion von 0,3 bis 1,5 mm, leider zum Teil fehlerhaft, so daß zwei Tonnen Material zu Staub gebrochen wurden. Im ITMC erfolgte die Aufbereitung des Materials in Fraktionen mit Korndurchmessern von 0,3 bis 0,5 mm sowie größer 0,5 mm.

Die Kornverteilung der Siebprodukte zeigt umseitige Abbildung 4.13. Man erkennt, daß in der feinen Fraktion noch sehr viel Unterkorn enthalten ist. Dieses würde mit dem Produktgasstrom aus dem Pyrolysereaktor ausgetragen und im Zyklon abgeschieden werden und dabei möglicherweise nicht vollständig abreagieren. Das gröbere Material aus der Siebung enthält zwar wenig Unterkorn, dafür liegt der mittlere Korndurchmesser bei ca. 1 mm. Daher müssen Störungen der Wirbelschicht durch einen Anstieg der mittleren Korngröße erwartet werden, wenn der Anteil des ausgeschwelten Ölschiefers im Wirbelbett einen kritischen Wert erreicht und dadurch der Wirbelpunkt ansteigt. Siehe dazu auch Abschnitt 4.3.3.2. Bei den Laborversuchen zeigte sich, daß der Anteil des grobkörnigen Materials 50%

nicht überschreiten darf, also bei einer Menge von 8,6 kg vorgelegten Sandes etwa 9 kg Ölschiefer störungsfrei eingesetzt werden können. Die Korngrößenverteilung eines aus einem solchen Versuch hervorgegangenen Reaktorrückstandes, die sich additiv aus dem vorgelegten und eingetragenen Material zusammensetzt, ist ebenfalls angegeben.

Zur Auswertung der Versuche wurden Massenbilanzen erstellt. Aus Gründen der Zweckmäßigkeit werden bereinigte Massenbilanzen angegeben. In diesen sind versuchs- oder anfahrbedingte Komponenten wie Stickstoff eliminiert und Bilanzfehler anteilig auf alle Produktfraktionen verteilt worden. Dieses Vorgehen führt zu einer besseren Vergleichbarkeit der einzelnen Versuche, verschleiert aber mögliche Einflüsse der eliminierten Komponenten. So verdünnt z. B. Stickstoff die primär entstandenen Pyrolysegase und kann deren Reaktionen untereinander verhindern. In der Praxis

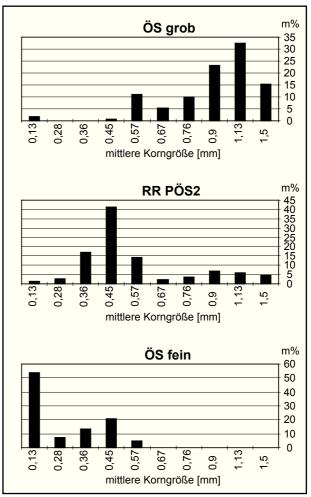


Abbildung 4.13: Korngrößenverteilung der feinen und groben Ölschieferfraktionen und des Reaktorrückstandes aus Versuch PÖS 2

wurden allerdings Verschiebungen der Gaszusammensetzung mit der Raktionszeit nicht beobachtet, so daß das hier gewählte Vorgehen als gerechtfertigt erscheint.

4.2.1 Beschreibung der Apparatur

Da der Aufbau der Pyrolyseanlagen bereits vielfach beschrieben worden ist (Kaminsky, 1986; Koch, 1996; Simon, 1997), kann an dieser Stelle auf eine umfassende Darstellung verzichtet werden. Die verwendete Anlage zeigt Abb. 4.14 als Fließschema. Da die Versuche an beiden Anlagenvarianten vor (LWS 5.0) und nach dem Umbau (LWS 5.1) durchgeführt wurden, soll auf die Änderungen näher eingegangen werden.

Die zunächst verwendete Anlage LWS 5.0 wurde bei Koch beschrieben (Koch, 1995). Es ist eine elektrisch beheizte Wirbelschichtpyrolyseanlage mit Wirbelgasvorheizung, Doppelschneckeneintragssystem, Überlauf und einem im Reaktor liegenden Zyklonvorabscheider.

Die Wirbelschicht ist zylindrisch, ihr Durchmesser beträgt 154 mm, ihre Höhe 330 mm. Sie wird oben durch das Überlaufrohr begrenzt und von unten durch einen Hakenboden

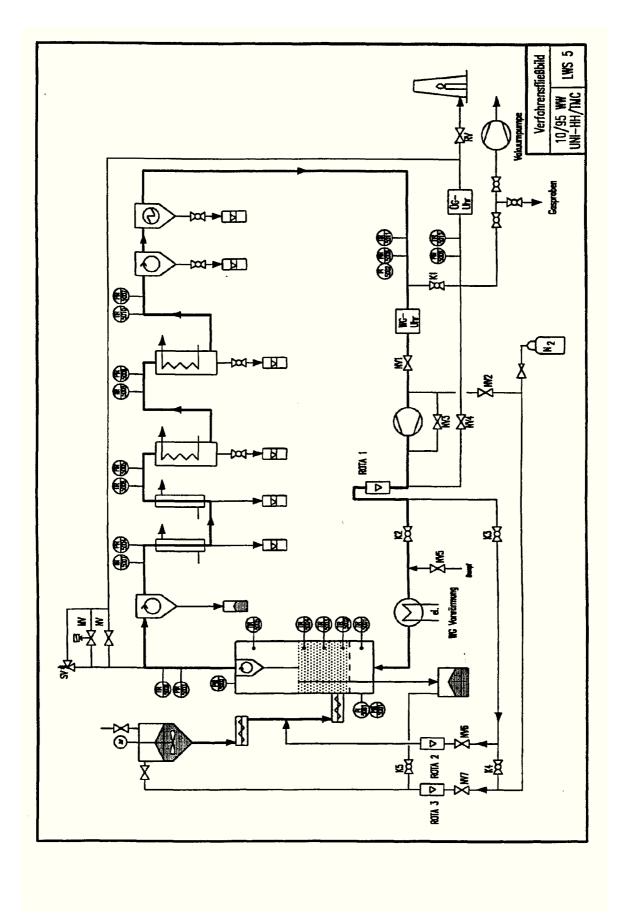


Abbildung 4.14: Rohrleitungs- und Installationsplan der Laborpyrolyseanlage LWS 5.0

angeströmt. Der leere Raum oberhalb der Wirbelschicht weist eine Höhe von 290 mm auf. Der Produktabscheidung dienen ein weiterer Zyklon, fünf Kühler und ein Elektrofilter. Das von Kondensaten befreite Gas wird mit einem saugseitig geregelten Kompressor wieder in die Wirbelschicht gefördert. Überschüssiges Gas wird vor dem Kompressor entnommen und in einer Fackel verbrannt. Die Maximaltemperatur in der Wirbelschicht betrug vor dem Umbau 660°C bei einer Eintragsrate von 2 kg/h .

Durch den Umbau (Simon, 1996) wurde der Hakenboden durch einen Sintermetallboden ersetzt; durch dessen höheren Druckverlust von 80 mbar bei normalen Wirbelgasvolumenströmen sollte die Wirbelschicht weniger zu Kanalbildung neigen. Außerdem wurde die Wirbelgasvorheizung neu konstruiert und ihre Leistung erhöht. Der Reaktor wurde etwas verlängert und die Reaktorheizung nach unten zum Gasverteiler hin verschoben. Tab.4.1 stellt die konstruktiven Unterschiede der beiden Anlagenversionen zusammen.

Durch die Umbauten konnten einige Schwierigkeiten der LWS 5.0 beseitigt werden: So kam es nicht mehr zu Überhitzungen der Freibordzone und Unterkühlungen in

	LWS 5.0	LWS 5.1
Beschreibung	Koch, 1995	Simon, 1996
Reaktorhöhe	620 mm	670 mm
Reaktordurchmesser	154 mm	154 mm
Höhe der WS	330 mm	330 mm
Leistung der WG-Vorwärmung	2 kW	5 kW
Leistung der Reaktorheizung	10 kW	10 kW
Art des Gasverteilers	Hakenboden	Sintermetallboden
Betriebsdruckverlust Gasverteiler	um 50 mbar	um 110 mbar
maximale Reaktortemperatur	650°C	710°C
maximaler Durchsatz	3 kg/h	5 kg/h

Tabelle 4.1: Versionen der Pyrolyseanlage LWS 5

Nähe des Gasverteilers und die maximal erreichbare Temperatur stieg von 660°C auf 750°C. Allerdings weichen nun die Gasverweilzeiten im Freibord bei den beiden verwendeten Anlagenversionen voneinander ab.

4.2.2 Versuchsprogramm

Es wurden sieben Pyrolyseversuche an der LWS 5 durchgeführt, so daß nun zusammen mit den Ergebnissen von Koch genügend Informationen über das pyrolytische Verhalten von Ölschiefer zur Verfügung stehen. Die Parameter dieser Versuche sind in Tabelle 4.2 angegeben.

Temperatur	[°C]	440	510	550	595	604	650	651
Anlage	LWS	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	3	5.0
Versuchsbezeichnung		K 2	K 3	PÖS3	PÖS4	PÖS2	K 1	PÖS1
Eintragsdauer	[h]	2,3	2,3	1,8	3	2,2	3	2,7
Eintrag	[g]	4180	8140	4481	7511	2576	5520	6043
Durchsatz	[g/h]	1860	3620	2489	2504	1171	1830	2238
Wirbelgasstrom	[m ³ /h]	3,5	3,2	5,1	4,8	4,3	4,6	4,2
Überschußgasvolumenstrom	[m ³ /h]	0,03	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2
Wirbelschichtverweilzeit	[s]	1,1	1	1,6	1,5	1,3	1,4	1,3
Freibordverweilzeit	[s]	1,9	1,8	2,8	2,7	2,4	1,9	2,3
Gesamtreaktorverweilzeit	[s]	3	2,8	4,4	4,2	3,7	3,3	3,6

Tabelle 4.2: Parameter der Pyrolyseversuche mit Kukersit an Laborwirbelschichtanlagen; K1, K2, K3 aus Koch, 1995. Verweilzeiten in der Wibelschicht wurden unter Verwendung des Zwischenkornvolumens berechnet.

Zunächst wurde die von Koch bei sehr niedriger Temperatur durchgeführten Versuche in Form einer Temperaturreihe fortgeführt. Dabei stieß die Pyrolyseanlage LWS5.0 bei einer Temperatur von 650°C an ihre Leistungsgrenze. Durch den Umbau konnten auch Versuche bei höheren Temperaturen durchgeführt werden. Außerdem wurden Kontrollversuche durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit einzelner Versuche sowie den Einfluß von Umbauten auf die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte zu untersuchen. Schließlich wurde ein Versuch mit dem Inertgas Wasserdampf als Wirbelgas durchgeführt.

Versuch K3 wurde an der LWS3 durchgeführt. In Versuch PÖS1 und PÖS2 wurde Ölschiefer der Korngröße 0,5 bis 1,5 mm eingesetzt und es kam zum Zusammenbruch der Wirbelschicht durch Ablagerung des grobkörnigen Materials oberhalb des Wirbelbodens, in Versuch PÖS3 und PÖS4 wurde Ölschiefer 0,3 bis 0,5 mm eingesetzt, bei dem dann der Anteil an Feinmaterial stark erhöht war.

4.2.3 Verlauf der Versuche

Die durchgeführten Versuche verliefen teils gestört. Bei Eintrag der gröbkörnigen Fraktion ÖS_g (nach Abb. 4-12) kam es zu einem Anstieg der mittleren Korngröße des Wirbelmediums. Dadurch stieg der zur vollständigen Fluidisierung erforderliche Gasstrom an und hätte einen Gasstrom erfordert, der mit dem zur Verfügung stehenden Verdichter nicht mehr erreicht werden konnte. Aber schon beim Versuch den Wirbelgasvolumenstrom zu steigern kam es zu verstärktem Feststoffaustrag auch grobkörniger Reaktorinhaltstoffe. Da die Abscheideleistung des Zyklons bereits stark beansprucht wurde, gelangten aufgrund seiner dann geringen Trenngüte Feststoffe in die Kühler, bildeten dort mit dem bereits abge-

schiedenen Ölen Beläge und führten zu Verstopfungen, die zum Teil sehr massiv waren. Die beschriebenen Probleme traten nach Wahl eines anderen Eintragsmaterials $\ddot{O}S_f$ mit geringer Korngröße nicht auf. Der in diesem Material enthaltene Feinkornanteil wurde im Zyklon, dessen Leistung sich durch regelmäßiges Klopfen gut unterstützen ließ, hervorragend abgeschieden. Der erste Stahlkühler wurde statt bei 80°C ohne Kühlung betrieben, so daß die dort abgeschiedenen viskosen Materialien in die Vorlage abliefen.

Die hier vorgestellten Versuche waren dadurch gut auswertbar. Dagegen führte der Einsatz von Wasserdampf als Wirbelmedium durch den geringeren Volumenstrom in den kälteren Anlagenteilen wie Zyklon und Kühlern zu weit schwerwiegenderen Problemen. Durch den verringerten Volumenstrom war die Abscheideleistung des Zyklons so stark abgesunken, daß Feststoffe in den nachfolgenden Anlagenteilen nach sehr kurzer Zeit zu Verstopfungen führten. In einem Fall war nach nur 20 Minuten Eintragsdauer der bei 80°C betriebene erste Stahlkühler verstopft. Nach Demontage der Anlage befand sich im unteren Teil des Kühlers eine ca. 200 mm lange massive Füllung aus Teer und Feststoffen, die sich nur durch Ausbohren entfernen ließ. Auf eine Auswertung wurde verzichtet.

Die Abtrennung des Feinstaubs bei einem geringen Volumenstrom Wasserdampf ist nicht durch Neubau eines Zyklons lösbar, da die notwendige Trenngüte aufgrund der dann erforderlichen geringen Abmessungen des Einlaufs in den Zyklon im Gegensatz zur Technikumsanlage nicht erreicht werden kann. Daher ist die kleine Anlage derzeit nur begrenzt geeignet, derart feinstaubreiches Material zu pyrolysieren. Es könnte aber durch Anwendung anderer Trenntechniken wie Heißgassackfilter eine Problemlösung erreichbar sein. Die derzeit am Institut durchgeführten Versuche zur Rückgewinnung von Füllstoffen durch Pyrolyse von Altreifen (Mennerich, 1998), die durch sogar noch höhere Feststoffanteile gekennzeichnet sind, zeigen bei Verwendung von Wasserdampf als Wirbelmedium ähnliche Schwierigkeiten.

4.2.3.1 Massenbilanzen

Für die Versuche wurden Massenbilanzen aufgestellt. Sie wurden durch Bestimmung der Massen aller Anlagenteile oder Füllmengen vor und nach dem Versuch bestimmt. Die Gasmasse wurde aus dem Überschußgasvolumen und der aus den Gaszusammensetzungen bestimmte Gasdichte unter Herausrechnung der vorgelegten Menge Stickstoff bestimmt. Aus den Massenbilanzen lassen sich die in Tabelle 4.3 dargestellten bereinigten

Massenbilanzen erstellen, die sich besser vergleichen lassen. Dabei wurden Bilanzierungsfehler anteilig auf die Produktfraktionen verteilt, das heißt die Summe der gefundenen Fraktionen wurde auf 100% gesetzt.

		_	
Man	erkennt	deutlich,	daß

Versuch	PÖS1	PÖS2	PÖS3	PÖS4
Temperatur	651°C	604°C	550°C	595°C
Gas	14,0	13,9	10,8	13,4
Öl	16,5	11,3	25,8	19,1
Wasser	0,94	3,9	0,63	1,5
Zyklonfraktion	0,50	2,0	5,1	5,8
Reaktorrückstand	68,1	68,9	57,6	60,2
Summe	100	100	100	100

Tabelle 4.3: bereinigte Massenbilanzen, Angaben in m%

das Maximum der Ölausbeute bei 550°C erreicht wird. Dies ist eine Folge der gegenüber den Versuchen von Koch vollständigeren Umsetzung des Feinkorns zu Pyrolyseprodukten und der gegenüber Hochtemperaturversuchen geringeren Gasbildung. Versuche, deren Temperatur die Carbonatzersetzung des Gesteins erlaubten, weisen einen deutlich erhöhten Gasanteil auf, der jedoch im Prinzip nicht organischer Natur ist. Allerdings tritt bereits bei niedrigen Temperaturen auch die Freisetzung von Carbonat-CO₂ durch Neutralisation saurer Pyrolyseprodukte wie H₂S ein.

4.2.3.2 Gas

nen zeigt Tabelle 4.4.

Die Zusammensetzung der Gase wurde chromatographisch bestimmt. Im Gas enthaltener vorgelegter Stickstoff wurde herausgerechnet. Die Hauptproduktgase sind neben Kohlenoxiden die üblichen C-1 bis C-3 Crackgase. Die Zusammensetzung der Gasfraktio-

Man erkennt deutlich, daß der Anteil schwerflüchtiger Komponenten im Gas bei Versuchen mit geringer Gasproduktion und geringer Laufzeit verhältnismäßig hoch ausfällt. Dies wird durch die Verdünnung der Produktgase mit vorgelegtem Stickstoff hervorgerufen. Durch das anschließende Herausrechnen werden rechnerisch Konzentrationen erreicht, die oberhalb des Dampfdrucks der unter Versuchsbedingungen flüssigen Komponenten liegen. Auffällig ist die Tatsache, das H₂S im Gas nicht nachgewiesen werden konnte, was auf die bereits erwähnte Reaktion mit dem Kalk des Gesteins zurückzuführen ist. Aus den Gaszusammensetzungen wurden Gasdichten und Heizwerte unter Annahme idealen Verhaltens berechnet. Die Heizwerte sind durch den CO₂-Anteil relativ gering, das Gas

eignet sich daher nur zur thermi-

schen Nutzung innerhalb einer Anla-

ge.

	PÖS3	PÖS4	PÖS2	PÖS1
Temperatur [°C]	550	595	604	651
Wasserstoff	0,71	0,91	0,90	1,12
Kohlenoxid	15,6	23,46	22,47	29,34
Kohlendioxid	18,94	22,70	16,16	16,98
Methan	13,09	14,84	19,86	21,27
Ethan	12,72	9,42	9,59	7,18
Ethen	9,77	11,49	14,48	12,86
Propan	4,15	1,42	1,12	0,64
Propen	11,01	7,58	7,23	4,75
2-Methylpropan	0,08	0,00	0,00	0,00
Butan	0,65	0,24	0,15	0,07
E-2-Buten	1,89	0,61	0,48	0,28
1-Buten	2,37	1,00	0,75	0,47
2-Methyl-1-propen	0,44	0,30	0,29	0,15
Z-2-Buten	1,47	0,48	0,38	0,18
Pentan	0,31	0,13	0,07	0,02
1,3-Butadien	1,52	1,29	1,40	0,99
Cyclopenten	0,33	0,17	0,12	0,05
2-Penten	0,28	0,10	0,05	0,02
1-Penten	0,56	0,29	0,17	0,09
Cyclopentadien	0,77	0,64	0,35	0,47
Methylcyclopentan	0,20	0,08	0,08	0,00
Hexan	0,15	0,15	0,01	0,07
Z-1,3-Pentadien	0,18	0,13	0,10	0,08
E-1,3-Pentadien	0,47	0,28	0,29	0,24
3-Hexen	0,08	0,05	0,00	0,00
Cyclohexen	0,16	0,23	0,03	0,10
1-Hexen	0,50	0,22	0,15	0,09
Heptan	0,07	0,02	0,00	0,00
Benzol	0,61	1,34	2,38	2,42
1-Hepten	0,15	0,08	0,04	0,00
nicht identifiz.	0,80	0,35	0,91	0,06
Summe	100	100	100	100
Summe nach Tab. 4.3	10,8	13,4	13,9	14

Tabelle 4.4: Gaszusammensetzungen, Angaben in m%

4.2.3.3 Öl

Das Pyrolyseöl wurde vor der gaschromatographischen Untersuchung destilliert. Als maximale Siedetemperatur wurde die des Fluorens von 294°C bzw. ca. 170°C bei 10 mbar gewählt. Dieser Wert entspricht dem Schnitt der atmosphärischen Destillation in Raffinerien. Tabelle 4.5 zeigt die Zusammensetzung des Pyrolyseöls. Es enthält vorwiegend hochsiedende Komponenten, die oberhalb von 298°C sieden und sich daher im Destillationsrückstand wiederfinden... Der Anteil an Hochsiedendem fällt mit steigender Temperatur zunächst ab, was auf Crackung langkettiger Kohlenwasserstoffe zu kürzerkettigen Verbindungen zurückzuführen ist. Da durch erhöhte Koks- und Gasbildung bei 650°C insgesamt weniger Öl entsteht, führt dies zu einem Anstieg der hochsiedenden Fraktion. Unter den leichtsiedenden Ölkomponenten bilden die Kohlenwasserstoffe den Hauptanteil. Ihr Charakter wird durch die Erhöhung der Reaktortemperatur von aliphatisch zu aromatisch verschoben, wobei besonders BTX-Aromaten bevorzugt

		_ =	_ u	_ "	_ = .
			PÖS 4		
Temperatur	[°C]	550	595	604	651
1-Hexen		0,33	0,00	0,18	0,12
Hexan		1,32	0,00	0,06	0,11
1,4-Hexadien		0,01	0,00	0,02	0,00
Methylcyclopentan		0,04	0,02	0,02	0,00
1,3-Cyclohexadien		0,05	0,16	0,15	0,05
Cyclohexen		0,02	0,06	0,07	0,03
1-Hepten		0,59 0,21	0,15 0,12	0,20	0,06
Heptan (E)-3-Hepten		0,21	0,12		0,04
Ethylcyclopentan		0,05	0,03	0,03	0,02
1,7-Octadien		0,00	0,00	0,00	0,02
1-Octen		0,62	0,00	0,12	0,05
Octan		0,02	0,39	0,49	0,09
(E)-3-Octen		0,43	0,46	0,16	0,03
1-Nonen		0,76	0,50	0,63	0,12
1-Decen		1,22	0,60	0,60	1,17
Decan		1,35	0,64	0,71	1,65
1-Undecan		1,15	0,92	0,91	0,29
Undecan		0,97	0,52	0,44	0,06
1-Dodecen		0,36	0,47	0,39	0,07
Dodecan		0,96	0,72	0,66	0,10
Summe Aliphaten		11,57	6,08	6,35	4,09
Thiophen		0,00	0,11	0,10	0,12
2-Methylthiophen		3,63	1,18	0,43	0,22
Summe Schwefelverb		3,63	1,29	0,53	0,34
2-Butanon		0,32	0,19	0,22	0,12
2-Pentanon		0,15	0,14	0,14	0,06
Phenol		0,20	0,41	0,41	1,77
2-Methylphenol		0,00	0,81	0,81	0,00
2-Nonanon		0,00	0,00	0,28	0,00
Summe Sauerstoffver	b.	0,67	1,55	1,85	1,95
Benzol		2,25	3,04	4,82	5,55
Toluol		2,36	3,97	5,96	4,80
Ethylbenzol		0,43	0,97	1,06	2,62
m/p-Xylol		0,53	1,01	1,06	2,03
o-Xylol		0,45	0,59	0,57	1,07
Styrol		2,20	2,65	3,42	3,93
Summe BTX		8,22	12,24	16,90	20,01
Propylbenzol		0,13	0,29	0,33	1,04
1,2,3-Trimethylbenzol		0,00	0,29	0,33	1,32
1-Ethyl-2-methylbenzol		0,00	0,22	0,18	0,03
1-Ethyl-3-methylbenzol		0,16	0,39	0,44	1,36
1-Propenylbenzol		0,00	1,62	1,63	0,13
1-Ethenyl-2-methylbenz	ol	0,00	0,41	0,33	0,00
Indan		0,00	0,32	0,41	0,13
Inden		0,54	1,25	1,98	0,19
1-Methyl-1H-inden		0,24	0,83	0,68	0,09
Naphthalin		0,97	1,12	2,15	0,70
1-Methylnaphthalin		0,45	0,61	1,05	0,29
2-Methylnaphthalin	4	0,23	0,31	0,89	0,25
Summe höhere Aroma	iten	2,73	7,67	10,41	5,52
nicht identifiziert		2,35	1,69	1,53	0,92
Destillationsrückstand		70,82	69,48	62,43	67,18
Summe nach Tab 4.2		100	100	25.02	100
Summe nach Tab 4.3		16,45	11,3	25,82	19,08

gebildet werden, während Tabelle 4.5: Ölzusammensetzungen, Angaben in m%

höhere Aromaten wie Indene und Naphtaline ein Maximum bei 600°C durchlaufen. Neben den Kohlenwasserstoffen wurden auch Schwefel- und Sauerstoffverbindungen beobachtet. Dabei beobachtet man bei den Schwefelverbindungen eine deutliche Defunktionalisierung oberhalb von 600°C, während die nachgewiesenen Sauerstoffverbindungen mit steigender Temperatur höhere Anteile erreichen, die in der Hauptsache auf Phenol zurückzuführen sind. Unerwartet traten 2-Ketone auf, die als Pyrolyseprodukte bisher in Hamburg nicht beobachtet worden waren. Allerdings finden sich in der estnischen Literatur (Ots, 1997) mehrere Hinweise auf das Auftreten dieser Komponenten. Die aus dem Pyrolyse-GC-MS bekannten Dihydroxyphenole konnten in der Ölfraktion nicht beobachtet werden, da sie aufgrund ihres Siedepunktes oberhalb 290°C (5-Methylresorcin) nicht in der gaschromatographisch zugänglichen Destillatfraktion auftreten.

4.2.3.4 Anorganische Produkte

An anorganischen Produkten fielen eine Wasserfraktion, eine Zyklonfraktion und der Reaktorrückstand an. Die Wasserfraktion hat einen Organikanteil unter 1%. In ihr konnten einige Sauerstoffverbindungen nachgewiesen werden, auf eine Quantifizierung wurde allerdings aufgrund des geringen Anteils an den Produkten verzichtet. Nachgewiesen wur-

den einige substituierte Phenole, Ketone und Essigsäure. Den Hauptanteil machen erwartungsgemäß die alkylsubstituierten Resorcine aus. Bei höherer Reaktionstemperatur steigt der Anteil an Carbonylverbindungen. Im einzelnen wurden 2-Butanon, Essigsäure, Phenol, 4-Methylresorcin, 3-Methylphenol, Resorcin, Hydrochinon, 2-Methylhydrochinon, 5,6-Dimethylresorcin, 4,5-Dimethylresorcin, 2,5-Dihydroxyacetophenon, 5-Ethylresorcin, 2,3,5-Dimethylhydrochinon und Dimethoxytoluol in der Wasserphase nachgewiesen.

		PÖS3	PÖS4	PÖS2	PÖS1
Temperatur	[°C]	550	595	604	651
Reaktorrücksta	and				
Ruß, Koks		1,2	1,8	0,9	1,0
mineralisiertes (CO ₂	6,4	10,2	6,3	5,5
Sandanteil		77,3	64,8	82,8	69,0
bez. auf Kukers	it				
Ruß, Koks		5,1	5,2	5,2	3,4
mineralisiertes (CO ₂	28,3	29,0	36,6	17,8
anorganische					
Reststoffe		66,6	65,8	58,2	78,9
Zyklonfraktion					
Ruß, Koks,					
Unumgesetztes		8,8	7,2	8,0	17,0
mineralisiertes (CO ₂	21,5	19,4	17,7	28,4
anorganische					
Reststoffe		69,7	73,4	74,3	54,7

Tabelle 4.6: Glührückstände der festen Produktfraktionen, Angaben in m%

Auch dieser Befund steht im Einklang mit den Beobachtungen von Klesment und Bondar (1988). Die Phenole der Öl- und Wasserfraktion sind wertvolle Produkte, die zur Produktion von Duromeren eingesetzt werden können.

Die Zyklon- und Reaktorrückstandsfraktion wurde durch Bestimmung des Aschegehaltes und durch CHN-Analyse näher untersucht. Dabei ergab die Elementaranalyse einen Wasserstoffanteil unterhalb der Nachweisgrenze, so daß davon ausgegangen werden kann, daß es sich um Ruß bzw. Koks handelt. Einzig in der Zyklonfraktion einiger Versuche fan-

den sich erhöhte Wasserstoffanteile von bis zu 0,8 %. Bei diesen Versuchen wurde aber auch Austrag eines bräunlichen, kukersitfarbigen Feststoffes über den Zyklon beobachtet. Es muß davon ausgegangen werden, daß in diesem Fall nicht umgesetztes Material abgeschieden wurde. Der Aschegehalt wurde abweichend von der DIN-Vorschrift in zwei Stufen zunächst bei 530°C und anschließend bei 850°C bestimmt. Da bei 530°C noch keine thermische Zersetzung des Carbonatgesteins zu CO₂ erfolgt, kann der Massenverlust bei dieser Temperatur dem oxidativen Abbau des entstandenen Rußes bzw. des nicht umgesetzten Kerogens zugeordnet werden. Dem Massenverlust bei der höheren Temperatur kann folglich allein der CO₂-Freisetzung zugeordnet werden. Die so bestimmten Gehalte zeigt folgende Tabelle 4.6.

Man erkennt, daß der Koksanteil der festen Abfälle deutlich geringer ist, als der des Semicokes aus dem Kiviterprozeß mit 27% Glühverlust bzw. ca. 10% Organikanteil. Es wird also durch die Wirbelschichtpyrolyse eine bessere Ausnutzung des im Kukersit enthaltenen organischen Kohlenstoffes erreicht. Daneben erkennt man einen gegenüber dem gröberen Reaktorrückstand erhöhten Restorganikgehalt des feineren Materials. Ursache ist zum einen unvollständige Umsetzung des ausgetragenen Feinmaterials sowie die Bildung von Ruß. Betrachtet man die Anteile an mineralisiertem CO₂, so erkennt man erwartungsgemäß eine weitergehende Carbonatzersetzung bei höheren Reaktortemperaturen.

4.2.3.5 Stoffbilanz

zeigt folgende Tabelle 4.7.

Die auf den Kerogen- und Carbonatanteil des Kukersites bezogene Stoffbilanz

Bei 550°C wird das Maximum an Öl erzeugt, das vorwiegend aus Schweröl und einem zu fast gleichen Teilen aliphatischen und aromatischen Leichtöl besteht. Bei steigender Temperatur steigt der Gasanteil auf Kosten des Schweröls, wobei gleichzeitig die Freisetzung des CO2 aus dem Gestein zunimmt. Gleichzeitig kann bei 650°C ein überwiegend aromatisches Leichtöl erzeugt werden. Die Anteile an organischen Feststoffen und an Leichtöl sind dabei weitgehend konstant.

	PÖS3	PÖS4	PÖS2	PÖS1
Temperatur [°C]	550	595	604	651
Gase				
Wasserstoff	0,19	0,34	0,43	0,48
Kohlenoxid	4,22	8,68	10,72	12,51
Kohlendioxid	5,14	8,40	7,71	7,24
Methan	3,55	5,49	9,47	9,07
Ethan	3,45	3,49	4,57	3,06
Ethen	2,65	4,25	6,90	5,49
Propan	1,13	0,53	0,53	0,27
Propen	2,99	2,80	3,45	2,02
2-Methylpropan	0,02	0,00	0,00	0,00
Butan	0,18	0,09	0,07	0,03
(E)-2-Buten	0,51	0,23	0,23	0,12
1-Buten	0,64	0,37	0,36	0,20
2-Methyl-1-propen	0,12	0,11	0,14	0,07
(Z)-2-Buten	0,40	0,18	0,18	0,08
1,3-Butadien	0,41	0,48	0,67	0,42
Summe Gase	25,60	35,44	45,43	41,06
Öl				
Pentan	0,08	0,05	0,03	0,01
Cyclopenten	0,41	0,48	0,67	0,02
2-Penten	0,09	0,06	0,06	0,01
1-Penten	0,08	0,04	0,03	0,04
Cyclopentadien	0,15	0,11	0,08	0,20
Methylcyclopentan	0,21	0,24	0,17	0,00
Hexan	0,06	0,03	0,04	0,08
(Z)-1,3-Pentadien	0,04	0,06	0,01	0,03

(E)-1,3-Pentadien	0,05	0,05	0,05	0,10
3-Hexen	0,13	0,10	0,14	0,00
Cyclohexen	0,02	0,02	0,00	0,04
1-Hexen	0,04	0,08	0,01	0,10
1,3-Cyclohexadien	0,03	0,08	0,06	0,02
Cyclohexen	0,01	0,03	0,03	0,01
1,4-Hexadien	0,38	0,08	0,08	0,03
1-Hepten	0,42	0,11	0,09	0,03
Heptan	0,16	0,07	0,05	0,02
(E)-3-Hepten	0,03	0,02	0,01	0,01
Ethylcyclopentan	0,04	0,03	0,02	0,01
1,7-Octadien	0,14	0,00	0,05	0,01
1-Octen	0,40	0,14	0,19	0,02
Octan	0,29	0,21	0,13	0,04
(E)-3-Octen	0,53	0,24	0,06	0,01
1-Nonen	0,50	0,26	0,25	0,06
1-Decen	0,79	0,32	0,23	0,59
Decan	0,87	0,34	0,27	0,83
1-Undecan	0,75	0,49	0,35	0,15
Undecan	0,63	0,27	0,17	0,03
1-Dodecen	0,23	0,25	0,15	0,03
Dodecan	0,62	0,38	0,25	0,05
Summe Aliphaten	8,20	4,62	3,72	2,60
Thiophen	0,00	0,06	0,04	0,06
2-Methylthiophen	2,35	0,62	0,17	0,11
Summe Schwefelverb.	2,35	0,68	0,21	0,17
2-Butanon	0,20	0,10	0,08	0,06
2-Pentanon	0,10	0,07	0,05	0,03
Phenol	0,13	0,22	0,16	0,89
2-Methylphenol	0,00	0,43	0,31	0,00
2-Nonanon	0,00	0,00	0,11	0,00
Summe Sauerstoffverb.	0,44	0,82	0,72	0,97
Benzol	1,62	2,10	3,00	3,81
Toluol	1,53	2,09	2,31	2,41
Ethylbenzol	0,28	0,51	0,41	1,31
m/p-Xylol	0,34	0,53	0,41	1,02
o-Xylol	0,29	0,31	0,22	0,53
Styrol	1,43	1,40	1,33	1,97
Summe BTX	5,49	6,95	7,69	11,05
Propylbenzol	0,09	0,16	0,13	0,52
1,2,3-Trimethylbenzol	0,00	0,16	0,13	0,66
1-Ethyl-2-methylbenzol	0,00	0,11	0,07	0,01
1-Ethyl-3-methylbenzol	0,11	0,21	0,17	0,68
1-Propenylbenzol	0,00	0,85	0,63	0,06
1-Ethenyl-2-methylbenzol	0,00	0,22	0,13	0,00
Indan	0,00	0,17	0,16	0,06
Inden	0,35	0,66	0,77	0,09
1-Methyl-1H-inden	0,16	0,44	0,26	0,04
Naphthalin	0,63	0,59	0,84	0,35
1-Methylnaphthalin		0,32	0,41	0,15
,	0.29		-,	
2-Methylnaphthalin	0,29 0.15		0.35	0.13
2-Methylnaphthalin Summe höhere Aromaten	0,15	0,17	0,35 4.04	0,13 2.77
Summe höhere Aromaten	0,15 1,77	0,17 4,04	4,04	2,77
Summe höhere Aromaten andere	0,15 1,77 1,74	0,17 4,04 1,02	4,04 1,03	2,77 0,49
Summe höhere Aromaten andere Summe Ölkomponenten	0,15 1,77 1,74 19,99	0,17 4,04 1,02 18,12	4,04 1,03 17,40	2,77 0,49 18,06
Summe höhere Aromaten andere Summe Ölkomponenten Destillationsrückstand	0,15 1,77 1,74 19,99 45,90	0,17 4,04 1,02 18,12 36,61	4,04 1,03 17,40 24,22	2,77 0,49 18,06 33,66
Summe höhere Aromaten andere Summe Ölkomponenten	0,15 1,77 1,74 19,99	0,17 4,04 1,02 18,12	4,04 1,03 17,40	2,77 0,49 18,06

Tab 4.8: Gesamtstoffbilanz der Laborversuche, Angaben in m%

4.3 Versuch an der Technikumswirbelschichtanlage

Die Laborversuche bestätigten die durch Thermogravimetrie und Pyrolyse-GC/MS abgeschätzte optimale Reaktortemperatur von 550°C. Um die Übertragbarkeit der Ergebnisse der Laborversuche auf um den Faktor 10 vergößerte Anlagen zu prüfen, wurde ein Pyrolyseversuch an der Technikumspyrolyseanlage durchgeführt. Dieser sollte außerdem das Verhalten des ausgeschwelten Kukersits in der Wirbelschicht aufklären: In Laborversuchen war bereits beobachtet worden, daß Eintragsmaterial mit im Vergleich zum vorgelegten Wirbelgut größerer mittlerer Korngröße das Wirbelverhalten nach einiger Zeit schwerwiegend störte, so daß der Reaktorinhalt nicht mehr fluidisiert werden konnte.

Es wurden Modellversuche mit Materialien aus den Laborversuchen an einem Wirbelschichtmodell aus Acrylglas mit 120 mm Durchmesser durchgeführt: Stellte ausgeschwelter Ölschiefer einen nennenswerten Anteil am Wirbelgut, so stieg die zum Erreichen des Wirbelpunktes notwendige Gasgeschwindigkeit im Vergleich zu reinem Sand an. Bei einem Massenanteil von 50% ausgeschweltem Ölschiefer im Wirbelbett stieg der Wirbelpunkt auf den doppelten Wert an. Damit wäre im Fall des Technikumsreaktors eine Fluidisierung des Reaktorinhaltes mit den zur Verfügung stehenden Verdichtern nicht mehr möglich. Entgegen anderslautenden Hoffnungen wurde außerdem beobachtet, daß der ausgeschwelte Ölschiefer trotz seiner geringeren Dichte nicht auf der Oberfläche der Wirbelschicht aufschwamm und daher nicht einfach durch den Überlauf ausgeschleust werden konnte. Vielmehr verteilte sich das Material gleichmäßig in der Wirbelschicht. Die Beobachtbarkeit wurde durch die Verwendung von schwarzem, abgesiebtem ausgeschweltem Grobmaterial und unberußtem Sand ermöglicht.

Durch Versuche mit Ölschiefer aus Dotternhausen (Kaminsky, 1983 a, Kaminsky, 1983 b, Lohse, 1984) war bekannt, daß sich dieses Material im Reaktor feinrieb. Daher bestand die Hoffnung, daß auch grobkörniger Kukersit in der Wirbelschicht zu feinkörnigem Material zerrieben würde. In diesem Fall könnte die notwendige Zerkleinerung des Gesteins weit preisgünstiger gestaltet werden. Dies wäre hilfreich, um den Prozeß ökonomischer umsetzen zu können, da die Kosten der Zerkleinerung des Gesteins einen beträchtlichen Anteil an den gesamten Prozeßkosten ausmachten.

4.3.1 Beschreibung der Apparatur

Die Technikumswirbelschichtanlage entspricht weitgehend den Laborwirbelschichtanlagen und unterscheidet sich von ihnen größenbedingt in Beheizung, Reaktorgeometrie, Produktabscheidung und MSR-Technik, die aufwendiger ausgeführt sind. Abbildung 4.15 zeigt das Fließschema der Anlage mit allen Meßstellen.

Kernstück der Anlage ist wie üblich ein indirekt beheizte Wirbelschicht, die in diesem Fall einen Durchmesser von 450 mm aufweist und oben durch einen Überlauf auf 650 mm Höhe begrenzt wird. Abweichend von den Laboranlagen weitet sich der Reaktor oberhalb des Überlaufes auf einen Durchmesser von 600 mm, um die Gasgeschwindigkeit zu

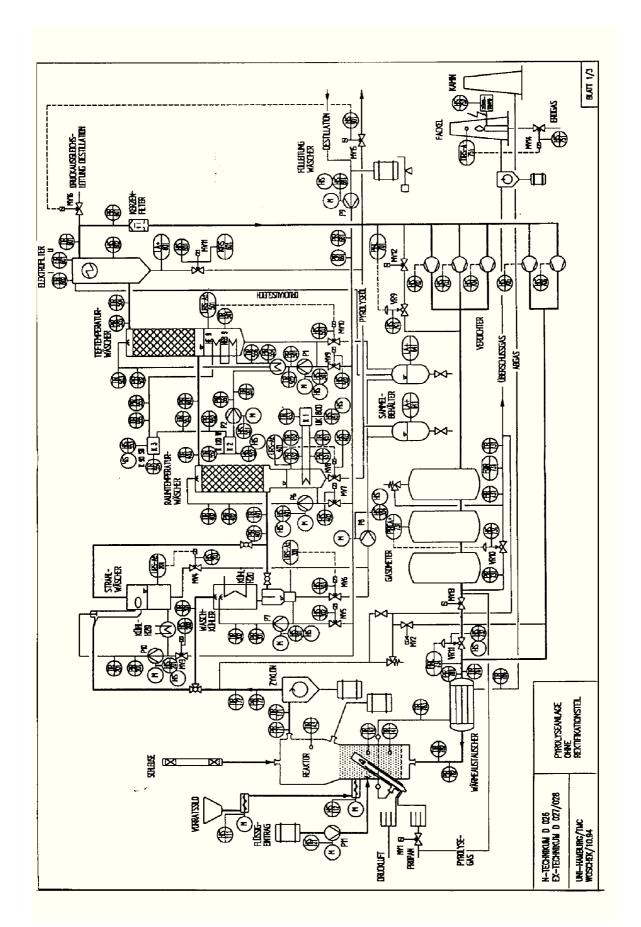


Abbildung 4.15: Fließschema der Technikumswirbelschichtanlage TWS

verlangsamen und Feststoffaustrag entgegenzuwirken. Diese Beruhigungszone ist 1080 mm hoch. Durch das verglichen mit den Laboranlagen große Freeboardvolumen fällt die Verweilzeit in diesem Reaktorteil höher aus und es muß mit mehr Sekundärreaktionen gerechnet werden.

Die Beheizung der Wirbelschicht erfolgt nicht elektrisch, sondern durch vier gasbefeuerte Strahlheizrohre, die schräg nach oben in die Wirbelschicht hineinragen. Das Abgas der Strahlheizrohre dient der Vorwärmung des von unten in den Reaktor eintretenden Wirbelgases auf 200 bis 250°C. Als Gasverteiler für das Wirbelgas dient ein "Hakenboden". Ein Gasverteiler dieser Bauart hat sich auch in den Laboranlagen LWS 3 und LWS 5.0 bewährt.

Am Reaktorausgang befindet sich ein Zyklon. Die ihn verlassenden Gase passieren anschließend drei Wäscherstufen, in denen ihre Temperatur auf 3 bis 5°C gesenkt wird. Alle Wäscher werden mit einem Waschmedium, meist Xylol, betrieben. Die erste Wäscherstufe ist redundant ausgelegt. Es kann wahlweise ein Waschkühler oder ein Strahlwäscher betrieben werden. In der ersten Stufe werden die Gase auf etwa 60 bis 80°C abkühlt. Die nachfolgenden beiden Wäscher werden nach ihren Betriebstemperaturen benannt. Im Raumtemperaturwäscher (RTW) wird auf 20°C und im Tieftemperaturwäscher (TTW) auf 3 bis 5°C gekühlt. Die anschließend noch im Produktgas vorhandenen Ölkomponenten liegen nach Unterschreiten des Taupunktes als Aerosole vor und werden durch einen elektrostatischen Abscheider abgeschieden.

Die von Ölkomponenten befreiten Gase werden von bis zu fünf parallel geschalteten Verdichtern komprimiert und zum einen Teil direkt in den Reaktor, zum anderen Teil in Gasometer gefördert. Aus den Gasometern wird ein Teil des Gases dem Gasstrom zum Reaktor geregelt zugespeist, um den Wirbelgasvolumenstrom zu kontrollieren. Der andere Teil der Gase verbleibt in den Gasometern bzw. wird beim Erreichen des Gasometer-Maximaldruckes zur Fackel geleitet und dort verbrannt.

Die Anlage ist ausgelegt für Durchsätze von etwa 25 kg/h Kunststoff. Materialien mit hohem Anorganikanteil erlauben höhere Durchsätze, wenn sich dieser inert verhält: Lohse (1984) erreichte mit Ölschiefer einen Durchsatz von 90 kg/h.

Die Steuerung der Anlage erfolgt durch ein modernes Prozeßleitsystem (PLS). Es erfaßt alle Meßdaten online, archiviert und visualisiert diese. Verschiedene Alarmprozeduren erlauben die Erkennung und Behebung kritischer Betriebszustände bei Verletzung von vordefinierten Grenzwerten: Bei durch CO- und Ex-Warngeräte erkannten Leckagen wird eine automatische Notabfahrprozedur erzwungen, bei Überschreiten von Druck- bzw. Temperaturgrenzwerten und Extremfüllständen erfolgt visueller Alarm, der der Bedienungsmannschaft Handlungsbedarf signalisiert.

Bedieneingriffe erfolgen an zwei Terminals mit Maus-und-Fenster Technik. Regelstrecken vereinfachen die Steuerung der Anlage: Manuelle Eingabe von Sollwerten bewirkt automatische Regelung betroffener Anlagenteile. Die Gaszufuhr der Brenner wird abhängig

von der Reaktortemperatur geregelt, der Wirbelgasvolumenstrom sowie der Gasometer-druck werden konstant gehalten. Ein weiterer Regler verhindert das Entstehen von Unter-druck auf der Saugseite der Verdichter durch bedarfsgerechtes Zuspeisen von Gas. Durch die Installation des PLS sank der Personalbedarf während eines Versuches von fünf auf drei bis vier Personen pro Schicht. Dem steht allerdings ein höherer Zeitaufwand zur Systempflege während Stillstandsphasen gegenüber. Eine ausführliche Darstellung der MSR-Technik mit Betriebsanweisungen findet sich bei Hinz (1995).

4.3.3 Abschätzung der Leistungsgrenzen der Anlage

Durch den hohen Anorganikanteil des Einsatzgutes Ölschiefer treten Leistungsgrenzen der Anlage in Erscheinung, die bei Pyrolyseversuchen mit reinen Kunststoffen nicht beobachtet werden. Das wesentliche Problem ist der Anfall großer Mengen fester Produkte. Die beiden Sammelgefäße für den Feststoffaustrag weisen ein begrenztes Volumen auf und lassen sich nicht oder nicht ohne Risiken bei laufendem Betrieb auswechseln. Daher ist die maximal durchsetzbare Menge an feststoffhaltigem Material begrenzt. Im Fall der Ölschieferpyrolyse tritt zusätzlich die bereits erwähnte mögliche Änderung der mittleren Korngröße des Wirbelguts durch die vom vorgelegten Sand abweichende Korngrößenverteilung des Ölschiefers in Erscheinung. Damit ändert sich möglicherweise das Verhalten der Wirbelschicht. Diese Leistungsgrenzen werden im Folgenden abgeschätzt.

4.3.3.1 Begrenzte Auffangbehältervolumina

Die an den Überlauf angeflanschte Tonne hat ein Volumen von 1 m³. Durch den Schüttwinkel kann das Volumen zum Teil nicht genutzt werden. Zur Berechnung des nutzbaren Volumens wurde das nutzbare Volumen gemäß Abb. 4.16 angenähert, die Rechnung ist im Abschnitt 5.1.2.1 wiedergegeben.

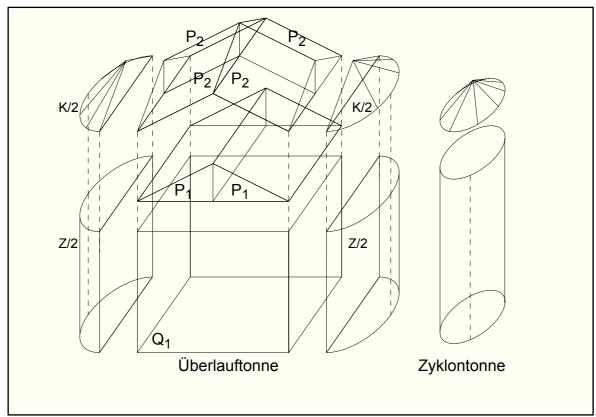


Abbildung 4.16: Zerlegung des schüttwinkelbegrenzten Auffangbehälternutzvolumens durch primitive geometrische Körper

Berücksichtigt man die Abmessungen der Gefäße und den Schüttwinkel von 60° , so erhält man die nutzbaren Volumina V_n mit 0,73 m 3 für die Überlauftonne und V_n mit 0,18 m 3 für die an den Zyklon angeflanschte Tonne.

Es standen zwei Sorten Ölschiefer verschiedener Körngrößenverteilung zur Verfügung:

-Typ 1 enthielt 0,17% Feinmaterial < 0,1 mm und 81% grobes Material > 0,7 mm, -Typ 2 enthielt 53,8% Feinmaterial < 0,1 mm und 0,17% grobes Material > 0,7 mm.

Das begrenzte Volumen der Zyklontonne limitiert die einsetzbare Menge Ölschiefer auf

$$m_{max, Typ1} = 7.8 t \text{ und } m_{max, Typ2} = 234 \text{ kg.}$$

Analog begrenzt das Volumen der Überlauftonne die einsetzbare Menge an Ölschiefer auf

$$m_{max, Typ1} = 660 \text{ kg} \text{ und } m_{max, Typ2} = 1,41 \text{ t.}$$

Geht man davon aus, daß die Ölschieferpartikel durch die Pyrolyse keine Volumenänderungen erfahren, wird die maximal pyrolysierbare Menge an Ölschiefer durch die Volumina der Auffanggefäße und durch das eingesetzte Material begrenzt und beträgt 234 kg Material vom Typ 2 bzw. 802 kg Material vom Typ 1. Aufgrund des pyrolytischen Massenverlustes können sich in den Sammelgefäßen jedoch nur geringere Massen finden. Der Einsatz des feinanteilreichen Materials würde also einen Wechsel der Zyklontonne während laufenden Betriebes erfordern.

4.3.3.2 Korngrößenproblem

Geht man davon aus, daß der ausgeschwelte Ölschiefer unter Betriebsbedingungen in der Wirbelschicht zu feinerem Material zerrieben wird, so ergibt sich keine Störung der Wirbelschicht. Findet dieser Vorgang nicht statt oder ist er zu langsam, so kommt es zu einem Anstieg der mittleren Korngröße des Wirbelgutes. Damit steigt der Wirbelpunkt an. Im ungünstigsten Fall ändert sich die Gestalt der Ölschiefer-Partikel nicht. Die mittlere Korngröße wurde unter dieser Annahme nach der modifizierten Ergun-Gleichung (Ergun, 1949; Wirth, 1991) sowie nach der Vereinfachung von Wen und Yu (1966) berechnet. Letztere berücksichtigt den Einfluß von Porosität ψ und Sphärizität ϕ_s durch empirische Konstanten, was vernünftig ist, wenn diese Faktoren ohnehin geschätzt werden müssen. Zunächst mußte aber ein Ausdruck für den sich im Versuchsverlauf ändernden mittleren Korndurchmesser d gefunden werden. Dieser setzt sich aus den anteiligen Summen der Durchmesser einzelner Kornfraktionen zusammen:

$$\overline{d}(t) = X_{S,0}e^{-\frac{\overset{\bullet}{m}_{Feed} \cdot x_{M,G;0} \cdot t}{p_{Feed} \cdot b_0}} (\overline{d_S} - X_{G,0}\overline{d_G} - X_{M,0}\overline{d_M}) + X_{G,0}\overline{d_G} + X_{M,0}\overline{d_M}$$

Dabei bedeuten $x_{S,0}$, $x_{G,0}$, $x_{M,0}$ die Anteile an vorgelegtem Sand (S) und eingefördertem Grobanteil (G), Mittelkorn (M) mit ihren jeweiligen mittleren Korngrößen \overline{d}_S , \overline{d}_G , \overline{d}_M zum Zeitpunkt t=0. Die mittlere Korngröße d(t) ändert sich abhängig von Fördermassenstrom m_{Feed} , Dichte des eingeförderten Gutes ρ_{Feed} und Füllvolumen des Reaktors V_0 .

Analog wurde ein Ausdruck für die Änderung der Schüttdichte $\rho(t)$ der Wirbelschicht gefunden, indem statt der mittleren Korngrößen die Schüttdichten der einzelnen Fraktionen eingesetzt wurden:

$$\overline{\rho(t)} = X_{S,0}e^{-\frac{m_{Feed} \cdot \times M, G; 0 \cdot t}{\rho_{Feed} V_0}} \overline{(\rho_S - X_{G,0}\rho_G - X_{M,0}\rho_M) + X_{G,0}\rho_G + X_{M,0}\rho_M}$$

Daraus läßt sich unter Annahme einer Sphärizität ϕ_s der Wirbelpunkt u_{mf} nach der modifizierten (Wirth, 1991) Ergun-Gleichung (Ergun, 1945) berechnen. Man erhält für u_{mf} :

$$u_{mf} = \frac{1}{150} \frac{\varphi_s^2 \psi_{mf}^3}{1 - \psi_{mf}} \frac{g \overline{d_p}^2}{v} \left(\frac{\rho_s}{\rho_f} - 1 \right)$$

Dabei sind ϕ_s die Sphärizität, ψ_{mf} die Porosität am Wirbelpunkt, g die Erdbeschleunigung, \overline{d}_p der oben berechnete mittlere Korndurchmesser, ρ_s und ρ_f die Dichte des Wirbelgutes und des Gases sowie ν die kinematische Zähigkeit des Gases.

Zur Berechnung von u_{mf} muß für die Porosität am Wirbelpunkt ψ_{mf} ein experimentell bestimmter Erfahrungswert eingesetzt werden. Verzichtet man auf die Abschätzung der Sphärizität und der Porosität, so können deren Einflüsse durch empirische Konstanten berücksichtigt werden (Wen und Yu, 1966). Man erhält für u_{mf} :

$$u_{mf} = \frac{v}{\overline{d}} \cdot 33.7 \cdot \left[\sqrt{1 + 3.6 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{g \cdot (\overline{d})^3}{v^2} (\frac{\rho_s}{\rho_f} - 1)} - 1 \right]$$

Den zeitlichen Verlauf der vorausberechneten Größen minimaler Volumenstrom, Schüttdichte und mittlere Korngröße in der Wirbelschicht zeigt Diagramm 4.17. Daraus er-

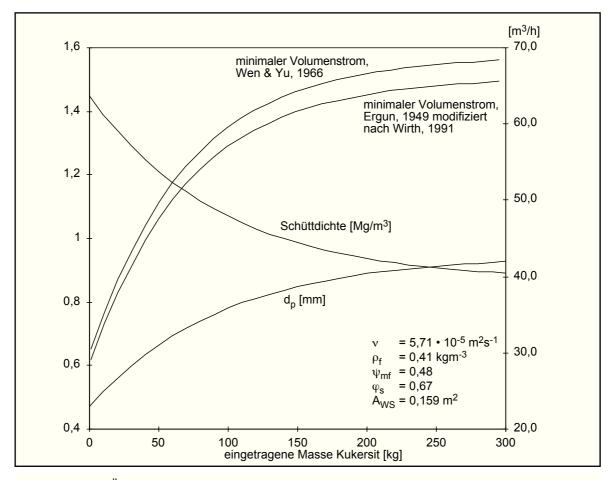


Abbildung 4.17: Änderung von Schüttdichte, mittlerer Korngröße und Wirbelpunkt durch den Eintrag gröberen Kukersits

kennt man, daß der Wirbelpunkt nach Eintrag von 100 bis 120 kg Ölschiefer

Typ 1 auf den doppelten Wert ansteigt. Die Technikumswirbelschichtanlage wird üblicherweise am 2-fachen Wirbelpunkt betrieben. Dabei wird davon ausgegangen, daß bei Unterschreitung des 1,5-fachen Wirbelpunktes keine ausreichende Fluidisierung erreicht wird.

Die maximale Leistung der fünf Verdichter beträgt 68 m³/h.

Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, kann der Standard-Betriebszustand zweifacher Wirbelpunkt nach sehr kurzer Eintragszeit nicht mehr erreicht werden. Der dem Wirbelpunkt entsprechende kalte Wirbelgasvolumenstrom von 68 m³/h würde nach 200 bis 300 kg eingetragenem Ölschiefer erreicht. Es mußte also davon ausgegangen werden, daß vor Eintrag dieser Menge die Wirbelschicht Störungen erführe. Dennoch sollte der Versuch dann sinnvoll und auswertbar sein, da durch die Pyrolyse von 200 kg Kukersit etwa 60 kg Produkte entstünden.

Es bestand aber auch die Möglichkeit, daß der Ölschiefer wie bei von Lohse (1984) durchgeführten Technikumsversuchen, in denen ebenfalls grobkörniger Ölschiefer eingesetzt wurde, im Reaktor zerrieben würde. Es handelte sich dabei jedoch nicht um Kukersit, sondern um deutschen Posidonien-Ölschiefer aus Dotternhausen mit weit geringerem Organikgehalt. Obwohl in den vorangegangenen Laborversuchen nicht beobachtet, konnte man vermuten, daß die mechanische Stabilität des ausgeschwelten Kukersits noch geringer sein sollte, eine mechanische Zerkleinerung aufträte und so die Störung des Wirbelverhaltens ausbliebe. In diesem Fall träte das begrenzte Volumen der Zyklontonne in den Vordergrund, so daß diese bei laufendem Versuch entleert werden müßte. Dabei bestünde das Risiko, durch austretendes Pyrolysegas aus der abgeflanschten Tonne Not-Aus über die Ex-Warngeräte auszulösen. Außerdem müßte mit heißem und brennbarem Staub hantiert werden, der das Risiko einer Staubexplosion oder der Entzündung an der Luft beinhaltete.

Aufgrund dieser Vorüberlegungen wurde beschlossen, einen Versuch mit dem grobkörnigen Material Typ 1 durchzuführen. Falls der Ölschiefer sich tatsächlich in der Wirbelschicht zu feinem Material zerreiben würde, ließe sich zeigen, daß die Wirbelschichtpyrolyse von Ölschiefer mit relativ geringem Aufwand für die Aufbereitung des Kukersits durch Mahlen und Klassieren verbunden wäre, was die Aufbereitungskosten gegenüber Verfahren, die pulverisierten Kukersit verwenden, reduziert. Damit würde die Wirbelschichtpyrolyse gegenüber dem Galoter-Verfahren, das pulverisierten Kukersit einsetzt, konkurrenzfähig.

4.3.4 Versuchsparameter

Die Versuchsparameter zeigt folgende Tabelle 4.9. Beachtenswert ist der gegenüber allen Laborversuchen deutlich höhere

Freeboardverweilzeitanteil, der zu verstärktem Auftreten von Sekundärreaktionen führt. Der geringe Anteil der Eintragszeit an der gesamten Versuchszeit ist auf die siebenstündige

Pyrolysetemperatur	[°C]	550
Versuchsdauer	[h]	17
Eintragsdauer	[h]	5,4
Eintrag	[kg]	220
Durchsatz	[kg/h]	39,2
Wirbelgasvolumenstrom	[Nm³/h]	>64
Verweilzeit Reaktor	[s]	10,5
davon Verweilzeit Wirbelschicht	[s]	1

Aufheizphase sowie verschiedene

Tabelle 4.9: Parameter des Technikumsversuches

Maßnahmen zur Wiederherstellung der Fluidisierung zurückzuführen und daher keineswegs untypisch. Der Durchsatz war relativ hoch, bei Kunststoffpyrolyseversuchen sind Durchsätze von 20 kg/h üblich.

4.3.5 Verlauf des Versuches und Vesuchsergebnisse

Die Temperaturregelung wurde vor dem Versuch durch Ersetzen der von der Firma Hartmann&Braun voreingestellten Werte durch Parameter aus einer Lehrbuchaufgabe (Simic, 1996) optimiert. Erstmals konnte eine erfreuliche Regelung der Brennertemperatur beobachtet werden, während beim vorangegangenen Versuch die Brenner noch von Hand gefahren wurden. Auch die Störungen in der Wirbelschicht im letzten Versuchsabschnitt konnten die Temperaturregelung nicht destabilisieren.

Das Verhalten der Wirbelschicht entsprach gut dem im voraus abgeschätzten. Erste Störungen der Wirbelschicht äußerten sich in der Temperaturverteilung und traten nach Eintrag von etwa 167 kg Kukersit auf. Diese konnten zunächst durch Steigern des Wirbelgasvolumenstromes auf 65 m³/h beseitigt werden. Eintrag von weiteren 26 kg störten die Temperaturverteilung der Wirbelschicht erneut. Diese Störung war auch nicht mehr zu beseitigen. Es wurde noch weiterer Ölschiefer hineingefördert bis die Temperaturen im Reaktor Werte annahmen, die auf den Zusammenbruch der Wirbelschicht hindeuteten (etwa 250°C im unteren Reaktorteil) und anschließend der Versuch abgefahren. Beim Reinigen der Anlage konnten keine ernsthaften Verklebungen oder Ablagerungen beobachtet werden. Auch der Zyklonabscheider arbeitete hervorragend.

4.3.5.1 Massenbilanz

Die Bilanz zeigt Tab. 4.10. Die Aufstellung der Massenbilanz wurde dadurch erschwert, daß mehr Produkte gefunden wurden als erwartet. Die Ursache war zunächst unklar. Aufgrund der Analyse der Produktöle wurde klar, daß mehr Wäschermedium aus der Anlage entnommen wurde, als eingefüllt worden war.

Dieser "Gewinn" muß entweder durch besonders sorgfältige Reinigung der Anlage nach dem Versuch oder durch nicht dokumentierte Befüllvorgänge hervorgerufen worden sein. Zur

Edukte	m [kg]	
Sand	150,1	
Ölschiefer	220,0	
Waschöl	80,0	
Waschöl-Gewinn	11,0	
Σ Edukte	461,1	
Produkte		
RR incl. Sand	256,1	
Zyklonstaub	15,9	
Gas	22,8	
Σ Öl incl. Waschöl	132,3	
davon Leichtsieder		100,4
davon Destillationsrückstand		16,7
davon Wasser		15,1
Rückstände im Spülaceton	30,2	
davon Leichtsieder		4,8
davon Destillationsrückstand		17,5
davon Wasser		7,9
Σ Leichtsieder		105,2
Σ Destillationsrückstand		34,2
Σ Wasser	23,1	
Σ Produkte	457,2	
Bilanzverlust	3,9	
in % Edukte	0,8%	
in % Eintrag	1,8%	
, -		

Tabelle 4.10: Massenbilanz des TWS-Versuches

Quantifizierung des Gewinns wurde das Xylolgemisch aus dem Öl herausgerechnet. Dabei wurde angenommen, daß 6% Xylolkomponenten entstanden waren. Die Bilanz ließ sich auf diese Weise weitgehend ausgleichen.

Als Leichtsieder wurden alle Ölanteile bezeichnet, die unterhalb der Siedetemperatur des Fluorens destillativ abgetrennt werden konnten. Der zunächst auffällige Massenverlust des Ölschiefers läßt sich durch seinen Wassergehalt von etwa 10% gut erklären. Es wurden 38% des wasserfreien Gesteinsanteils in Gas und Öl umgewandelt. Das bedeutet erfreulicherweise eine nur teilweise Zersetzung des im Ölschiefer enthaltenen Carbonates.

4.3.5.2 Gas

Die gasförmig oder flüssig geborgenen Produkte machen 185,3 kg aus. Bringt man Waschöl und Wasser in Abzug, so verbleiben 71,3 kg "organische" Produkte. Davon fielen ungefähr ein Drittel als Gas an. Da aufgrund des hohen CO₂-Gehaltes das Gas wenig heizwertreich und damit schwer zu verwerten ist, ist dies unerwünscht. Die Gaszusammensetzung zeigt Tabelle 4.11. Dabei wurde der vorgelegte Stickstoffanteil rechnerisch abgezogen und der verbliebene Rest zu 100% gesetzt.

Das Gas besteht vorwiegend aus den Kohlenoxiden mit 44,8% der Gasmasse. Massenmäßig den zweitgrößten Anteil bilden die üblichen Crackgase Methan, Ethan, Ethen, die zusammen Propen, Propan, ausmachen. Auffällig ist der höhere Anteil an Aromaten. Durch die starke Verdünnung der Pyrolyseprodukte mit Stickstoff erhält man beim Herausrechnen des Stickstoffes Aromatenkonzentrationen, die höher sind, als es dem Partialdruck der Komponenten unter Versuchsbedingungen entspräche. Bei kontinuierlicher Prozeßführung würde Stickstoff aus dem Pyrolysegas verdrängt und diese Verbindungen daher mit weit geringeren Anteilen im Gas und stattdessen im Öl anfallen. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß Schwefelwasserstoff nicht nachgewiesen werden konnte, obwohl das Gas einen Geruch nach Schwefelverbindungen zeigte.

Die unteren und oberen Heizwerte liegen mit 28 bzw. 30,5 kJ/g recht niedrig, aber höher als in den Laborversuchen. Dies dürfte auf die durch die längere Verweilzeit verstärkte Crackung zurückzuführen sein, obwohl im Gegenzug auch der Kohlendioxidanteil erhöht ausfiel.

4.3.5.3 Öl

Neben dem eigentlichen aus den

Wäschern geborgenen Produktöl fiel weiteres Öl dadurch an, daß die Anlage nach dem Versuch mit Aceton gespült wurde. Die Öl/Waschöl-Mischung und die Aceton/Öl-Mischung wurden seperat untersucht. Zunächst wurden die Gemische destillativ aufgetrennt. Dabei blieb

Substanz	Massen-	Volumen
Substanz	anteil	-anteil
Wasserstoff	0,89%	11,94%
Kohlenoxid	13,79%	13,28%
Kohlendioxid	31,11%	19,07%
Methan	12,28%	20,70%
Ethen	9,00%	13,49%
Ethan	11,21%	10,08%
Propen	8,39%	5,38%
Propan	3,04%	1,86%
1,3-Butadien	0,93%	0,47%
1-Buten	1,83%	0,88%
E-2-Buten	0,95%	0,46%
Z-2-Buten	0,77%	0,37%
2-Methyl-1-propen	0,29%	0,14%
Butan	0,67%	0,31%
2-Methylpropan	0,04%	0,02%
Cyclopentadien	0,14%	0,06%
Cyclopenten	0,15%	0,06%
Z-1,3-Pentadien	0,06%	0,02%
E-1,3-Pentadien	0,18%	0,07%
1-Penten	0,51%	0,20%
E-2-Penten	0,14%	0,05%
Z-2-Penten	0,08%	0,03%
Cyclopentan	0,02%	0,01%
Pentan	0,27%	0,10%
2-Methylbutan	0,02%	0,01%
Cyclohexen	0,03%	0,01%
2-Methyl-1-penten	0,04%	0,01%
1-Hexen	0,22%	0,07%
Methylcyclopentan	0,03%	0,01%
3-Hexen	0,03%	0,01%
Z-2-Hexen	0,00%	0,00%
Hexan	0,05%	0,02%
2-Hepten	0,04%	0,01%
Heptan	0,00%	0,00%
Aromaten	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	, , , , , , ,
Benzol	0,16%	0,05%
Toluol	1,87%	0,55%
Ethylbenzol	0,27%	0,07%
m/p-Xylol	0,27 %	0,07 %
o-Xylol	0,43%	0,11%
O-Ayioi	0,07 /0	0,02 /0
Unidentifizierte	0.020/	0.010/
	0,02%	0,01%
Summe GC-erfaßbar	100,00%	100,00%

Tabelle 4.11: Gaszusammensetzung des Technikumsversuches

die Schwerölfraktion zurück, die beim Öl 24,1% und beim Aceton 49% der eingesetzten Massen ausmachte. Neben den Öl- und Schwerölkomponenten waren noch Wasser und Waschölanteile zugegen.

Substanz	Massen-	Substanz	Massen-
	anteil		anteil
Aliphaten und Naphtene		Aromaten	
1-Buten	0,07%	Benzol	0,52%
1-Penten	0,12%	Toluol	5,79%
Pentan	0,14%	Ethylbenzol	19,81%
2-Penten	0,09%	m/p-Xylol	49,02%
1,3-Pentadien	0,14%	o-Xylol	16,75%
Cyclopentadien	0,25%	Cumol	0,07%
Cyclopenten	0,12%	Propylbenzol	0,03%
andere C5	0,09%	Methylstyrol	0,02%
1-Hexen	0,39%	Tri-/Tetramethylbenzole	0,05%
Hexan	0,10%	Indan	0,01%
2-Methyl-1,3-pentadien	0,08%	1-H-Inden	0,06%
5-Methyl-1,3-cyclopentadien	0,09%	Methylindan	0,01%
1-Methyl-1,3-cyclopentadien	0,19%	1-Methyl-1H-inden	0,07%
Cyclohexen	0,16%	2,3-Dihydro-5-methyl-1H-inden	0,03%
andere C6	0,21%	Methyl-1H-inden-Isomere	0,08%
1-Hepten	0,28%	Naphtalin	0,05%
2-Hepten	0,10%	1-Methylnaphtalin	0,03%
Cycloheptadien	0,07%	2-Methylnaphtalin	0,03%
andere C7	0,13%	3-Methyl-1,2-dihydronaphtalin	0,01%
1-Octen	0,25%	Methyldihydronaphtaline	0,06%
Octan	0,09%	Dimethylnaphtaline	0,10%
andere C8	0,18%	Sauerstoffverbindungen	
Nonan	0,09%	3-5-Dihydroxy-1-Methylbenzol	0,10%
andere C9	0,39%	1,3-Dihydroxy-4,5-dimethylbenzol	0,06%
1-Dodecen	0,08%	5-Methyl-3-ethylphenol	0,01%
andere C10	0,23%	andere Sauerstoffverbindungen	0,07%
Summe C3 bis C10	4,94%		
Summe höhere Aliphaten	0,22%	Unidentifizierte Komponenten	0,56%
Summe Aliphaten	5,15%	Summe GC-erfaßbar	98,54%

Tabelle 4.12: Ölzusammensetzung des Technikumsversuches

Obwohl aufgrund des geschilderten Sachverhaltes die Präsentation der Ölzusammensetzung nur von begrenztem Aussagewert ist und Informationen besser der Gesamtstoffbilanz entnommen werden, soll die in Tab. 4.12 dargestellte Zusammensetzung des destillierbaren Produktöls kurz diskutiert werden.

Das durch den Versuch erzeugte Öl besteht vorwiegend aus Waschölkomponenten. Das eingesetzte Waschöl setzte sich aus 22,6% Ethylbenzol, 18,1% o-Xylol und 59,3% m/p-Xylol neben zu vernachlässigenden Spuren Toluol zusammen. Daraus wird geschlossen, daß die Waschölkomponenten einen Massenanteil von rund 91% ausmachen. Nur ein sehr geringer Anteil dieser Komponenten kann der Pyrolyse zugerechnet werden. Von den verbliebenen rund 9% sind 5% der Masse aliphatische Verbindungen, von denen der größte

Teil sehr kurzkettig ist. Die Bildung von Aromaten fand nur in geringem Umfang statt. Daneben sind Sauerstoffverbindungen nachgewiesen worden, ihr Anteil ist aber sehr gering und erreicht nur ein Vierhundertstel. Dies könnte am gewählten standardisierten Destillationsschnitt von 294°C liegen, der verhindert, daß längerkettig substituierte Dihydroxybenzole mit erfaßt werden.

Schwefelverbindungen konnten im Gegensatz zu den Laborversuchen nicht nachgewiesen werden, es gab nicht einmal Hinweise aus den Massenspektren nicht identifizierbarer Verbindungen, die auf das Vorhandensein von Schwefel deuteten. Das Fehlen dieser Verbindungen kann erneut durch die erhöhten Verweilzeiten erklärt werden. Schwefelverbindungen spalten unter den Reaktionsbedingungen Schwefelwasserstoff ab, der mit dem Kalkanteil des Kukersits zu Calciumsulfid reagiert. Dabei wird CO₂ frei, dieses stammt also nicht allein aus der thermischen Carbonatzersetzung. Allerdings ließ sich Schwefel auch elementaranalytisch im Reaktorrückstand nicht nachweisen.

4.3.5.4 Feststofffraktionen

Die festen Produktfraktionen wurden durch den Zyklon abgeschieden, verblieben im Reaktor oder gelangten in den Überlaufbehälter. Sie setzen sich zusammen aus Ruß, Sand und ausgeschweltem Ölschiefer. Von besonderem Interesse ist der Gehalt an verbliebenem nicht umgesetzten Kukersit sowie der Grad der CO₂-Freisetzung aus dem Begleitgestein.

Die Elementaranalysen ergaben für den Zyklonstaub 0,42% Wasserstoff und 12% Kohlenstoff. Schwefel und Stickstoff wurden nicht nachgewiesen. Daraus errechnet sich ein H/C-Verhältnis von 0,42.

Die Bestimmung der Glühverluste ergab 11% bei 510°C und 21,5% bei 850°C. Da die Carbonatzersetzung erst bei höheren Temperaturen beginnt, entspricht der Glühverlust bei 510°C also einen Massenanteil von 11% organischer Feststoffe. Die Differenz der beiden Aschegehaltsbestimmungen von 9,5% wurde dem mineralisch gebundenen CO₂ zugeordnet und beinhaltet 27,3% oder bezogen auf den gesamten Staub 2,6% anorganischer Kohlenstoff. Zieht man diesen anorganischen Kohlenstoffanteil vom Wert der Elementaranalyse ab, so erhält man für den organischen Rückstand ein H/C-Verhältnis von 0,54. Das deutet auf nicht umgesetzte Reste im Zyklonstaub hin. Die Elementaranalyse des Reaktorrückstands ergab 4,5% Kohlenstoffanteil. Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel konnten nicht nachgewiesen werden. Aufgrund des Fehlens von Wasserstoff kann man also nicht von organischem Material sprechen, es handelt sich vielmehr um Ruß oder Koks sowie Carbonaten. Der Massenverlust bei der Bestimmung des Aschegehaltes betrug 1,44% bei 510°C und 18,6% bei

850°C. Diese Werte werden wie oben 1,44% Koks oder Ruß und 17,2% mineralisch gebundenes CO₂ zugeschrieben. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß der größte Teil des Reaktorrückstandes aus inertem Sand bestand, so daß sich unter Herausrechnung des Sandanteils von 58,6% höhere Koks/Ruß- bzw. Carbonatanteile von 2,46% bzw. 29,4% ergeben. Dieser letzte Wert erscheint sehr hoch und weist auf eine geringe Carbonatzersetzung des Kukersits in der Wirbelschicht hin.

4.3.5.5 Gesamtstoffbilanz

Die Stoffbilanz ist in Tab. 4.13 angegeben. Neben den realen Massen und dem auf die Bilanzmasse bezogenen Massenanteil ist in der dritten Spalte der auf die organischen Produkte, also ohne Wasser, bezogene Massenanteil angegeben. Unter "organisch" sind auch die Kohlenoxide und Wasserstoff und Ruß/Koks verbucht.

Substanz	Masse [kg]	Massenanteil	organischer Massenanteil
Wasserstoff	0,21	0,21%	0,27%
Kohlenoxid	3,19	3,20%	4,18%
Kohlendioxid	7,20	7,22%	9,44%
Methan	2,84	2,85%	3,73%
Ethan	2,60	2,60%	3,40%
Ethen	2,08	2,09%	2,73%
Propan	0,72	0,72%	0,94%
Propen	1,94	1,95%	2,54%
Butan	0,15	0,15%	0,20%
1-Buten	0,49	0,50%	0,65%
2-Buten	0,05	0,05%	0,07%
andere C4	0,04	0,04%	0,05%
E-2-Buten	0,22	0,22%	0,29%
Z-2-Buten	0,18	0,18%	0,23%
2-Methylpropan	0,01	0,01%	0,01%
2-Methyl-1-propen	0,07	0,07%	0,09%
1,3-Butadien	0,22	0,22%	0,28%
Summe Gas	22,22	22,28%	29,11%
1-Penten	0,24	0,24%	0,31%
Pentan	0,20	0,21%	0,27%
2-Penten	0,09	0,09%	0,11%
1,3-Pentadien	0,14	0,14%	0,18%
Cyclopentadien	0,28	0,28%	0,37%
Cyclopenten	0,15	0,15%	0,20%
andere C5	0,09	0,09%	0,12%
E-2-Penten	0,03	0,03%	0,04%
Z-2-Penten	0,02	0,02%	0,02%
Cyclopentan	0,00	0,00%	0,01%
2-Methylbutan	0,00	0,00%	0,01%
2-Methyl-1-penten	0,01	0,01%	0,01%
Z-1,3-Pentadien	0,01	0,01%	0,02%
E-1,3-Pentadien	0,04	0,04%	0,06%

1,5-Hexadien	0,01	0,01%	0,02%	
1-Hexen	0,45	0,45%	0,59%	
Hexan	0,12	0,12%	0,15%	
2-Hexen	0,03	0,03%	0,05%	
3-Methylcyclopenten	0,03	0,03%	0,04%	
2-Methyl-1-penten	0,04	0,04%	0,06%	
2-Methyl-1,3-pentadien	0,08	0,08%	0,11%	
5-Methyl-1,3-cyclopentadien	0,10	0,10%	0,12%	
1-Methyl-1,3-cyclopentadien	0,20	0,20%	0,26%	
Z-3-Methyl-1,3-pentadien	0,05	0,05%	0,06%	
Cyclohexen	0,17	0,17%	0,23%	
Methylcyclopentan	0,01	0,01%	0,01%	
3-Hexen	0,01	0,01%	0,01%	
Z-2-Hexen	0,00	0,00%	0,00%	
andere C6	0,22	0,22%	0,29%	
Heptan	0,00	0,00%	0,00%	
1-Hepten	0,29	0,29%	0,38%	
2-Hepten	0,11	0,11%	0,14%	
1-Methyl-2-methylencyclopentan	0,02	0,02%	0,03%	
Ethylidencyclopentan	0,02	0,02%	0,03%	
Methylcyclohexen	0,05	0,05%	0,07%	
Ethenylcyclopentan	0,03	0,03%	0,04%	
Ethylcyclopentan	0,04	0,04%	0,05%	
3-Methylcyclohexen	0,05	0,05%	0,07%	
1,2-Dimethylcyclopentadien	0,02	0,02%	0,02%	
Cycloheptadien	0,07	0,07%	0,10%	
andere C7	0,13	0,13%	0,17%	
1,7-Octadien	0,06	0,06%	0,08%	
1-Octen	0,26	0,26%	0,34%	
Octan	0,09	0,09%	0,12%	
1,7-Octadien	0,04	0,04%	0,05%	
2-Octen	0,04	0,04%	0,05%	
Ethylcyclohexan	0,05	0,05%	0,06%	
andere C8	0,19	0,19%	0,24%	
1-Nonen	0,04	0,04%	0,06%	
Nonan	0,09	0,10%	0,12%	
andere C9	0,40	0,40%	0,52%	
1-Dodecen	0,08 0,04	0,08%	0,11% 0,06%	
Dodecan Decalin	0,04	0,04%	0,08%	
andere C10	0,02	0,02%	0,31%	
Summe C3 bis C10	5,31	5,32%	6,95%	
Summe höhere Aliphaten	0,22	0,22%	0,95%	
Summe Aliphaten	5,52	5,54%	7,24%	
Benzol	0,56	0,56%	0,74%	
Toluol	1,55	1,55%	2,03%	
Ethylbenzol	1,86	1,86%	2,43%	
m/p-Xylol	1,47	1,47%	1,93%	
o-Xylol	1,32	1,33%	1,73%	
Summe BTX	6,76	6,78%	8,86%	
Cumol	0,07	0,07%	0,09%	
Propylbenzol	0,03	0,03%	0,04%	
Methylstyrol	0,02	0,03%	0,02%	
Tri-/Tetramethylbenzole	0,05	0,05%	0,07%	
Indan	0,01	0,01%	0,01%	
1-H-Inden	0,06	0,01%	0,08%	
Methylindan	0,01	0,01%	0,02%	
Metryllitari	0,01	0,0170	U,UZ 70	

1-Methyl-1H-inden	0,07	0,07%	0,09%	
2,3-Dihydro-5-methyl-1H-inden	0,03	0,03%	0,04%	
Methyl-1H-inden-Isomere	0,08	0,08%	0,10%	
Naphthalin	0,05	0,05%	0,06%	
1-Methylnaphthalin	0,03	0,03%	0,04%	
2-Methylnaphthalin	0,03	0,04%	0,05%	
3-Methyl-1,2-dihydronaphthalin	0,01	0,01%	0,01%	
Methyldihydronaphthaline	0,06	0,06%	0,07%	
Dimethylnaphthaline	0,11	0,11%	0,14%	
Summe andere Aromaten	0,72	0,72%	0,94%	
Summe Aromaten incl. BTX	7,48	7,50%	9,80%	
3-5-Dihydroxy-1-Methylbenzol	0,10	0,10%	0,14%	
1,3-Dihydroxy-4,5-dimethylbenzol	0,06	0,06%	0,08%	
5-Methyl-3-ethylphenol	0,01	0,01%	0,02%	
andere Sauerstoffverbindungen	0,08	0,08%	0,11%	
Summe Sauerstoffverbindungen	0,26	0,26%	0,34%	
Summe Unidentifizierte	0,58	0,58%	0,76%	
Summe Ölkomponenten	13,84	13,87%	18,13%	
Hochsiedendes/Destillationsrückstand	34,74	34,82%	45,50%	
Wasser	23,42	23,48%		
organische Feststoffe	5,54	5,55%	7,25%	
Summe	99,76	100,00%	100,00%	

Tabelle 4.10: Massenbilanz des TWS-Versuches

Betrachtet man die organischen Massenanteile, so ist das Hauptprodukt der Destillationsrückstand mit rund 46%, gefolgt von der Gasfraktion mit knapp 30%. Daneben wurde ein Leichtöl erzeugt, das vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen besteht. Es macht gut 18% der Produktmasse aus. Darin treten Sauerstoffverbindungen nur mit 0,3% in Erscheinung, Schwefelverbindungen fehlen völlig. Der Massenanteil organischer Feststoffe liegt mit 7,25% verglichen mit den Werten aus den Laborversuchen, die bei rund 10% lagen, relativ niedrig.

4.3.6 Destillation des Schieferöls im Technikum

Die durch den Technikumspyrolyseversuch erzeugte Menge an Schieferöl wurde vollständig destillativ aufgetrennt. Zur Verfügung standen 132,3 kg Öl, die im Destillationstechnikum des ITMC in drei Fraktionen aufgetrennt wurden: eine hochsiedende Fraktion (Kp.> 160°C), eine xylolsiedende Fraktion und eine leichtsiedende Fraktion.

4.3.6.1 Die Rektifikationsanlage

Das Fließschema der Rektifikationsanlage ist in Abbildung 4.18 dargestellt:

Die Anlage besteht aus zwei Füllkörperkolonnen, die mit ölbeheizter Sumpfheizung, dampfbeheizten Feedvorwärmern, Schwinganker-Rücklaufteilern und Kolbenfeedpumpen ausgestattet sind. Als Füllkörper finden keramische High-Flow-Ringe Verwendung. Die Anlage ist für einen Durchsatz von 10-15 kg/h ausgelegt. Die Steuerung der Kolonnen erfolgt über das Prozeßleitsystem, das u. a. Kontrolle der Temperaturen und der Rück- und Ablaufzeiten gestattet.

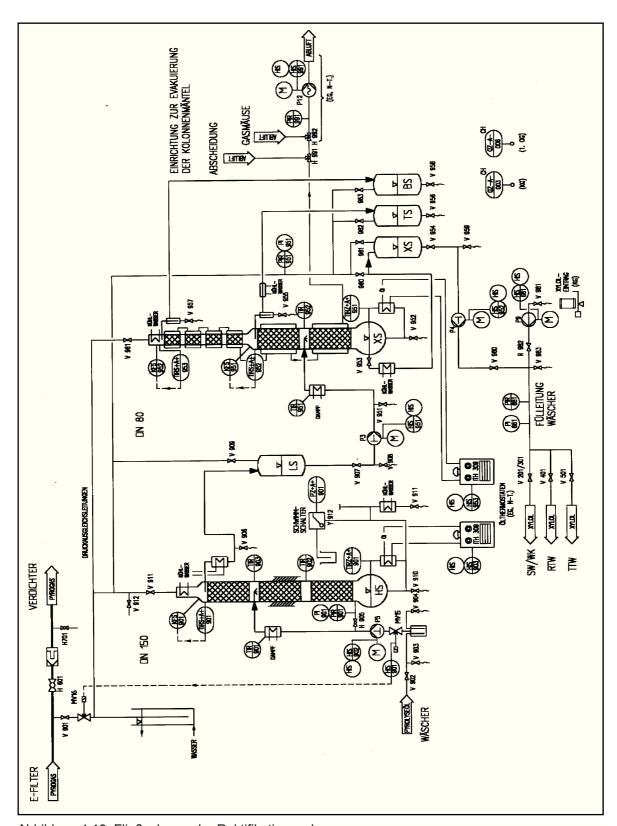


Abbildung 4.18: Fließschema der Rektifikationsanlage

Das zu destillierende Öl wird aus dem Raumtemperaturwäscher der Technikumspyrolyseanlage durch die Feedpumpe P5 kontinuierlich und vorgeheizt in die DN 180 Kolonne gepumpt. Über Kopf werden die leichtsiedenden Komponenten abgetrennt und das Hochsiedende kann dem Sumpf entnommen werden. Mit dem Leichtsiedenden wird Wasser

4.4 Untersuchung der Destillationsrückstände durch DI/CI/MS

Die Destillationsrückstände aller hier vorgestellten Versuch wurden massenspektrometrisch untersucht. Ziel war die Gewinnung weiterer Informationen über die Zusammensetzung des bisher unzureichend charakterisierten Hauptölanteils zu gewinnen. Dazu wurde das Material im Direkteinlaß des Massenspektrometers erhitzt und in die Gasphase übergegangene Komponenten chemisch ionisiert (Reaktandgas Isobutan). Durch dieses Vorgehen erhält man vorwiegend (M+H)-Ionen und kann so die Kettenlänge der Komponenten und zum Teil auch die Substanzklasse bestimmen. Die Versuchsergebnisse zeigt die folgende Abbildung 4.19.

Die einzelnen Massenspektren zeigen die relativen Ionenströme der einzelnen Ionen. Auf der Abszisse ist das Verhältniss Masse durch Ladung aufgetragen, auf der Ordinate die auf das Signal der höchsten Intensität (base peak) bezogene relative Intensität. Dabei wird der Ionenstrom des base peaks auf 100% gesetzt.

Betrachtet man das Massenspektrum des Destillationsrückstandes der Ölschieferpyrolyse bei 440°C, so erkennt man neben dem Rauschen, das die schwarze Fläche bildet, einzelne diskrete Signale. Diese Signale bilden Gruppen ähnlicher Gestalt, deren Massendifferenz untereinander m/z=14 (CH₂) beträgt.

Als die beiden Serien mit den intensivsten (M+H)-Ionen erkennt man jene mit m/z= 111,125,139... und 109, 123, 137..., die den homologen Alkydihydroxyphenolen und Alkenyldihydroxyphenolen entsprechen. Die Anwesenheit dieser Verbindungen war zu erwarten, da niedermolekulare Homologe in den Destillaten nachgwiesen wurden, höhermolekulare Homologe aber destillativ nicht abzutrennen waren.

Bei den Laborversuchen erkennt man den Trend, daß bei steigender Reaktortemperatur mittlere und maximale molare Masse der Komponenten abnimmt. Im unteren Massenbereich zeigt sich kein klares Bild, da die Bedingungen der Labordestillation dafür nicht ausreichend reproduzierbar sind. Die maximale Masse beträgt im Fall des Destillationsrückstandes des Technikumsversuches etwa 430, das entspricht etwa C-30 mit einem Siedepunkt von etwa 450°C (Triacontan). Bei den Versuchen mit höherer Reaktortemperatur waren die maximalen Massen geringer und betrugen minimal etwa 285 bei den Versuchen mit den höchsten Reaktortemperaturen um 650°C. Dies entspricht etwa C-20 mit einem Siedepunkt von etwa 343°C(Eicosan). Die Siedepunkte der die Spektren dominierenden Sauerstoffverbindungen lassen sich nicht angeben, da sie nicht tabelliert sind.

Aus diesen Ergebnissen kann man folgern, daß bei einer Aufarbeitung der Pyrolyseöle ein höherer Destillationsschnitt dazu führen würde, das jetzt im Destillationsrückstand verbliebene Ölanteile erfaßt würden. Dies trifft insbesondere auf die Versuche bei geringer Pyrolysetemperatur zu, während bei Pyrolysetemperaturen ab 600°C nur noch wenige weitere destillierbare Komponenten zu erwarten sind.

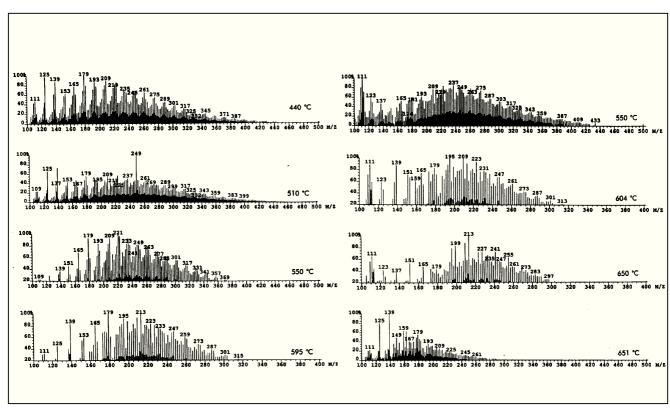


Abbildung 4.19: DI/CI-MS der Destillationsrückstände in Abhängigkeit der Versuchstemperatur

4.5 Zusammenfassung und Bewertung

Es konnte gezeigt werden, daß durch Wirbelschichtpyrolyse aus Kukersit Chemierohstoffe gewonnen werden können. Durch die Reaktortemperatur läßt sich die Natur der gewünschten Produkte steuern. Tabelle 4.14 zeigt einen Überblick über die bisher in Hamburg durchgeführten Pyrolyseversuche mit Kukersit. Die zwei Niedertemperaturversuche sind Koch (1996) entnommen, die Werte für 600°C wurden durch Mittelwertbildung zweier Versuche erhalten.

Anlage LWS	5.0	5.0	5.1	5.1	5.1	TWS	Kiviter
Temperatur in °C	440	510	550	600	650	550	600
Gas							
CO _x	3,6	5,1	9,4	17,7	19,7	13,7	n.a.
Kohlenwasserstoffe	3,6	11,0	16,0	22,3	20,9	15,2	n.a.
Summe Gas	7,2	16,1	25,6	40,4	41,1	29,1	34,5
Öl							
Aliphaten	4,8	6,4	8,2	4,2	2,6	7,2	2,8
aromatische KW	0,4	2,0	9,5	9,1	13,8	9,8	6,7
davon BTX	0,3	1,6	5,5	7,3	11,1	8,9	n.b.
Schwefelverbindungen	0,1	0,2	2,4	0,5	0,2	n.n.	n.b.
Sauerstoffverbindungen	0,1	0,0	0,4	0,8	1,0	0,3	12,1
Summe Öl	9,1	12,7	20,0	17,8	18,1	18,1	21,6
Schweröl	49,1	35,3	45,9	30,4	33,7	45,5	25,5
Ruß, Koks, Unumgesetztes	34,6	35,8	8,5	11,4	7,2	7,3	18,2

Tabelle 4.14: Produktfraktionen der Kukersitpyrolyse bei verschiedenen Temperaturen, Angaben in m% des eingesetzten organischen Materials. Die Zusammensetzung des Gases des Kiviterprozesses ist nicht angegeben, da durch den Zutritt von Luft hohe, nicht vergleichbare Kohlenoxidanteile auftreten.

Das Maximum an flüssigen Produkten erhält man bei einer Temperatur von 550°C. Geringere Reaktortemperaturen führen dazu, daß ein großer Teil des eingesetzten Materials nicht umgesetzt wird.

Wählt man Temperaturen oberhalb 550°C, so steigt der Gasanteil vor allem durch erhöhte Freisetzung von Kohlenoxiden. Dies gilt es zu verhindern, da dabei einerseits der Heizwert des Produktgases weiter abfällt und gleichzeitig der Energiebedarf des Prozesses ansteigt. Der Anteil der gebildeten aromatischen Kohlenwasserstoffe steigt dabei ebenfalls an, dieser Effekt ist aber nicht stark ausgeprägt.

Beachtenswert ist auch das Ausbleiben einer starken Defunktionalisierung der Pyrolyseprodukte: Bei den Laborversuchen steigt der Anteil der gebildeten Sauerstoffverbindungen mit steigender Reaktortemperatur an, während bei Schwefelverbindungen kein klarer Trend zu erkennen ist. Dagegen wurde im Technikumsversuch eine deutlich geringere Menge an Heteroverbindungen erzeugt: Es konnten keine Schwefelverbindungen nachgewiesen werden, was auf die erhöhten Verweilzeiten im Reaktor und den Einfluß des im Kukersit enthaltenen Kalks zurückzuführen sein dürfte. Dagegen übte dieser Effekt keinen erkennbaren Einfluß auf die Menge der entstandenen Sauerstoffverbindungen aus.

Außer bei hohen Reaktortemperaturen ist die größte Produktfraktion das Schweröl,

daß noch größere Mengen an Aliphaten und Alkyl-1,3-Dihydroxyphenolen enthält. Diese sind aber destillativ nur schwierig zu isolieren.

Festzuhalten bleibt außerdem, daß die Produktverteilungen gut den Ergebnissen der Pyrolyse-GC-MS-Experimente entsprechen. Diese Methode sollte daher zukünftig als wirkungsvolles Werkzeug zur Optimierung der Reaktionbedingungen angesehen werden.

Aufschlußreich ist auch ein Vergleich mit dem Kiviterprozeß: Es kann bei geringerer Reaktortemperatur ähnlich viel flüssiges Produkt erzeugt werden, die problematisch zu entsorgenden Reststoffe des Kiviterprozesses, die Fusen, fielen nicht an. Die festen Rückstände der Wirbelschichtpyrolyse enthalten bei der optimalen Temperatur von 550°C weniger organische Reststoffe. Ihr Anteil sinkt von etwa 18% beim Kiviterprozeß auf unter 10% bei gleichzeitig geringerem Umsatz des mineralischen Anteils zu Kohlendioxid. Durch die hohe Heizrate, die in die Wirbelschicht eingetragener Ölschiefer erfährt, besteht das Problem der Bildung einer plastischen Phase aus Pyrobitumen im Reaktor nicht. Dieses reagiert sofort zu den gewünschten Produkten ab.

Dem steht die Notwendigkeit der Vermahlung des Ölschiefers auf eine Maximalkorngröße gegenüber. Es ist denkbar, daß die erhöhten Ölausbeuten diesen Aufwand rechtfertigen und so ein Alternativprozeß zum Kiviterprozeß zur Verfügung steht, dessen Up-Scaling mit geringeren Problemen behaftet ist.

5 Methoden

5.1 Allgemeines Vorgehen bei der Durchführung von Pyrolyseexperimenten

Hier soll das Vorgehen bei der Durchführung von Pyrolyseexperimenten in allgemeiner Form beschrieben werden. Dazu wird zunächst das Vorgehen bei Laborversuchen beschrieben. Die Technikums- und Extraktionsversuche wurden weitgehend analog durchgeführt. Abweichungen werden, soweit sie nicht selbstverständlich sind, seperat angegeben.

5.1.1 Vorbereitung

Die Vorbereitung der Versuche beinhaltet den Aufbau der Anlage, Vorbereitung des Einsatzgutes und Vorüberlegungen zur Wahl der Betriebsparameter.

5.1.1.1 Bestimmung der Wirbelpunkte

Die Bestimmung der Wirbelpunkte diente der Festlegung des Betriebspunktes des Wirbelschichtreaktors.

Zur Bestimmung des Wirbelpunktes wurde eine Druckverlustkurve des Gasverteilers über verschiedene Gasströme aufgenommen. Dazu wurde der Reaktor zunächst leer gemessen.

Anschließend wurde der Reaktor mit Sand gefüllt und auf eine Temperatur gebracht, die der späteren Reaktionstemperatur entsprach. Die Messung wurde bei hohen Wirbelgasströmen begonnen. Zu jedem Wirbelgasstrom wurde der Differenzdruck längs des Reaktors gemessen.

Der Wirbelpunkt wurde bestimmt, indem die Leerrohr-Kurve von der Brutto-Kurve abgezogen wurde und an die beiden Äste der resultierenden Kurve Ausgleichsgeraden gelegt wurden. Der Schnittpunkt der beiden Geraden entspricht dem Wirbelpunkt.

5.1.1.2 Berechnung der Gasverweilzeit

Zur Berechnung der Gasverweilzeit wurde ein in der Arbeitsgruppe vorhandenes EXCEL-Arbeitsblatt verwendet. Der Rechengang basiert auf der im Anhang beschriebenen Berechnung des Wirbelpunktes nach der modifizierten Gleichung nach Ergun (Wirth, 1991).

Die Rechnung berücksichtigt die Exspansion der Wirbelschicht durch Berechnung des freien Zwischenkornvolumens, die Entstehung von gasförmigen Produkten und die Reaktorgeometrie.

5.1.1.3 Vorbereitung der Edukte für die Pyrolyseversuche

Der als Einsatzmaterial vorgesehene Ölschiefer wurde abgesiebt und gegebebenfalls gebrochen. Das in Säcken angelieferte Feinmaterial enthielt keine ausreichede Mengen der verabeitungsfähigen Kornfraktionen. Daher wurden einige Tonnen grober Ölschiefer in Estland bestellt und anschließend durch eine Lohnmühle gebrochen. Das Absieben der erheblichen Ölschiefermenge erfolgte im Technikum mit eine Taumelsiebmaschine der Firma

Allgaier. Anschließend wurde das Material längere Zeit trocken gelagert, so daß eine weitere Trocknung nicht mehr erforderlich war.

Vor einem Pyrolyseversuch wurde mit dem Einsatzmaterial an der Dosierschnecke eine Förderkurve aufgenommen.

5.1.2 Besonderheiten TWS

Im Fall des Technikumsversuches treten durch die wesentlich längere Versuchslaufzeit Probleme auf, die bei Versuchen an den kleinen Anlagen nicht auftreten müssen. Dies wird durch das im Abschnitt 4.3.3 diskutierte "Feinkornproblem" und die begrenzten Auffangbehältervolumina hervorgerufen.

Die Rechengänge zu den dort vorgestellten Überlegungen sollen hier dargestellt werden

5.1.2.1 Berechnung der begrenzten Auffangbehältervolumina

Die an den Überlauf angeflanschte Tonne hat ein Volumen von 1 m³. Durch den Schüttwinkel ϕ kann das Volumen zum Teil nicht genutzt werden. Zur Berechnung des nutzbaren Volumens V_n wurde dieses gemäß Abb. 4.14 angenähert.

Das schüttwinkelbegrenzte Nutzvolumen der Tonne setzt sich zusammen aus einem großen Quader Q_1 , auf den zwei gleiche verkappte Prismen P_1 aufgesetzt sind. Die Prismenkappen der P_1 setzen sich aus insgesamt vier gleichen Prismen P_2 zusammen. In Längsrichtung schließen sich an den Quader Q_1 zwei gleiche, halbierte mit Kegel K/2 verkappte Zylinder K/2 an. Diese haben den Radius r. Die Halbzylinder und Halbkegel addieren sich zu einem Kegel K/2 und einem Zylinder K/20, ebenso addieren sich die Prismen K/21, zu einem Quader K/22, und die Prismen K/22, zu einem Summenprisma K/22.

Das nutzbare Volumen V_n der Überlauftonne beträgt

$$\begin{split} V_n &= Q_1 + 2P_1 + 4P_2 + K + Z \\ V_n &= 2 \text{ r} \bullet 1 \bullet h_3 + 2 \text{ r} \bullet \frac{1}{2} 1 \bullet h_2 + 4 \text{ h} \bullet 1_2 \bullet \text{ r} + \frac{1}{3} \text{ r}^2 \pi \bullet h_1 + \text{r}^2 \pi \bullet h_3 \\ & \text{mit } h_1 = \text{r} \sin \phi, \, h_2 = 0.5 \, 1 \sin \phi, \, l_2 = h_1 \, / \sin \phi, \, h_3 = h_{\text{ges}} - h_1 - h_2. \end{split}$$

Setzt man die Abmessungen der Tonne h = 1020 mm, l = 800 mm, r = 350 mm sowie den Schüttwinkel ϕ = 60° ein, so erhält man V_n mit 0,73 m³.

Die an den Zyklon angeflanschte Tonne hat ein Volumen von 0,2 m³. Das nutzbare Volumen setzt sich aus einem Zylinder sowie einem aufgesetztem Kegel zusammen:

$$V_n = r \cdot 2\pi (^{1}/_{3} h_1 + h_2)$$

mit $h_1 = r \cdot \sin \phi$, $h_2 = h_{ges} - h_1$.

Setzt man die Abmessungen der Tonne h = 760 mm, r = 250 mm sowie erneut den Schüttwinkel ϕ = 60° ein, so erhält man V_n mit 0,18 m³.

5.1.2.2 Berechnung der durch die Auffangbehältervolumina maximal einsetztbaren Mengen an Ölschiefer

Aus den gemessenen Schüttdichten für das verwendete Wirbelmedium (S), rohem bzw. ausgeschweltem Ölschieferfeinstaub (F bzw. FX) und rohem bzw. ausgeschweltem Ölschiefer aus dem Reaktorrückstand (G bzw. GX) lassen sich die durch die Behältervolumina begrenzten maximal umsetzbaren Mengen an Ölschiefer abschätzen.

Die Schüttdichten betragen:

```
\begin{array}{lll} \rho_S & = & 1,45 \bullet 10^3 \ kg/m^3, \\ \rho_{\ddot{O}SF} & = & 0,70 \bullet 10^3 \ kg/m^3, \\ \rho_{\ddot{O}SFX} & = & 0,40 \bullet 10^3 \ kg/m^3, \\ \rho_{\ddot{O}SG} & = & 0,89 \bullet 10^3 \ kg/m^3, \\ \rho_{\ddot{O}SGX} & = & 0,83 \bullet 10^3 \ kg/m^3. \end{array}
```

Es standen zwei Sorten Ölschiefer verschiedener Körngrößenverteilung zur Verfügung. Typ 1 enthielt 1,62% Feinmaterial < 0,1 mm und 81% grobes Material > 0,7 mm, Typ 2 enthielt 53,8% Feinmaterial < 0,1 mm und 0,17% grobes Material > 0,7 mm.

Im Folgenden sind x_F , x_G die Anteile an feinem oder grobem Material im Feed. m_{max} ist die maximal einsetzbare Masse an Ölschiefer, m_F , m_M und m_G sind die einsetzbaren Massen an feinem, mittlerem und grobem Material. Vom eingetragenen Ölschiefer wird der Feinkornanteil in die Zyklontonne ausgetragen. Grob- und Mittelkornanteil werden dagegen in die Überlauftonne ausgetragen.

Das begrenzte Volumen der Zyklontonne V_F limitiert die einsetzbare Menge Ölschiefer auf

$$m_{\text{max}} = m_F + m_G = m_F + (1-x_F)/x_F \cdot m_F = (1/x_F) \cdot V_F \cdot \rho_F$$

Mit
$$x_{F, Typ\ 1} = 0,0162$$
 und $x_{F, Typ\ 2} = 0,538$ und $V = 0,18$ m³ erhält man $m_{max, Typ1} = 7,8$ t und $m_{max, Typ2} = 234$ kg.

Analog begrenzt das Volumen der Überlauftonne $V_{G,M}$ die einsetzbare Menge an Ölschiefer auf

$$\begin{split} m_{max} &= m_G + m_M + m_F \\ &= m_{G,M} + m_F \\ &= m_{G,M} + (1 \text{-} x_{G,M}) \, / \, x_{G,M} \bullet m_F \\ &= \left(1 / x_{G,M} \right) \! V_{G,M} \bullet \rho_{G,M}. \end{split}$$

Setzt man $x_{G,M, Typ~1} = 0.984$ und $x_{G,M, Typ~2} = 0.462$ sowie $V_{G,M} = 0.73$ m³ und $\rho_{G,M} = \rho_G$ ein, ergibt sich

$$m_{max,\,Typ1}$$
 = 660 kg $\,$ und $\,$ $m_{max,\,Typ2}$ = 1,41 t.

5.1.2.3 Berechnung des Wirbelpunktes in Abhängigkeit der sich ändernden Zusammensetztung des Wirbelmediums

Geht man davon aus, daß der ausgeschwelte Ölschiefer unter Betriebsbedingungen in der Wirbelschicht zu feinerem Material zerrieben wird, so ergibt sich keine Störung der Wirbelschicht. Findet dieser Vorgang nicht statt oder ist er zu langsam, so kommt es zu einem Anstieg der mittleren Korngröße d(t) des Wirbelgutes. Damit steigt der Wirbelpunkt u_{mf} an. Im schlechtesten Fall ändert sich die Gestalt der Ölschiefer-Partikel nicht. Die mittlere Korngröße wurde unter dieser Annahme nach der modifizierten Ergun-Gleichung sowie nach der Vereinfachung von Wen und Yu berechnet. Letztere berücksichtigt den Einfluß von Porosität ϕ und Sphärizität ψ durch empirische Konstanten, was vernünftig ist, wenn diese Faktoren ohnehin geschätzt werden müssen. Zunächst mußte aber ein Ausdruck für den sich im Versuchsverlauf ändernden mittleren Korndurchmesser d(t) gefunden werden. Dieser setzt sich aus den anteiligen Summen der einzelnen Kornfraktionen zusammen:

$$\overline{d}(t) = X_S \overline{d_S} + X_G \overline{d_G} + X_M \overline{d_M}$$

$$mit$$

$$X_S(t) = X_{S,0} e^{-\frac{\dot{v} \cdot x_{M,G,0} \cdot t}{V_0}}; \dot{V} = \frac{\dot{m}}{\rho}$$

$$X_G(t) = (1 - X_G(t)) \cdot X_{G,0}$$

$$X_M(t) = (1 - X_M(t)) \cdot X_{M,0}$$

$$folgt$$

$$\overline{d}(t) = X_S(t)(\overline{d_S} - X_{G,0} \overline{d_G} - X_{M,0} \overline{d_M}) + X_{G,0} \overline{d_G} + X_{M,0} \overline{d_M}$$

$$\overline{d}(t) = X_{S,0} e^{-\frac{\dot{m}_{Feed} \cdot x_{M,G,0} \cdot t}{\rho_{Feed} \cdot \rho_{Feed} \cdot \rho_{G,0}}} (\overline{d_S} - X_{G,0} \overline{d_G} - X_{M,0} \overline{d_M}) + X_{G,0} \overline{d_G} + X_{M,0} \overline{d_M}$$

Analog wurde ein Ausdruck für die Änderung der Schüttdichte $\rho(t)$ der Wirbelschicht gefunden:

$$\bar{\rho}(t) = x_{S,0} e^{-\frac{\dot{m}_{Feed} \cdot x_{M,G;0} \cdot t}{\rho_{Feed} V_0}} (\bar{\rho}_S - x_{G,0} \bar{\rho}_G - x_{M,0} \bar{\rho}_M) + x_{G,0} \bar{\rho}_G + x_{M,0} \bar{\rho}_M$$

Daraus läßt sich unter Annahme einer Spärizität ψ_s der Wirbelpunkt u_{mf} nach der modifizierten (Wirth, 1991) Ergun-Gleichung (Ergun, 1945) berechnen. Am Wirbelpunkt herrscht Gleichgewicht der auf die Feststoffkörner wirkenden Kräfte Auftrieb, Adhäsion und Gewicht:

$$\frac{\Delta p}{h_{mf}} = (1 - \psi_{mf}) \bullet (\rho_s - \rho_f) \bullet g$$

Die Ergun-Gleichung erlaubt die Berechnung des Druckverlustes Δp durchströmter Schütschichten. Durch Gleichsetzen der beiden Ausdrücke und Einbinden der Reynoldsund Archimedeszahl erhält man einen Ausdruck für u_{mf}:

$$\frac{\Delta p}{h_{mf}} = 150 \frac{(1-\psi)^{2}}{\psi^{3}} \frac{\eta u}{(\varphi_{s} d_{p})^{2}} + 1,75 \frac{1-\psi}{\psi^{3}} \frac{\rho_{f} u^{2}}{\varphi_{s} d_{p}}$$

$$mit$$

$$v = \frac{\eta}{\rho_{f}},$$

$$Re_{mf} = \frac{u_{mf} d_{p}}{v},$$

$$Ar = \frac{g(d_{p})^{3}}{v^{2}} \left(\frac{\rho_{s}}{\rho_{f}} - 1\right)$$

$$folgt$$

$$u_{mf} = \frac{1}{150} \frac{\varphi_{s}^{2} \psi_{mf}^{3}}{1 - \psi_{mf}} \frac{g d_{p}^{2}}{v} \left(\frac{\rho_{s}}{\rho_{f}} - 1\right)$$

Zur Berechnung von u_{mf} muß für die Porosität am Wirbelpunkt ϕ_{mf} ein experimentell bestimmter Erfahrungswert eingesetzt werden. Verzichtet man auf die Abschätzung der Sphärizität und der Porosität, so können deren Einflüsse durch empirische Konstanten berücksichtigt werden (Wen & Yu, 1966):

$$Re_{mf} = 33.7 \cdot \left(\sqrt{1 + 3.6 \cdot 10^{-5} Ar} - 1\right)$$

$$mit$$

$$Re_{mf} = \frac{u_{mf} \cdot \overline{d}}{v}$$

$$und$$

$$Ar = \frac{g \cdot \left(\overline{d}\right)^{3}}{v^{2}} \left(\frac{\rho_{s}}{\rho_{f}} - 1\right)$$

$$folgt$$

$$u_{mf} = \frac{v}{\overline{d}} \cdot 33.7 \cdot \left(\sqrt{1 + 3.6 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{g \cdot \left(\overline{d}\right)^{3}}{v^{2}} \left(\frac{\rho_{s}}{\rho_{f}} - 1\right) - 1\right)$$

Den zeitlichen Verlauf der oben berechneten Größen zeigt Diagramm 4.15.

5.2 Montage

Zunächst wurde das Wirbelmedium in den Reaktor der LWS 5 eingefüllt. Dazu wurden etwa 8,6 kg Sand der gewünschten Kornverteilung bei laufender Eintragsschnecke bei einem schwachen, durch den Gasverteiler geleiteten Luftstrom eingefüllt. Anschließend wurde die Anlage montiert.

Zur Vorbereitung der Massenbilanzierung wurden die leichten Metallteile Kühler,

Verbindungsstücke, Zyklon und Überlaufgefäß sowie alle Glasteile (Kühler, Überleitungsstücke, Elektrofilter und Vorlagen) des Abscheidungsteils in sauberem Zustand gewogen.

Die Montage des Stahlteils erfolgte mit Graphit-Spießblech Dichtungen. Alle Schraubverbindungen wurden mit hochtemperaturtauglichem Antihaftmittel vor Festbrennen geschützt. Die Schliffverbindungen wurden mit Teflonpaste versehen, die einzelnen Bauteile verbunden und im Montagegerüst fixiert.

Um die komplett montierte Anlage auf ihre Dichtigkeit zu testen, wurde die Pyrolyseanlage mit Stickstoff auf einen Innendruck von ca. 100 hPa gebracht und der Druckabfall in der folgenden Stunde beobachtet. Der Druckverlust sollte 10 hPa/Std. nicht überschreiten.

Zur Inertisierung der Anlage wurde bei permanent laufender Eintragsschnecke der Gasinhalt mit 200 l Stickstoff zur Fackel gespült. Gegen Ende dieses Schrittes wurde auch das Eintragsgut im Gegenstrom in den Vorratsbehälter gefüllt. Während und nach der Inertisierung sollte der Anlageninnendruck nicht mehr Umgebungsniveau erreichen, um zu verhindern, daß Luft und somit Sauerstoff in die Pyrolyseanlage eindringen konnte.

Nachdem die Kryostaten angeschlossen und alle zu kühlenden Glasteile mit isolierten Schläuchen verbunden wurden, war die Pyrolyseanlage betriebsbereit.

5.2.1 Besonderheiten TWS

Da sich die Technikumspyrolyseanlage in ihrem Aufbau nur wenig von den Laboranlagen unterscheidet, ist auch die Versuchsvorbereitung ähnlich. Unterschiede ergeben sich durch die abweichende Bauart der Abscheidung und der MSR-Technik.

Zum Betrieb der Abscheider müssen ausreichende Mengen an Waschmedium bereitgestellt werden. In unsrerem Fall wurde Xylol verwendet, von dem vor Versuchsbeginn eine Rückstellprobe genommen wurde. Die Funktion der Magnetventile wurde überprüft und die Anlage mit Stickstoff inertisiert sowie die Gasometer mit Stickstoff gefüllt. Der Reaktor wurde mit Sand und die Abscheider mit Xylol als Waschmedium gefüllt und das Eintragsmaterial bereitgestellt.

5.3 Durchführung

Die Reaktorheizung wurde eingeschaltet und der Sollregler auf die Betriebstemperatur eingestellt. Gleichzeitig wurden auch die Kühlgeräte in Betrieb genommen. Bei ca. 200°C Reaktortemperatur wurde der Elektrofilter in Betrieb genommen sowie der Kompressor eingeschaltet und über das Wirbelgasventil der Volumenstrom des Wirbelgases auf den gewünschten Wert eingeregelt. Zu diesem Zeitpunkt konnte auch die Wirbelgasvorheizung eingeschaltet werden. Dann wurde die Stützflamme der Fackel gezündet. Hatte der Reaktor ca. 500 °C erreicht, wurde der Wirbelgasstrom eingestellt und der Reaktor begann zu wirbeln. Bei Erreichen der Betriebstemperatur konnte dann der Eintrag gestartet werden. Über die Probennahmestelle wurden in Abständen von ca. 20 Minuten Gasproben genommen, ebenso wurden alle Durchflußmeßgeräte und Energiezähler abgelesen.

War die geplante Versuchsdauer erreicht, wurde der Eintrag abgeschaltet, die Anlage aber noch weiter betrieben, um das vollständige Ende aller Pyrolysereaktionen abzuwarten. Nach dem keine Anzeichen für das Auftreten weiterer Pyrolysereaktionen mehr vorlagen, z.B. keine Produktgasnebel mehr zu beobachten waren, konnte die Reaktorheizung abgeschaltet werden. Zur besseren Kühlung wurde noch solange Wirbelgas durch den Reaktor geleitet bis die Reaktortemperatur auf ca. 400°C gefallen war. Nun konnte der Wirbelgasstrom abgestellt werden. Ebenso wurden zu diesem Zeitpunkt die Kryostaten sowie der Kompressor und der Elektrofilter abgeschaltet. Der Anlageninnendruck wurde durch Zuspeisen von Stickstoff auf einem Niveau oberhalb der Umgebung gehalten. Alle elektrischen Verbindungen der Anlage, außer der zu den Meßgeräten, wurden getrennt. Über Nacht konnte sich dann von den Wänden des Abscheidungsteils ablaufendes flüssiges Produkt in den Vorlagen sammeln.

5.3.1 Besonderheiten TWS

Zuerst wurden die Fackel, die Verdichter und die Brenner in Betrieb genommen. Anschließend wurden die Kühlgeräte und Wäscherkreislaufpumpen eingeschaltet, bei Erreichen der gewünschten Reaktortemperatur die Regelstrecken auf Automatik gestellt und die Dosierschnecke eingeschaltet.

Anschließend wurden in regelmäßigen Zeitabständen Gasproben entnommen und bei Bedarf erzeugte Produktöle abgelassen.

Die Konrolle der Anlage erfolgte am Terminal des Prozeßleitsystems. Dort wurden auch alle Meßdaten online erfaßt und auf DAT-Bändern gespeichert. Zusätzlich wurden Rundgänge durchgeführt, um alle Anlagenteile auch visuell und akustisch zu überwachen und die korrekte Anzeige der wichtigsten Meßdaten zu überprüfen.

Nach Ausschalten der Dosierschnecke wurde noch gewartet, bis keine Pyrolyseprodukte mehr erzeugt wurden. Dann wurden die Brenner und Verdichter ausgeschaltet und der Reaktoinhalt mit Stickstoff zur Fackel gespült. Nach Unterschreiten einer unkritischen Reaktortemperatur wurden Abscheideapparate und Fackel außer Betrieb genommen.

5.4 Nachbereitung

5.4.1 Bergung der Produkte, Demontage und Reinigung der Anlage

Die in den Vorlagen gesammelten flüssigen Produkte wurden in einem dicht verschließbaren Gefäß vereinigt.

Die einzelnen Teile des Abscheidungsteils der nun leeren Anlage wurden sukzessive demontiert und gewogen, um die Masse der anhaftenden Produktreste zu bestimmen.

Alle Glasteile wurden mit Lösungsmittel gespült und im Ultraschallbad von anhaftenden Partikeln befreit, mit destilliertem Wasser gespült und im Trockenschrank bei 110 °C getrocknet.

5.4.2 Destillation der flüssigen Produkte aus den Pyrolyseexperimenten

Die durch die Pyrolyse erhaltenen flüssigen Produkte wurden einer Destillation unterzogen, um hochsiedende Komponenten von den Pyrolyseölen zu trennen damit diese gaschromatographisch untersuchungsfähig zu machen. Hierzu wurden ca. 150-200 g der flüssigen Produkte in eine Standarddestillationsapparatur mit kurzer Vigreux-Kolonne eingewogen. Die Vigreux-Kolonne diente dabei weniger als Trennapparat, denn als Spritzschutz.

Die Destillation wurde so durchgeführt, daß zunächst bis 150°C Kopftemperatur destilliert. Anschließend wurde die Vorlage gewechselt und im Vakuum so weiterdestilliert, daß im Destillationsgut enthaltenes Fluoren im Sumpf zurück blieb. Es ergab sich somit eine Kopftemperatur von 215 °C bei einem Druck von 100 hPa. Beheizt wurde die Apparatur mit einem Luftbad Präzitherm der Firma Störk-Tronic, der Innendruck der Apparatur wurde mittels einer Öl- oder Membranpumpe mit Vakuumkonstanthalter eingestellt. Die Vorlage wurde in flüssigen Stickstoff getaucht.

Nach Ende der Destillation wurden alle Glasteile der Apparatur (Vorlage, Kühler, Vigreux-Kolonne und die Destillationsblase) ausgewogen, um den Massenanteil der entsprechenden Fraktionen feststellen zu können. Die erhaltenen Destillate wurden vereinigt, und evtl. die Wasserphase abgetrennt.

Bei Extraktionsexperimenten fielen geringere Mengen an Öl an, so daß eine Mikrodestille mit etwa 10 g Einwaage verwendet wurde. Außerdem wurden die Destillate seperat analysiert.

Die erhaltenen Pyrolyseöle wurden anschließend gaschromatographisch bzw. mittels GC-MS-Kopplung charakterisiert.

5.4.3 Besonderheiten TWS

Unterschiede in der Nachbereitung der Technikumsversuche ergaben sich dadurch, daß die Produktmengen wesentlich größer waren und nach dem Versuch homogenisiert werden mußten. Die in zahlreiche Fässer abgefüllten flüssigen Produkte wurden aufgerührt und mit einem Stechheber Proben entnommen, aus denen eine repräsentative Gesamtprobe gemischt wurde. Ebenso wurde aus den in großen Mengen angefallenen Feststofffraktionen durch Stechen von Proben je eine Gesamtprobe hergestellt. Da die Abscheidung der Anlage nach dem Versuch mit Aceton gespült worden war, wurde aus diesem Material ebenfalls eine repräsentative Gesamtprobe gemischt, am Rotationsverdampfer eingeengt und der zurückgebliebene Feststoffanteil bestimmt. Auf diese Weise konnten erhebliche Anteile an Ölkomponenten im Destillat nachgewiesen und mit in die Bilanzierung einbezogen werden.

5.5 Analytik

5.5.1 Gaschromatographie

Gaschromatographische Untersuchungen wurden im Fall von Gasen nach der 100%-Methode, im Fall von Flüssigkeiten mit internen Standard ausgewertet.

Der interne Standard wurde zu der in einem mit einem Septum versehenen Probengläschen vorgelegten Probe injiziert, um Verluste durch Verdampfung zu minimieren.

Als interner Standard wurde Cumol verwendet. Später wurde zusätzlich 1-Phenylnaphtalin verwendet, um hochsiedende Komponenten besser quantifizieren zu können. Dabei wurde festgestellt, daß sich die bei Zugrundelegung der beiden verschiedenen Standards errechneten Anteile der Komponenten nur geringfügig unterschieden: Bei längeren Retentionszeiten fiel der Anteil einer Komponente geringer aus, wenn er auf Cumol bezogen wurde. Bei Komponenten mit geringen Retentionszeiten waren keine Unterschiede festzustellen. Daher wurden alle Komponenten, die vor Cumol eluierten, auf Cumol bezogen und alle Komponenten, die nach 1-Phenylnaphtalin eluierten, auf 1-Phenylnaphtalin bezogen. Bei Komponenten, die zwischen den beiden Standards eluierten, wurde das retentionszeitlich gewichtete Mittel beider Berechnungsresultate verwendet.

Als stoffspezifische Korrekturfaktoren wurden für den FID die nach Kaiser (1964) berechneten Werte, für den WLD die von Schlesselmann (1997) gemessenen Werte verwendet.

Chromatogramm Typ AKW: Bestimmung von Kohlenwasserstoffen im Gas

Gaschromatograph Chrompack CP 9002

Trennsäule: Chrompack Al₂O₃/KCl-Plot, l=50 m, $d_i=320 \mu\text{m}$, $d_f=5 \mu\text{m}$

Trägergas: Helium, 1 bar, 3 ml/min

Probenschleife 0,1 ml
Split: 1:65
Injektor: 200°C
Detektor: FID, 250°C

Temperaturprogramm: 100°C für 5 min, 10°C/min, 200°C für 10 min

Integration: PE-Nelson Interface Typ 900, PE Turbochrom 4.0

Chromatogramm Typ WLD: Bestimmung von Permanentgasen

Gaschromatograph Chrompack CP 9002

Trennsäule: Chrompack CarboPlot P7, l=25 m, di=530μm Referenzsäule: Chrompack PoraPlot Q, l=10 m, di=320μm

Trägergas: Argon, 0,36 bar, 3,7 ml/min

Probenschleife 1 ml Split: 1:7

Detektor: Micro-WLD, 150°C

Temperaturprogramm: 35°C 1,5 min, 15°C/min, 115°C für 32 min

Integration: PE-Nelson Interface Typ 900, PE Turbochrom 4.0

Chromatogramm Typ Ölschieferextrakt 1: Bestimmung von niedrigsiedenden Ölkomponenten

Gaschromatograph Chrompack-Packard 43 S

Trennsäule: SGE BPX 5, l=50 m, $d_i=320 \mu\text{m}$, $d_f=0.25 \mu\text{m}$

Trägergas: Helium, 1,3 bar

Probenvolumen 0,3 μ l Split: 1:50 Injektor: 280°C

Detektor: FID, 300°C

Temperaturprogramm: 35°C für 15 min, 5°C/min bis 100°C, 10°C/min bis 250°C

Integration: Chrompack PCI

Chromatogramm Typ Ölschieferextrakt 2: Bestimmung von Ölkomponenten

Gaschromatograph Chrompack-Packard 43 S

Trennsäule: SGE BPX 5, 1=50 m, di=320µm, df=0,25µm

Trägergas: Helium, 1,3 bar

Probenvolumen 0,3 µl Split: 1:50 Injektor: 280°C

Detektor: FID, 300°C

Temperaturprogramm: 40°C für 12 min, 1,5°C/min, 300°C für 50 min.

Integration: Chrompack PCI

Chromatogramm Typ Pyrolyseöl: Bestimmung von Ölkomponenten

Gaschromatograph Hewlett Packard HP 5890

Trennsäule: Macherey & Nagel SE-52, l=50 m, di=320µm, df=0,5µm

Trägergas: Helium, 1,3 bar

Probenvolumen 0,3 μl
Split: 1:50
Injektor: 250°C
Detektor: FID, 250°C

Temperaturprogramm: 30°C 10 min, 1,5°C/min bis 180°C, 3°C/min 300°C 50 min.

Integration: PE-Nelson Interface Typ 900, PE Turbochrom 4.0

Chromatogramm Typ PyroMS: Bestimmung von Pyrolyseprodukten

Gaschromatograph Shimadzu GC 17A

Trennsäule: J&W DB 5 MS, l=60 m, $di=320\mu m$, $d_f=1\mu m$

Trägergas: Helium, 1,1 bar Probenmasse 100-500 µg

Split: 1:20

Injektor: Pyr 4A, Pyrolysetemperatur wählbar

Detektor: MS QP-5000, Interface 300°C

Temperaturprogramm: 40°C 5 min, 5°C/min bis 310°C 30 min.

Integration: Shimadzu Class 5000

5.5.2 Massenspektromertische Messungen

Es wurden zwei verschiedene Massenspektrometer verwendet. Das QP-5000 der Firma Shimadzu ist mit einem GC 17 A gekoppelt. Es handelt sich um ein Quadropol-MS mit 70 eV Elektronenstoßionisation und einem Massenbereich von m/z = 2 bis 800. Zur Identifizierung wird eine NIST-Spektrenbibliothek mit 62000 Einträgen verwendet.

Das Gerät VG 70 SE der Firma VG Instruments ist mit einem Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard vom Typ 5890 gekoppelt. Das Massenspektrometer ist ein Sektorfeldgerät mit einer gewöhnlichen Auflösung von 4000, die auf bis zu 20000 gesteigert werden kann. Als Ionisationsmethoden steht die Elektronenstoßionisation mit regelbarer Beschleunigungsspannung bis 70 eV sowie die chemische Ionisation mit verschiedenen Reaktandgasen zur Verfügung. Zur Identifizierung wird ebenfalls eine NIST-Spektrenbibliothek verwendet.

5.5.2.1 GC/MS-Kopplung

Den aus der Gasschromatographie erhaltenen Einzelpeaks der Chromatogramme wurde mittels GC-MS-Kopplung die entsprechende Verbindung zugeordnet. Bei GC/MS-Kopplung wurde die bei den GC-Messungen verwendete Säule eingesetzt und die chroma-

tographischen Parameter übernommen. In der Regel wurde das Gerät QP-5000 der Firma Shimadzu verwendet. Nur in Zweifelsfällen oder bei besonderen Messungen wurde das Gerät der Firma VG eingesetzt.

5.5.2.2 Untersuchung der Destillationsrückstände durch DI/CI-MS

Die Destillationsrückstände wurden auf den Heizdraht des wassergekühlten Probeneinlaßsystems aufgetragen und in das Meßgerät eingeführt. Im Vakuum von 1,3•10⁻⁴ Pa werden die verdampfbaren Komponenten durch Butanionen unter Protoneübertragung ionisiert und gemessen. Durch Aufheizen des Heizdrahtes kann der Verdampfungsvorgang unterstützt werden. Hier wurde von 100°C mit 10°C/s auf 300°C geheizt und das ausgerwertete Spektrum etwa 2 min nach Start der Messung registriert.

5.6 Berechnung der Gaszusammensetzung

Die Daten, die aus den verschiedenen Chromatogrammen erhalten wurden, wurden über Methan miteinander korreliert, da Methan in beiden Methoden detektiert werden konnte. Die Korrelation erfolgte schließlich nach folgender Formel:

 $A_{FID,X} = A_{WLD,X} \cdot f_{WLD,X} \cdot A_{FID,MeH} \cdot f_{FID,MeH} \cdot A_{WLD,MeH}^{-1} \cdot f_{WLD,MeH}^{-1}$

mit

A_{FID.X}: auf den FID korrelierte Peakfläche der Komponente X

A_{WLD,X}: Peakfläche des mit WLD gemessenen Peaks der Komponente X

f_{WLD,X}: Responsfaktor der Komponente X für den WLD A_{FID MeH}: Peakfläche des mit FID gemessenen Methanpeaks

f_{FID.MeH}: Responsfaktor von Methan für den FID

A_{WLD,MeH}: Peakfläche des mit WLD gemessenen Methanpeaks

f_{WLD.MeH}: Responsfaktor von Methan für den WLD

Aus dem Verhältnis der so korrigierten Fläche der einzelnen Komponente zur Summe aller korrigierten Flächen ergab sich der Massenanteil der jeweiligen Komponente.

Wurden für die entstandenen Gase ideales Verhalten angenommen, erfolgte die Umrechnung vom Massenanteil x_m in den Volumenanteil x_V nach:

$$x_V = x_m / \sum (x_{mi}/M_i)$$

mit

 x_{Vi} : Volumenanteil der Komponente i x_{mi} : Massenanteil der Komponente i M_i : molare Masse der Komponente i

5.7 Berechnung der Gasdichten nach DIN 858

Aus dem Massenanteil der Komponenten am Produktgas und dem Molvolumen konnte unter Annahme von idealem Verhalten der Gase die Gasdichte wie folgt berechnet werden:

$$\rho = V_{M}^{-1} \bullet \Sigma (x_{mi}/M_{i})^{-1}$$

mit

ρ: Gasdichte [kg/m³]

 V_M : Molvolumen der Gasprobe [m³/mol] x_{mi} : Massenanteil der Komponente i

M_i: molare Masse der Komponente i [kg/mol]

5.8 Berechnung der Heizwerte der Pyrolysegase nach DIN 51858

Zur Berechnung der Heizwerte der Produktgase wurde von den Heizwerten der einzelnen Komponenten ausgegangen. Die Verrechnung wurde dann mittels folgender Formel ausgeführt:

$$H_{o,u} = \Sigma(x_{mi} \cdot H_{i,o,u})$$

mit

 $H_{o,u}$: oberer bzw. unterer Heizwert der Gasmischung [MJ/kg] x_{mi} : Massenanteil der Komponente i an der Gasmischung $H_{i,o,u}$: oberer bzw. unterer Heizwert der Komponente i [MJ/kg]

5.9 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden mit einem CHN-Elementaranalysator Typ EA 1106 CHNS-O der Firma Carlo Erba Strumentazione durchgeführt. Die erhaltenen Massenanteile der jeweiligen Elemente wurden bei Unter- oder Überdetektion auf 100 % normiert.Das Verfahren entspricht der DIN 51721.

5.10 Wasserbestimmung nach Karl Fischer

Der Wassergehalt in Ölen wurde durch Karl Fischer Titration nach ISO 8534 mit einem Titrationsautomat Typ E 547 der Firma Metrohm und Deadstop-Endpunktsindikation bestimmt.

5.11 pH-Wert von wässrigen Phasen

pH-Werte wurden mit einer Einstabmeßkette Typ Ingold WTW E 39 der Fa. WTW und einem pH-Metrer Typ TR 156 der Fa. Schott bestimmt.

5.12 Korngrößenverteilungen

Korngrößenverteilungen wurden durch laseroptische Messung oder durch Siebanalyse bestimmt. Als optische Meßgeräte wurden die Geräte Helos 12 KA/LA der Fa. Sympatec und PS 14 B der Firma Malvern eingesetzt. Für die Siebanalyse nach DIN EN 933 wurden Analysensiebe und Siebmaschine der Fa. Retsch eingesetzt.

5.13 Glührückstand

Der Glührückstand wurde in Anlehnung an ISO 1171 bestimmt. In einen zuvor bis zur Gewichtskonstanz geglühten Tiegel wurden 10 bis 20 g Probe eingewogen. Um den Carbonatanteil seperat zu erfassen, wurde die Probe zunächst bei 530°C und anschließend bei 850°C verascht und erkaltet gewogen.

5.14 Feuchte von Schüttgütern

Es wurden 20 bis 100 g Probe in eine Kristallisier- oder Porzellanschale eingewogen. Anschließend wurde diese bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank bei 105°C getrocknet. Da sich in einem Fall das Material entzündete, wurde die Trocknung dauernd beobachtet.

6 Literaturverzeichnis

Aarna (1995) A. Aarna, Oil Shale 12(3), 203-212 (1995).

Aarna und Urov (1987) A. J. Aarna, K. E. Urov, Goryuch. Slantsy 4, 328-

333 (1987).

Adams et al. (1979) R. M. Adams, H. Knebel, E. Rhodes, CEP 75

(1979), 44-48.

Adamson et al. (1995) A. Adamson, E. Reinsalu, L. Uibopuu, Oil Shale

12(1)79-86 (1995).

Aizenstadt (1996) Aizenstadt, persönliche Mitteilung, Hebräische Uni-

versität Jerusalem, April 1996.

Arro et al. (1997) H. Arro, A. Prikk, J. Kasemetsa, Oil Shale 14(3),

246-253 (1997)

Barabaner und Kaganovich (1990) N. I. Barabaner, I. Z. Kaganovich Goryuch. Slantsy

7, 302-311 (1990)

Baron et al. (1981) G. Baron, M. Eichelsbacher, G. Hafke, Erdöl und

Kohle 34(7), 288, 1981.

Barth und Bidwell (1944) H. S. Barth, R. M. Bidwell, Chem. Rev. 44 (1944),

477.

Berner (1989) R. A. Berner, Palaeogeograph. Palaeoclimatol. Pa-

laeoecol. 73, 97-122 (1989).

Braun (1984) G. Braun, Chem.-Ing.-Tech. 56 (1984), 856.

Brunner (1987) G. Brunner, Chem.-Ing.-Tech. 59 (1987), 12.

Brunner et al. (1990) G. Brunner, T. Dehrmann, W. Kastner, K. Künstle,

H. Lochner, R. Rippel: Schwelung von Ölschiefer in der Wirbelschicht unter Druck und hydrierender At-

mosphäre, BMFT-Schlußbericht, 28.2.1990.

Burnham und Happe (1984) A. K. Burnham, J. A. Happe, Fuel 63(10), 1353-

1356 (1984).

Cagniard de la Tour (1822)

C. Cagniard de la Tour, Ann. Chem. Phys. 21

(1822), 127.

Chilin (1995) Z. Chilin, Oil Shale 13(1), 7-11 (1995).

CRC (1989) CRC practical handbook of physical properties of

rocks and minerals, Boca Raton/FL: CRC, 1989.

A. G. Douglas, J. S. Sinninghe Damsté, J. W. de Leeuw, T. I. Eglinton, M. G. Fowler in: Early Org- nic Evolution: Implications for Mineral and Energ Resources, Berlin: Springer, 1992.	
B. Durand: Kerogen-insoluble organic matter from sedimentary rock, Paris: Technip, 1980.	
R. Dyni, Oil Shale 12(4), 273-274 (1995).	
C. Eger, S. Greve, J. Kim, W. Kaminsky, J. Mertinkat, S. Porath, M. Predel, B. Schlesselmann, H. Schmidt, Oil and Gas from Mixed Plastic Wastes through Pyrolysis, Poster presented at Pyrolysis '96, Venice, Italy.	
Entwicklungsgesellschaft für Mineralstoffe mbH: Resiststoffverwertung der Heizkraftwerke mit Brennstoffeintrag aus ölhaltigem Kalkstein, Laatzen, 1990.	
S. Ergun, A. A. Orning, Ind. Engng. Chem. 41, 1179-1184 (1949).	
V. Fainberg, G. Hetsroni, S. Leichter, Oil Shale 12(1), 39-45 (1995).	
V. Fainberg, G. Hetsroni, Oli Shale 13(2), 87-99 (1996).	
F. Gelin, I. Boogers, A. A. M. Noordeloos, J. S. Sinninghe Damsté, P. G. Hatcher, J. W. de Leeuw, Geochim. Cosmochim. Acta, Accepted	
C. Gerdes, Diplomarbeit Universität Hamburg, 1998.	
K. Goth, J. W. de Leeuw, W. Püttmann, E. W. Tegelaar, Nature, 336 (6201), 759-61 (1988).	
L. V. Grigoryeva, A. N. Yegorkov, A. Proskuryakov, Goryuch. Slantsy 6(2), 160-165 (1989).	
E. G. Grüner, J. V. Arro, AM. A. Müürisepp, Goryuch. Slantsy 2, 160-168 (1986).	

Grüner et al. (1989)	E. G. Grüner, J. V. Arro, T. I. Pehk, V. B, Sadovskaya, Goryuch. Slantsy 6, 77-88 (1989).
Gulliford (1991)	A. Gulliford, Goryuch. Slantsy 8(2), 177-184 (1991).
HAG (1998)	HAG AG, persönliche Mitteilung, März 1998.
Harada (1993)	K. Harada, Oil Shale 10(2-3), 99-107 (1993).
Hardman et al. (1996)	S. Hardman, S. A. Leng, D. C. Wilson, Patent EP 0567292B1, 11.12.1996
Hawthrone (1990)	S. B. Hawthrone, Anal. Chem. 62, 633A-642A (1990).
Hendrickson und Rammler (1979)	T. A. Hendrickson, R. W. Rammler in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 17, 4. Aufl., Weinheim, New York, Verlag Chemie, 1979.
Hoffmann (1985)	R. Hoffmann, Dissertation TU Hamburg-Harburg, 1985.
Jayakar et al. (1981)	K. M. Jayakar, J. D. Seader, A. G. Oblad, K. C. Hanks, ACS Symp. Ser. 163, 359-368 (1981).
Joonas et al. (1997)	R. Joonas, V. Yefimov, I. Pulemyotov, S. Doilov, Oil Shale 14(1), 67-75 (1997).
K (1993)	Vom Abfall zum Einsatzstoff, K-Plastic-& Kautschuk-Zeitung, Heft 23 vom 2.12.1993.
Kegel(1996)	B. Kegel, Das Ölschieferskelett, Zürich: Ammann, 1996.
Kaminsky (1989)	W. Kaminsky, ChemIngTech. 61(10), 775-782, 1989.
Kaminsky et al. (1991)	W. Kaminsky, H. Rößler, H. Sinn, Kautschuk Gummi Kunststoffe 44(9), 846-851, 1991.
Kaminsky et al. (1998)	W. Kaminsky, C. Simon, J. Merkel, Pyrolysis of PT-FE to Monomers, Lecture at Pyrolysis '98, Munich/Germany.
Kaminsky et al. (1983 a)	W. Kaminsky, H. Lohse, H. Sinn, J. Vymer, ChemIngTech. 55(1), 56-57, 1983.
Kaminsky et al. (1983 b)	W. Kaminsky, H. Lohse, H. Sinn, J. Vymer, Ger. Chem. Eng. 6, 306-311, 1983.

Kaminsky und Franck (1991)	W. Kaminsky, J. Franck, J. Anal. Appl. Pyrolysis 19 311 (1991).	
Kastner und Kaminsky (1995)	H. Kastner, W. Kaminsky, Hydrocarb. Proc. 1995, 109.	
Kim et al. (1997)	JS. Kim, W. Kaminsky, B. Schlesselmann, J. An. Appl. Pyrolysis 40, 365 (1997).	
Kirkwood et al. (1996)	K. C. Kirkwood, S. A. Leng, D. A. Sims, Patent EP 0502618B1, 14.8.1996	
Klesment und Bondar (1988)	I. R. Klesment, E. Bondar, Goryuch. Slantsy 5(2), 129-146 (1988).	
Koch et al. (1996)	J. Koch, O. Kock, W. Kaminsky, H. Sinn, Erdöl Kohle Erdgas 112(6), 271-273 (1996).	
Kogerman (1996)	A. Kogerman. Oil Shale 13(4), 257-264 (1996).	
Köll und Metzger (1978)	P. Köll, J. Metzger, Angew. Chem. 90, 802-803 (1978).	
Kozhevnikov (1992)	A. V. Kozhevnikov, Oil Shale 9(4), 370-371(1992).	
Kummer und Kaminsky (1989)	A. B. Kummer, W. Kaminsky, J. Anal. Appl. Pyrolysis 16, 27 (1989).	
Künstle et al. (1990)	K. Künstle, G. Brunner, J. Hoffmann, T. Dehrmann, Patent P 3843063.0	
Larsen und Li (1994)	J. W. Larsen, S. Li, Energy & Fuels 8, 932-936 (1994).	
Lohse (1984)	H. Lohse, Dissertation, Universität Hamburg, 1984.	
Luick at al. (1995)	H. Luik, N. Vink, E. Lindaru, Oil Shale 13(1), 13-19 (1995).	
Luik und Klesment (1984)	H. Luik, I. Klesment, Goryuch. Slantsy 1, 398-401 (1984).	
Mennerich (1998)	C. Mennerich: Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1998.	
Nechayev et al. (1988)	I. V. Nechayev, E. R. Rajavee, K. E. Urov, Goryuch. Slantsy 5(4), 383-391 (1988).	
Nowacki (1981)	P. Nowacki: Oil shale technical data handbook. Park Ridge, N.J.: Noyes Data Corp., 1981.	

Öpik (1990)	I. Öpik, Goryuch. Slantsy 7, 333-342 (1990).
Öpik (1991)	I. Öpik, Goryuch. Slantsy 8, 67-74 (1991).
Öpik (1994)	I. Öpik, Oil Shale 11(2), 169-178 (1994).
Öpik (1995)	I. Öpik, Oil Shale 12(3), 258 (1995).
Öpik (1997)	I. Öpik, Oil Shale 14(3), 337-40 (1997).
Öpik und Yefimov (1995)	I. Öpik, V. Yefimov, Oil Shale 12(3), 247-257 (1995).
Ots (1997)	A. Ots, Oil Shale 14(3 Spec.), 195-208 (1997).
Päsök (1996)	R. Päsök, Oil Shale 13(3), 227-238 (1996).
Predel und Kaminsky (1998)	M. Predel, W. Kaminsky, Bioresource Technol., in press, 1998.
Prikk et al. (1997)	A. Prikk, M. Hiltunen, P. Makkonen, Oil Shale 14(3),254-264 (1997)
Prikk und Arro (1997)	A. Prikk, H. Arro, Oil Shale 14(3), 209-214 (1997)
Probstein und Hicks (1982)	R. F. Probstein, R. Hicks: Synthetic Fuels, Hamburg usw.: McGraw-Hill, 1982.
Rahnenführer (1993)	R. Rahnenführer, Dissertation, Universität Hamburg, 1993.
Rohrbach (1969)	R. Rohrbach, Zement-Kalk-Gips 1969, 53
Rooks (1994)	I. Rooks, Oil Shale 11(4), 283-285 (1994).
Rooks (1989)	I. Rooks, persönliche Mitteilung, 6.5.1989.
Rudi (1997)	Ü. Rudi, Oil Shale 14(3), 341-346 (1997).
Rudin (1992)	M. Rudin, I. Zhuravlyova, R. Vasilinets, Goryuch. Slantsy 9(2), 174-179 (1992).
Schmitz (1992)	Schmitz in: Bericht über eine Reise nach Estland, Expertenkommission zur Beurteilung der Umweltsituation und Sanierungsmöglichkeiten in den Ölschiefergebieten Estlands, Hannover: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, 1992.
Senchugov (1997)	K. Senchugov, A. Kaidalov, L. Shaparenko, A. Popov. B. Kindorkin, V. Lushnyak, V. Chikul, A. Elenurm, M. Marguste, Oil Shale 14(1) 59-66

(1997).

Simic et al. (1996)	D. Simic, G. Hochheimer, J. Reichwein: Messen, Regeln und Steuern, 2. Aufl., Weinheim usw.: VCH, 1996.
Simon et al. (1996)	C. M. Simon, B. Schlesselmann, W. Kaminsky, J. Anal. Appl. Pyrolysis 38, 75 (1996)
Sinn (1992)	H. Sinn in: Bericht über eine Reise nach Estland, Expertenkommission zur Beurteilung der Umweltsituation und Sanierungsmöglichkeiten in den Ölschiefergebieten Estlands, Hannover: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, 1992.
SKW (1998)	Süddeutsche Kalkstickstoffwerke AG, pers. Mitteilung, März 1998.
Solomon und King (1984)	P. R. Solomon, Hsiung-Huin King, Fuel 63(9), 1302-1311 (1984).
Stahl et al. (1987)	E. Stahl, KW. Quirin, D. Gerhard; Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination, Berlin usw.: Springer, 1987.
Stöckmann (1988)	A. Stöckmann: Dissertation, TH Aachen, 1988.
Svatovskaya et al. (1995)	M. Svatovskaya, L. Fraiman, G. Stelmakh, V. Chikul, Oil Shale 12(4), 357-361 (1995).
Teder et al. (1985)	Y. Teder, I. Klesment, Y. Izmestiev, E. Yakimova, Goryuch. Slantsy 2(1), 96-105, (1985).
Tegelaar et al. (1989a)	E. W. Tegelaar, J. W. de Leeuw, S. Derenne, C. Largeau, Geochim. Cosmochim. Acta 53, 3103-3106 (1989).
Tegelaar et al. (1989b)	E. W. Tegelaar, R. M. Matthezing, J. B. H. Jansen, B. Horsfield, J. W. de Leeuw, Nature 342, 529-531 (1989).
Tissot und Welte (1978)	B. Tissot, D. Welte: Petroleum formation and occurence. Berlin: Springer, 1978.
Turenko und Turenko (1987)	L. G. Turenko, F. P. Turenko, Goryuch. Slantsy 4(2), 149-157 (1987).
Uuesoo (1997)	R. Uuesoo, Oil Shale 14(2), 171-183 (1997).
Veski (1994)	R. Veski, Oil Shale 11(2), 161-167 (1994).

Viilup (1996)	V. Viilup, Oil Shale, 13(3), 164-170 (1996).
Vomrath (1998)	R. Vomrath, Siemens AG, persönliche Mitteilung, KCfW Köln, 8.4.1998.
Weiss (1991)	HJ. Weiss, Oil Shale, in: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Band A18, 5. Aufl., Weinheim usw.: VCH, 1991
Wen und Yu (1966)	C. Y. Wen, Y. H. Yu, AIChE 1966, 610.
Widmann und Riesen (1990)	G. Widmann, R. Riesen, Thermoanalyse, 3. Aufl. Heidelberg: Hüthig, 1990.
Williams und Nazzal (1995)	P. T. Williams, J. M. Nazzal, J. Anal. Appl. Pyrolysis 35, 181-197 (1995).
Wirth (1991)	KE. Wirth in: VDI-Wärmeatlas, Abschnitt Lf, 6. Aufl., Düsseldorf: VDI, 1991.
Yabusita (1992)	T. Yabusita, Oil Shale 9(4), 292-300 (1992).
Yefimov (1993)	V. Yefimov, Oil Shale 10(2-3), 237-247 (1993).
Yefimov et al. (1987)	V. M. Yefimov, R. E. Joonas, T. A. Purre, Goryuch. Slantsy 4, 334-339 (1987).
Yefimov et al. (1993)	V. Yefimov, I. Rooks, N. Nazinin, K. Vakulov, Oil Shale 10(1), 3-14 (1993).
Yefimov et al. (1994)	V. Yefimov, I. Rooks, H. Rootalu, Oil Shale 11(3), 265-275 (1994).
Yefimov und Kundel (1991)	V. Yefimov, H. Kundel, Goryuch. Slantsy 8(2), 158-168 (1991).
Yefimov und Purre (1996)	V. Yefimov, T. Purre, Oil Shale 13(2), 123-132 (1996).
Yegorkov et al. (1990)	A. N. Yegorkov, L. V. Grigoryeva, A. Proskuryakov, Goryuch. Slantsy 7(3-4), 265-271 (1990).
Yegorkov und Mitera (1988)	A. N. Yegorkov, I. Mitera, Goryuch. Slantsy 5(2), 160-176, (1988).
Yen und Chilingarian (1976)	T. F. Yen, W. Chilingarian: Oil Shale, New York: Elsevier, 1976.

7 Anhang

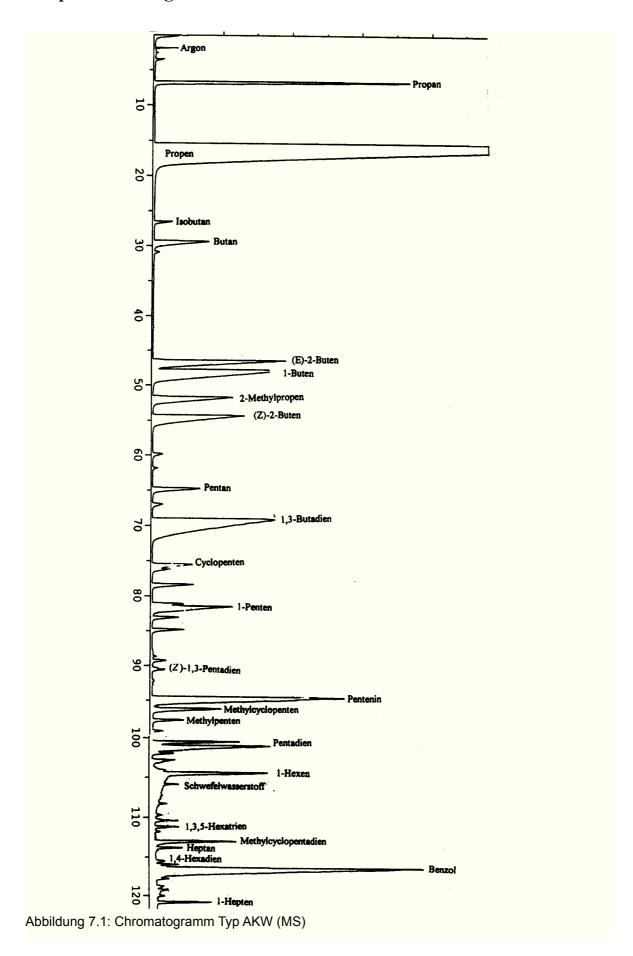
Hinweis zur Entsorgung

An dieser Stelle soll nur kurz erwähnt werden, daß die während der Technikumsund Laborversuche angefallenen größeren Mengen an Waschölen und zu Reinigungszwecken verwendeten Lösungsmitteln destillativ aufgearbeitet wurden. Dadurch konnte der durch die hier beschriebenen Arbeiten verursachte Abfallanfall stark reduziert werden. Zugleich konnte durch dieses Vorgehen die Massenbilanzierung verbessert werden, da nach der Reinigung der Anlage in den Reinigungslösungen enthaltene Reaktionsprodukte auf diese Weise isoliert werden konnten und der Bilanzierung nicht verloren gingen (versuchsintegrierter Umweltschutz).

Sicherheitsdaten einiger häufig vorkommender Verbindungen

Wasserstoff		Toluol		
R:	12	R:	11-20	
S:	9-16-33	S:	16-25-29-33	
CAS-Nr.:	[1333-74-0]	CAS-Nr.: [108-88-3]		
Gefahrensymbol: F+		Gefahrensymbol: F, Xn		
Ethen		Styrol		
R:	12	R:	10-20-36/38	
S:	9-16-33	S:	23.2	
CAS-Nr.:	[74-85-1]	CAS-Nr.:	[100-42-5]	
Gefahrensymbol	: F	Gefahrensymbol: Xn		
Ethan		Cumol		
R:	12	R:	10-37	
S:	9-16-33	S:	16-25-29-33	
CAS-Nr.:	[74-84-0]	CAS-Nr.:	[98-82-8]	
Gefahrensymbol: F		Gefahrensymbol: Xi		
Butadien		Indan		
R:	45-12	R:	10	
S:	53-45	S:	23-24/25	
CAS-Nr.:	[106-99-0]	CAS-Nr.:	[496-11-7]	
Gefahrensymbol: F, T		Gefahrensymbol: ./.		
Cyclopentadien		Inden		
R:	11	R:	10	
S:	16-29-33	S:	23-24/25	
CAS-Nr.:	[542-92-7]	CAS-Nr.:	[95-13-6]	
Gefahrensymbol: F		Gefahrensymbol: ./.		
_		•		
Benzol		Naphtalin		
R:	45-11-23/24/25-48	R:	22	
S:	53-16-29-44	S:	./.	
CAS-Nr.:	[71-43-2]	CAS-Nr.:	[91-20-3]	
Gefahrensymbol: F, T		Gefahrensymbol: Xn		
, <u> </u>	,	j		

Beispielchromatogramme



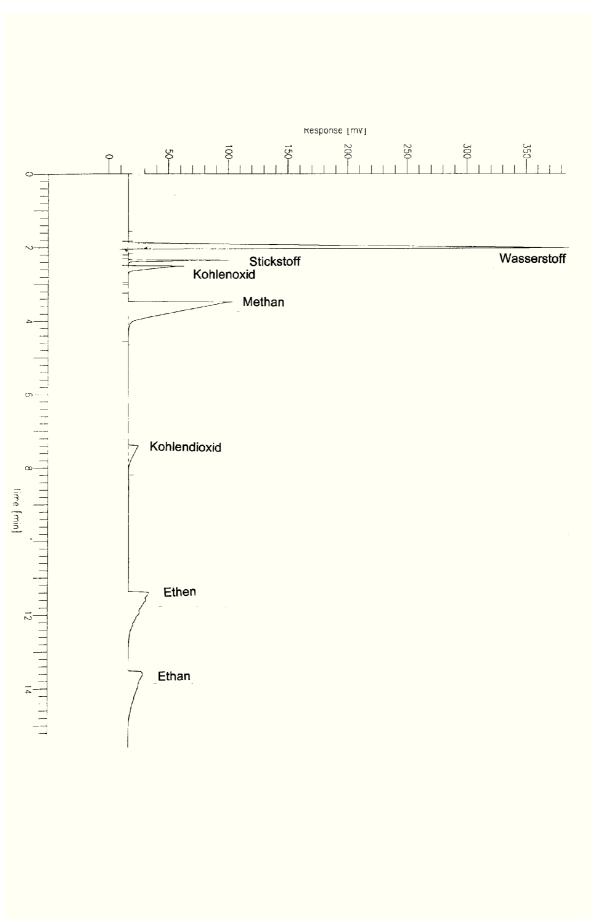


Abbildung 7.2: Chromatogramm Typ WLD

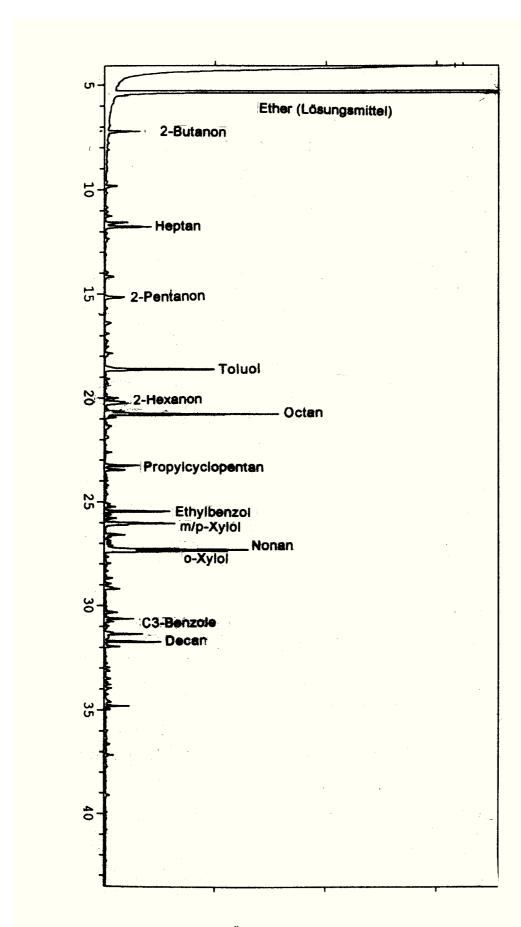


Abbildung 7.3: Chromatogramm Typ Ölschieferextrakt 1 (MS)

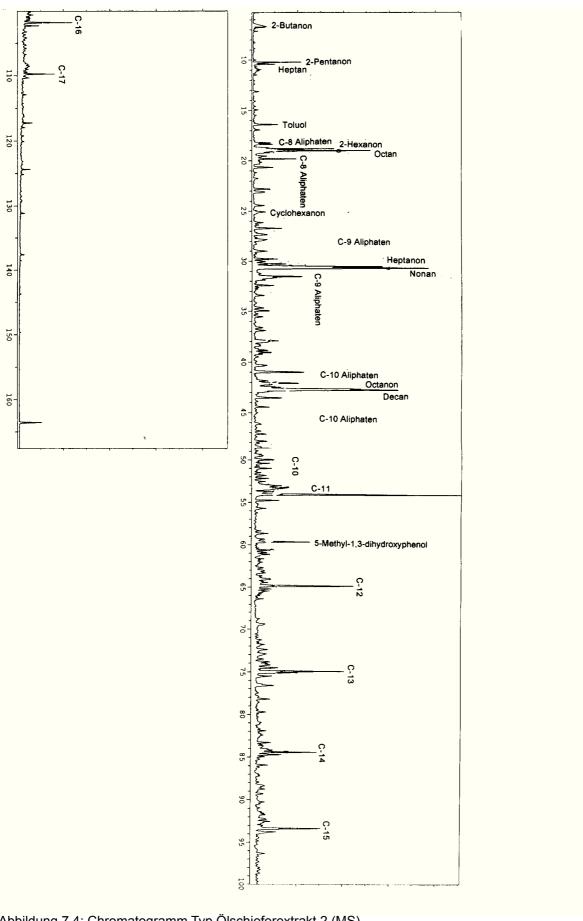


Abbildung 7.4: Chromatogramm Typ Ölschieferextrakt 2 (MS)

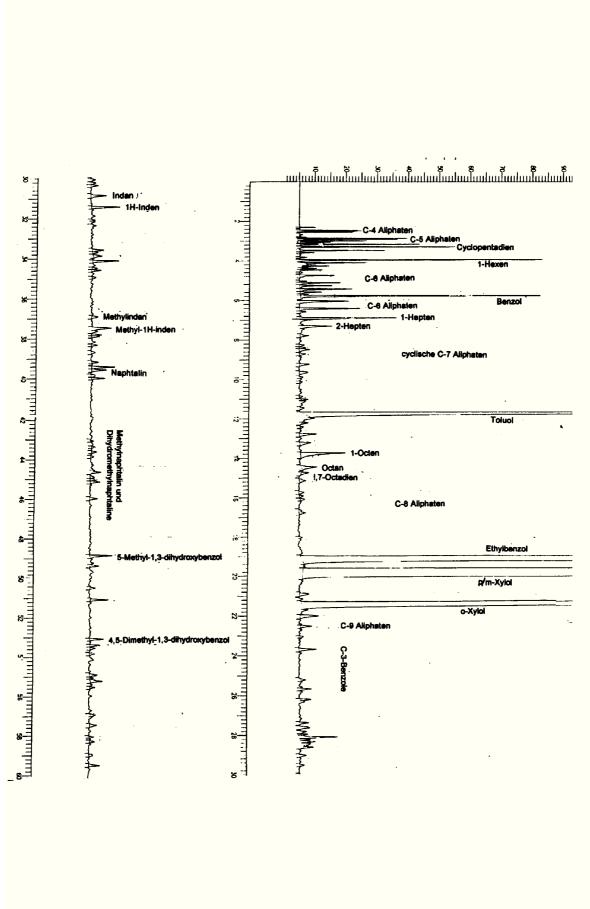


Abbildung 7.5: Chromatogramm Typ Pyrolyseöl

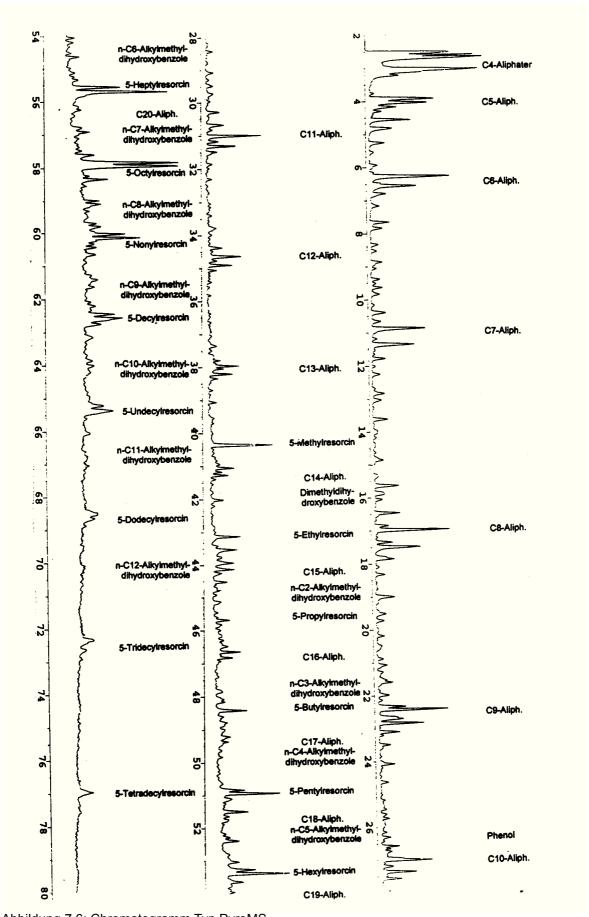


Abbildung 7.6: Chromatogramm Typ PyroMS