

Dissertation

Durchführung von Crackversuchen an einer Technikumsanlage im Rahmen der Entwicklung eines FCC-Konzepts mit Aspekten der Nachhaltigkeit

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des
akademischen Grades eines Doktors der technischen Wissenschaften
unter Leitung von

Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Hermann Hofbauer
Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Alexander Reichhold

am

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften
der Technischen Universität Wien

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Dipl.-Ing. Alexander Weinert
Matrikelnummer 0126405
Thorvaldsengasse 40/14
1120 Wien

Wien, im Februar 2013

.....
Alexander Weinert

Abstract

Within the scope of this work, different possibilities were evaluated to allow for a sustainable operation of an FCC-process (fluid catalytic cracking) within a refinery. The tested methods may be organized by the three different approaches:

- an optimization of the catalyst
- testing of different feedstocks
- enhancing the composition of the product

The properties of the FCC-catalysts are determined to a great extent by the crystallographic configuration of the used zeolites. Therefore, the content of rare earth minerals is a key parameter. Since exploitation is rather problematic for humans and environment, and the world-wide trade is restricted (caused by a quasi-monopoly of china), a reduction of rare-earth contents of FCC-catalysts is desired. For this work, two catalysts with a significantly decreased rare-earth content (from 1,6 % to 0,1 %) were tested and compared to a reference-catalyst. The catalyst with a higher gasoline-selectivity showed a similar behavior like the reference. The gas-optimized catalyst on the other hand produced 3 % more crack-gas than the reference.

But a sustainable operation of FCC-technology includes as well the use of feedstock of either non-fossil origin or waste materials. In this work, the effects of biodiesel as feed for the FCC were investigated. This feed has – due to the manufacturing process – a very low content of free fatty acids and lecithins (phosphorous compounds). Therefore, an optimal processability is ensured. Occurring reactions on the surface of the catalyst allow an elimination of the oxygen contained in the feedstock, as the oxygen is converted mainly to water. The gasoline obtained is chemically equivalent to conventional gasoline.

Another novel feedstock are depolymerized plastics. These are polyolefins, that were prior subject to an oiling process. The depolymerisates will be used as feed for the FCC-process. This enables an (almost) closed life cycle. The first experiments with the depolymerisates were very promising. It could be shown, that a similar range of products compared to VGO as feed was obtained.

Another feed tested is iC_5 . It was shown, that this very light feed cannot be cracked under standard-FCC conditions. This opens up interesting possibilities for co-pro-

cessing with other (difficult to process) feeds, like pyrolysis oils, oiled lignin or residues (e. g. tall pitch).

Crack-gas is the FCC-product with the highest added value. This is due to the very high content of olefins, particularly ethylene and propylene, which are important raw materials for the production of base chemicals and polymers. The FCC-process provides a good possibility to increase product yield significantly by using specifically designed catalysts. Within the scope of this work, three catalysts with increased olefin-selectivity were tested and compared to a reference catalyst. The results showed great differences in the product range (in some cases 3 % between the new catalysts and about 7,5 % compared to reference).

The use of biooils (or biodiesel) in the FCC-process allows to obtain olefins (and their downstream products) from renewable sources of raw materials. Thus it provides an opportunity to produce bio-polymers, which are chemically equivalent to conventionally produced synthetic materials (as opposed to so-called bio-plastics derived from e. g. starch or cellulose). Hence the before-mentioned catalysts with increased olefin-selectivity were as well tested using rapeseed oil as feed. It could be shown, that the obtained range of products was essentially different compared to the results using VGO as feed. Nonetheless, one specific catalyst was found to produce significantly more propylene than the others – regardless of the feedstock used. No negative effects on the stability of the catalysts were observed when using rapeseed oil as feed.

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht, um einen nachhaltigen Betrieb des FCC-Prozesses (katalytisches Cracken in der Wirbelschicht, *fluid catalytic cracking*) in einem Raffinerieumfeld zu ermöglichen. Die untersuchten Methoden lassen sich nach drei verschiedenen Ansätzen einteilen:

- einer Optimierung des eingesetzten Katalysators
- der Untersuchung von verschiedenen Einsatzstoffen
- einer Verbesserung der Produktzusammensetzung

Die Eigenschaften des FCC-Katalysators hängen maßgeblich von der kristallographischen Konfiguration der verwendeten Zeolithe ab. Dabei ist der Anteil der Seltenerd-Metalle ein Schlüsselparame-ter. Da einerseits die Gewinnung (Abbau und Reinigung) sehr problematisch für die daran beteiligten Menschen und Umwelt, und andererseits der weltweite Handel (bedingt durch ein Quasi-Monopol Chinas) stark eingeschränkt ist, wurden zwei Katalysatoren mit einem deutlich reduzierten Anteil (von 1,6 % auf 0,1 %) an Seltenerd-Metallen getestet. Der benzinoptimierte Katalysator zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Referenz, der gasoptimierte Katalysator hingegen produziert um 3 % mehr Crack-Gas als die Referenz.

Ein nachhaltiger Einsatz des FCC-Prozesses beinhaltet auch die Verwendung von Einsatzstoffen nicht-fossilen Ursprungs oder Abfallstoffen. Für diese Arbeit wurde das Verhalten von Biodiesel als Feed für den FCC-Prozess untersucht. Dieser Einsatzstoff besitzt – herstellungsbedingt – einen sehr geringen Gehalt an freien Fettsäuren und Lecithinen (Phosphorverbindungen). Dadurch ist eine optimale Verarbeitbarkeit gegeben. Die ablaufenden Reaktionen am Katalysator ermöglichen darüber hinaus ein Abscheiden des Sauerstoffs im Feed primär als Wasser, wodurch sich keine negativen Folgen für das erhaltene Benzin ergeben.

Einen sehr neuartigen Einsatzstoff stellen Kunststoffdepolymerisate dar. Diese sind verölte Polyolefine, die in der FCC-Anlage weiter zu Olefinen gecrackt werden (sollten). Dies ermöglicht einen (nahezu) geschlossenen Kunststoff-Kreislauf. Die Versuche mit den ersten Depolymerisaten waren sehr vielversprechend. So konnte gezeigt werden, dass diese Einsatzstoffe eine ähnliche Crackgas-Zusammensetzung wie Vakuumgasöl (VGO) zeigten.

Ein anderer Einsatzstoff, der ebenfalls getestet wurde, war iC_5 . Es wurde gezeigt, dass dieser sehr leichte Feed in der FCC unter Standardprozessbedingungen (praktisch) nicht crackt. Daraus ergeben sich interessante Möglichkeiten zur Beimischung zu anderen (schwer zu verarbeitenden) Einsätzen, wie etwa Pyrolyseöle, veröltes Lignin oder Rückstände (z. B. Tallpech).

Beim FCC-Prozess ist das Crackgas jene Fraktion mit der höchsten Wertschöpfung. Der Grund dafür sind die sehr hohen Anteile an Olefinen, v. a. Propylen und Ethylen (aber auch Butene). Diese Olefine sind ein wichtiger Rohstoff für die chemische Industrie. Aus ihnen lassen sich – neben Kunststoffen – auch eine Reihe an Grundchemikalien darstellen. Der FCC-Prozess bietet eine sehr gute Möglichkeit, durch Einsatz speziell optimierter Katalysatoren die Ausbeute signifikant zu erhöhen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Katalysatoren mit hoher Olefin-Selektivität getestet und mit einem Referenzkatalysator (der nicht gasoptimiert ist) verglichen. Hierbei wurden große Unterschiede im erhaltenen Produktspektrum festgestellt (teilweise 3 % zwischen den neuen Katalysatoren und ca. 7,5 % zur Referenz).

Der Einsatz von Bioölen (oder Biodiesel) erlaubt es, Olefine (und deren Folgeprodukte) aus regenerierbaren Rohstoffquellen zu erzeugen. Dadurch bietet sich die Möglichkeit, sog. Biokunststoffe zu erzeugen, die jedoch chemisch ident zu konventionellen Kunststoffen sind (anders als *Bio-Plastics* auf Stärke- oder Cellulosebasis). Aus diesem Grund wurden die Katalysatoren mit hoher Olefin-Selektivität ebenfalls mit Rapsöl als Einsatzstoff getestet und die Ergebnisse verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass die erhaltenen Tendenzen bei der Produktzusammensetzung gänzlich anders sind als bei Verwendung von VGO. Ein Katalysator produzierte jedoch – unabhängig von der Wahl des Einsatzstoffes – immer signifikant mehr Propylen als die anderen Katalysatoren. Bei der Verwendung von Rapsöl als Feed konnten darüber hinaus keine negativen Auswirkungen auf die getesteten Katalysatoren beobachtet werden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Eine nachhaltige Produktion von Treibstoffen und Petrochemikalien	2
1.2	Die Reduktion des Anteils an Seltenerd-Metallen	4
1.3	Rohstoffliches Recycling von Kunststoffen	7
2	Beschreibung der Einsatzstoffe	8
2.1	Hydriertes Vakuumgasöl	9
2.1.1	Herstellung und Gewinnung	9
2.1.2	Chemische und physikalische Charakterisierung	9
2.2	Leichtes Kreislauföl	12
2.2.1	Herstellung und Gewinnung	12
2.2.2	Chemische und physikalische Charakterisierung	12
2.3	Depolymerisierte Kunststoffe	14
2.3.1	Herstellung und Gewinnung	18
2.3.2	Chemische und physikalische Charakterisierung	20
2.4	<i>iso</i> -Pentan (iC ₅)	25
2.4.1	Chemische und physikalische Charakterisierung	25
2.5	Fette und Fettsäuren	26
2.5.1	Chemische und physikalische Charakterisierung	26
2.5.2	Herstellung und Gewinnung	28
2.5.3	Fette und Öle als Einsatzstoff in der FCC-Anlage	33
2.6	Biodiesel	34
2.6.1	Herstellung und Gewinnung	34
2.6.2	Chemische und physikalische Charakterisierung	38
3	Die FCC-Katalysatoren	41
3.1	Grundlagen der Katalyse	42
3.1.1	Allgemeines	42
3.1.2	Die homogene Katalyse	43
3.1.3	Die heterogene Katalyse	46
3.2	Anforderungen an einen FCC-Katalysator	56
3.3	Die aktive Komponente, der <i>Zeolith</i>	57
3.3.1	Kristallographische Struktur	57
3.3.2	Die Größe der Elementarzelle	58

3.3.3	Das Si/Al-Verhältnis	59
3.3.4	Herstellung	60
3.4	Die Hilfskomponente, die <i>Matrix</i>	63
3.4.1	Eigenschaften der Matrix	63
3.4.2	Das Z/M-Verhältnis	64
3.5	Die Mechanismen des katalytischen Crackens	65
3.6	Getestete Katalysatoren	68
3.6.1	Katalysatoren mit hoher Olefin-Selektivität	69
3.6.2	Katalysatoren mit reduziertem Seltenerd-Anteil	71
4	Der experimentelle Aufbau	73
4.1	Die Versuchsdurchführung	74
4.2	Die Versuchsauswertung	76
4.2.1	Produktlumps	76
4.2.2	Die Konversion	78
4.2.3	Das C/O-Verhältnis	78
4.3	Prototyp 1: Die FCC-Technikumsanlage	81
4.4	Prototyp 2: Die FCC-Pilotanlage	85
5	Durchgeführte Experimente und Ergebnisse	89
5.1	Fettsäuremethylester (FAME)	90
5.2	Test von FCC-Katalysatoren mit hoher Olefin-Selektivität	97
5.2.1	Ergebnisse von KATbase	99
5.2.2	Ergebnisse von KAT ₁	104
5.2.3	Ergebnisse von KAT ₂	109
5.2.4	Ergebnisse von KAT ₃	114
5.2.5	Vergleich der Ergebnisse	119
5.3	Test von FCC-Katalysatoren mit reduziertem Seltenerd-Anteil	126
5.3.1	Ergebnisse von REFbase	128
5.3.2	Ergebnisse von REF ₁	131
5.3.3	Ergebnisse von REF ₂	134
5.3.4	Vergleich der Ergebnisse	137
5.4	Kunststoff-Depolymerisate	140
5.4.1	Ergebnisse von POLY ₁	142
5.4.2	Ergebnisse von POLY ₂	149
5.4.3	Ergebnisse von POLY ₃	156
5.4.4	Vergleich der Ergebnisse	163
5.5	iC ₅	166

6 Zusammenfassung und Ausblick	170
6.1 Zusammenfassung	171
6.1.1 Eine nachhaltige Produktion von Treibstoffen und Petrochemi- kalien	171
6.1.2 Untersuchung von Katalysatoren mit reduziertem Seltenerd- Anteil	174
6.1.3 Rohstoffliches Recycling von Kunststoffen	175
6.2 Ausblick	177
Appendix	179
Literaturdaten	180
Abkürzungsverzeichnis	182
Symbolverzeichnis	184
Abbildungsverzeichnis	185
Tabellenverzeichnis	188
Literatur	190
Curriculum Vitæ	198
Publikationen	199

Danksagung

Für die Entstehung dieser Arbeit bin ich vielen Menschen in meinem Leben zu Dank verpflichtet. Jede/r trug – auf seine/ihre Art und Weise – zum Erfolg bei. Um nicht in die Verlegenheit zu kommen, entscheiden zu müssen, wer mich mehr unterstütze, möchte ich den Menschen in der Reihenfolge danken, in der sie in mein Leben traten.

Ein großer Dank gebührt meinen Eltern, die ich sehr liebe.

Auch möchte ich meinem guten Freund Markus danken, der mich bereits seit der Mittelschule begleitet, und mit mir anschließend noch durch das Chemiestudium ging. Unvergessen bleiben die zahllosen Stunden des Lernens im „7. Stock“, in Parks oder Kaffeehäusern. Auch nach dem Studium trug er durch seine Gesellschaft bei einigen Mittagessen viel zur Aufrechterhaltung meiner leiblichen Kräfte bei.

Der wichtigste Mensch in meinem Leben ist meine Katrin. Sie ist die Frau, die ich liebe, und das nicht nur, weil sie genug Motivation und Ehrgeiz für uns beide besitzt.

Im Laufe meines Studiums lernte ich meinen späteren Betreuer Alex kennen. Unvergesslich bleiben die vielen Stunden des Gedankenaustausches bei einer Tasse Kaffee oder bei der Interpretation kryptischer Versuchsergebnisse.

Während meine Diplomarbeit lernte ich schließlich meine Kollegen (und zukünftigen Freunde) Christoph und Peter kennen. Ihre Erfahrung löste so manche meiner Fragen im Nu. Darüber hinaus hatte ich die Gelegenheit, mit Peter einige Konferenzen zu besuchen und Urlaube zu verbringen. Viva Las Vegas!

Schließlich lernte ich im Laufe der Jahre viele andere meiner Kollegen noch besser kennen. Neben den Vergasern („General Merchandise“) lernte ich meinen Freund Harald kennen. Ihm verdanke ich die Einsicht, dass man alles reparieren kann. Man muss es vorher nur zerlegen.

Dank Harald kam ich schließlich auch zur Mittagsgruppe. Neben allerlei Köstlichkeiten von Frau Zeman gab es auch immer wieder Grund zur Freude, etwa wenn die Wahl auf Brotsuppe anstatt auf Erbsensuppe fiel.

1 Einleitung

1.1 Eine nachhaltige Produktion von Treibstoffen und Petrochemikalien

Ein zentraler Aspekt dieser Arbeit dreht sich um die nachhaltige Produktion von Treibstoffen und Petrochemikalien. Der Einsatz von biogenen Rohstoffen im Bereich der Kraftstoffe beschränkt sich in der öffentlichen Wahrnehmung hauptsächlich auf die Erzeugung von Bio-Ethanol oder auf Diesel-Ersatzstoffe.

Bio-Ethanol ist ein Alkohol, welcher aus biogenen Ressourcen stammt (häufig durch mikrobielle Gärungen erhalten). Er wird meist als Beimengung zur Erhöhung des Bio-Anteils dem fossilen Benzin zugesetzt. Ethanol ist Benzin nur bedingt ähnlich. So ist etwa der Heizwert von Ethanol niedriger als der von Benzin, weswegen mehr Kraftstoff in die Brennkammer eingespritzt werden muss. Gleichzeitig ist die Klopf-festigkeit von Ethanol höher als jene von Benzin, was eine Änderung der Zündcharakteristik des Motors nötig macht.

Im Unterschied dazu sind Pflanzenöle hinsichtlich ihrer Zündcharakteristik und Siedebereichs konventionellem (also aus fossilen Rohstoffen gewonnenem) Diesel sehr ähnlich. Daher kann man (v. a. wenig anspruchsvolle) Dieselmotoren direkt mit Pflanzenölen betreiben (am Rande sei noch erwähnt, dass der von Rudolf Diesel ursprünglich konstruierte Diesel-Motor ohnedies auf die Verwendung von Pflanzenölen ausgelegt war). Der Nachteil hierbei ist, dass Pflanzenöle eine hohe Viskosität besitzen, die sich nachteilig auf das Einspritzverhalten im Motor auswirkt (Demirbas, 2009).

Neben einer Reihe von Verfahren, die Viskosität zu senken, ist v. a. eine technisch bedeutsame Methode hervorzuheben: die Pflanzenöle werden dabei einer *Umesterung* unterzogen. Dabei wird das Glycerin-Gerüst des Öls durch Methanol ersetzt. Der so erhaltene Kraftstoff wird allgemein als Biodiesel (genauer: FAME) bezeichnet.

Ein gänzlich anderer, jedoch nur selten beachteter Ansatz ist es, Pflanzenöle katalytisch zu spalten.

Es konnte in vorangegangenen Arbeiten (z. B. Reichhold et al., 2002; Reichhold et al., 2004; Weinert et al., 2011; Weinert et al., 2012) gezeigt werden, dass hierbei sehr gute Resultate erhalten werden. Die für den FCC-Prozess eingesetzten Katalysatoren (Zeolithe) sind in der Lage, ein qualitativ sehr hochwertiges Benzin zu erzeugen (also mit sehr hohen Oktanzahlen). Gleichzeitig werden die (wie in jeder Biomasse) enthaltenen Sauerstoffverbindungen (*Oxygenate* genannt) in Form von Wasser abgetrennt. Dies ist insofern von großer Bedeutung, als die (polaren) Sauerstoffverbindungen (von Bio-Ethanol und Biodiesel) eine Reihe von Problemen mit sich bringen:

- erhöhte Hygroskopizität
- starke Lösungsmittleigenschaften
- verringerte Lagerbeständigkeit (bedingt durch biologische Abbaubarkeit)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das katalytische Spalten von FAME (im Gegensatz zu raffinierten Pflanzenölen) getestet. Der Grund dafür liegt in den freien Fettsäuren, die in Pflanzenölen enthalten sind. Es ist potentiell möglich, dass diese – trotz ihrer vergleichsweise geringen Säurestärke – bei Kontakt mit Anlagenteilen (etwa Rohrleitungen oder Ventile) zu Korrosion führen. Ein anderes Problem besteht in dem Vorhandensein von Phosphorverbindungen (Lecithine), da Phosphor den Katalysator schädigen kann.

Ein wertvolles „Nebenprodukt“ des FCC-Prozesses sind kurzkettige (also gasförmige) Alkene, sog. Olefine. Im Normalfall erzielen Olefine (allen voran Ethylen und Propylen) weitaus höhere Marktpreise als Benzin. Im Rahmen der Optimierung des Produktspektrums wird daher meist auf eine sehr hohe Olefinausbeute Wert gelegt. Neben der Erhöhung des Temperaturniveaus im Reaktor (der Risermitteltemperatur) hat sich die Verwendung speziell angepasster Katalysatoren als besonders effektiv erwiesen.

Die hier getesteten Katalysatoren mit hoher Olefin-Selektivität wurden – zusätzlich zu VGO, dem Standardeinsatzstoff für die FCC – mit raffiniertem Rapsöl getestet. Die Kombination von optimiertem Katalysator mit biogenem Einsatzstoff führt zur Bildung von „Bio-Olefinen“. Diese können in weiterer Folge zu einem „nicht-fossilen Kunststoff“ verarbeitet werden, der – anders als *Bio-Plastics*, wie Stärke- oder Zellulose-basierte Kunststoffe – exakt dieselben Eigenschaften besitzt wie konventionelle Kunststoffe.

Eine andere Möglichkeit für nachhaltige Einsatzstoffe im FCC-Prozess wurde in veröltem Lignin gesucht. In der vorliegenden Form ist dieser Feed jedoch nicht verarbeitbar. Bei Kontakt mit dem heißen Bettmaterial der FCC-Anlage kam es binnen kürzester Zeit zur vollständigen Verkokung der Feedinleitung. Es konnten daher keine verwertbaren Ergebnisse erhalten werden.

Einen möglichen Ansatz für dieses Problem bietet jedoch der Einsatz von iC_5 . Dieser Feed wird in der FCC-Anlage praktisch nicht gecrackt, sondern wird nur mit dem Produktgasstrom durch den Reaktor transportiert. So wäre es dann vielleicht möglich, sehr schwere Einsätze (wie etwa veröltes Lignin, Pyrolyseöle oder ähnliche Stoffe) zu „verdünnen“, und so verarbeiten zu können. Aus organisatorischen Gründen war es jedoch leider noch nicht möglich, diesen Ansatz auch in der Praxis zu testen. Dies ist jedoch im Rahmen eines zukünftigen Versuchsprogrammes geplant.

1.2 Die Reduktion des Anteils an Seltenerd-Metallen

Ein anderer Aspekt betrachtet Zeolithen, die in der FCC verwendeten Katalysatoren. Zu einer optimalen Betriebsweise ist es notwendig, dass der Katalysator an die jeweiligen Erfordernisse im Prozess (z. B. die Anlage oder den Einsatzstoff betreffend) angepasst wird. Ein dabei sehr wichtiger Parameter ist eng mit der Größe der Elementarzelle verknüpft. Im Zuge des Herstellungsprozesses (der Kristallisation aus gesättigter Lösung) kann diese durch ein entsprechendes Mischungsverhältnis der Ausgangsstoffe erreicht werden. Die primär für die Größe der Elementarzelle verantwortlichen Verbindungen sind Salze der Seltenerd-Metalle.

Anders als ihr Name suggeriert, sind die (meisten) *Metalle der seltenen Erden* vergleichsweise häufig in der Erdkruste zu finden (Tab. 1.1). So ist etwa Cer geringfügig häufiger als Kupfer, wohingegen die wichtigsten Edelmetalle (Silber, Gold und Platin) um Größenordnungen seltener sind als die (nicht radioaktiven) Seltenerd-Metalle mit der geringsten Häufigkeit (Lide, 2005).

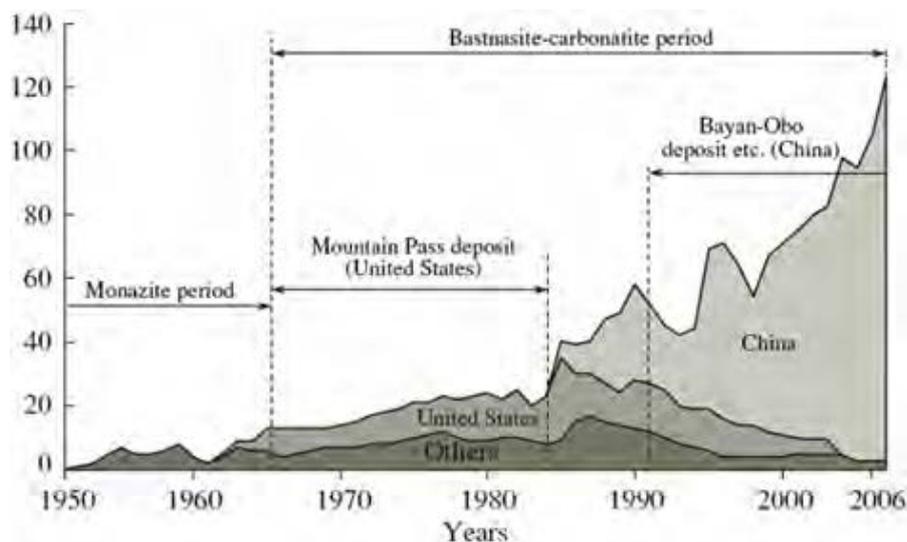


Abbildung 1.1: Weltweite Produktion an Seltenerd-Metallen im Zeitraum von 1950 – 2006. Angaben in Kilotonnen (10^6 kg) (Liedtke und Elsner, 2009)

Dennoch tragen sie ihren Namen nicht zu unrecht. Anders als die meisten Rohstoffe kommen sie nur selten in nennenswerten Lagerstätten vor. Die größten Lagerstätten befinden sich in den USA (*Mountain Pass Mine*, Kalifornien) und China (*Bayan Obo Mine*, Innere Mongolei). Im Zeitraum der 1960er bis in die 1980er Jahre war die Mountain Pass Mine der weltgrößte Produzent von Seltenerd-Metallen (Abb. 1.1). Ab Anfang der 1990er Jahre steigerte die chinesische Bayan Obo Mine ihre Produktion immer mehr, bis der Weltmarkt mit Seltenerd-Metallen förmlich überschwemmt

Tabelle 1.1: Die Häufigkeit der Metalle der Seltenen Erden in der Erdkruste im Vergleich mit anderen ausgewählten Elementen (Lide, 2005).

Rang	Element	Symbol	Häufigkeit [mg/kg]
1	<i>Sauerstoff</i>	O	$4,6 \cdot 10^5$
2	<i>Silizium</i>	Si	$2,8 \cdot 10^5$
3	<i>Aluminium</i>	Al	$8,2 \cdot 10^4$
4	<i>Eisen</i>	Fe	$5,6 \cdot 10^4$
10	<i>Wasserstoff</i>	H	$1,4 \cdot 10^3$
17	<i>Kohlenstoff</i>	C	$2,0 \cdot 10^2$
25	Cer	Ce	$6,6 \cdot 10^1$
26	<i>Kupfer</i>	Cu	$6,0 \cdot 10^1$
27	Neodym	Nd	$4,2 \cdot 10^1$
28	Lanthan	La	$3,9 \cdot 10^1$
29	Yttrium	Y	$3,3 \cdot 10^1$
31	Scandium	Sc	$2,2 \cdot 10^1$
39	Praseodym	Pr	9,2
40	Samarium	Sm	7,5
41	Gadolinium	Gd	6,2
42	Dysprosium	Dy	5,2
44	Erbium	Er	3,5
45	Ytterbium	Yb	3,2
52	Europium	Eu	2,0
56	Holmium	Ho	1,3
59	Terbium	Tb	1,2
61	Lutetium	Lu	$8,0 \cdot 10^{-1}$
62	Thulium	Tm	$5,2 \cdot 10^{-1}$
68	<i>Silber</i>	Ag	$7,5 \cdot 10^{-2}$
74	<i>Platin</i>	Pt	$5,0 \cdot 10^{-3}$
75	<i>Gold</i>	Au	$4,0 \cdot 10^{-3}$
90	Promethium	Pm	instabiles Zerfallsprodukt

wurde, und der Verkaufspreis einbrach. 2002 wurde die Mountain Pass Mine nach Abwasserproblemen wegen mangelnder Rentabilität stillgelegt (Haxel et al., 2002). Im Jahr 2009 verkündete die chinesische Regierung, dass man Quoten für die Ausfuhr von Seltenerd-Metall-Oxiden einführen wolle (Liedtke und Elsner, 2009).

Da China (zumindest vorerst noch) ein Quasi-Monopol auf die Produktion von Seltenerd-Metallen hat, ist die Technologiebranche von China und seiner Exportbereitschaft abhängig. 2012 brachten die EU, die USA und Japan den Fall vor die WTO (*World Trade Organization*) mit Sitz in Genf (FAZ, 2012). China protestierte und gründete einen Wirtschaftsverband für Seltene Erden (Spiegel, 2012).

Die schlechte Verfügbarkeit bedingt durch die angespannte politische Situation führte dazu, dass die Preise am Weltmarkt signifikant anstiegen. Dementsprechend ist es ökonomisch sehr sinnvoll, sich nach Wegen aus der Abhängigkeit von diesem Rohstoff umzusehen. In Kooperation mit der OMV Refining & Marketing GmbH konnte so eine Versuchsserie mit FCC-Katalysatoren mit reduziertem Seltenerd-Anteil durchgeführt werden. Die Katalysatorproben wurden direkt von der Fa. W.R. Grace & Company zur Verfügung gestellt. Da die Kosten des Katalysators zu einem großen Teil auf den Gehalt an Seltenerd-Metallen zurückzuführen sind, kann eine Reduktion desselben deutlich zur Kostensenkung in der Raffinerie beitragen.

Ein zweiter – nicht weniger wichtiger – Grund neben den Kosten ist aber auch die dramatische Umweltverschmutzung, die direkt auf den Abbau der Seltenerd-Metall-Erze zurückzuführen ist. Gemäß einer Stellungnahme der Chinesischen Gesellschaft für Seltene Erden fallen pro Tonne abgebautem Seltenerd-Metall 9.600 – 12.000 m³ Abgas an, welches mit Feinstaub, SO₂, H₂SO₄ und HF kontaminiert ist. Leider kann davon ausgegangen werden, dass die Abgasreinigung nicht den europäischen Standards entspricht.

Nicht zuletzt stellen die Metalle der Seltenen Erden auch eine limitierte Ressource dar (wenngleich nicht durch die Häufigkeit, sondern vielmehr durch die Verfügbarkeit von abbauwürdigen Lagerstätten). Die Verwendung von FCC-Katalysatoren mit reduziertem Anteil an Seltenerd-Metallen trägt somit zu einem ersten Schritt in Richtung eines nachhaltigen Umgangs mit diesen Rohstoffen bei.

1.3 Rohstoffliches Recycling von Kunststoffen

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem rohstofflichen Recycling von Kunststoff. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf die Polyolefine (also v. a. Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP)) gelegt.

Im Rahmen eines gesamt-österreichischen Konzeptes plant die OMV Refining & Marketing GmbH ein Recyclingnetz für Kunststoffe aufzubauen. Die zentrale Forderung dabei ist, nicht Kunststoffe allgemein zu „verbieten“ oder „verbannen“, sondern nur bestimmte Arten. Kunststoffe, welche in einem (idealerweise) geschlossenen Kreislauf aufbereitet und wiederverwendet werden können, sollen im Gegenzug gefördert werden.

Das steht im Einklang mit der Strategie der OMV Refining & Marketing GmbH, mittels FCC-Prozess weniger Treibstoffe, dafür mehr Petrochemikalien, herzustellen.

Im Idealfall könnte ein Kunststoff-Lebenszyklus folgendermaßen aussehen: über den FCC-Prozess werden (aus fossilen oder noch besser erneuerbaren Rohstoffen) Olefine erzeugt. Allen voran Ethylen und Propylen würden zur Kunststoff-Erzeugung in Polymerisationsanlagen verwendet werden. Die erhaltenen Kunststoffe (PE und PP) würden – in Form von Gebrauchsgütern – in Umlauf gebracht und vom Verbraucher genutzt werden. Nach Ablauf der Lebenszeit des Kunststoffes würde dieser getrennt gesammelt und einem Depolymerisationsverfahren zugeführt werden. Dieses würde – wie die ursprüngliche Erzeugung der Olefine – von der OMV Refining & Marketing GmbH durchgeführt werden. Die depolymerisierten Kunststoffe würden im Anschluss katalytisch gespalten werden (z. B. *Co-Processing* in der FCC) und erneut als Olefine verarbeitet werden.

Der verwendete Depolymerisations-Prozess wurde von der OMV Refining & Marketing GmbH bereits zum Patent international angemeldet (Hofer, 2012).

Auch wenn man natürlich nicht davon ausgehen kann, dass ein vollständiges Recycling möglich ist (also keinerlei Verluste auftreten), so ist – schon allein aus thermodynamischer Sicht – ein teilweises, stoffliches Recycling einer ausschließlichen thermischen Verwertung immer vorzuziehen.

Für diese Arbeit wurde ein Materialmuster aus einer Testanlage der OMV Refining & Marketing GmbH und zwei Muster der Fa. Logmed Cooperation GmbH zur Verfügung gestellt. Die drei erhaltenen Proben (*Depolymerisate*) wurden auf ihre Eignung für den FCC-Prozess untersucht.

2 Beschreibung der Einsatzstoffe

2.1 Hydriertes Vakuumgasöl

Hydriertes VGO ist der Standardfeed für den FCC-Prozess. Um eine höhere Aussagekraft der Experimente zu gewährleisten, wurden alle Versuchsergebnisse anderer Einsatzstoffe mit VGO-Versuchen verglichen.

2.1.1 Herstellung und Gewinnung

Vakuumgasöl ist ein Siedeschnitt von Erdöl und wird daher bei der Raffination gewonnen. Es stellt das Kopfprodukt der Vakuumdestillation von atmosphärischem Rückstand dar. Für die weitere Verarbeitung wird VGO hydriert. Dabei wird unter großem Wasserstoff-Partialdruck (25 – 50 bar) bei einer Reaktionstemperatur von 250 – 380 °C hauptsächlich der Schwefel katalytisch selektiv hydriert. Die große Anforderung an den Katalysator liegt dabei in der Schwefelbeständigkeit. Dieser Prozess wird auch *Hydrotreating* oder Hydrodesulfurierung (HDS) genannt (Reinicke et al., 2005).

Die Vorbehandlung von VGO hat darüber hinaus großen Einfluss auf die erhaltenen Produkte. Eine Studie, die hydriertes VGO mit nicht-hydriertem VGO als Einsatzstoff für katalytisches Cracken verglich, fand, dass sich die allgemeine Produktzusammensetzung (also die Verteilung der Lumps) kaum veränderte (Konversion stieg um 2 % bei hydriertem VGO). Dennoch gab es große Unterschiede in der Qualität der Produkte, da hydriertes VGO zu einem Anstieg der Monoaromaten im flüssigen Produkt um 8 % führte.

2.1.2 Chemische und physikalische Charakterisierung

Das verwendete Vakuumgasöl stammt aus der Großanlage der Raffinerie Schwechat der OMV Refining & Marketing GmbH (einer Tochtergesellschaft der OMV AG). Es wurde vom Feedstrom der FCC-Großanlage abgezweigt, und wurde folglich zuvor einer HDS unterzogen.

VGO hat einen Siedebereich von etwa 300 – 650 °C (siehe Abb. 2.1) und besteht hauptsächlich aus vier chemischen Verbindungsklassen (siehe Abb. 2.2):

- *n*-Paraffine (lineare Alkane)
- *i*-Paraffine (verzweigte Alkane)
- Naphthene (Cyclo-Alkane)
- Aromaten (Cyclo-Alkane mit besonderer Elektronenkonfiguration)

2 Beschreibung der Einsatzstoffe

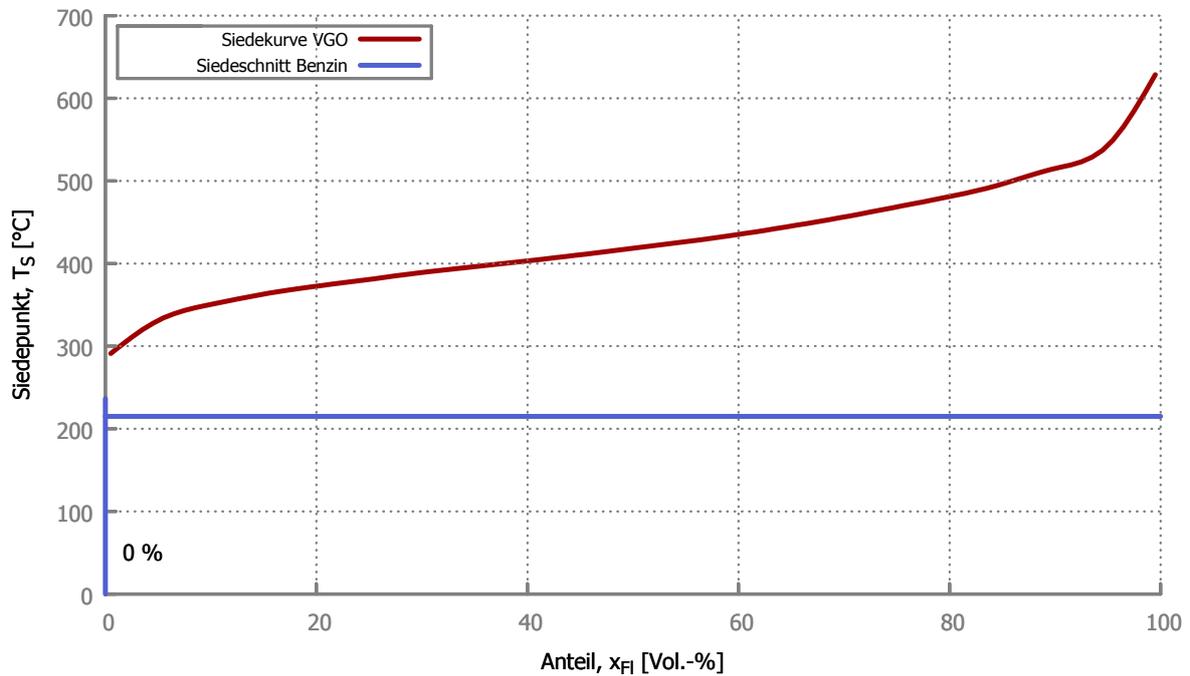


Abbildung 2.1: Die Siedekurve des verwendeten Vakuumschlackgasöls.

Der Siedeverlauf wurde nach ASTM D7169 bzw. ASTM D6352 bestimmt. Der Siedebeginn ($T_S(0,5 \%)$) liegt bei 291,1 °C, das Siedeende ($T_S(99,5 \%)$) liegt bei 628,5 °C. Der Anteil der Komponenten im Siedebereich von Benzin ($T_S \leq 215 \text{ °C}$) liegt bei 0 %.

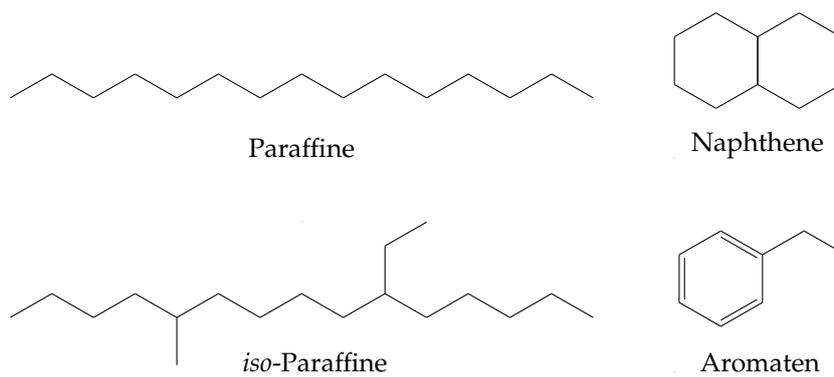


Abbildung 2.2: Exemplarische Strukturen der vier Hauptverbindungsklassen von VGO.

Die physikalischen und chemischen Referenzparameter werden in Tab. 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des verwendeten Vakuumgasöls.

Getestet nach	Merkmal	Wert	Einheit
EN ISO 12185	Dichte	0,8973	g/cm ³
DIN 51774	Bromzahl	1,6	g/100 g
DIN ISO 3016	Pourpoint	36,0	°C
EN ISO 20846	Schwefelgehalt	120,0	mg/kg
ASTM D4629	Stickstoffgehalt	298,0	mg/kg
	Monoaromaten	21,30	Gew.-%
	Diaromaten	9,10	Gew.-%
	Triaromaten	1,30	Gew.-%
	Polyaromaten	2,90	Gew.-%
	Gesamtaromaten	34,60	Gew.-%

2.2 Leichtes Kreislauföl

Leichtes Kreislauföl (*light cycle oil*, LCO) ist ein Produkt des FCC-Prozesses. Der hohe Aromatengehalt ist der Grund, warum (in der Raffinerie) LCO hauptsächlich als Einsatz für den Hydrocrack-Prozess verwendet wird.

2.2.1 Herstellung und Gewinnung

LCO ist eines der Produkt-Lumps des FCC-Prozesses. Es ist definitionsgemäß jene Produktfraktion, deren Siedelage im Bereich von $215\text{ °C} < T_S \leq 320\text{ °C}$ liegt. Bedingt durch den Crackmechanismus (siehe Kapitel 3.5) kommt es bei der Reaktion an Zeolithen zur Bildung stark aromatischer Produkte. Diese Produkte sind – sofern sie im passenden Siedebereich liegen – ein hervorragender Kraftstoff für Ottomotoren (Benzin).

Die Siedelage von LCO erlaubt jedoch nur den Einsatz als Diesel oder Heizöl. Der hohe Aromatengehalt wirkt sich stark nachteilig auf die Cetanzahl (ein Maß für die Zündwilligkeit des Kraftstoffes, wichtig bei Dieselmotoren) aus. Die Verwendungsmöglichkeiten sind daher einerseits *blending* (also Beimischen zu Kraft- oder Heizstoffen von zu hoher Qualität) und andererseits die Weiterverarbeitung im *Hydrocracker* (ein katalytisches Crackverfahren unter hohem Wasserstoffpartialdruck) (Gary et al., 2007).

Der hohe Aromatengehalt von LCO ist der Grund dafür, dass ein (weiteres) Cracken im FCC-Prozess praktisch nicht möglich ist. LCO ist (größtenteils) inert unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen. Obwohl davon ausgegangen werden kann, dass ein sehr geringer Anteil gespalten wird, verdampft der Hauptteil lediglich bei Kontakt mit dem heißen Katalysator und verlässt den Reaktor mit dem Produktgasstrom.

2.2.2 Chemische und physikalische Charakterisierung

Das verwendete LCO stammt aus der Großanlage der Raffinerie Schwechat der OMV Refining & Marketing GmbH. Es wurde aus dem Produktstrom der FCC durch Destillation abgetrennt. Durch eine Siedeanalyse wurde ermittelt, dass das verwendete LCO einen Siedebereich von etwa 200 – 400 °C (siehe Abb. 2.3) hat. Damit befinden sich 70 % des Einsatzstoffes im Norm-Siedebereich.

Die Zusammensetzung (bes. die Aromatenverteilung) von einem typischen LCO ist in Tab. 2.2 zusammengefasst (Gutiérrez et al., 2012).

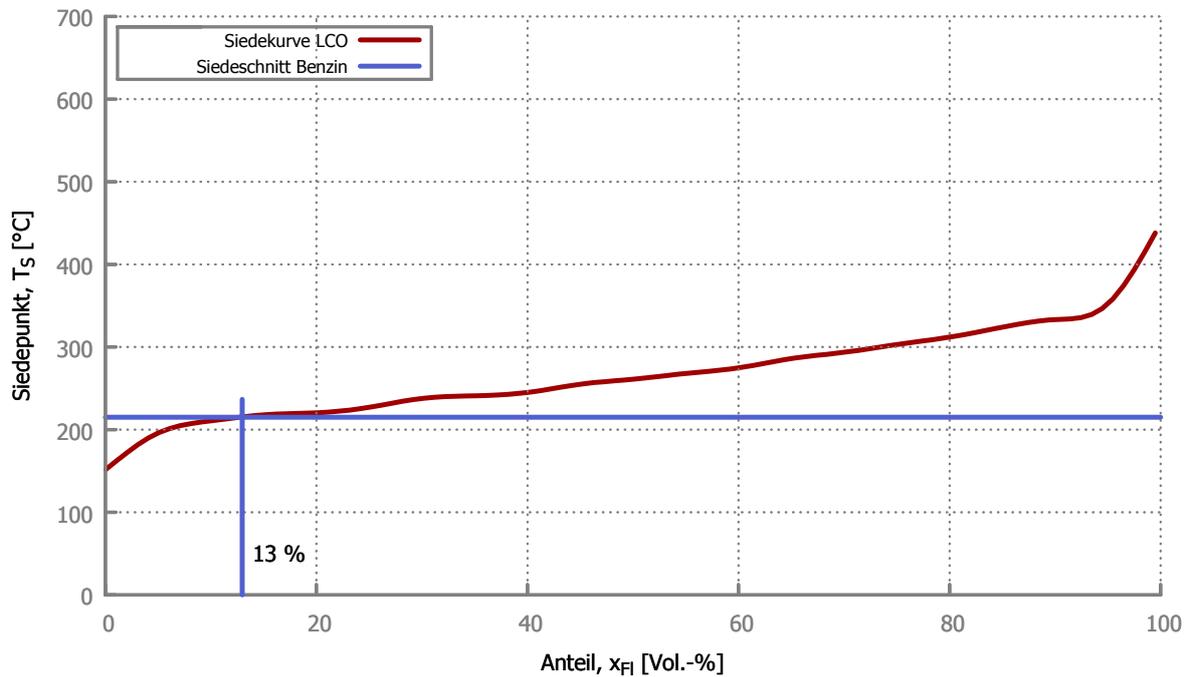


Abbildung 2.3: Die Siedekurve des verwendeten LCOs.

Der Siedeverlauf wurde nach ASTM D7169 bzw. ASTM D6352 bestimmt. Der Siedebeginn ($T_S(0,5 \%)$) liegt bei $152,0 \text{ °C}$, das Siedeende ($T_S(99,5 \%)$) liegt bei $438,0 \text{ °C}$. Der Anteil der Komponenten im Siedebereich von Benzin ($T_S \leq 215 \text{ °C}$) liegt bei 13 %.

Tabelle 2.2: Die chemische Zusammensetzung von LCO (Gutiérrez et al., 2012).

Chemischer Verbindungstyp	Wert	Einheit
<i>n</i> -Paraffine	5,43	Gew.-%
<i>i</i> -Paraffine	5,18	Gew.-%
Olefine	1,55	Gew.-%
Naphthene	0,81	Gew.-%
Gesamtaromaten	79,23	Gew.-%
Monoaromaten	29,16	Gew.-%
Diaromaten	28,51	Gew.-%
Triaromaten	16,44	Gew.-%
Polyaromaten	5,12	Gew.-%
Nicht identifiziert	7,80	Gew.-%

2.3 Depolymerisierte Kunststoffe

Kunststoffe zählen zu den wichtigsten Werkstoffen im 21. Jahrhundert. Ohne sie wären viele Dinge des Alltags nicht denkbar. Sie tragen indirekt auch zur CO₂-Einsparung bei. Dies geschieht z. B. durch:

- Senkung des Treibstoffverbrauchs (sowohl durch Reduktion des Eigengewichts der Transportmittel, als auch durch Reduktion des Gewichts der transportierten Waren und Verpackungen)
- Senkung des Heizenergieverbrauchs (durch Verbesserungen der Gebäudeisolationen, z. B. Niedrig-Energie-, Passiv- und auch Plus-Energie-Bauweise)
- Senkung des Energieverbrauchs zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen (z. B. Verarbeitung von Kunststoff anstatt Metall oder Beton)

Hinzu kommt, dass die Kunststoffindustrie signifikant zum Wohlstand von Europa beiträgt. So finden etwa 1,45 Millionen Menschen Arbeit in einer der mehr als 60.000 Firmen, die Kunststoff erforschen, herstellen, entsorgen oder rezyklieren. Das entspricht ungefähr jedem 240. Arbeiter innerhalb der EU-27 (Eurostat, 2012b; Eurostat, 2012a). Zusammen erwirtschaftete die Kunststoffindustrie 2011 einen Umsatz von ca. 300 Milliarden Euro (APME, 2012).

Europa liegt – nach China und vor Nordamerika – auf Platz zwei der Kunststoffherzeugerländer (mit 21 % igem Anteil an der weltweiten Gesamtproduktion). Im Jahr 2011 wurden in Europa etwa 58 Millionen Tonnen Kunststoffe erzeugt, weltweit waren es sogar 280 Millionen Tonnen. Mit Ausnahme der Jahre der Weltwirtschaftskrise (2008 – 2009) kann die Industrie ein Wachstum von 9 % jedes Jahr vorzeigen. Den zumindest vorläufig noch exponentiellen Anstieg sieht man in Abb. 2.4.

Obwohl Produkte aus Kunststoffen eine vergleichsweise hohe Lebensdauer besitzen, führt die stetig wachsende Produktionsmenge zu (ebenso stetig wachsenden) Abfallmengen. Die (üblichen) Wege, mit Kunststoffabfällen umzugehen, sind (Marcilla et al., 2008):

- Deponieren
- Primär-Recycling
Das Primär-Recycling umfasst die mechanische Zerkleinerung der (vorsortierten) Kunststofffraktionen. Es wird auch als *werkstoffliche Verwertung* bezeichnet. Diese können dann je nach Kunststofftyp eingeschmolzen und erneut verarbeitet werden. Da die Qualität des Recycling-Kunststoffes nicht an die des jeweiligen Ausgangsmaterials herankommt, ist es üblich, den Recycling-Kunststoff mit neu hergestelltem Material zu mischen (Bagri und Williams, 2002).

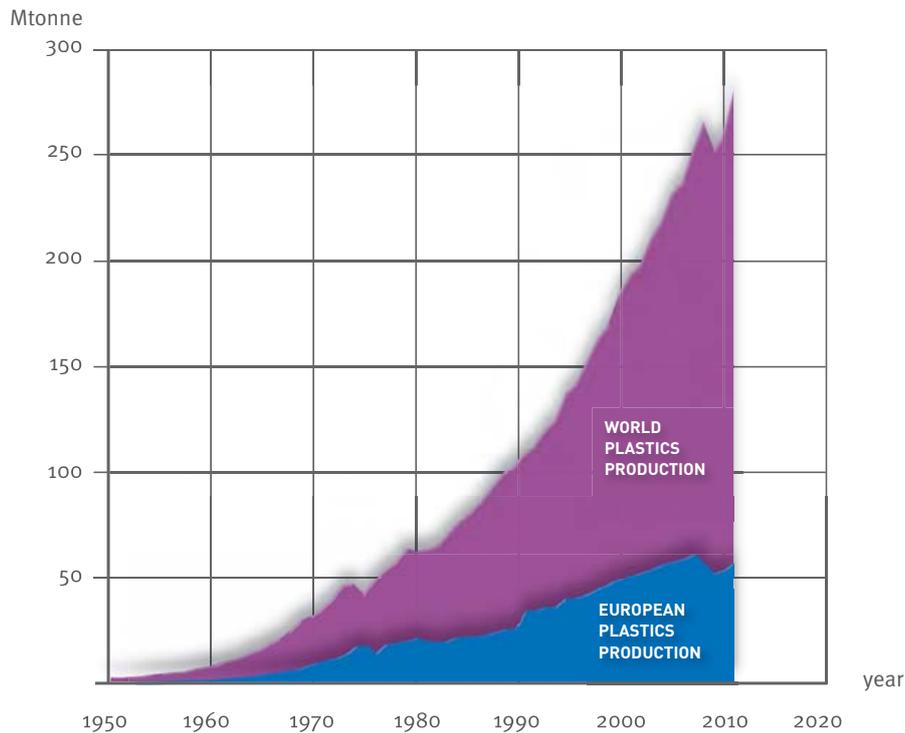


Abbildung 2.4: Die weltweite Kunststoffproduktion im Zeitraum 1950 – 2011. Nicht inkludiert sind Kunststofffasern (APME, 2012).

- Sekundär-Recycling

Sekundäres Recycling bedeutet eine *energetische Verwertung* der Kunststoffabfälle. Der Hauptvorteil dieser Methode gegenüber den Alternativen liegt darin, dass die Abfälle nicht sortiert werden müssen. Darüber hinaus haben Kunststoffe einen hohen Heizwert (ca. 46 MJ/kg), der mit dem von Treibstoffen vergleichbar ist. Der größte Nachteil liegt in der Notwendigkeit einer Abgasreinigung, da z. T. giftige und kanzerogene Gase bei der Verbrennung entstehen.

- Tertiär-Recycling

Tertiäres Recycling ist eine *rohstoffliche Verwertung* der Abfälle. Pyrolyse-Prozesse werden genutzt, um das Polymer strukturell aufzubrechen und kleinere Moleküle zu erhalten. Das Produktspektrum umfasst neben Gasen auch flüssige Kohlenwasserstoffe (Miskolczi et al., 2004). Die Verfahren beinhalten sowohl nicht-katalytische Prozesse (z. B. Pyrolyse im Wirbelbett (Kaminsky et al., 2004) oder eine Direktverölung in Lösungsmitteln wie VGO (Marcilla et al., 2008)), als auch kontinuierliche katalytische Pyrolyse (meist unter Verwendung von sauren Katalysatoren wie HZSM-5 (Angyal et al., 2009)). Auch neutrale Ka-

talysatoren (Uçar et al., 2002; Karagöz et al., 2003)) bzw. diskontinuierliche Verfahren (Cardona und Corma, 2000) finden Verwendung.

Im Jahr 2011 wurden in Europa 58 Millionen Tonnen Kunststoffe produziert. Gleichzeitig wurde von der kunststoffverarbeitenden Industrie eine Menge von 47 Millionen Tonnen Kunststoffendprodukten hergestellt. Die größten Anwendungsgebiete teilen sich dabei die folgende Sektoren auf:

- 39,4 % Verpackung
- 20,5 % Bauwirtschaft
- 8,3 % Automobilindustrie
- 5,4 % Elektronikindustrie

Die übrigen 26,4 % verteilen sich auf Haushaltsgeräte, Möbel und Einrichtungsgegenstände, Landwirtschaft, Sport, Gesundheit und Sicherheit (APME, 2012).

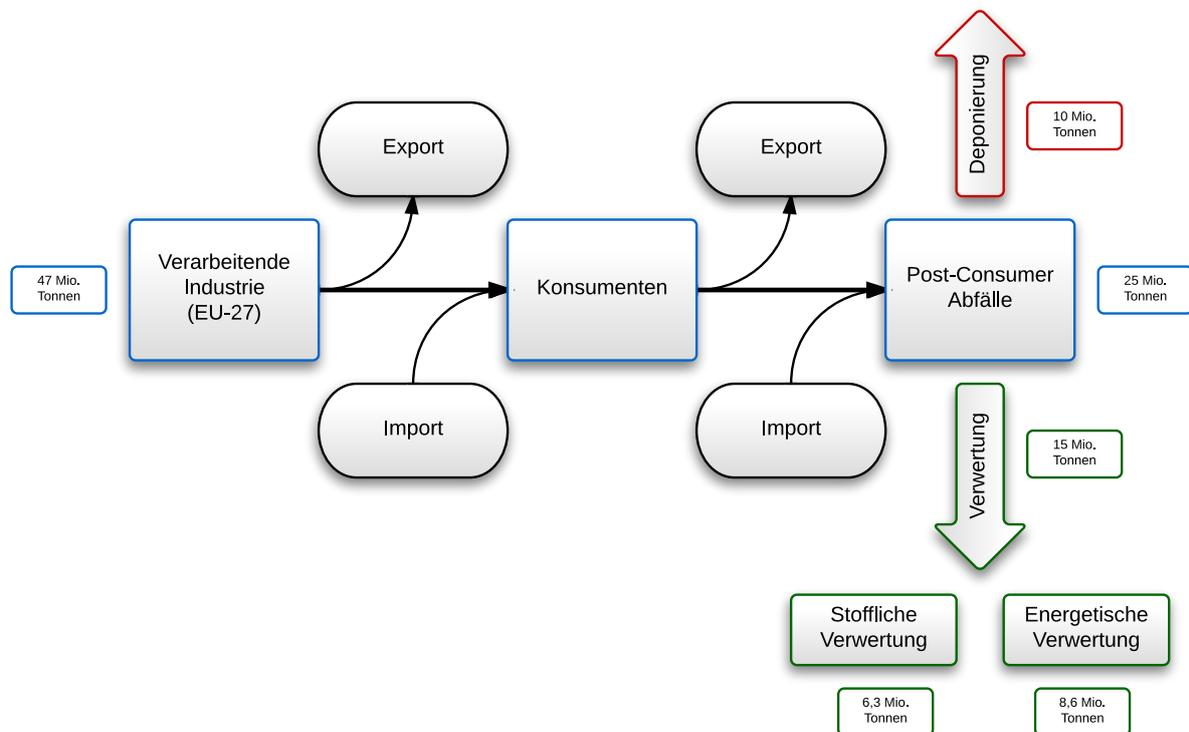


Abbildung 2.5: Der Produktlebenszyklus von Kunststoff in Europa. 2011 wurden 25,1 Millionen Tonnen Kunststoff in Europa entsorgt. Davon wurden 59,1 % verwertet und 40,9 % deponiert (alle Angaben gerundet APME, 2012).

Nach Gebrauch durch Konsumenten (und nach Einbezug aller Im- und Exporte) fiel im Jahr 2011 ein sog. *Post-Consumer*-Abfall von 25,1 Millionen Tonnen an. Davon konnten 59,1 % (das entspricht 14,9 Millionen Tonnen) einer weiteren Verwertung

zugeführt werden. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass etwas weniger als die Hälfte (42,3 %, also 6,3 Millionen Tonnen) in Form einer roh- oder werkstofflichen Verwertung im Materialkreislauf verblieben. 57,7 % (entspricht 8,6 Millionen Tonnen) wurden zumindest energetisch verwertet (Abb. 2.5).

Andererseits wurden 40,9 % der Post-Consumer-Abfälle (entsprechend 10,2 Millionen Tonnen) dem Material- bzw. Energiekreislauf durch Deponierung entzogen. Der Verlauf über die Jahre 2006 – 2011 ist in Abb. 2.6 dargestellt. Es ist jedoch bemerkenswert, dass der Anteil an deponierten Kunststoffabfällen (in Europa) stetig sank, obwohl die Gesamtmenge an Post-Consumer-Abfall leicht gestiegen ist (+2,4 % gegenüber dem Vorjahr). Der Abfall, der zur weiteren Verwertung gesammelt wurde, stieg ebenfalls an (+2,4 %). Dies ist auf ein wachsendes Bewusstsein in der Bevölkerung zurückzuführen, sowie Änderungen der Legislatur (APME, 2012).

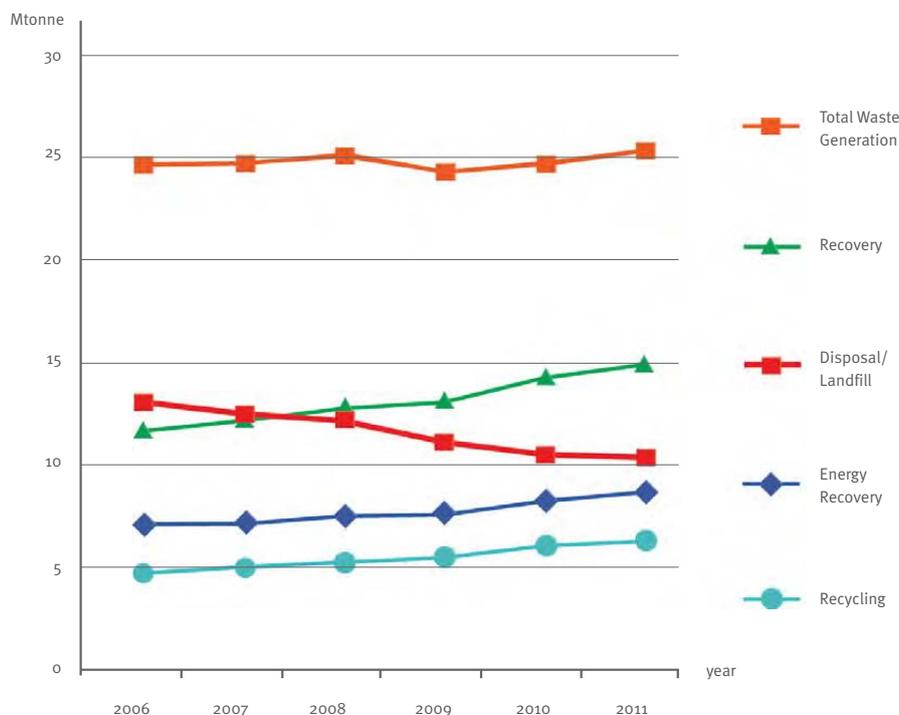


Abbildung 2.6: Die europäischen Post-Consumer-Kunststoffabfälle für den Zeitraum 2006 – 2011. Der Anteil an deponierten Kunststoffabfällen (rote Kurve) sank im betrachteten Zeitraum trotz des Anstiegs der Gesamtmenge um 2,4 % seit 2010. Gegengleich stieg der Anteil an verwerteten Kunststoffabfällen (grüne Kurve). Dieser Anteil setzt sich aus der Menge an energetisch verwerteten (dunkelblau) und den werk- und rohstofflich verwerteten (hellblau) Abfällen zusammen (APME, 2012).

Es zeigt sich, dass es starke Unterschiede zwischen den einzelnen Ländern gibt (siehe Abb. 2.7). Es überrascht nicht, dass jene Länder, die im Vergleich der Kunststoff-

Verwertungsraten die besten Ergebnisse erzielt haben, strengen gesetzlichen Vorgaben zur Deponierung von Post-Consumer-Abfällen folgen. Die Folgerung liegt nahe, dass ähnliche Auflagen im Rest Europas zu einer drastischen Verbesserung der Verwertungsraten führen würden.

Interessanterweise zeigt sich, dass es beinahe alle Länder schaffen, eine roh- bzw. werkstoffliche Verwertung von Kunststoffabfällen im Bereich von 15 – 30 % durchzuführen. Die energetische Verwertung schwankt hingegen – je nach Land – zwischen 0 – 75 %. Obwohl eine stoffliche Verwertung prinzipiell zu bevorzugen wäre, haben Länder mit nur geringer energetischer Verwertung von Kunststoffabfällen die Möglichkeit, relativ einfach ihren CO₂-Fußabdruck (*carbon footprint*) zu verbessern und günstige Energie zu erhalten. Dazu wären nur der Ausbau ihrer Müllverbrennungskapazitäten (oder allgemein der *Waste-to-Energy*-Kapazitäten) nötig (APME, 2012).

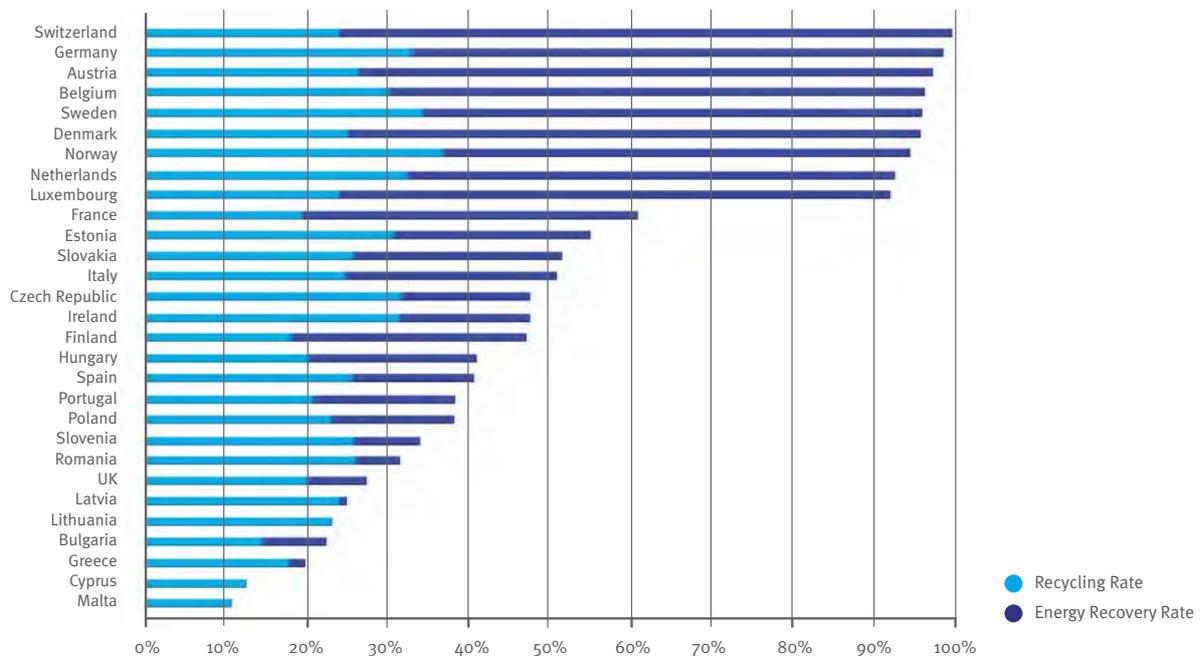


Abbildung 2.7: Die europäischen Kunststoff-Verwertungsraten für das Jahr 2011, nach Land. Die Angabe 100 % bezieht sich auf den Post-Consumer Kunststoffabfallanteil (APME, 2012).

2.3.1 Herstellung und Gewinnung

Im Rahmen der Crackversuche wurden verflüssigte Kunststoffe getestet. Diese werden im Folgenden als Depolymerisate bezeichnet.

Die Depolymerisate wurden nach unterschiedlichen Verfahren hergestellt. Die erste Probe, *POLY1*, wurde in einem Direktverölungsverfahren erhalten, welches von der OMV Refining & Marketing GmbH patentiert wurde (Hofer, 2012). Die zweite und die dritte Probe, *POLY2* und *POLY3*, wurden nach einem katalytischen Verölungsverfahren der Fa. Logmed Cooperation GmbH hergestellt (Logmed Cooperation GmbH, 2011). Im Folgenden soll auf beide Verfahren näher eingegangen werden.

- Verfahren der OMV Refining & Marketing GmbH

Dieses Verfahren gehört zu den Niedertemperaturdepolymerisationsverfahren. Die Reaktionstemperatur liegt bei 350 – 450 °C. Als Kunststoffe werden Polyolefine (insbesondere Polyethylen und Polypropylen) bzw. Polystyrol eingesetzt. Das Verfahren ist aufgrund der niedrigeren Reaktionstemperatur energetisch günstiger als Hochtemperaturprozesse. Ein großes Problem ist jedoch die – bedingt durch die geringere Temperatur – höhere Viskosität der Kunststoffschmelze.

Die neue Technologie hinter diesem Verfahren ist eine deutliche Verringerung (bis –80 %) der Viskosität durch Beimengung eines Lösungsmittels. Dieses sollte (um die Lösungseigenschaften zu verbessern) idealerweise einen hohen Aromatengehalt (zumindest 25 %) besitzen. Darüber hinaus ist es von Vorteil, wenn das Lösungsmittel ein höheres Siedende als die Reaktionstemperatur während der Depolymerisation aufweist. Aus diesen Gründen bietet sich LCO als Lösungsmittel an. Auch geklärtes Sumpföl (GSO) kann gut eingesetzt werden.

Durch die Erniedrigung der Viskosität ist ein guter und gleichmäßiger Wärmeeintrag gewährleistet. Es kommt dadurch zu keiner lokalen Überhitzung, die dann zu Verkokungen führen kann. Das Verfahren ist ein rein thermisches Depolymerisationsverfahren, es wird kein Katalysator verwendet.

- Verfahren der Logmed Cooperation GmbH

Dieses Verfahren ist im Gegensatz zum Vorigen ein katalytisches Niedertemperaturdepolymerisationsverfahren. Die Reaktionstemperatur liegt bei < 400 °C. Als Kunststoffe werden Polyolefine (insbesondere Polyethylen und Polypropylen) bzw. Polycarbonat eingesetzt. Zur Depolymerisation wird ein Katalysator und – abhängig von den Erfordernissen – eine Wasserstoffatmosphäre genutzt.

2.3.2 Chemische und physikalische Charakterisierung

Depolymerisat 1 (POLY1)

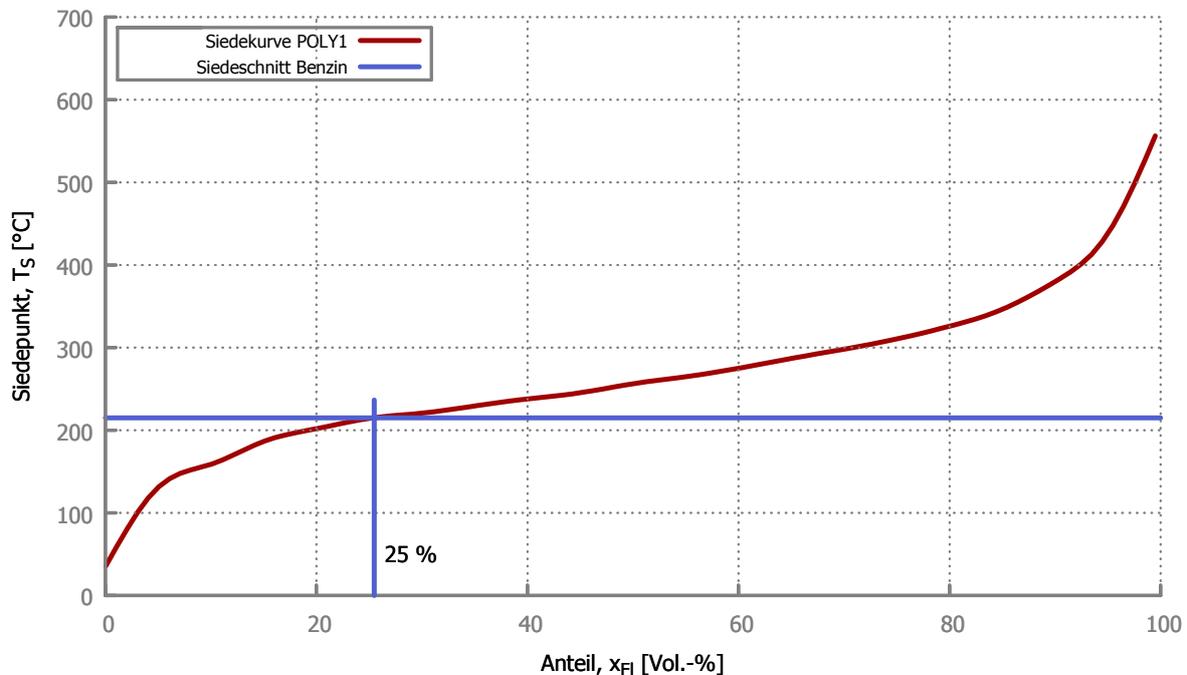


Abbildung 2.8: Die Siedekurve des Depolymerisats POLY1.

Der Siedeverlauf wurde nach ASTM D7169 bzw. ASTM D6352 bestimmt. Der Siedebeginn ($T_S(0,5\%)$) liegt bei $36,0\text{ °C}$, das Siedeende ($T_S(99,5\%)$) liegt bei $556,2\text{ °C}$. Der Anteil der Komponenten im Siedebereich von Benzin ($T_S \leq 215\text{ °C}$) liegt bei 25 %.

Das Depolymerisat POLY1 hat einen Siedebereich von etwa $100 - 500\text{ °C}$ (siehe Abb. 2.8). Der Anteil im Siedebereich von LCO ($215 - 320\text{ °C}$) beträgt 53 %, was auf den Herstellungsprozess zurückzuführen ist (siehe oben). Dies muss natürlich bei der Betrachtung und Bewertung der Crack-Ergebnisse berücksichtigt werden.

Die Zusammenfassung der physikalischen und chemischen Charakterisierung ist in Tab. 2.3 dargestellt. Der Gesamtaromatenanteil ist mit 45 % – bedingt durch den Einsatz von LCO – erwartungsgemäß hoch. Die Aromaten sind zum überwiegenden Teil Diaromaten (27 %). Der Anteil an Monoaromaten liegt bei etwa der Hälfte (13 %).

Diese Zusammensetzung wirkt sich auch auf die Siedekurve aus, da nur die Monoaromaten dem Benzin-Lump zugerechnet werden. Di-, Tri- und Polyaromaten findet man hingegen im LCO & Rückstand-Lump (siehe auch Tab. A1 im Anhang).

Tabelle 2.3: Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Depolymerisats POLY1.

Getestet nach	Merkmal	Wert	Einheit
EN ISO 12185	Dichte	0,8613	g/cm ³
DIN 51774	Bromzahl	34,0	g/100 g
	Stickstoffgehalt	0,1	Gew.-%
	Schwefelgehalt	< 0,1	Gew.-%
	Kohlenstoffgehalt	88,3	Gew.-%
	Wasserstoffgehalt	11,4	Gew.-%
	Sauerstoffgehalt	0,2	Gew.-%
	Monoaromaten	12,6	Gew.-%
	Diaromaten	27,2	Gew.-%
	Triaromaten	4,4	Gew.-%
	Polyaromaten	1,0	Gew.-%
	Gesamtaromaten	45,2	Gew.-%

Depolymerisat 2 (POLY2)

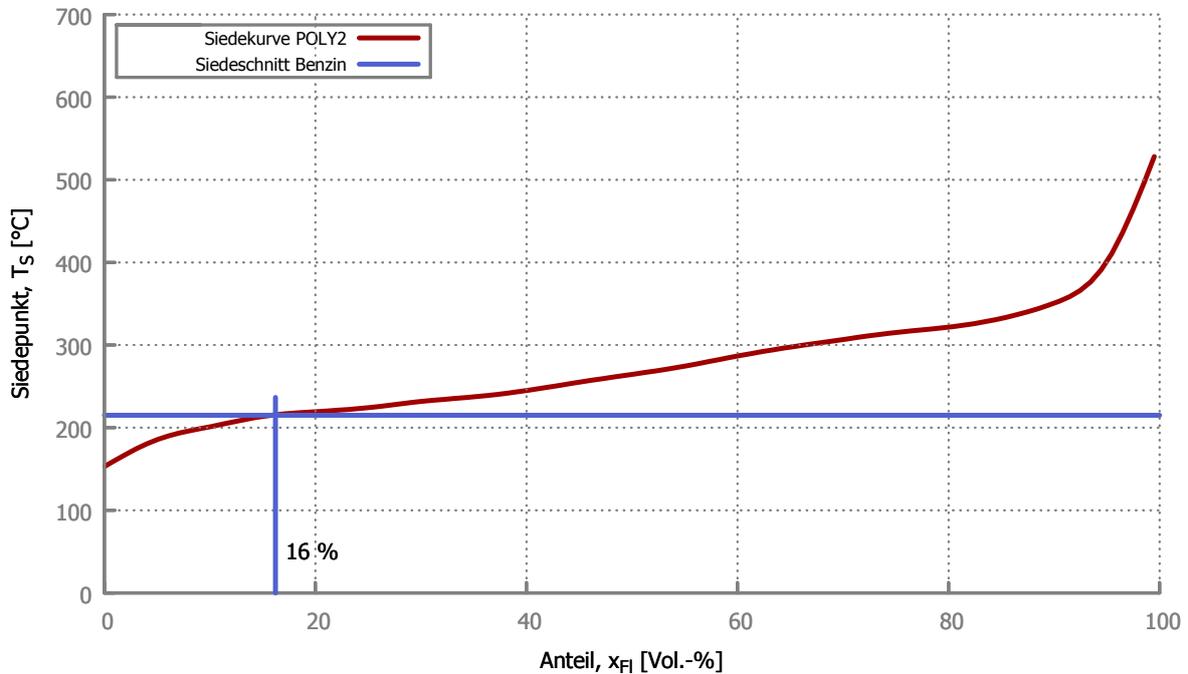


Abbildung 2.9: Die Siedekurve des Depolymerisats POLY2.

Der Siedeverlauf wurde nach ASTM D7169 bzw. ASTM D6352 bestimmt. Der Siedebeginn ($T_S(0,5\%)$) liegt bei 153,3 °C, das Siedeende ($T_S(99,5\%)$) liegt bei 528,0 °C. Der Anteil der Komponenten im Siedebereich von Benzin ($T_S \leq 215\text{ °C}$) liegt bei 16 %.

Das Depolymerisat POLY2 hat einen Siedebereich von annähernd 150 – 500 °C (vgl. Abb. 2.9). Die Siedekurven POLY1 und POLY2 haben nur geringe Abweichungen.

Diese Probe wurde nach einem Verfahren der Fa. Logmed Corporation GmbH erzeugt. Für die Depolymerisation wurden nur Polypropylen-Pellets eingesetzt. Leider wurden von POLY2 keine ausführlichen Analysen durchgeführt (siehe Tab. 2.4). Da POLY2 nach demselben Prinzip wie POLY3 hergestellt wurde, kann man davon ausgehen, dass auch hier nur geringe Abweichungen vorhanden sind.

Tabelle 2.4: Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Depolymerisats POLY2.

Getestet nach	Merkmal	Wert	Einheit
EN ISO 12185	Dichte	0,8771	g/cm ³

Depolymerisat 3 (POLY3)

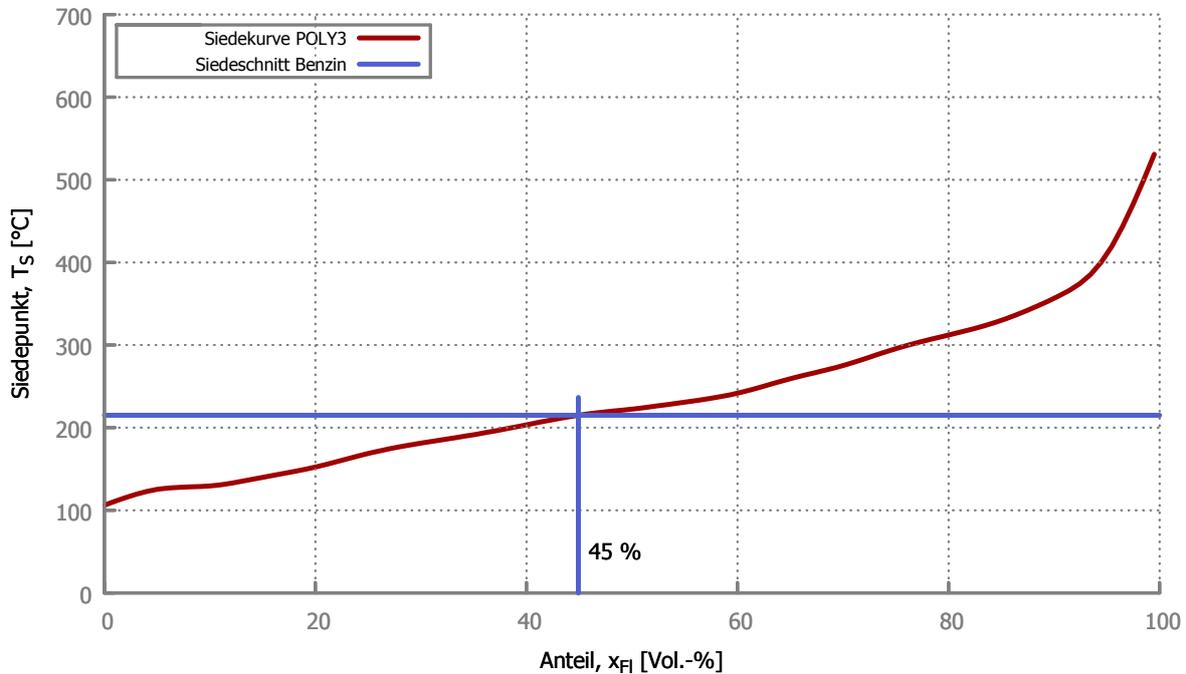


Abbildung 2.10: Die Siedekurve des Depolymerisats POLY3.

Der Siedeverlauf wurde nach ASTM D7169 bzw. ASTM D6352 bestimmt. Der Siedebeginn ($T_S(0,5\%)$) liegt bei 106,5 °C, das Siedeende ($T_S(99,5\%)$) liegt bei 530,8 °C. Der Anteil der Komponenten im Siedebereich von Benzin ($T_S \leq 215$ °C) liegt bei 45 %.

Das Depolymerisat POLY3 hat einen Siedebereich von etwa 100 – 500 °C (vgl. Abb. 2.10). Im Vergleich mit POLY1 und POLY2 ist dieser Einsatz der mit den größten Anteilen an niedrig siedenden Komponenten. Dies spiegelt auch der vergleichsweise hohe Benzin-Anteil (45 %) wider.

Genau wie POLY2 wurde auch diese Probe nach einem Verfahren der Fa. Logmed Cooperation GmbH erzeugt. Der Einsatz für die Depolymerisation war hierbei jedoch ein Gemisch aus Polyethylen- und Polypropylen-Pellets.

Die Zusammenfassung der physikalischen und chemischen Charakterisierung ist in Tab. 2.5 dargestellt. Der Gesamtaromatenanteil ist mit ca. 53 % höher als bei POLY1. Im Gegenzug dazu jedoch sind die Aromaten zum überwiegenden Teil Monoaromaten (ca. 30 %). Der Anteil an Diaromaten liegt bei 17 %. Der Gehalt an Tri- und Polyaromaten ist – verglichen mit POLY1 – ähnlich gering.

Tabelle 2.5: Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Depolymerisats POLY₃.

Getestet nach	Merkmal	Wert	Einheit
EN ISO 12185	Dichte	0,8293	g/cm ³
DIN 51774	Bromzahl	51,0	g/100 g
	Stickstoffgehalt	0,1	Gew.-%
	Schwefelgehalt	< 0,1	Gew.-%
	Kohlenstoffgehalt	85,7	Gew.-%
	Wasserstoffgehalt	12,3	Gew.-%
	Sauerstoffgehalt	1,3	Gew.-%
	Monoaromaten	30,1	Gew.-%
	Diaromaten	17,0	Gew.-%
	Triaromaten	3,7	Gew.-%
	Polyaromaten	2,5	Gew.-%
	Gesamtaromaten	53,3	Gew.-%

Diese Zusammensetzung wirkt sich auch hier auf die Siedekurve aus. Der deutlich höhere Anteil an Monoaromaten führt zu einem Anstieg der Benzinfraktion im Feed. Verglichen mit POLY₁ stellt POLY₃ einen besseren Einsatz für die FCC-Anlage dar, da hier einerseits der Benzinanteil höher ist (bei gleichzeitig höherem Aromatengehalt) und andererseits der niedrigere Aromatenanteil im Siedebereich von LCO ein Cracken begünstigt.

2.4 iC₅

2.4.1 Chemische und physikalische Charakterisierung

iso-Pentan ist ein Strukturisomer von Pentan mit der Summenformel C₅H₁₂. Die korrekte Bezeichnung nach der IUPAC-Nomenklatur lautet 2-Methylbutan. Die Struktur ist in Abb. 2.11 dargestellt.

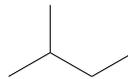


Abbildung 2.11: Strukturformel von iC₅.

Der im Rahmen dieser Versuche eingesetzt iC₅-Feed war jedoch kein reines *iso*-Pentan. Eine Analyse mittels Gas-Chromatograph (GC) ergab, dass der Einsatz nur 72 % *iso*-Pentan enthielt (siehe Abb. 2.12). Die restlichen Komponenten waren gelöste C₄-Kohlenwasserstoffe.

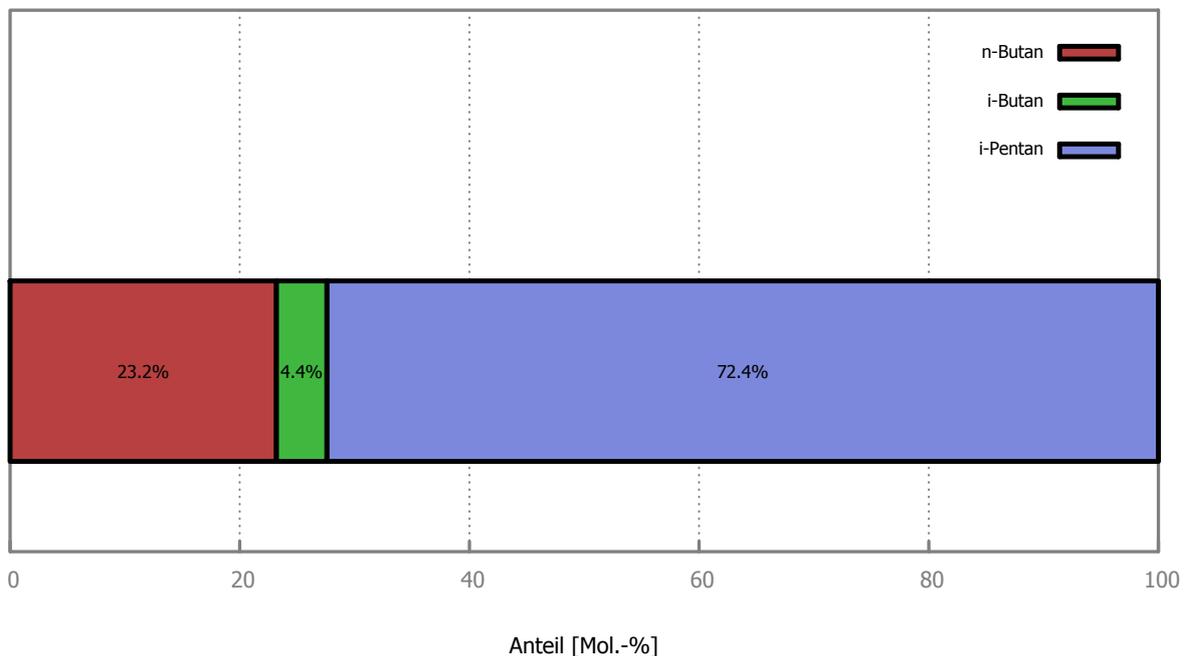


Abbildung 2.12: Die Zusammensetzung von *iso*-Pentan.
Die Verteilung der Kohlenwasserstoffe wurde mittels GC bestimmt.

2.5 Fette und Fettsäuren

2.5.1 Chemische und physikalische Charakterisierung

Fette und Öle aus biologischen Quellen bestehen zum überwiegenden Teil aus Triglyceriden. Sie enthalten jedoch auch freie Fettsäuren und unverseifbare Anteile. Häufig reichern sich auch lipophile Fremdbestandteile (z. B. Umweltgifte) an (*Xenobiotika*). Der Unterschied zwischen Fetten und Ölen ist der Aggregatzustand bei 20 °C: Fette sind fest, Öle hingegen flüssig (Kammerer et al., 2010).

Die Hauptbestandteile von Fetten und Ölen sind Triglyceride. Sie besitzen ein Glycerin-Gerüst, wo die Hydroxyl-Gruppen mit Fettsäuren verestert sind (vgl. Abb. 2.13). Die physikalischen Eigenschaften der Fette und Öle werden durch die Kettenlänge und den Grad der Unsattheit bestimmt. Ein höherer Unsattheitsgrad und eine kürzere Kettenlänge führen zu einem niedrigeren Schmelzpunkt und vice versa (Kolter und Hartmann-Schreier, 2008).

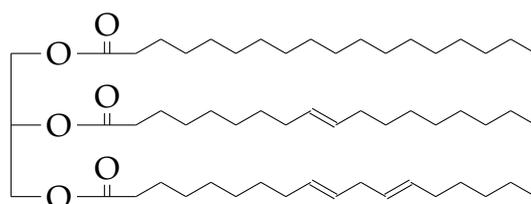


Abbildung 2.13: Die (exemplarische) Strukturformel eines Triglycerides.

Diese Abbildung zeigt Stearinsäure (C₁₈:0, oben) als Beispiel für eine vollständig gesättigte Fettsäure, Ölsäure (C₁₈:1, mitte) und Linolsäure (C₁₈:2, unten) als Beispiele für ein- bzw. zweifach ungesättigte Fettsäuren. Links in der Abbildung sieht man das Glycerin-Gerüst.

Fette und Öle neigen bei Lagerung unter Kontakt mit Licht und Luftsauerstoff zum Verderb („Ranzigkeit“). Chemisch gesehen kommt es dabei zur Autoxidation und Desmolyse, einer enzymatischen oder oxidativen Spaltung zu Aldehyden und Ketonen. Bei leichtem Erwärmen neigen v. a. Öle mit ungesättigten Fettsäuren zur Polymerisation. Höheres Erhitzen führt schließlich zur thermischen Zersetzung (Abspalten der Fettsäuren vom Glycerin-Gerüst, Decarboxylierung).

Fettsäuren werden bei der Biosynthese über die Verknüpfung von L-Glycerol-3-Phosphat mit Acetyl-Coenzym A erzeugt (Weinhold, 2006). Dies führt dazu, dass die Anzahl der Kohlenstoffatome der Fettsäure-Ketten (bei Fettsäuren natürlichen Ursprungs) – bis auf seltene Ausnahmen (wie z. B. Margarinsäure, C₁₇:0, bei manchen Meerestieren) – stets geradzahlig sind (Kolter und Hartmann-Schreier, 2008).

Die Eigenschaften von Fettsäuren, Fetten und Ölen werden durch die Fettkennzahlen beschrieben. Die nasschemische Bestimmung der Fettkennzahlen ist nach heutigem Stand der Technik veraltet. Moderne Methoden (v. a. GC-Messungen) erlauben eine genauere Analyse der Zusammensetzung. Dennoch haben die „klassischen“ Fettkennzahlen ihre Existenzberechtigung, da sie eine einfache und unkomplizierte Charakterisierung erlauben. Die Fettkennzahlen wurden in vorangegangenen Arbeiten (Weinert, 2009; Bielansky, 2012) ausführlich beschrieben. Deswegen soll hier nur kurz darauf eingegangen werden (Matissek et al., 2009):

Die Verseifungszahl (VZ)

Die Verseifungszahl ist definiert als jene Menge an Kalilauge (in Milligramm), die notwendig ist, um ein Gramm Fett vollständig zu verseifen. Dabei werden alle – sowohl die freien als auch die als Triglycerid gebundenen – Fettsäuren mit KOH umgesetzt. Die Verseifungszahl ist daher ein Maß für die mittlere molare Masse eines Triglycerides. Je geringer die Verseifungszahl, desto größer ist die mittlere Kettenlänge der Fettsäuren.

Die Säurezahl (SZ)

Die Säurezahl ist definiert als die Menge an Kalilauge (in Milligramm), die notwendig ist, um die in einem Gramm Fett vorhandenen freien Fettsäure zu neutralisieren. Dabei werden auch evtl. vorhandene Mineralsäuren erfasst, nicht jedoch als Ester (etwa in Triglyceriden) gebundene Säuren. Für Speisefette ist eine niedrige Säurezahl ein Qualitätsmerkmal. Bei Ölen, die für den Einsatz in der FCC-Anlage vorgesehen sind, ist die Säurezahl nur von untergeordneter Rolle. Die Esterbindung des Triglycerids (also die Bindung zwischen dem Glyzeringerüst und den Fettsäuren) wird unter Reaktionsbedingungen sehr schnell (50 ms bei 525 °C) gespalten (Dupain et al., 2007).

Die Esterzahl (EZ)

Die Esterzahl ist definiert als jene Menge an Kalilauge (in Milligramm), die notwendig ist, um ein Gramm Neutralfett (d. h. eine Probe ohne freie Fettsäuren) vollständig zu hydrolysieren (verseifen). Experimentell ist die Esterzahl nicht direkt zugänglich. Sie ergibt sich aus der Differenz zwischen Verseifungszahl und Säurezahl, also $EZ = VZ - SZ$.

Die Peroxidzahl (POZ)

Die Peroxidzahl ist definiert als die erfassbare (d.h. reduzierbare) Menge an aktivem Sauerstoff (in Milliäquivalenten, mval) je Kilogramm Fett. Die Peroxidzahl ist ein Maß für den in Hydroperoxiden gebundenen Sauerstoff eines Fettes. Eine hohe Peroxidzahl deutet auf oxidativen Verderb hin.

Die Iodzahl (IZ)

Die Iodzahl ist definiert als jene Menge an Halogen (also I_2 , in Gramm), die an 100 g Fett addiert wird. Je nach Probe kann es mitunter zweckmäßig sein, ein anderes Halogen zur Addition zu verwenden (da reines Iod nicht quantitativ an Doppelbindungen addiert). In der Petrochemie ist es beispielsweise üblich, Brom zu verwenden (*Bromzahl*). Die Iodzahl gibt Aufschluss über die Anzahl der (addierbaren) Doppelbindungen in einem Fett. Sie ist umso größer, desto höher der Grad der Unsättigung der Probe ist.

2.5.2 Herstellung und Gewinnung

Der erste Schritt zur Herstellung von Fetten bzw. Ölen ist die Gewinnung. Das Rohöl muss anschließend – je nach weiterem Verwendungszweck – einer Veredelung unterzogen werden. Bei der Verwendung als Speisefett oder -öl ist eine Raffination nötig, um unerwünschte Bestandteile zu entfernen (Kammerer et al., 2010).

Soll das Öl als Kraftstoff (*Biodiesel*) eingesetzt werden, sind mehrere Schritte zur Verringerung der Viskosität nötig (Demirbas, 2009). Diese Möglichkeit wird später (siehe Abschnitt 2.6) näher beschrieben.

Die Extraktion von Fetten und Ölen

Bei der Ölgewinnung unterscheiden sich die angewandten Methoden je nach Herkunft bzw. Verwendungszweck des Fettes (Carle und Gänzle, 2008).

Die wichtigste Gruppe sind dabei Öle (bzw. Fette) aus den Samen von Ölsaaten. Das ist auch jene Gruppe, der das größte Potential in Bezug auf die Unabhängigkeit von fossilen Ressourcen nachgesagt wird (Atabani et al., 2013).

- Öl aus Samen von Ölsaaten

Zu dieser Gruppe zählen etwa Sojaöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl und Erdnussöl, aber auch Kokosfett. Der Ölgehalt der Samen ist teilweise beträchtlich. So enthält Rapssaat > 40 % Öl, das Kopra der Kokosnüsse sogar 60 – 70 %. Die wichtigsten Extraktionsverfahren sind die mechanische Extraktion, die Lösungsmittelextraktion, und die neuere enzymatische Extraktion.

Die *mechanische Extraktion* ist das technisch einfachste Verfahren, und ist daher auch zur Gewinnung geringer Ölmengen geeignet. Meist wird mit manuell betriebenen Kolbenpressen gearbeitet. Die Ölausbeute liegt dabei etwa zwischen 60 – 65 %. Besser, aber aufwändiger, ist eine motorbetriebene Schneckenpresse. Je nach eingesetzter Saat ergibt sich eine Ausbeute von 68 – 80 %. Als Motor werden in der Regel anspruchslose Dieselmotoren eingesetzt, die häufig mit dem gepressten Öl betrieben werden. Als Nachteil zeigt sich, dass die so gewonnen Öle nicht um eine Raffination umhinkommen. Auch zur Biodiesel-Herstellung sind zumindest eine Filtration und Degummierung notwendig (Achten et al., 2008; Mahanta und Shrivastava, 2011; Atabani et al., 2012).

Die *Lösungsmittel-Extraktion* ist das großtechnisch wichtigste Verfahren. Dabei wird das Saatgut in Schneckenpressen zuerst vorgepresst (Fettgehalt etwa 15 – 25 %). Der erhaltene Presskuchen wird dann mit einem organischen Lösungsmittel (meist n-Hexan oder Petrolether) extrahiert. Auf diese Art sind Ölausbeuten von 95 – 99 % möglich. Als wertvolles Nebenprodukt fällt ein eiweißreicher Extraktionsschrot an, der – nach vollständiger Lösungsmittelentfernung in Trocknern, der Desolventierung – ein begehrtes Futtermittel für die Tierzucht darstellt. Ein Nachteil ist, dass trotz aller Vorkehrungsmaßnahmen immer noch leicht-flüchtige, organische Verbindungen (VOCs) in die Umgebungsluft freigesetzt werden. Dazu kommt, dass dieses Verfahren wegen des hohen technischen Aufwands erst ab einer (ungefähren) Ölproduktion von mehr als 50 Tonnen Biodiesel/Tag rentabel ist (Achten et al., 2008).

Die *enzymatische Extraktion* ist die neueste Methode zur Ölgewinnung. Sie wird noch nicht im großen Maßstab eingesetzt. Zur Extraktion wird die Saat gemahlen und dann mit geeigneten Enzymen (meist werden Hemicellulase, Cellulase oder alkalische Protease verwendet) versetzt. Da die Reaktionen in wässriger Lösung ablaufen, kommt es nicht zu Problemen mit VOCs. Hinzu kommen ein allgemein geringerer Energieverbrauch und ein deutlich reduzierter Abwasseranfall. Dem steht jedoch eine deutlich längere Prozessdauer (\approx 18 Stunden) bei gleichzeitig niedrigeren Ölausbeuten gegenüber (etwa 75 – 85 %, abhängig vom verwendeten Enzym) (Mahanta und Shrivastava, 2011; Atabani et al., 2013). Aktuelle Forschungen beschäftigen sich mit einem vorgeschalteten Ultraschall-Aufschluss, wobei die Ölausbeute bei einer Prozessdauer von ca. 6 Stunden etwa 75 % beträgt (Shah et al., 2005). Ein anderer Ansatz ist die

Dreiphasen-Abscheidung („three-phase partitioning“). Dabei wird ein (höher-siedendes) organische Lösungsmittel zugesetzt (t-Butanol). Die Ausbeuten sind mit jenen der herkömmlichen Lösungsmittlextraktion vergleichbar (97 % in 2 Stunden), ohne jedoch den technischen Aufwand einer Lösungsmittelrückgewinnung zu benötigen (Shah et al., 2004).

- **Fruchtfleischfette**

Die Hauptvertreter in dieser Kategorie sind Palmfrüchte gefolgt von Oliven. Die Öle und Fette dieser Gruppe haben eine große Bedeutung als Nahrungsmittel. Die größte Wertschöpfung wird bei der Gewinnung von sog. nativen Ölen erzielt. Bei dem Kaltpressverfahren werden die Früchte (hauptsächlich Oliven) zuerst in Hammermühlen zerkleinert. Die entstandene Maische wird dann in sog. Malaxeuren geknetet. Die flüssige Phase wird über Filterpressen mehrfach ausgepresst, und schließlich wird das Öl von der wässrigen Phase in Separatoren getrennt. Aufgrund des hohen Wertes der nativen Öle in der Lebensmittelindustrie werden diese Öle selten zur Energiegewinnung herangezogen. Wenn das Öl jedoch nicht den Ansprüchen der Lebensmittelindustrie genügen muss, sind prinzipiell alle zuvor genannten Extraktionsverfahren anwendbar (Carle und Gänzle, 2008).

- **Tierische Fette**

Zu den wichtigsten tierischen Fetten zählen Rindertalg und Schweineschmalz. Die hauptsächlich angewandten Verfahren sind einerseits das *trockene Ausschmelzen*, und andererseits das neuere *Nassschmelzverfahren*. Bei diesem wird das Gewebe zerkleinert und mit Dampf auf 80 – 90 °C gebracht. Durch Zentrifugieren wird das ausgetretene Fett von den Grieben getrennt. Ausbeuten von > 99 % sind möglich. Zur Energiegewinnung eignen sich Fette tierischen Ursprungs jedoch nicht, da ihre Erzeugung zu aufwändig ist. In Form von Alt fetten oder Schlachtabfällen können tierische Fette dennoch zur Kraftstoffgewinnung herangezogen werden (Weinert, 2009).

Die Raffination von Fetten und Ölen

Rohöle und -fette haben eine Reihe von Begleitstoffen, die eine direkte Verwendung nur in seltenen Fällen zulassen. Die für eine weitere katalytische Verarbeitung relevanten Verunreinigungen sind vor allem (Schreier et al., 2012):

- freie Fettsäuren
- Glucosinolate (Vorläufersubstanzen der schwefelhaltigen Isothiocyanate)
- Phospholipide (Triglyceride mit zwei Fettsäuren und einer Phosphatgruppe)
- Spuren von Metallen

Je nach weiterer Verwendung sind bis zu vier unterschiedliche Prozessschritte zur Entfernung der Verunreinigungen notwendig. Die einzelnen Vorgänge greifen dabei z. T. ineinander bzw. bauen aufeinander auf. Abb. 2.14 zeigt den Einfluss der Raffinationsschritte auf die jeweiligen Verunreinigungen am Beispiel von Rapsöl (Franzke, 1996).

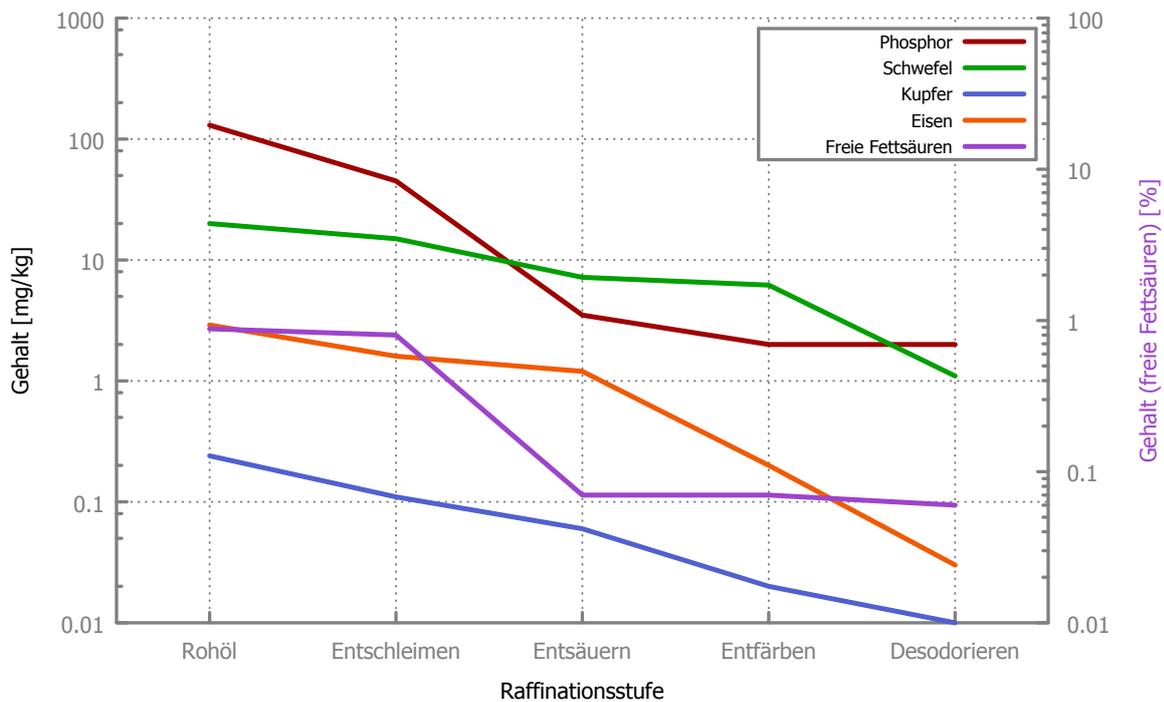


Abbildung 2.14: Veränderung von ausgewählten Inhaltsstoffen von Pflanzenöl bei der Raffination. Als Öl wurde hier Rapsöl verwendet. Rapsöl ist – wie Sojaöl auch – ein lecithinreiches Öl. Da Lecithine zu den Phospholipiden gehören, enthält Roh-Rapsöl einen verhältnismäßig großen Anteil an Phosphor. Aufgrund der Unterschiede in den Größenordnungen sind sowohl die primäre als auch die sekundäre Ordinatenachse in logarithmischer Darstellung gehalten (Franzke, 1996).

Die einzelnen Prozessschritte bei der chemischen Raffination sind (Schreier et al., 2012):

- Entschleimung (Degummierung)
Die Entschleimung entfernt alle hydrophilen Verunreinigungen. Dazu gehören in erster Linie Phospholipide (Lecithine), Glycolipide, Kohlenhydrate (Zucker) und Metallionen. Zur weiteren Verarbeitung als Kraftstoff ist dieser Schritt der wichtigste, da der hohe Gehalt an störendem Phosphor im Öl stark reduziert wird. Abhängig vom verwendeten Katalysator und den Prozessbedingungen

bei der Weiterverarbeitung zu Biokraftstoff können die Phospholipide den Katalysator sehr rasch deaktivieren (Cerqueira et al., 2008).

Für den Fall, dass das Öl einen sehr hohen Gehalt an Lecithinen besitzt, wird eine Entlecithinierung vor der eigentlichen Entschleimung durchgeführt. Dazu wird das Öl mit heißem Wasser (90 °C) behandelt. Aus diesem können im Anschluss die extrahierten Lecithine gewonnen und gesondert verarbeitet werden. (Soja-) Lecithin ist ein wichtiger Emulgator in der Lebensmitteltechnologie.

Zur eigentlichen Entschleimung wird 0,1 %ige Phosphorsäure (H_3PO_4) verwendet. Diese löst die übrigen Glycolipide, Proteine und Kohlenhydrate. Dabei entsteht eine Emulsionsphase (Schlamm), die durch Separatoren aus dem Öl entfernt wird.

- **Entsäuerung (Neutralisation)**

Die Neutralisation der Rohöle dient dazu, freie Fettsäuren aber auch Phenole und Toxine (z. B. Aflatoxin) zu entfernen. Zusammen mit der Entschleimung ist dieser Prozessschritt der wichtigste in der Raffination. Obwohl die Säurestärke von Fettsäuren (pK_S -Wert) selbst für organische Säuren sehr gering ist, stehen sie im Verdacht, Korrosion in verarbeitenden Anlagen (z. B. FCC-Anlagen) und der zugehörigen Peripherie zu verursachen (Sarı und Kaygusuz, 2003).

Die Neutralisation von Ölen erfolgt durch Behandlung mit Laugen (NaOH). Die neutralisierten Säuren fallen als Seifenstock aus. Sie können zu Fettsäuremethylester (FAME) aufgearbeitet werden.

- **Entfärbung (Bleichung)**

Die Entfärbung verbessert die Haltbarkeit von Ölen deutlich, da Oxidationskatalysatoren (Hämoglobin, Chlorophyll) und Schwermetalle entfernt werden. Zugleich werden bereits entstandene Oxidationsprodukte ebenfalls entfernt.

Das Bleichen geschieht durch Zusatz von Bleicherden (Aluminiumsilikaten). Manchmal wird zusätzlich Aktivkohle verwendet.

- **Desodorierung**

Der letzte Schritt in der eigentlichen Fettraffination ist die Desodorierung. Dabei werden geruchsintensive Verbindungen (Oxidationsprodukte wie Aldehyde und Ketone, aber auch Schwefelverbindungen) aus dem Öl abgetrennt.

Die Desodorierung ist eine destillative Abtrennung bei verhältnismäßig hoher Temperatur (200 °C) und stark verringertem Druck (1 – 10 mbar). Dazu wird Wasserdampf in das Öl eingeblasen (Wasserdampfdestillation).

- **Winterisierung**

Die Winterisierung zählt nicht zum Teil der „klassischen“ Raffination, da sie in

der Lebensmitteltechnik nicht notwendig ist. Dieser Schritt ist mit der Verwendung von Bioölen als Kraftstoff eingeführt worden. Die Winterisierung entfernt hochschmelzende Komponenten aus dem Öl, wodurch sich auch die Siedekurve hin zu leichteren Komponenten verschiebt. Das bewirkt, dass der Trübungs- und der Stockpunkt des Öls erniedrigt werden. Naturgemäß beeinflusst das die Filtrierbarkeitsgrenze (besser bekannt als der *cold filter plugging point*) ebenfalls.

Die Winterisierung ist eine rein physikalische Trennmethode. Hierbei werden höherschmelzende Bestandteile des Öls (Wachse oder langkettige Triglyceride) durch langsames Abkühlen des Öls ausgefroren.

2.5.3 Fette und Öle als Einsatzstoff in der FCC-Anlage

In vorangegangenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Unterschiede zwischen den verschiedenen (getesteten) Pflanzenölen nicht wesentlich sind (Bielansky et al., 2010). Aufgrund der guten Verfügbarkeit und leichten Handhabbarkeit hat sich Rapsöl als Quasi-Standard im Bereich des katalytischen Crackens von Bioölen etabliert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher raffiniertes Rapsöl stellvertretend für Bioöle verwendet.

Für das Versuchsprogramm wurden kommerziell erhältliche FCC-Katalysatoren verwendet. Das Produktspektrum wurde unter besonderer Berücksichtigung der gebildeten Olefine ausgewertet.

2.6 Biodiesel

2.6.1 Herstellung und Gewinnung

Die ersten beiden Schritte bei der Herstellung von Biodiesel verlaufen analog der Herstellung von Bioölen (siehe Abschnitt 2.5):

- Gewinnung des Öls aus der Rohstoffquelle (Saatgut)
- Raffination des gewonnen Rohöls, um Verunreinigungen zu entfernen
- Veredelung des Öls, um die gewünschten Eigenschaften zu erhalten

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit den Unterschieden der Biodiesel- und der Bioölproduktion (hinsichtlich der Kraftstofferzeugung).

Das Hauptproblem bei der Verwendung von Bioölen als Diesel-Ersatzstoff ist die höhere Viskosität (Demirbas, 2009; S. Singh und D. Singh, 2010). Bioöle haben eine kinematische Viskosität von ungefähr 30 – 40 cSt (bei 38 °C) (Srivastava und Prasad, 2000). Zum Vergleich: Die Viskosität von Diesel beträgt etwa ein Zehntel davon (1,6 – 6,0 cSt bei 40 °C) (Neuma de Castro Dantas et al., 2001). In der Literatur werden einige Verfahren vorgeschlagen, die in erster Linie die Viskosität senken sollen (z. B. Atabani et al., 2013).

Verdünnung

Die einfachste Möglichkeit, die Viskosität von Pflanzenölen zu senken ist die Verdünnung mit Diesel. Obwohl gute Ergebnisse hinsichtlich der Viskosität erzielt wurden (Agarwal, 2007), wurde beim Einsatz von Pflanzenöl-Diesel-Gemischen in Testmotoren gezeigt, dass diese Kraftstoffe keinesfalls problemlos über längere Zeit (200 Stunden) verwendet werden können (Ziejewski et al., 1986):

- 25 % Sonnenblumenöl und 75 % Diesel
Die Viskosität dieser Mischung lag bei 4,9 cSt bei 40 °C. Längerer Einsatz im Testmotor führte zu schweren Koksablagerungen an den Injektordüsen und zu Verklebungen.
- 25 % Distelöl, ölsäurereich und 75 % Diesel
Die Viskosität dieser Mischung war jener der obigen Mischung vergleichbar. Der Einsatz dieses Gemisches lieferte im Bereich der eigentlichen Verbrennung an sich zufriedenstellende Ergebnisse. Es wurde jedoch gezeigt, dass diese Mischung zum Eindicken der Schmieröle führt.

- 25 % Sojaöl und 75 % Stoddard-Lösungsmittel (48 % Paraffine und 52 % Naphthene)
Die Viskosität dieser Mischung lag bei 5,1 cSt bei 38 °C. Das Gemisch führte zu deutlichen Koksablagerungen am Einlassventil des Motors und starken Abnutzungserscheinungen im Bereich der Kolbendichtringe.

(Micro-) Emulsifikation

Dieser Prozess verringert die Viskosität der Öle auf physikalischem Weg. Dazu wird eine Emulsion, also eine thermodynamisch stabile Dispersion von Öl und einem Lösungsmittel, erzeugt. Häufig werden amphiphile (also sowohl hydro- als auch lipophile) Hilfsstoffe zugesetzt. Aufgrund der zugesetzten Stoffe haben Microemulsionen einen geringeren volumetrischen Heizwert (Energiedichte). Gleichzeitig kann die durch alkoholische Lösungsmittel erhöhte Verdampfungsenthalpie dabei helfen, die Einspritzdüsen vor Koksablagerungen zu schützen (da die Brennkammer intern gekühlt wird) (Srivastava und Prasad, 2000).

Die aus der Emulsifizierung resultierenden Eigenschaften hängen sehr stark vom Mischungssystem ab. Es wurde jedoch gezeigt, dass mit sehr geringem Aufwand sehr gute Ergebnisse erzielt werden können, etwa mit dem folgenden Mischungssystem (Neuma de Castro Dantas et al., 2001):

15,8 % Sojaöl
1,0 % Wasser
63,0 % Diesel
6,7 % i-Amylalkohol (3-Methyl-1-Butanol)
13,5 % Comperlan (ein Tensid der Fa. Henkel AG & Co. KGaA)

Pyrolyse

Pyrolyse bedeutet allgemein die Umwandlung eines Stoffes bei hohen Temperaturen. Im Unterschied zur Verbrennung findet die Pyrolyse unter Sauerstoffabschluss statt. Spezialfälle der Pyrolyse sind z. B. als Brenzen (trockenes Erhitzen bis zur Zersetzung), Schwelen (von Steinkohle) oder thermisches Cracken (von Kohlenwasserstoffen) geläufig.

Bei der Pyrolyse werden zuerst die chemischen Bindungen angeregt, bis es zur Dissoziation kommt. Bedingt durch diese Thermolyse wird eine homolytische Spaltung der Atombindungen verursacht. Es entstehen Radikale. Aufgrund der hohen vorherrschenden Temperaturen befinden sich die Radikale in einem angeregten Zustand. Dies begünstigt Folgereaktionen der Pyrolysefragmente. Zu diesen Reaktionen zählen v. a. Cyclisierungen, Umlagerungen und Aromatisierungen. Aus diesem

Grund sind Pyrolyseprodukte auch fast niemals die „Bausteine“ des Ausgangsmoleküls (Römpp, 2002d).

Die Pyrolyse von Bioölen erlaubt es, niedrig-viskose flüssige Fraktionen im Siedebereich von Diesel zu erhalten. Bedingt durch die oben genannten Cyclisierungs- und Aromatisierungs-Reaktionen hat Pyrolyse-Biodiesel jedoch eine schlechtere Cetanzahl als herkömmlicher Diesel (43 im Vergleich zu 51). Das bedeutet, dass die Zündwilligkeit des Kraftstoffes zu hoch ist, darum beginnt der Motor zu klopfen. Das weitaus größere Problem jedoch stellen der hohe Aschegehalt, die hohe Koksbildung und ein ebenfalls zu hoher Stockpunkt (*pour point*) von 7,4 °C anstatt –6,7 °C bei fossilem Diesel dar (Ma und Hanna, 1999).

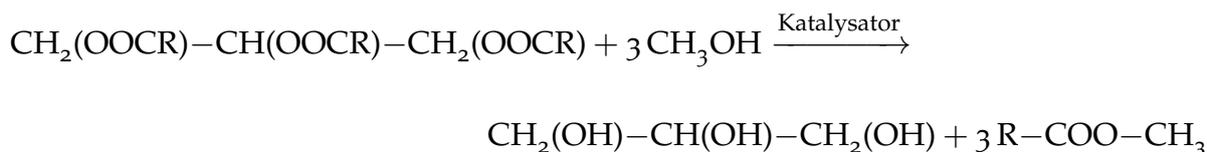
Neuere Arbeiten beschäftigen sich mit der Pyrolyse von Pressrückständen. Diese erlaubt es, einerseits durch Auspressen Bioöle für eine weitere Verarbeitung zu Kraftstoffen zu erhalten, und andererseits Pyrolyseöle. Diese können dann entweder gereinigt und direkt als Kraftstoff (-beimengung) verwendet werden, oder aber einem nachgeschalteten Prozess zugeführt werden.

Die Arbeitsgruppe „Wirbelschichtsysteme und Raffinerietechnik“ an der TU Wien hat sich bereits mit der Verwendung von Pyrolyseölen (Weinert, 2009) und auch Pyrolyseölrückständen (Bielansky, Reichhold und Weinert, 2011) als Einsatz für den FCC-Prozess beschäftigt.

Umesterung

Die Umesterung ist ein Prozess, bei dem die Triglyceride chemisch aufgespalten werden. Auf diese Weise wird die Viskosität in die Größenordnung von fossilem Diesel erniedrigt. Dieses Verfahren ist das wichtigste zur Herstellung von Biodiesel. In dieser Arbeit wird daher *Biodiesel* mit *Fettsäuremethylester* gleichgesetzt.

Bei der katalytischen Umesterung wird – in Gegenwart einer Säure oder Lauge – der Fettsäure-Rest vom Glycerin-Stamm abgespalten. Die freien Fettsäuren reagieren mit dem zugesetzten Methanol (oder anderen Alkohol), und bilden erneut eine Esterbindung aus. Als Produkt fällt neben dem Biodiesel auch Glycerin an. Das Gleichgewicht der Reaktion wird durch Zugabe von Methanol im Überschuss oder durch Entfernen des gebildeten Glycerins auf die Seite der Produkte verschoben.



Das zusätzlich angefallene Glycerin ist ein wertvoller Rohstoff und kann ebenfalls verkauft werden. Die erzielbaren Preise hängen jedoch sehr stark von der Reinheit ab. Nach der Umesterung wird das Glycerin als sog. *Crude Glycerin* bezeichnet. Die Marktpreise in Europa sind in Abb. 2.15 dargestellt. Man kann sehr gut erkennen, dass die erzielten Preise stetig gefallen sind. Das ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass der Markt aufgrund steigender FAME-Erzeugung mit Glycerin überschwemmt wurde. Deutlich bessere Preise lassen sich mit raffiniertem Glycerin erzielen (etwa um das 10 – 20 fache) (Singhabhandhu und Tezuka, 2010).

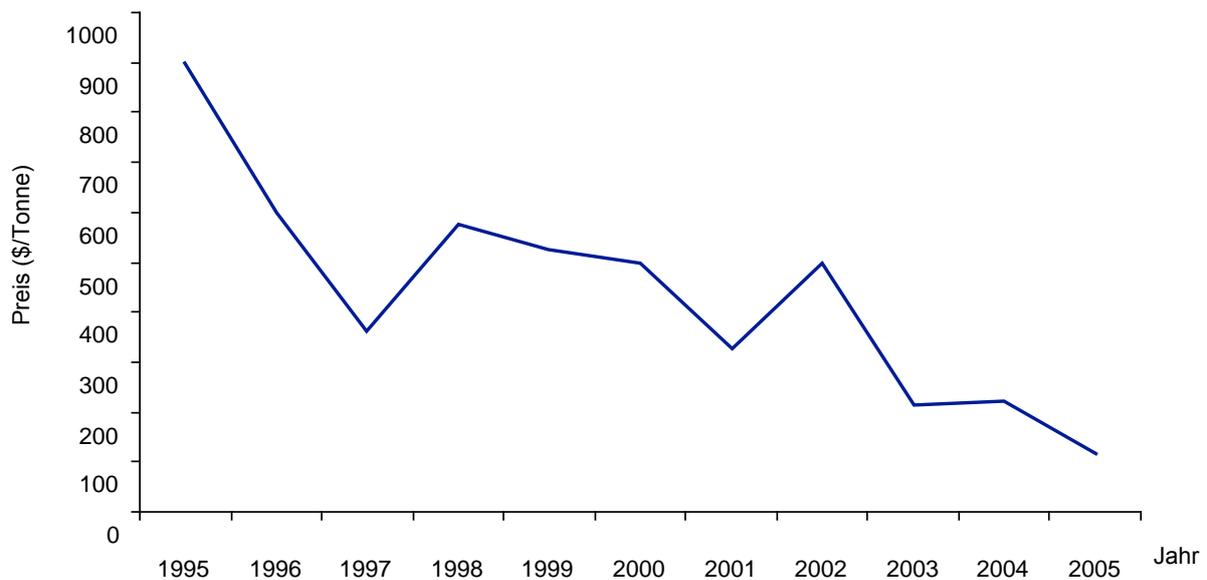


Abbildung 2.15: Die Preisentwicklung von 80 % *Crude Glycerin* im Zeitraum 1995 – 2005.

Der Preis ist von etwa 900 \$/t im Jahr 1995 auf ca. 120 \$/t. Diese Entwicklung hängt in erster Linie mit dem Überangebot von Glycerin am Markt zusammen. Das ist eine Konsequenz aus der stetig steigenden FAME-Produktion in Europa (Singhabhandhu und Tezuka, 2010).

Zu den Nachteilen der katalytischen Umesterung gehört die Reinheit des Bioöls: es muss fast vollständig getrocknet werden, da sonst unerwünschte Nebenreaktionen (Verseifung) ablaufen. Je optimierter (hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit) der verwendete Katalysator ist, desto empfindlicher reagiert er auf Wasser im Öl (da die Nebenreaktionen auch katalysiert werden). Da die Rohstoffpreise der Hauptkostenfaktor bei der Biodieselherstellung sind (ca. 80 %), sollten die Nebenreaktionen soweit als möglich verhindert werden (Demirbas, 2007).

Die Seifenbildung stört auch die weitere Aufarbeitung der FAME, da die verseiften Unreinheiten und der Katalysator nur aufwändig abgetrennt werden können. Darüber hinaus ist das im Prozess anfallende Abwasser als umweltgefährdend einzustufen.

fen. Eine entsprechende Aufarbeitung ist vorauszusetzen (Mahanta und Shrivastava, 2011).

Ein alternatives Verfahren, an welchem in den letzten Jahren verstärkt geforscht wurde, ist die überkritische Umesterung. Bei diesem Prozess bilden Öl und Methanol unter überkritischen Bedingungen eine einzige Phase. Dadurch ist es möglich, dass die Umesterungsreaktion in sehr kurzer Zeit beendet ist. Da darüber hinaus kein Katalysator benötigt wird, fallen keine Nebenprodukte an. Dies erleichtert die nachfolgende Produktreinigung deutlich, da weder die verseiften Unreinheiten noch der Katalysator entfernt werden müssen (Demirbas, 2009).

Die Nachteile der überkritischen Umesterung liegen auf der Hand. Wegen der nötigen Prozessbedingungen (hoher Druck und hohe Temperatur) ist das Verfahren sehr energieintensiv. Darüber hinaus müssen die Anlagenteile den Bedingungen entsprechend ausgelegt sein. Die zusätzliche Belastbarkeit der Reaktoren verursacht weitere hohe (Investitions-) Kosten (Koh und Ghazi, 2011).

2.6.2 Chemische und physikalische Charakterisierung

Der im Rahmen der hier durchgeführten FAME-Versuchsserie verwendete Biodiesel wurde von der OMV AG zur Verfügung gestellt. Chemisch gesehen ist Biodiesel der Ester (meist: Methylester) der Fettsäuren eines Pflanzenöls (siehe Abb. 2.16).

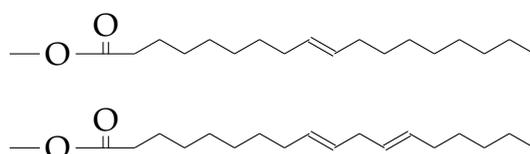


Abbildung 2.16: Die (exemplarische) Strukturformel von Fettsäuremethylester.

Diese Abbildung zeigt Ölsäuremethylester (eine C18:1 Fettsäure, oben) und Linolensäuremethylester (eine C18:2 Fettsäure, unten) als Beispiel für jene 56 % bzw 26 %, die diese beiden Verbindungen Anteil an dem gesamte Biodiesel haben (siehe auch Abb. 2.17, Zusammensetzung der FAME).

Der Einsatzstoff wurde einer gaschromatographischen Analyse hinsichtlich der Fettsäureverteilung unterzogen. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abb. 2.17 dargestellt. Ein Vergleich mit Literaturdaten über die Fettsäureverteilung von Pflanzenfetten (Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft, 2011) ergab, dass es sich mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit bei diesem Biodiesel um Rapsmethylester (RME) handelt. Dies ist insofern von Bedeutung, als – wie bereits in Abschnitt 2.5.3 erwähnt – Rapsöl der Quasi-Standard unter den biogenen Einsatzstoffen ist. Der Vorteil liegt in der besseren Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse untereinander.

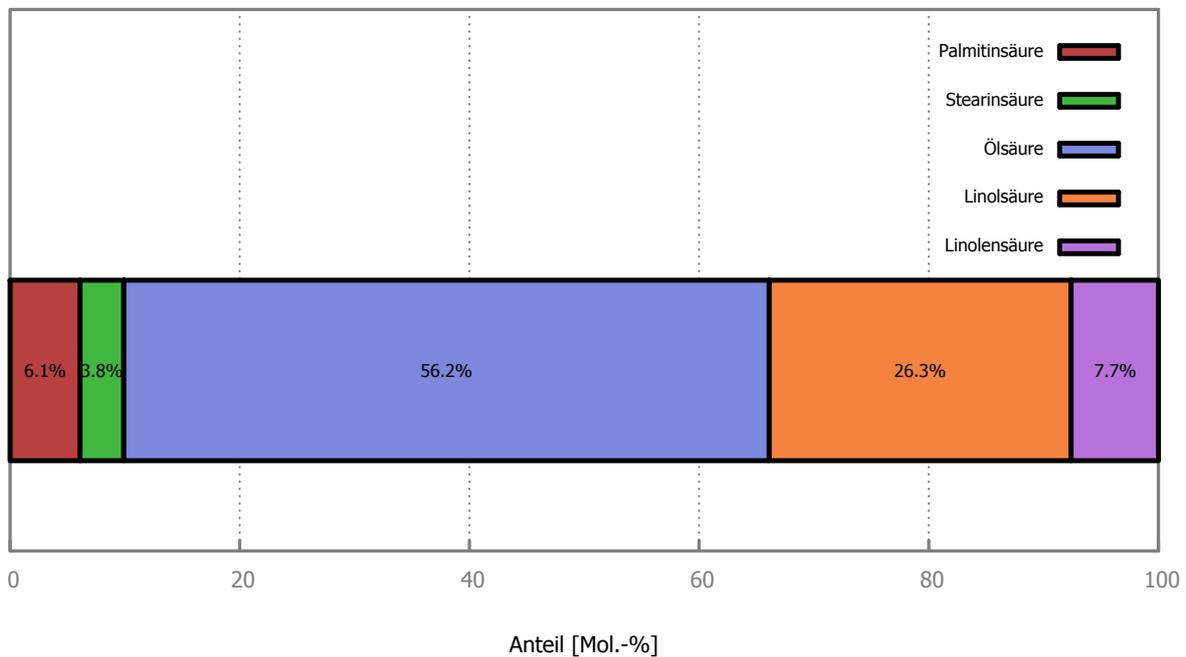


Abbildung 2.17: Die Zusammensetzung von FAME.

Die Verteilung der Fettsäuren wurde mittels GC-Analyse bestimmt. Anhand des erhaltenen Chromatogramms konnten die einzelnen Fettsäuren über ihre Retentionszeit identifiziert werden. Eine quantitative Bestimmung war durch Integration der Peak-Flächen möglich. Die Fettsäureverteilung deutet mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Rapsöl als Ausgangssubstanz hin, folglich handelt es sich bei diesem Biodiesel um RME (Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft, 2011).

Wie bereits erwähnt, konnte Rapsöl erfolgreich in der FCC-Anlage verarbeitet werden. Für die industrielle Anwendung ist der Einsatz von raffinierten Pflanzenölen nicht rentabel. Pflanzliche Rohöle besitzen jedoch eine Reihe von Nachteilen, die eine langfristige Verwendung erschweren.

Wie bereits im Abschnitt 2.5 erläutert, haben Rohöle (unraffinierte Bioöle) einen teilweise sehr hohen Anteil an freien Fettsäuren. Es besteht die nicht unbegründete Gefahr, dass dieser zu Korrosion innerhalb berührter Anlagenteile und -peripherie führt (Sarı und Kaygusuz, 2003). Die FCC-Anlage der TU Wien ist aus hochlegiertem Edelstahl gefertigt, weshalb das Risiko einer Korrosion minimal ist. Die FCC-Anlage der OMV AG hingegen ist viel älter und wird zum gegenwärtigen Zeitpunkt am metallurgischen Limit (thermisch gesehen) betrieben. Es liegt auf der Hand, dass in diesem Fall die Bedenken größer sind, nicht zuletzt auch, weil die Kosten eines Ausfalls ungleich höher wären.

Ein weiteres mögliches Problem ist der hohe Phosphoranteil in nicht-raffinierten Bioölen. Einerseits sind die Ergebnisse hinsichtlich Phosphor-bezogener Effekte auf den Katalysator widersprüchlich (Phosphor inaktiviert den Katalysator, erhöht jedoch gleichzeitig die hydrothermale Stabilität), andererseits ist die Langzeit-Wirkung auf Zeolithe nicht ausreichend dokumentiert (Cerqueira et al., 2008).

Da die genannten Effekte jedoch ausschließlich für Rohöle (und -fette) gelten, gibt es für den Einsatz in einer Raffinerie nun zwei Optionen:

- Verwendung von raffinierten Bioölen
Dieser Schritt setzt den Aufbau einer Bioöl-Raffinationsanlage (die zumindest eine Entschleimung und Neutralisation der Rohöle ermöglicht) voraus.
- Verwendung von umgeestertem Biodiesel
Diese Option benötigt den Aufbau einer Umesterungs- und Nachbereitungsanlage.

Die zusätzlichen Investitionskosten dürften in der selben Größenordnung liegen. Der Hauptunterschied jedoch liegt in den Nebenprodukten der Umesterung: Glycerin. Dieses fällt als Wertprodukt nebenbei an und kann ebenfalls verkauft werden. Ein weiterer Vorteil der Umesterungs-Variante ist, dass man als Produkt Biodiesel erhält. Dieser kann bei Bedarf als Diesel-Alternative ebenfalls verkauft werden, wenn die Nachfrage nach Bio-Benzin abnehmen sollte.

3 Die FCC-Katalysatoren

3.1 Grundlagen der Katalyse

3.1.1 Allgemeines

Katalyse (von *katalysis*, gr. für „Auflösung“) bezeichnet die Beeinflussung der Geschwindigkeit, mit der eine chemische Reaktion abläuft (*Reaktionsgeschwindigkeit*). Dabei übersteht der *Katalysator* scheinbar die Reaktion unverändert. Folglich tritt der Katalysator in der Brutto-Reaktionsgleichung auch nicht auf (Römpp, 2002b).

Ein Katalysator hat immer nur Auswirkungen auf die Kinetik („Wie schnell läuft die Reaktion ab?“) einer Reaktion, nie jedoch auf die Thermodynamik („Läuft die Reaktion überhaupt ab?“). Der Grund dafür liegt in der Wirkungsweise eines Katalysators: Durch Bildung eines aktivierten Zustandes (*Übergangszustand*) kommt es zu einer Verringerung der für eine Reaktion notwendigen Aktivierungsenergie (Abb. 3.1). Das führt zu einer Erhöhung der Umsatzrate. Da die Erniedrigung der Aktivierungsenergie jedoch auch für die Rückreaktion gilt, kann der Katalysator das chemische Gleichgewicht nicht verschieben.

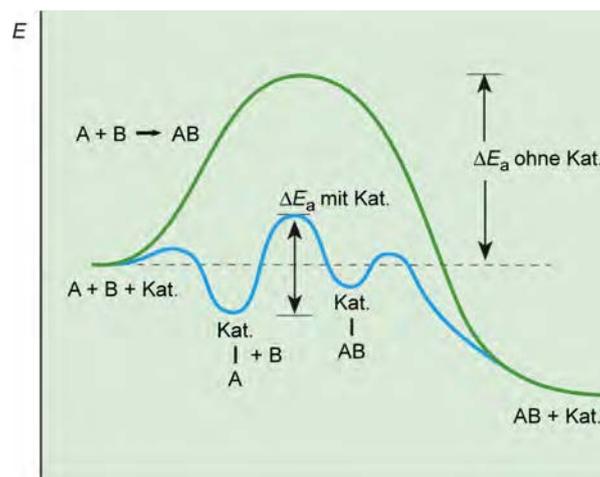


Abbildung 3.1: Verlauf der Energie (E) entlang der Reaktionskoordinate bei unkatalysierter bzw. katalysierter Reaktion der Teilchen A und B zu AB. ΔE_a = Aktivierungsenergie; Kat. = Katalysator (Römpp, 2002b).

Erstmals wurde über die Katalyse 1823 von Johann Wolfgang Döbereiner berichtet (Ertl und Gloyna, 2003). Der damalige Professor für Chemie an der Universität Jena schrieb in einem Brief an seinen Minister – Johann Wolfgang von Goethe – folgendes: „Ich erlaube mir, Eurer Exzellenz von einer Entdeckung Nachricht zu geben, welche ... im hohen Maße wichtig erscheint. Ich finde ..., dass das rein metallische staubfeine Platin die höchst merkwürdige Eigenschaft hat, das Wasserstoffgas durch

bloße Berührung . . . zu bestimmen, dass es sich mit Sauerstoffgas zu Wasser verbindet, wobei eine bis zum Entglühen des Platins gesteigerte Summe von Wärme erregt wird“ (Schiff, 1914).

Die Versuche mit Platinpräparaten und Wasserstoff führten Döbereiner zu der Beobachtung, dass sie (die Platinpräparate) selbst „keine Veränderung“ erlitten hätten, darauf dass man sie wiederholt verwenden könnte, „um neue, vielleicht unendliche Quantitäten“ zur Reaktion zu bringen (Mittasch und Theis, 1932).

1835 schließlich wird der Begriff „Katalyse“ durch Jöns Jacob Berzelius, den damaligen Sekretär an der schwedischen Akademie der Wissenschaften, eingeführt (Ertl und Gloyna, 2003).

Die heute gültige Definition von *Katalyse* fand Wilhelm Ostwald Ende des 19. Jahrhunderts: „Katalyse ist die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorgangs durch die Gegenwart eines fremden Stoffes“ (Ostwald, 1894).

Aus der industriellen Technik sind katalytische Prozesse nicht mehr wegzudenken. Die wirtschaftliche Bedeutung von Katalysatoren soll anhand folgender Daten illustriert werden (Acmite Market Intelligence, 2011):

- Etwa 2 % der Gesamtinvestmentkosten für einen chemischen Prozess entfallen – direkt oder indirekt – auf Katalysatoren.
- Die Produktion von 80 % der industriell relevanten Chemikalien benötigt Katalyse.
- Die weltweite Nachfrage nach Katalysatoren im Jahr 2010 wurde auf 29,5 Mrd. USD geschätzt.
- Nach den vorangegangenen Krisenjahren erholen sich Automobil- und die chemische Industrie rapide. Damit geht einher, dass der globale Katalysatormarkt ein sehr starkes Wachstum innerhalb der nächsten Jahre aufweisen wird.

Katalytische Prozesse unterteilen sich primär in heterogene und homogene Katalyse. Biochemische Katalyse – auch enzymatische Katalyse genannt – wird dabei manchmal getrennt von den restlichen homogen katalysierten Prozessen betrachtet. Den weitaus größten Teil (etwa 80 %) aller weltweit in Chemieanlagen eingesetzten Katalysatoren macht die heterogene Katalyse aus (siehe Abb. 3.2, Weitkamp und Gläser, 2004).

3.1.2 Die homogene Katalyse

Angesichts des Schwerpunktes dieser Arbeit auf katalytischem Cracken im Wirbelbett (Katalytisches Spalten im Wirbelbett (FCC)) liegt das Hauptaugenmerk auf den

3 Die FCC-Katalysatoren

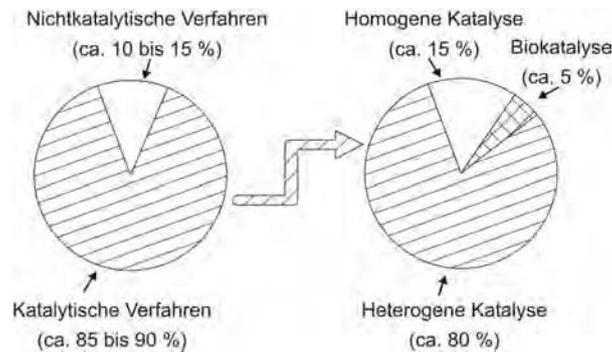


Abbildung 3.2: Etwa 85 – 90 % aller Chemieanlagen verwenden Katalysatoren (links), davon hat mit ca. 80 % die heterogene Katalyse die größte Bedeutung (rechts) (Weitkamp und Gläser, 2004).

heterogen katalysierten Reaktionen. Die homogene Katalyse soll daher nur in aller gebotenen Kürze erläutert werden.

Bei der *homogenen Katalyse* liegt der Katalysator unter Reaktionsbedingungen in derselben Phase (im Sinne der Gibbsschen Phasenregel) wie das Reaktionssystem vor. Meist ist das ein flüssiger (bzw. in Lösung vorliegender) Katalysator in einem ebenfalls flüssigen Reaktionssystem (Römpp, 2002b).

Homogen katalysierte Reaktionen zählten zu den ersten komplexeren chemischen Prozessen der Menschheit. Dabei sind besonders die folgenden enzymatisch katalysierten Fermentationsreaktionen hervorzuheben (Löffler, 2005):

- Die Milchsäuregärung
In einem ersten Schritt wird die Glucose zu Pyruvat aufgespalten (Glycolyse). Das so entstandene Pyruvat wird dann im zweiten Schritt von der *Lactat-Dehydrogenase* zu Lactat umgewandelt. Da dieser Prozess sehr exergon ist, wird er von vielen Lebewesen zur Energiegewinnung genutzt.
- Die Alkoholgärung
Wie bei der Milchsäuregärung wird zuerst die Glucose zu Pyruvat aufgespalten (Glycolyse). Das Pyruvat wird dann im nächsten Schritt von der *Pyruvat-decarboxylase* zu Acetaldehyd umgewandelt. Im letzten Schritt reduziert die *Alkoholdehydrogenase* das Acetaldehyd zu Ethanol.
- Die Essigsäuregärung
Hierbei wird aus Ethanol mit Luftsauerstoff von der *Alkoholoxidase* zu Essigsäure umgewandelt. Da dabei jedoch Sauerstoff verbraucht wird, handelt es sich nicht um eine Gärung im biochemischen Sinne, sondern vielmehr um eine unvollständige Oxidation.

Obwohl die homogene Katalyse schon seit Jahrtausenden von der Menschheit genutzt wird, fand ihr großtechnischer Durchbruch erst zu Beginn des 20. Jahrhunderts statt. Bei dem 1938 von der Firma Ruhrchemie entwickelten Prozess, der *Oxo-Synthese* (auch Hydroformylierung genannt), wird Synthesegas (CO und H₂) an ein Olefin (Alken) addiert. Dabei entstehen primäre Aldehyde, die – v. a. bei Wasserstoffüberschuss – häufig zu Alkoholen hydriert werden.

Die wichtigste Gruppe von Katalysatoren bei der homogenen Katalyse sind metallorganische Verbindungen (die in gelöster Form vorliegen) (Weitkamp und Gläser, 2004). Darunter sind besonders die Komplexe der Übergangsmetalle (v. a. deren π -Allyl-, Carbonyl- und Aromatenkomplexe) hervorzuheben (Römpp, 2002b). Ein spezieller Vorzug dieser Katalysatoren ist die stereoselektive (d. h. enantiomerenreine) Synthese. Dies wird durch den Einsatz von Komplexen mit chiralen Zentren ermöglicht. In diesem Zusammenhang spricht man auch von *asymmetrischer Katalyse* (Noyori, 2001).

Säure-Base-Katalysatoren (Lewis- oder Brønsted-Säure-Basenpaare) sind eine andere wichtige Gruppe von Katalysatoren. Typische Reaktionen sind etwa Veresterungen (sauer oder basisch katalysiert) oder Aldolreaktionen (ebenfalls sauer oder basisch katalysiert; im Sonderfall der Knoevenagel-Reaktion jedoch basisch katalysiert) (Beyer et al., 2004).

Eine dritte Klasse von Katalysatoren stellen Enzyme dar. In diesem Spezialfall der homogenen Katalyse spricht man dann von enzymatischer oder biochemischer Katalyse (Römpp, 2002b).

Die großen Vorteile der homogenen Katalyse sind neben der hohen Selektivität auch die bereits zuvor erwähnte stereoselektive Synthese und ein oftmals detaillierteres Verständnis des katalytischen Mechanismus (durch die leichtere spektroskopische Zugänglichkeit von homogenen flüssigen Reaktionsmedien) (Weitkamp und Gläser, 2004).

Der industriell wichtigste Nachteil ist die Notwendigkeit, nach erfolgtem Umsatz den Katalysator wieder aus der Reaktionslösung abtrennen zu müssen. Dies ist häufig nur mit sehr großem Aufwand möglich. Es wurden in jüngerer Zeit viele Anstrengungen unternommen, um eine „Heterogenisierung“ der Katalysatoren zu ermöglichen. Die wichtigsten Ansätze sind:

- Polymerisierung (Buchmeiser, 2003; Manecke und Storck, 1978)
Eine Immobilisierung der – eigentlich löslichen – Katalysatormoleküle ermöglicht es, metallorganische Katalysatoren wie heterogene Feststoff-Katalysatoren zu handhaben. Der Nachteil hierbei ist der signifikante Aktivitätsverlust.

- Phasentransferkatalyse (Starks et al., 1994)
Hierbei liegen die Reaktionspartner in zwei miteinander nicht mischbaren Phasen vor. Der Phasentransfer-Katalysator ermöglicht einem der beiden Partner den Übertritt in die andere Phase, wobei es zur Reaktion kommt. Vorteile bei dieser Methode sind – neben der leichteren Aufreinigung des Produktes – die geringen Kosten des Katalysators sowie die hohen Ausbeuten bei gleichzeitig milden Reaktionsbedingungen.
- Zweiphasenkatalyse (Weitkamp und Gläser, 2004)
Ein anderer Ansatz beruht darauf, dass der Katalysator in einer Phase vollständig gelöst vorliegt, die Reaktanden und Produkte in der anderen. Durch geeignete Prozessbedingungen (v. a. intensive Durchmischung) soll ein ausreichender Stoffübergang zwischen den Phasen ermöglicht werden. Nach dem Reaktor werden die beiden Phasen in einem Separator voneinander getrennt, wobei die Katalysatorphase wieder rückgeführt werden kann.
- Bedingte Zweiphasenkatalyse (Weitkamp und Gläser, 2004)
Ein neuerer Ansatz ist es, den Katalysator und die Reaktanden bzw. das Produkt vor und nach dem Reaktor in zwei getrennten Phasen, unter Reaktionsbedingungen jedoch in einer einzigen Phase, zu führen. Dies kann etwa durch geeignete Wahl der beteiligten Lösungsmittel, insbesondere aber der Temperatur und des Drucks, geschehen.

Obwohl die beschriebenen Methoden genau genommen zu einer Phasentrennung zwischen Katalysator und Reaktionssystem führen (und daher der heterogenen Katalyse zuzurechnen wären), hat es sich in der Literatur etabliert, diese Fälle dennoch zur homogenen Katalyse zu zählen (Weitkamp und Gläser, 2004).

3.1.3 Die heterogene Katalyse

Bei der heterogenen Katalyse liegt der Katalysator in einer anderen Phase als das eigentliche Reaktionssystem vor. Meist ist das ein fester Katalysator in einem flüssigen oder gasförmigen Reaktionssystem (Römpf, 2002b).

Technisch bedeutsame Prozesse mit heterogenen Katalysesritten

Die folgende Aufzählung soll verdeutlichen, wie sehr das tägliche Leben von heterogen katalysierten Prozessen abhängig ist (Fechete et al., 2012).

- Das Haber-Bosch-Verfahren (Büchel et al., 1999)
Das Haber-Bosch-Verfahren dient der großtechnischen Herstellung von *Ammoniak*. Die erste Produktionsanlage nach diesem Verfahren wurde 1913 von der BASF AG in Betrieb genommen. 85 % des weltweit hergestellten Ammoniaks werden für die Düngemittelproduktion verwendet. Als Ausgangsstoff zur Synthese dienen elementarer Stick- und Wasserstoff. Unter hohem Druck (100 – 1000 bar) und bei Temperaturen von 400 – 500 °C findet die Reaktion statt. Als Katalysator wird α -Eisen eingesetzt, welches aus Magnetit (Fe_2O_3) hergestellt wird. Dieses wird mit den für den Prozess nötigen Promotoren (Kaliumcarbonat, um die Aktivität zu erhöhen, und Aluminiumoxid, um den Katalysator vor Versinterung zu schützen) gemischt, und dann *in-situ* zu α -Eisen reduziert.
- Das Kontaktverfahren (Büchel et al., 1999)
Das Kontaktverfahren dient der großtechnischen Synthese von *Schwefelsäure*. Als Ausgangsstoff dient Schwefeldioxid (SO_2). Dieses kann entweder durch Verbrennung von elementarem Schwefel, Rösten sulfidischer Erze oder Spalten von (auch verunreinigter) Abfallschwefelsäure gewonnen werden. Schwefeldioxid wird mit Sauerstoff unter Anwesenheit eines Vanadiumpentoxid-Katalysators (als alkalische Schmelze auf eine poröse Kieselgur-Trägerschicht aufgebracht) zu Schwefeltrioxid (SO_3) oxidiert. Der Umsatz kann erhöht werden, wenn die Temperatur gering gehalten wird (untere Grenze wird durch den als Schmelze vorliegenden Katalysator vorgegeben) oder die Konzentration des Schwefeltrioxids gering gehalten wird (Doppelkontaktverfahren).
- Die Fischer-Tropsch-Synthese (Römpp, 2002a)
Die Fischer-Tropsch-Synthese ist ein Verfahren zur Herstellung von *flüssigen Kohlenwasserstoffen* aus Synthesegas (CO , H_2). Das Verfahren wurde in den 1930er-Jahren von der Ruhrchemie zur technischen Reife gebracht. Bis 1945 waren in Deutschland insgesamt 9 Fischer-Tropsch-Anlagen in Betrieb. Durch den Aufschwung der Petrochemie verlor das Verfahren v. a. in Europa zunehmend an Bedeutung, weil in erster Linie geradkettige Alkane entstehen (die jedoch für die Benzinproduktion eher unerwünscht sind). Für die Fischer-Tropsch-Synthese kann man viele Metalle als Katalysator verwenden. Meistens setzt man Cobalt, Eisen, Nickel oder Ruthenium ein. Die zugefügten Promotoren sind stark abhängig vom verwendeten Katalysator-Metall. Alkalimetalle etwa stellen für Eisenkatalysatoren sehr gute Promotoren dar, sind jedoch für Cobaltkatalysatoren giftig.
- Katalytische Prozesse in der Raffinerie
In der Raffinerietechnik werden eine Reihe von katalytischen Verfahren verwendet. Sie dienen in erster Linie dazu, die Ausbeute und Qualität der Kraftstoffe (v. a. Ottokraftstoff) zu erhöhen (*Veredelungsschritte*).

- Katalytisches Spalten (Römpf, 2002c)
Katalytisches Spalten (*Cracking*) ist ein Prozess, bei dem größere („langkettige“) Moleküle in kleinere umgewandelt werden. Das Produktspektrum umfasst neben einer Benzinfraktion das sog. Crackgas. Dieses besteht zu einem großen Anteil aus wertvollen Olefinen (größte technische Bedeutung haben dabei Ethylen und Propylen). Als Katalysator werden hauptsächlich formselektive Zeolithe verwendet. Durch Wahl von geeigneten Katalysatoren und Prozessbedingungen können sowohl verschiedene Einsatzstoffe verarbeitet werden (z. B. leicht siedende Naphtha-Fractionen oder hochmolekulare Rückstände), als auch das Produktspektrum variiert werden (z. B. propylenmaximierte oder benzinoptimierte Betriebsweise).
- Katalytisches Reformieren (Ernst, 2006)
Katalytisches Reformieren (*Reforming*) ist ein Verfahren, bei dem v. a. sogenanntes Straight-Run-Benzin und Schwerbenzine verarbeitet werden. Anders als beim zuvor beschriebenen Cracken ist das Hauptziel die Erhöhung der Oktanzahl des Einsatzstoffes. Es laufen in erster Linie die Reaktionsschritte Isomerisierung (*n*-Alkane → *i*-Alkane), Cyclisierung (Alkane → Cycloalkane) und Dehydrierung (Cycloalkane → Aromaten) ab. Als Katalysator wird Platin verwendet, das in Spuren (< 1 %) auf eine Aluminiumoxid-Trägerschicht aufgebracht wird. Als Promotor kann darüber hinaus Rhenium zugesetzt werden. Rhenium erhöht die Langzeitstabilität des Katalysators (verhindert das Sintern). Gleichzeitig steigt jedoch die Empfindlichkeit des Katalysators gegenüber Schwefel unter Reaktionsbedingungen. Ein bekanntes Beispiel eines Reformier-Verfahrens ist das *Platforming* („Platin Reforming“), entwickelt von UOP.
- Die Luftreinhaltetechnik
 - Katalytische Abgasreinigung (Golesworthy, 1999)
Katalytische Abgasreinigung ermöglicht es, Verunreinigungen bei geringeren Temperaturen (verglichen mit der Abgasreinigung ohne Katalysator) unschädlich zu machen. Die wichtigsten Komponenten, die aus dem Abgasstrom mittels Katalysator entfernt werden, sind Stickoxide (NO_x) und VOCs (Flüchtige organische Verbindungen). Dazu werden je nach Einsatzort und -zweck unterschiedliche Katalysatoren verwendet. Sehr häufig werden Vanadium, Molybdän, Eisen oder Chrom als katalytisch aktive Materialien verwendet. Die Trägermaterialien sind üblicherweise Titandioxid oder Aluminiumoxid. Neuere Arbeiten verfolgen einen kombinierten Ansatz: katalytische Rauchgasreinigung bei gleichzeitiger Filtration ausgetragener Partikel (Varga et al., 2010).

- Der Dreiwegekatalysator (Geldsetzer, 2006)
Der Dreiwegekatalysator ist ein Abgasreinigungssystem, das in Ottomotoren zum Einsatz kommt. Die Bezeichnung stammt von der gleichzeitigen Oxidation von Kohlenmonoxid (zu Kohlendioxid), der Oxidation von unvollständig verbrannten Kohlenwasserstoffen (ebenfalls zu Kohlendioxid) sowie der Reduktion von Stickoxiden (zu Stickstoff). Als Katalysatormaterial verwendet man Edelmetalle (Platin, Rhodium und/oder Palladium). Das Trägermaterial ist ein metallischer oder keramischer Monolith (siehe unten). Die Multifunktionalität des Katalysators basiert darauf, dass Kohlenmonoxid zur Reduktion der Stickoxide herangezogen wird. Die Reaktionsbedingungen (v. a. der Luftüberschuss bei der Verbrennung, λ -Wert) müssen daher sehr genau eingestellt werden.

Klassifizierung heterogener Katalysatoren

Die Einteilung der Feststoffkatalysatoren kann nach verschiedenen Merkmalen erfolgen (Weitkamp und Gläser, 2004).

- Die Textur des Katalysators

Das offensichtlichste Merkmal ist die Textur des Katalysators. Er kann entweder *kompakt* oder *porös* sein. Da bei kompakten Katalysatoren nur die geometrische Oberfläche als katalytisch aktiv zur Verfügung steht, werden sie nur selten eingesetzt. Partikelgrößen von < 100 nm sind dabei technisch möglich (erzeugt durch chemische Fällungsreaktionen). Von viel größerer Bedeutung sind jedoch die porösen Katalysatoren. Ihre spezifische Oberfläche ist in der Größenordnung von $100 - 1000 \text{ m}^2/\text{g}$.

In der Kategorie der mikroporösen, kristallinen Feststoffkatalysatoren sind besonders die Zeolithe hervorzuheben. Sie werden zum überwiegenden Teil in der Petrochemie verwendet (FCC). Durch ihre kristalline Struktur haben sie eine einheitliche Porenweite. Diese ist in derselben Größenordnung wie die Edukt- und Produktmoleküle, und ermöglicht so eine selektive Reaktionslenkung durch formselektive Katalyse.

- Die Verteilung der Aktivkomponente

Man unterscheidet ferner nach der Verteilung der katalytisch aktiven Komponente. Bei *Vollkatalysatoren* besteht die gesamte Masse aus der aktiven Komponente. Beispiele hier sind etwa der α -Eisen-Katalysator bei der Haber-Bosch-Synthese, aber auch der Y-Zeolith, dessen saure Zentren ebenfalls in seinem Inneren zu finden sind. Den größeren Anteil machen in dieser Kategorie jedoch

die *Trägerkatalysatoren* aus. Bei ihnen ist die aktive Komponente nur oberflächlich verteilt, jedoch auch in den Poren des Katalysators. Nicht zuletzt wegen des Vorhandenseins vieler sehr kleiner Poren ist das Aufbringen der katalytisch aktiven Schicht, der *Imprägnierung*, ein sehr sensibler Schritt. Häufig fallen Edelmetall-Katalysatoren (Katalysator-Gehalt oft nur 0,1 – 1 %) in diese Gruppe.

- Die chemische Natur des Katalysators

Wichtige Klassen von Katalysatoren umfassen *saure, basische* oder *bifunktionelle* Katalysatoren, *Oxide, Sulfide* oder *Metalle*.

- Die makroskopische Gestalt des Katalysators

Die Morphologie der Katalysatoren spielt bei der technischen Anwendung eine sehr wichtige Rolle. Eine Möglichkeit der Form von Feststoffkatalysatoren sind *Pulverkatalysatoren*. Sie werden v. a. in Wirbelschicht-Prozessen verwendet. Daraus folgt, dass, zusätzlich zu den katalytisch relevanten, Eigenschaften wie Fluidisierbarkeit, Abriebfestigkeit oder Dichte von großer Bedeutung sind. In Festbett-Prozessen werden häufig sog. *Formkörperkatalysatoren* eingesetzt. Dementsprechend wichtige Kenngrößen sind der Druckverlust und die Schüttdichte. Die *Monolithkatalysatoren* wiederum sind ein größerer Wabenkörper. Sie werden etwa als Dreiwegekatalysatoren (in Kraftfahrzeugen) eingesetzt. Zusätzliche Bedeutung kommt bei dieser Anwendung sowohl dem Druckverlust bei der Anströmung als auch der Kanaldichte zu.

Herstellung heterogener Katalysatoren

Die moderne Verfahrenstechnik stellt hohe Anforderungen an Effizienz, Selektivität und v. a. Reproduzierbarkeit der verwendeten Katalysatoren. Natürlich vorkommende Katalysatoren spielen deswegen keine nennenswerte Rolle mehr. Die wichtigsten Verfahren zur künstlichen Herstellung sollen im Folgenden kurz dargestellt werden (Weitkamp und Gläser, 2004):

- Fällung

Dies ist nach wie vor die wichtigste Möglichkeit, um sowohl Katalysatoren als auch Trägermaterialien zu erzeugen. Dazu wird eine wässrige Lösung des Katalysatormetalls hergestellt und die Fällung durch langsames Verändern der Umgebungsbedingungen (v. a. pH-Wert oder Temperatur) eingeleitet. Diese Methode erlaubt es, mehrere Metalle gleichzeitig auszufällen (*Cofällung*). Auch lässt sich durch die Zugabe von Polymeren (die bei einer nachfolgenden Kalzinierung leicht entfernt werden können) die Porengröße des fertigen Katalysators beeinflussen. Als nachteilig stellt sich die schlechte Kontrollierbarkeit des

Fällungsprozesses dar. Bei nicht ganz genau eingestellten Prozessbedingungen kann es zu einer Mischkristallbildung kommen. Bei zu raschem Kristallwachstum können auch Inklusionen auftreten. Eine andere Variante dieses Prozesses ist die *Auffällung*, bei der der Katalysator an einem in der Lösung suspendierten Träger abgeschieden wird.

- Schmelzen

Hierbei wird das katalytisch aktive Metall zusammen mit etwaigen Promotoren oder Hilfsstoffen aufgeschmolzen. Nach einer (meist raschen) Abkühlung wird die erhaltene Legierung mechanisch zerkleinert. Um seine Funktionalität zu erhalten, muss der Katalysator meist noch *in situ* aktiviert werden (durch Kalzinieren oder chemische Behandlung). Obwohl diese Variante sehr energieintensiv ist, gibt es dennoch einige Katalysatoren, die praktisch ausschließlich über diesen Prozess zugänglich sind. Als wichtigste Beispiele sind hier etwa der α -Eisen-Katalysator (Haber-Bosch-Synthese) oder metallische Gerüstkatalysatoren (etwa Raney-Nickel oder -Kupfer) zu nennen.

- Sol-Gel-Prozess

Der Sol-Gel-Prozess ist der Fällung prinzipiell ähnlich. Ausgangsstoff ist hier eine metallorganische Verbindung, der *Precursor*. Häufig kommen Metallalkoholate zum Einsatz. Für die Solbildung wird der Precursor in wässriger Lösung hydrolysiert, wodurch reaktive Gruppen gebildet werden. Diese können nun unter Wasserabspaltung polymerisieren (*anorganische Polykondensation*). Wenn die so gebildeten Makromoleküle groß genug sind, spricht man von einem *Gel*. Nach anschließender Trocknung erhält man einen hoch porösen Feststoff (vgl. *Aerogele*). Dem erhöhten Aufwand bei der Herstellung steht eine große Kontrolle des Porensystems und hohe Reinheit der Edukte (und damit auch des Produkts) gegenüber.

- Hydrothermalsynthese (Campanati et al., 2003) Die Hydrothermalsynthese eignet sich besonders für die Herstellung von kristallinen Feststoffkatalysatoren (darunter auch Zeolithe). Dazu werden amorphe Gele (aus einem Sol-Gel-Prozess) oder Feststoffe (durch Ausfällen erhalten) in einem Autoklaven mit Wasser bei hoher Temperatur ($< 300\text{ °C}$) und autogenem Druck kristallisiert. Die Kristallisation kann über sog. *Templates*, also Vorlage-Kristalle, exakt gesteuert werden (bis hin zur Einkristallbildung). Erreicht wird dies durch einen Temperaturgradienten im Reaktor zwischen der Mutterlauge (Auflösungsbereich) und Abscheidezone (Kristallbildungsbereich).

Deaktivierung und Regeneration

Deaktivierung tritt bei Katalysatoren häufig auf. Von der Deaktivierungsgeschwindigkeit hängt die Standzeit des Katalysators ab. Typische Standzeiten reichen von wenigen Sekunden (FCC-Katalysatoren) bis hin zu einigen Jahren (Haber-Bosch-Katalysator). Standzeiten von einigen wichtigen großindustriellen Prozessen sind in Abb. 3.3 abgebildet.

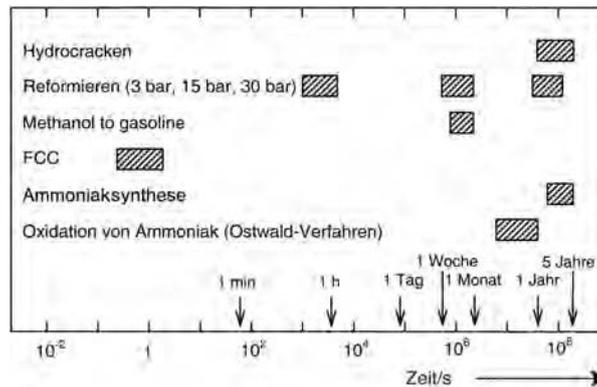


Abbildung 3.3: Katalysatorstandzeiten von einigen ausgewählten großindustriellen Prozessen (Weitkamp und Gläser, 2004).

Die allgemein wichtigsten Deaktivierungsmechanismen sind (Weitkamp und Gläser, 2004):

- Vergiftung
Die Vergiftung bezeichnet die irreversible Adsorption eines Stoffes (*Katalysatorgift*) an die aktiven Zentren des Katalysators. Davon abzugrenzen sind *Inhibitoren*, welche nur reversibel adsorbiert werden. Abhängig davon, ob die Katalysatorgifte im Reaktanden enthalten sind, oder durch eine Nebenreaktion entstehen, unterscheidet man zwischen *Fremd-* und *Selbstvergiftung*.
- Verkokung
Die Verkokung ist ein Spezialfall der Vergiftung. Sie kann als reversible Selbstvergiftung aufgefasst werden. Abhängig von der Standzeit muss für eine kontinuierliche Regeneration (z. B. Abbrand) des Katalysators gesorgt werden (FCC-Prozess), oder – falls die Standzeit > 1 Jahr ist – kann der Katalysator bei abgeschalteter Anlage in situ regeneriert werden.
- Sintern
Sintern bezeichnet die Agglomeration der Katalysatoroberfläche. Je höher die Betriebstemperatur ist, desto wahrscheinlicher ist Deaktivierung durch Sintern. Die Sinterungstemperatur liegt bei ca. einem Drittel der Schmelztemperatur.

Da der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf dem Gebiet des katalytischen Crackens in der Wirbelschicht liegt, soll hier nun näher auf die im Speziellen für FCC-Katalysatoren relevanten Deaktivierungsmechanismen eingegangen werden.

Die Mechanismen der Deaktivierung von FCC-Katalysatoren können grundsätzlich zwei verschiedenen Ursachen zugeordnet werden (Cerqueira et al., 2008):

- Physikalische Ursachen

Zu den physikalischen Ursachen zählen v. a. das *Sintern* (Agglomeration der Katalysatoroberfläche) und die *Okklusion* (Verlegung der Poren). Kommerzielle Katalysatoren sind unter normalen Prozessbedingungen hinreichend stabil gegenüber physikalischen Deaktivierungsmechanismen, um einen kontinuierlichen Betrieb von mehreren Monaten aufrecht zu erhalten.

- Chemische Ursachen

Die chemischen Ursachen sind bei FCC-Katalysatoren die wichtigste Gruppe von Mechanismen der Deaktivierung. Zu ihnen zählen etwa Abbau bzw. Zerstörung, Vergiftung und Fouling des Katalysators.

Die *Zerstörung* der aktiven Bereiche wird durch alkalische Metalle im Feed stark begünstigt, da diese die sauren Zentren neutralisieren. Ein anderer Grund für den Zerfall des Katalysators ist der Prozessdampf (hydrothermale Dealuminierung, und die damit einhergehende Zerstörung des Gitters, findet bei Bedingungen wie sie im Regenerator vorherrschen statt) oder auch Vanadium, das mit dem Feed zugeführt wird (zerstört die Kristallstruktur des Zeolithen).

Die *Vergiftung* ist eine irreversible Addition von Verunreinigungen des Feeds. Sie führt zu permanentem Aktivitätsverlust.

Zum *Fouling* gehört die wichtigste Deaktivierung von FCC-Katalysatoren, die Koksbeladung. Der Koks blockiert die Porenstruktur des Zeolithkristalls, wodurch der Zugang der Moleküle zu den aktiven Zentren verhindert wird (Froment, 1980).

Die – beim FCC-Prozess – wichtigste Deaktivierung findet durch Koksablagerungen an den aktiven Zentren statt. Wie bereits angesprochen ist die Deaktivierung des Katalysators im FCC-Prozess eine Frage von Sekunden. Eine kontinuierliche Regeneration ist daher Stand der Technik. Üblicherweise wird der Katalysator extern zirkuliert, also abseits des Risers in eine Regenerationszone transportiert. Im Regenerator wird Luft eingeblasen, um den Koks abzubrennen. Die dabei entstehende Verbrennungswärme wird darüber hinaus benötigt, um die Energie für die Crackreaktionen im Riser bereitzustellen.

Abhängig von der Entstehung kann man zwischen fünf Arten von Koks unterscheiden (Cerqueira et al., 2008):

- **Katalytischer Koks**
Wird durch Kondensation und Dehydrogenierung bei der Crackreaktion (siehe Kapitel 3.5) gebildet.
- **Thermischer Koks**
Entsteht beim thermischen Cracken, begünstigt durch hohe Temperaturen im Riser (geringe Relevanz, da unter FCC-Bedingungen thermisches Cracken gegenüber katalytischem vernachlässigbar ist).
- **Adsorbierter Koks**
Ist kein Koks im eigentlichen Sinne, sondern entsteht durch Feed- oder Produktmoleküle, welche mit dem Katalysator in den Regenerator transportiert werden (unvollständiges Strippen).
- **Feed Koks (*Conradson Carbon*)**
Bezeichnet sehr schwere Moleküle, die bereits im Feed enthalten sind, und unter Reaktionstemperaturen weder verdampfen noch reagieren. Sie lagern sich am Katalysator ab und können auch nicht gestrippt werden.
- **Koks durch Verunreinigungen**
Dieser Typ entsteht durch unerwünscht katalysierte Dehydrogenierungsreaktionen, welche durch Eisen, Nickel oder Vanadium verursacht werden. Die Fremdatome werden mit dem Einsatzstoff in die FCC-Anlage transportiert.

Obwohl die Entstehung von Koks der wichtigste Grund für die Deaktivierung des Katalysators darstellt (und er deswegen kontinuierlich regeneriert werden muss), gibt es andere Deaktivierungsmechanismen, die ein deutlich größeres Problem für den Betrieb darstellen. Dazu gehören v.a. metallische Verunreinigungen im Einsatz. Da ihre Wirkung auf den Katalysator (anders als die von Koks) irreversibel ist, spricht man von *Katalysatorgiften*. Die wichtigsten Katalysatorgifte für FCC-Katalysatoren sind:

- **Nickel**
Nickel kann sich an der Oberfläche des Katalysators anlagern, und katalysiert den Ablauf unerwünschter Dehydrogenierungsreaktionen. Diese führen zu einer signifikant stärkeren Koksbildung, und einem damit einhergehenden Verlust an Benzin und Crackgas (Cerqueira et al., 2008).
- **Vanadium**
Vanadium kann einerseits Dehydrogenierungsreaktionen katalysieren (siehe Nickel). Andererseits führt es auch zu einem deutlich rascheren Aktivitätsverlust des Katalysators, indem es die Struktur des Zeolithen zerstört.

Das geschieht, indem Vanadiumverbindungen aus dem Feed unter Regeneratorbedingungen zu Vanadiumpentoxid (V_2O_5) oxidiert werden. Dieses kann in Folge mit dem Dampf der Fluidisierung zu Vandinsäure (H_3VO_4) weiter reagieren. Vanadinsäure bildet mit Zeolithen in Gegenwart von Alkalimetallen (bes. Na^+) niedrigschmelzende Salze (z. B. $Na_2V_2O_5$ oder $Na_2OV_2O_4 \cdot 5 V_2O_5$). Dadurch wird das Kristallgitter des Zeolithen zerstört (Jeon et al., 2006).

- Natrium
Natrium ist für sich genommen kein (starkes) Katalysatorgift. Es ermöglicht jedoch diesem eine um Größenordnungen höhere Mobilität, wodurch sich der Schaden von Vanadium potenziert (Xu et al., 2002).
- Eisen
Eisen beeinflusst die Morphologie der Katalysatorpartikeln durch einen Effekt, der auch „Knöllchenbildung“ genannt wird. Über einer kritischen Eisenkonzentration ist die katalytische Verfügbarkeit der Zeolith-Partikel nicht mehr gegeben (Escobar et al., 2008).

3.2 Anforderungen an einen FCC-Katalysator

Der Einsatz von Zeolithen als Katalysator in der FCC-Anlage bringt zwei Grundvoraussetzungen mit sich. Zum einen muss die Eignung für die chemischen Reaktionen selbst gegeben sein:

- Die *katalytische Aktivität* muss dem Einsatzgebiet entsprechend sein, der Katalysator darf also weder zu mild noch zu scharf cracken.
- Die Beständigkeit (gegenüber *Deaktivierung*) muss an die Verunreinigungen im Einsatz angepasst sein (z. B. Zusätze zur Matrix).
- Die Porenweite (*Selektivität*) muss an die Molekülgröße des Einsatzstoffes angepasst sein (eine größere Porenweite für die Spaltung von Rückständen, eine kleinere für leichten und bereits hydrierten Feed).

Zum anderen muss der Katalysator eine Reihe von (physikalischen und chemischen) Eigenschaften haben, die einen Einsatz unter Betriebsbedingungen erlauben (d. h. Verwendung im Wirbelbett bei hohen Temperaturen bis 800 °C bei gleichzeitigem Vorhandensein von Wasserdampf):

- Für einen Einsatz in der Wirbelschicht ist eine gute Fluidisierbarkeit unumgänglich. Die wichtigsten Faktoren, die diese beeinflussen, sind die *Partikelgrößenverteilung* und die *Dichte*, aber auch die *Fließeigenschaften*.
- Um eine ausreichende Standzeit zu gewährleisten (Austrag) ist auch die *Abriebfestigkeit* ein wichtiges Kriterium (durch entsprechende Härte der Matrix).
- Bei hohen Temperaturen kann der vorhandene Wasserdampf (Fluidisationsmedium, Verbrennungsgas im Regenerator) die kristalline Struktur des Katalysators beeinträchtigen. Die *hydrothermale Beständigkeit* ist daher von großer Bedeutung.
- Die für einen optimalen Betrieb nötige *Koksbildungsneigung* ist abhängig von dem Einsatzstoff und der FCC-Anlage selbst. Eine höhere Koksbildung am Katalysator führt zu mehr Abbrandwärme im Regenerator und damit einem erhöhten Temperaturniveau im Riser (der Reaktionszone). Dies wiederum verursacht einen höheren Energieeintrag in die (endotherme) Crackreaktion, wodurch kürzere Moleküle entstehen. Eine höhere Koksbildung ist daher ein wichtiger Faktor bei der Optimierung des Produktspektrums, führt jedoch naturgemäß auch zu einer geringeren Ausbeute (Gesamtconversion).
- Mit der Koksbildung (= Wärmeerzeugung) geht eine andere Anforderung einher: Für den Wärmeeintrag vom Regenerator in den Reaktionsbereich ist die *spezifische Wärmekapazität* des Katalysatormaterials ein wesentlicher Faktor.

3.3 Die aktive Komponente, der *Zeolith*

3.3.1 Kristallographische Struktur

Zeolithe sind kristalline, mikroporöse Feststoffkatalysatoren und seit 1962 im Einsatz. Ihre Struktur ist in Abb. 3.4 dargestellt.

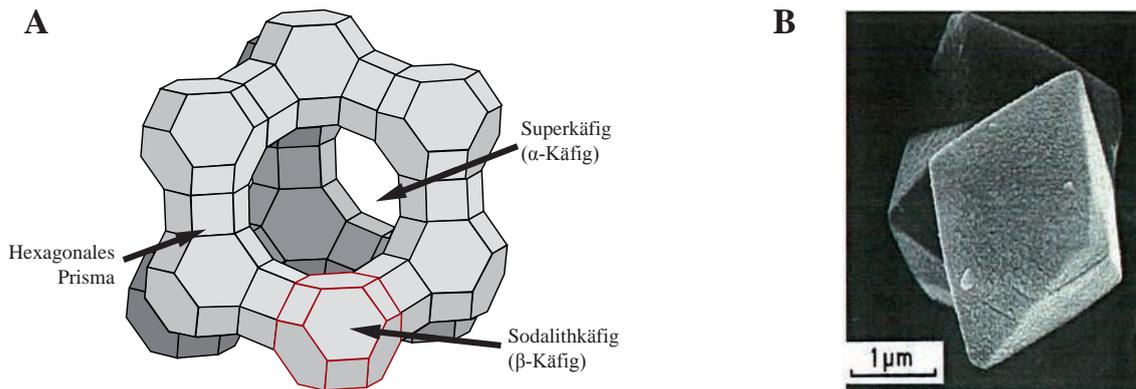


Abbildung 3.4: Die Struktur eines Y-Zeolithen.

A. Das Kristallgitter eines Y-Zeolithen. Die Struktur baut sich aus mehreren Sodalithkäfigen auf, die hexagonal miteinander verknüpft einen Superkäfig bilden. **B.** Raster-elektronenmikroskopische Aufnahme eines Y-Zeolith-Kristalls. (W.R. Grace & Company, 2010).

Der Superkäfig des Y-Zeolithen ist ein Ring aus 12 Atomen und besitzt einen Durchmesser von $7,4 \text{ \AA}$. Damit ist er groß genug, dass auch größere Kohlenwasserstoffe eindiffundieren können. Dieser Kristalltyp wird daher zur Verarbeitung von Gasölen verwendet.

Der zweite, für die FCC wichtige, Strukturtyp von Zeolithen ist ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil - 5*). Der Durchmesser seines Superkäfigs beträgt nur $5,5 \text{ \AA}$. Da nur kurzkettige Kohlenwasserstoffe (Benzinfraktion, $C_5 - C_{12}$) eindringen können, ist ZSM-5 der wichtigste Zeolith-Typ, um Propylen zu erhalten.

Die Porengröße und -geometrie erlaubt es, den Crackprozess durch Formselektivität zu beeinflussen (Weitkamp und Puppe, 1999). Das Prinzip der Edukt-Selektivität ist in Abb. 3.5 dargestellt. Abhängig von der Größe und -struktur können Eduktmoleküle am Eintritt in den Katalysator gehindert werden. Dies reicht von verlangsamen (verzweigte Alkane) bis nahezu vollständig verhindern (cyclisierte Kohlenwasserstoffe). Analog dazu gibt es auch eine Produkt-Selektivität, in welcher der Austritt der Produkte aus dem Katalysator sterisch beeinflusst wird (W.R. Grace & Company, 2010).

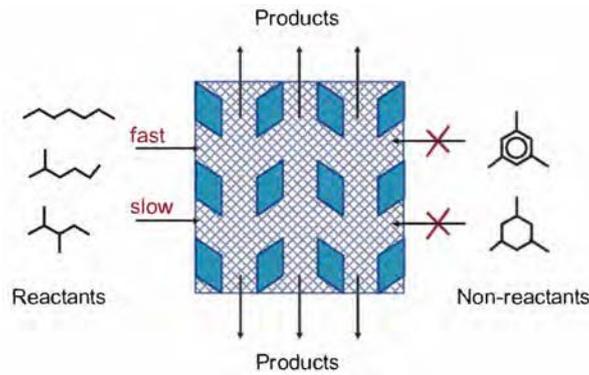


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Formselektivität einer ZSM-5-Zeolithen. Die Feedmoleküle werden abhängig von ihrer Struktur und Größe unterschiedlich stark am Eintritt in das Katalysator-Gerüst gehindert (W.R. Grace & Company, 2010).

3.3.2 Die Größe der Elementarzelle

Die Größe der Elementarzelle (*unit cell size, UCS*) ist ein sehr wichtiger Parameter in der Kristallographie. Sie ist die kleinste Einheit, aus der ein Kristall aufgebaut ist (siehe Abb. 3.6). Bei Y-Zeolithen ist die Elementarzelle kubisch (W.R. Grace & Company, 2010). ZSM-5 hingegen kristallisiert monoklin unterhalb der Übergangstemperatur (ca. 50 °C) und oberhalb davon orthorhombisch (Hay et al., 1985).

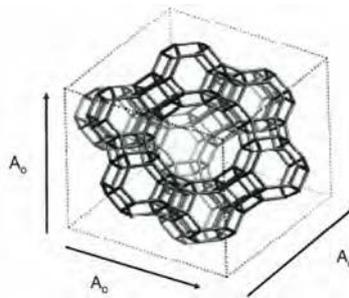


Abbildung 3.6: Darstellung der kubischen Elementarzelle eines Y-Zeolithen. A_0 bezeichnet die Länge der Einheitszelle. Abhängig vom Gehalt an Seltenen Erden ist die UCS im Bereich von 24,2 – 24,4 Å (W.R. Grace & Company, 2010).

Die Größe der Elementarzelle hat großen Einfluss auf die Eigenschaften der Zeolithe. Eine größere UCS führt zu:

- einer erhöhten Dichte an aktiven Zentren
- einer reduzierten Stärke der aktiven Zentren

Daraus ergeben sich unmittelbare Konsequenzen v. a. für die Neigung zur Koksbildung des Katalysators (Abb. 3.7). Eine kleinere Elementarzelle führt zu stärkeren (aktiveren) sauren Zentren. Das ist der Grund für ein weniger selektives Crack-Verhalten und daher eine größere Koksbildung.

Eine größere Elementarzelle hingegen führt zu mehr aktiven Zentren, wodurch vermehrt Olefine entstehen. Aus diesen können dann Aromaten gebildet werden, die ihrerseits als Koks-Vorläufersubstanzen gelten.

Das Minimum der Koksbildungsneigung liegt bei einer Elementarzellengröße von $24,28 - 24,34 \text{ \AA}$ (W.R. Grace & Company, 2010).

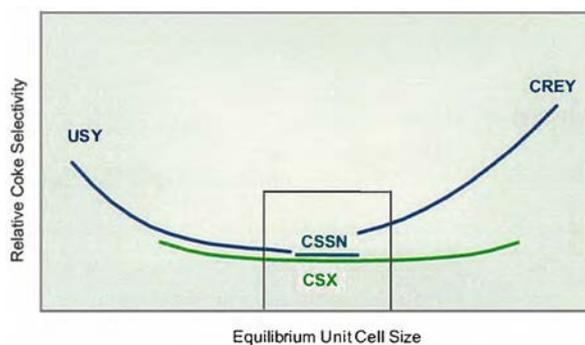


Abbildung 3.7: Qualitative Darstellung des Einflusses der Größe der Elementarzelle (*equilibrium unit cell size*) auf die Neigung zur Koksbildung (*relative coke selectivity*). USY, CSSN, CSX und CREY sind verschiedene Zeolithkristalle mit unterschiedlichen UCS-Bereichen (W.R. Grace & Company, 2010).

3.3.3 Das Si/Al-Verhältnis

Das Verhältnis von Si/Al ist ein anderer wichtiger Parameter in der Beschreibung von Zeolithkristallen. In der Literatur findet man dafür auch die Bezeichnung *Modul* (Glassl, 2009).

Das Si/Al-Verhältnis hängt direkt mit der (hydrothermalen) Stabilität und der Reaktivität des Katalysators zusammen. Ein höheres Verhältnis (also ein geringerer Gehalt an Al) führt zu höherer Stabilität des Kristalls, bei gleichzeitig reduzierter Aktivität (da AlH^+ als Brønstedt-saure Zentren für die Crack-Reaktionen wesentlich sind). Das Si/Al-Verhältnis ist über den empirischen Breck-Flanigen-Zusammenhang eng mit der UCS verknüpft:

$$A_0 = (0,00868) \cdot N_{Al} + 24,191 \quad (3.1)$$

Da für X- und Y-Zeolithe gilt:

$$N_{Al} + N_{Si} = 192 \quad (3.2)$$

Folgt daraus für das Si/Al-Verhältnis:

$$N_{Si}/N_{Al} = (25,86 - A_0)/(A_0 - 24,191) \quad (3.3)$$

Da der Zusammenhang $N_{Si}/N_{Al} = f(A_0)$ gilt, genügt es die Größe der Elementarzelle zu messen, um das Si/Al-Verhältnis zu bestimmen. Diese wiederum ist über eine Röntgenbeugung (XRD) analytisch leicht zugänglich.

3.3.4 Herstellung

Die Herstellung von Zeolithen kann auf unterschiedlichen Routen erfolgen. Für den FCC-Prozess werden hauptsächlich Y- und ZSM-5-Zeolithe benötigt. Diese haben eine sehr gute Aktivität und Selektivität bei gleichzeitig verhältnismäßig niedrigen Herstellungskosten, da keine komplexen organischen Additive für ihre Erzeugung nötig sind (Martínez und Corma, 2011). Darüber hinaus involviert ihre Herstellung keine teuren Syntheseschritte (etwa eine überkritische Hydrothermalsynthese).

Kristallisation

Die Kristallisation wird durch eine Fällung aus der Mutterlauge erreicht (siehe auch Abb. 3.8). Dazu werden die Edukte (Natriumsilikat, Natriumaluminat, und Aluminiumsulfat) in einem alkalischen Medium (Natronlauge) bei Temperaturen um 100 °C gelöst. Die eigentliche Kristallisation erfolgt über einen Zeitraum von einigen Tagen ohne Rühren. Auf diese Art und Weise erzeugte Zeolithe haben ein Si/Al-Verhältnis von 4,5 – 6,0 (bzw. 6,0 – 10,0 bei der Verwendung von geeigneten Impfkristallen) (W.R. Grace & Company, 2010).

Modifikation

Die zuvor aus alkalischer Lösung ausgefällten Kristalle müssen für die weitere Verwendung aufgearbeitet werden. Die beiden wichtigsten Schritte dafür sind der *Ionen austausch* und die *Dealuminierung* (W.R. Grace & Company, 2010).

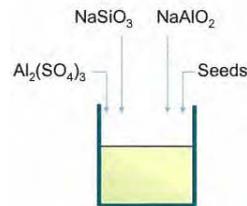
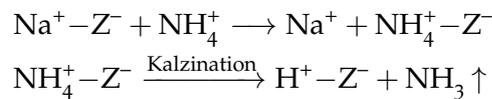


Abbildung 3.8: Synthese von Y-Zeolithen durch Fällung aus alkalischer Mutterlauge. Der endgültige Kristallisationsprozess dauert dabei mehrere Tage (W.R. Grace & Company, 2010).

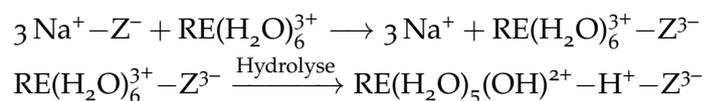
- Ionenaustausch

Synthesebedingt ist Natrium (Na^+) das vorherrschende Kation. Ein Teil ist im Kristallgitter eingelagert (interkaliert) und bei hohen Temperaturen mobil. Der andere Teil befindet sich in einer koordinativen Bindung mit Sauerstoff, und kann daher nicht ausgetauscht werden. Durch den Ionentausch wird die Strukturstabilität erhöht (freies Na^+ ist ein Katalysatorgift). Gleichzeitig werden saure Zentren im Katalysator erzeugt. Der Ionentausch kann auf zwei Routen erfolgen: entweder mittels Ammonium (NH_4^+) oder durch Seltene Erden (RE).

- Ammonium-Austausch



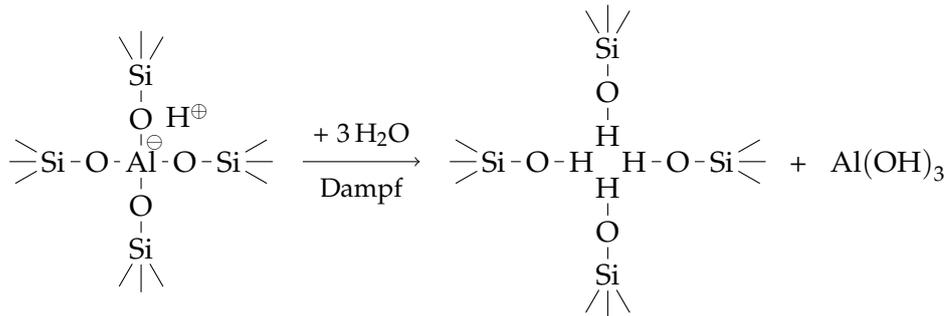
- Seltene-Erden-Austausch



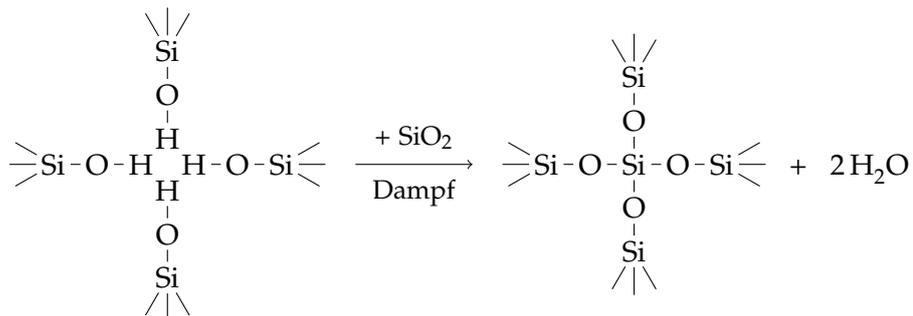
- Dealuminierung

Dieser Modifikationsschritt dient dazu, das Si/Al-Verhältnis zu erhöhen (siehe auch Kapitel 3.3.3). Die am häufigsten angewandte Methode ist das *steaming*, also eine hydrothermale Behandlung des Katalysators.

Dabei wird in einem ersten Schritt Aluminium aus dem Gitter herausgelöst. Dieses ist bei den vorliegenden Temperaturen (um $800\text{ }^\circ\text{C}$) ausreichend mobil. Chemisch entspricht diese Reaktion einer Hydrolyse.



Im zweiten Schritt wird der so entstandene Gitterdefekt (auch „Hydroxylnest“ genannt) durch ein Silikat geheilt.



Die kontrollierte Dealuminierung erhöht die Stabilität und reduziert die Zahl der sauren Zentren im Katalysator. Dadurch, dass Al aus dem Gitter entfernt wird, steigt das Si/Al-Verhältnis an. Wie in Kapitel 3.3.2 näher erläutert, kann dadurch die Selektivität der Zeolithen im Crack-Verhalten beeinflusst werden. Durch geeignete Dealuminierungsbedingungen wird daher der Katalysator sehr gut an den Einsatzzweck angepasst.

Gleichzeitig werden durch den Prozess auch einige Sodalith-Käfige im Kristall zerstört. Dies führt dazu, dass einerseits im zweiten Reaktionsschritt ein Silikat als Partner zur Verfügung steht und dass andererseits sich so eine Mesoporosität ($2,0 \text{ nm} \leq d_p \leq 50 \text{ nm}$ (Weitkamp und Gläser, 2004)) ausbildet, die für eine höhere Katalysatoroberfläche sorgt.

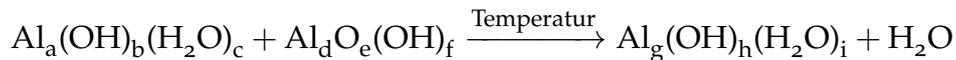
3.4 Die Hilfskomponente, die *Matrix*

3.4.1 Eigenschaften der Matrix

Die Matrix ist die Hauptkomponente (quantitativ gesehen) des Gesamtkatalysators. Es ist daher sehr wichtig, dass v. a. sie die Anforderungen erfüllt, die an den FCC-Katalysator gestellt werden (siehe dazu auch Abschnitt 3.2) (W.R. Grace & Company, 2010).

Die Matrix wird als Binderphase zwischen den Zeolithkristallen eingesetzt. Sie besteht in erster Linie aus Aluminiumoxiden. Sie bewirkt, dass der aktive Bestandteil des Katalysators „verdünnt“ wird. Erst dadurch kann der Katalysator gezielt eingesetzt werden. So kann ein unkontrolliertes Übercracken vermieden werden.

Die Herstellung der Matrix erfolgt durch Reaktion eines Aluminiumhydroxid-Sols ($\text{Al}_a(\text{OH})_b(\text{H}_2\text{O})_c$) mit einer reaktiven Aluminium-Tonerde ($\text{Al}_d\text{O}_e(\text{OH})_f$) nach folgendem Schema. Die genaue stöchiometrische Zusammensetzung der Edukte und Produkte hängt von den Prozessbedingungen (und damit von den gewünschten Eigenschaften der Matrix) ab.



Die Matrix erfüllt darüber hinaus noch eine Reihe von weiteren Funktionen. Wie man an ihrer Struktur erkennen kann, stellt sie ebenfalls katalytisch aktive Zentren (Lewis-sauer, Al^+) zur Verfügung. Da die Binderphase nicht über die definierte Kristallstruktur des Zeolithen verfügt (also *amorph* ist), ermöglicht sie nur eine geringe Selektivität. Diese Zentren werden daher eingesetzt, um den Einsatzstoff (v. a. schwereren Feed) vorzucracken.

Eine andere wichtige Funktion der Matrix ist die Erhöhung der Metall-Toleranz des Katalysators. Die wichtigsten Metalle, die von der Matrix abgefangen werden können sind:

- Nickel
- Vanadium
- Eisen

3.4.2 Das Z/M-Verhältnis

Das Zeolith/Matrix-Verhältnis ist ausschlaggebend für das generelle Crackverhalten des Katalysators. Ein niedriger Zeolithanteil führt zu amorphem Cracken, während hingegen ein höheres Z/M-Verhältnis zu selektivem Cracken führt. Die Auswirkungen auf die Produktverteilung sieht man in Abb. 3.9.

Ein geringes Z/M-Verhältnis erhöht demnach die Neigung zur Koksbildung des Katalysators.

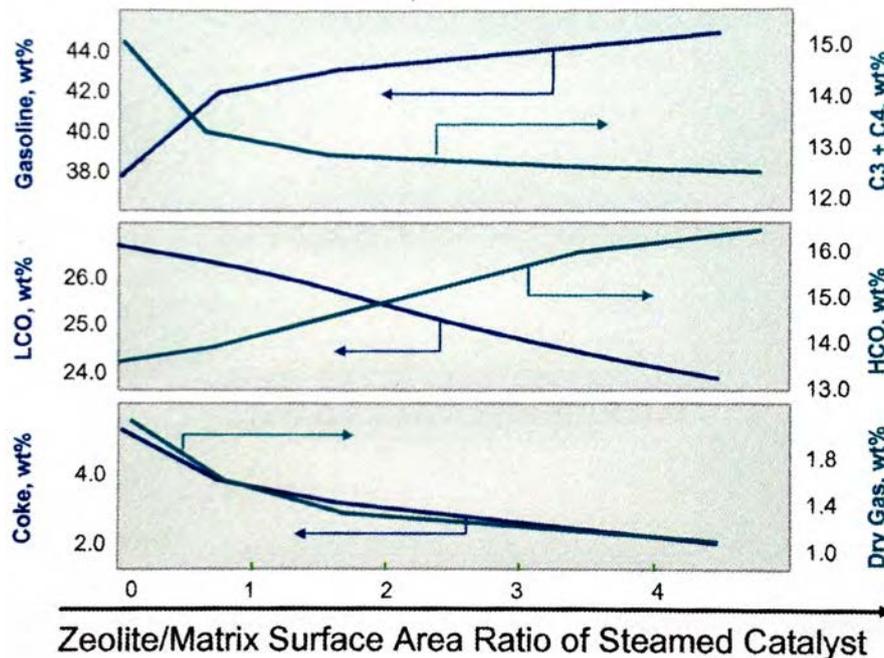
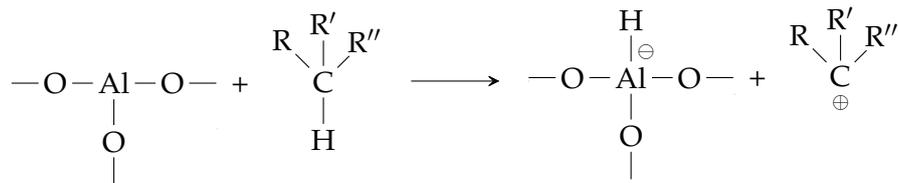


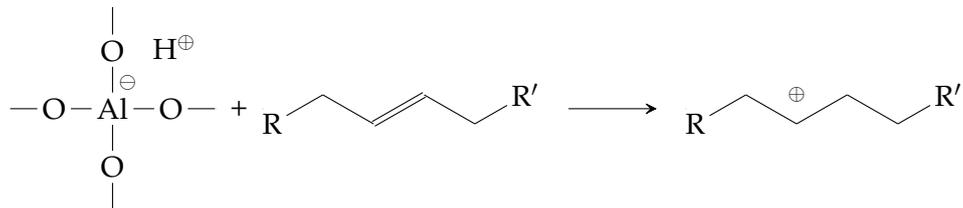
Abbildung 3.9: Der Einfluss des Zeolith/Matrix-Verhältnis auf die Produktverteilung (W.R. Grace & Company, 2010).

3.5 Die Mechanismen des katalytischen Crackens

Das katalytische Cracken verläuft über einen ionischen Mechanismus. Das Aluminium an der Oberfläche des Katalysators ist in der Lage, Elektronen aufzunehmen (Lewis-Säure). Diese sauren Zentren begünstigen nun die Hydrid-Übertragung von einem Kohlenwasserstoff auf die Katalysatoroberfläche. Durch die Ladungsverteilung kommt es zur Bildung eines Carbeniumions.



Im Inneren des Katalysators kommt es ebenfalls zu Bildung von Carbeniumionen. Im Gegensatz zu oben wird hier jedoch die Doppelbindung eines Olefins angegriffen. Reaktionspartner ist ein Proton (Brønsted-Säure). Das Kation reagiert mit dem Olefin (aufgrund seiner höheren Ladungsdichte) unter Addition an die Doppelbindung.

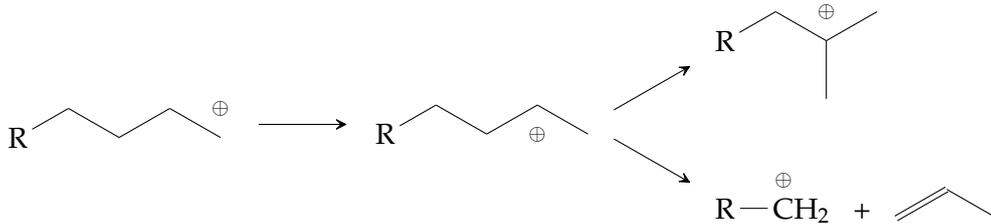


Der nächste Schritt wird als β -Spaltung bezeichnet. Dabei greift die dem Carbeniumion benachbarte Bindung (in β -Position) das Carbeniumion selbst an. Es kommt zu einer Elektronenumlagerung, in deren Folge ein Allyl und ein primäres Carbeniumion entstehen.



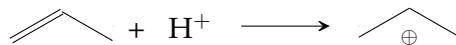
Das primäre Carbeniumion ist jedoch weit weniger stabil als ein sekundäres (welches durch einen zusätzlichen induktiven Effekt stabilisiert wird). Aus diesem Grund kommt es über eine *Hydridübertragung* zur Bildung eines sekundären Carbeniumions. Dieses kann sich in weiterer Folge zu einem tertiären Carbeniumion umlagern (*Isomerisierung*).

Alternativ dazu kann das sekundäre Carben auch einer erneuten β -Spaltung unterliegen. In diesem Fall entsteht z. B. Propylen.

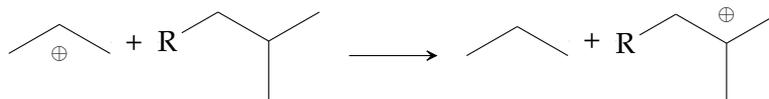


Der Mechanismus der β -Spaltung begünstigt die Entstehung von Propylen gegenüber Ethylen. Der Grund dafür liegt in den unterschiedlichen Stabilitäten (und damit Auftrittswahrscheinlichkeiten) der (primären bzw. sekundären) Carbeniumionen: das kleinste Olefin, welches aus einem (stabileren) sekundären Carbeniumion entstehen kann, ist Propylen. Ethylen setzt den (weniger häufig auftretenden) Fall der β -Spaltung eines primären Carbeniumions voraus. Das ist der Grund, warum beim FCC-Prozess signifikant mehr Propylen als Ethylen entsteht.

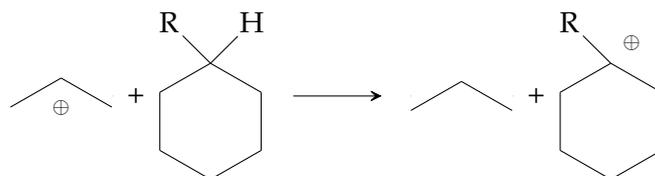
Sofern das entstandene Olefin nicht schnell genug aus der katalytisch aktiven Zone wegdiffundieren kann, besteht die Möglichkeit einer Weiterreaktion. Im Allgemeinen ist das eine unerwünschte Nebenreaktion, da Olefine (allen voran Propylen) die wertvollsten Produkte aus dem Crack-Prozess sind. Eine Variante, die Weiterreaktion zu verhindern (oder zumindest erschweren), ist das Erzeugen einer Porenstruktur, die für z. B. Propylen diffusionsoffen ist.



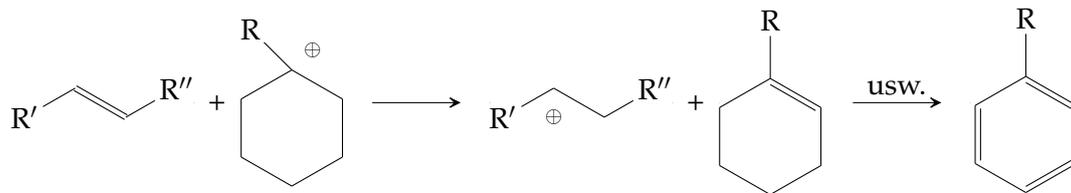
Das so entstandene reaktive Propan-Kation kann nun mit anderen Kohlenwasserstoffen reagieren. Ein möglicher Reaktionspartner sind (auch verzweigte) Alkane. Da diese die Ladung besser stabilisieren können, kommt es zu einer Hydridübertragung. Es entstehen Propan und tertiäres Carben, welches weiterreagieren kann.



Alternativ dazu kann das reaktive Propan-Kation auch mit Naphthenen (Cycloalkanen) reagieren. Es zeigt sich, dass diese verhältnismäßig einfach ein H^- abgeben können, da sie die Ladung gut stabilisieren. Es entstehen Propan und ein Naphthen-Kation.



Das im vorigen Schritt entstandene Naphthen-Kation ist ein wichtiger Precursor beim Entstehungsmechanismus von Aromaten. Durch nukleophilen Angriff (z. B. der Elektronenwolke einer Doppelbindung) kommt es über einen S_N1 -Mechanismus zur Bildung einer Doppelbindung. Wenn diese Reaktionen erneut ablaufen, kommt es zur *Aromatisierung* des Naphthens.



Das aromatische Ringsystem ist unter FCC-Prozessbedingungen weitgehend stabil, es kommt zu keinen Angriffen des Katalysators. Es laufen jedoch Kondensationsreaktionen ab, wodurch sich ein polyaromatisches Ringsystem ausbildet. Ab einer gewissen Größe (wenn sie so groß sind, dass sie unter Riser-Bedingungen am Katalysator kondensieren und nicht mehr gasförmig sind) spricht man in diesem Zusammenhang von Koks. Katalysatoren, die eine geringe Selektivität für Koks aufweisen (also zu wenig Koksbildung neigen), verfügen im Allgemeinen über Mechanismen, welche auf die Entstehung der Koks-Precursor-Verbindungen einwirken.

3.6 Getestete Katalysatoren

Man kann kommerzielle FCC-Katalysatoren grob nach folgenden Gesichtspunkten einteilen:

- Katalysatoren für schweren Feed (Rückstand)
Bei diesen Katalysatoren ist die Öffnung des Sodalith-Käfigs der Zeolithen größer, damit die längeren Moleküle des Feeds zu den aktiven Zentren gelangen können. Durch die veränderte Geometrie sinkt jedoch auch die Selektivität des Katalysators, da diese durch die Form beeinflusst wird. Dies ist normalerweise jedoch nicht so sehr von Bedeutung, da die sog. Rückstands-Cracker (*Resid-Cracker*) meist in Kombination mit „normalen“ FCC-Katalysatoren eingesetzt werden.
- Katalysatoren für leichten Feed (Naphtha)
Diese Katalysatoren zeichnen sich durch eine sehr hohe Aktivität und ein höheres Zeolith/Matrix-Verhältnis aus. Aus diesen Gründen neigen die Katalysatoren zu schärferem Cracken, was sich in höheren Methan-Ausbeuten widerspiegelt. Zugleich ist die Selektivität ebenfalls herabgesetzt, weswegen es zu geringeren Olefin-Ausbeuten kommt.
- Katalysatoren für Mitteldestillate (Gasöl, Vakuumgasöl)
Diese Katalysatoren sind ausgewogen und können sehr gut an die Erfordernisse der jeweiligen Anlagen und Einsatzstoffe angepasst werden. Häufig wird etwa die Olefin-Selektivität gesteigert, um einen höheren Anteil der wertvollen Rohstoffe zu erhalten, oder die Koks-Selektivität, um höhere Temperaturen im Regenerator (und damit im Riser) zu erzielen.

Im Rahmen dieser Arbeit kamen unterschiedliche FCC-Katalysatoren von verschiedenen Herstellern zum Einsatz. Die getesteten Katalysatoren sind für die Olefin-Ausbeute optimiert. Das VGO, das im Rahmen dieser Versuche von der OMV Refining & Marketing GmbH zur Verfügung gestellt wurde (siehe Abschnitt 2.1), wurde aus *sweet crude oil*, einem sehr sauberen (v. a. schwefelarmen) Rohöl (größtenteils aus Libyen), hergestellt. Das hydrierte VGO ist demnach von hoher Reinheit, was zu einer geringen Katalysatorbelastung führt.

Frischkatalysatoren besitzen ein sehr hohes Aktivitätsniveau, das sich unter Betriebsbedingungen im FCC-Riser rasch reduziert (deaktiviert). Normalerweise wird Frischkatalysator nur in geringen Mengen (dafür jedoch kontinuierlich) den Anlagen zugeführt. Das dient einerseits dazu, die Katalysator-Verluste durch Austrag aus der Wirbelschicht, und andererseits die „Verluste“ durch Inaktivierung auszugleichen.

Eine Anlage ausschließlich mit Frischkatalysator zu betreiben wäre jedoch nicht möglich, da dieser eine zu hohe Aktivität besitzt. Falls möglich, greift man in diesen

Fällen auf den Gleichgewichtskatalysator („E-Kat“) zurück, dessen Aktivitätsniveau bereits durch längeren Betrieb reduziert ist.

Wenn das nicht möglich ist, verwendet man künstlich deaktivierten (*gesteamten*) Katalysator. Das Steamen ist eine Behandlung mit Wasserdampf bei hohen Temperaturen ($> 800\text{ °C}$), und führt aufgrund der hydrothermalen Belastung zu reduzierter Aktivität.

3.6.1 Katalysatoren mit hoher Olefin-Selektivität

Die hier getesteten Katalysatoren waren Frischkatalysatoren, die gesteamt werden mussten. Da die einzelnen Katalysatoren ein sehr unterschiedliches Aktivitätsniveau besitzen, wurden diese nach Herstellervorgaben gesteamt. Das Steamen dieser Katalysatoren wurde von dem renommierten *Chemical Process and Energy Resources Institute (CPERI)* am Centre for Research & Technology Hellas (CERTH) unter der Leitung von Dr. Angelos Lappas durchgeführt.

Ultima (von W.R. Grace & Company)

Ultima war lange Zeit der Standard-Katalysator der OMV Refining & Marketing GmbH. Sein besonderes Merkmal liegt in der Verwendung der SAM-Technologie (selektive Aktivmatrix). Das bedeutet, dass bei der Herstellung des Katalysators auf eine enge Porengrößenverteilung geachtet wurde, die die Entstehung einer bestimmten Produktspezies begünstigt.

So war es möglich, einen Katalysator herzustellen, der mit sehr schwierigen Einsätzen zurecht kommt (z. B. Anwesenheit von Nickel oder Vanadium). Gleichzeitig kann Ultima auch schweren Feed (*slurry*) cracken, ohne signifikant mehr Katalysator-Koks zu produzieren (Alkemade und Paloumbis, 1995).

ProtAgon-100 (von W.R. Grace & Company)

ProtAgon-100 ist ein Katalysator, der speziell auf hydriertes VGO ausgelegt ist (im Gegensatz zu ProtAgon-500, welcher für Rückstand eingesetzt wird). Das Produktspektrum ist auf Propylen optimiert.

Der Hersteller verwendet eine Reihe von erweiterten Technologien – von W.R. Grace & Company unter dem Schlagwort „EnhanceR“ vermarktet – bei der Erzeugung. Zu

den wichtigsten Technologien gehören eine verbesserte Kontrolle über die Porengrößenverteilung, eine erhöhte Toleranz gegenüber Inaktivierung durch Vanadium, und eine erhöhte Hydrothermal-Stabilität (Ergonul, 2012).

Der Unterschied von ProtAgon zu Katalysatoren anderer Hersteller ist, dass die Propylen-Ausbeute nicht nur über eine erhöhte ZSM-5-Beimengung erzielt wird, sondern über eine spezielle Geometrie der Katalysatormatrix.

Eine ZSM-5 Zugabe zu REUSY-Katalysatoren (ultra-stabilen Y-Zeolithen mit Selten-erd-Anteil) führt zu erhöhter Bildung von Olefinen. Das Maximum liegt bei einer Zugabe von ca. 25 %. Darunter ist die Umwandlung von reaktiven Spezies im Benzin-Bereich (Alkene) noch nicht abgeschlossen. Die RON und MON steigen deshalb bis zu einem Level von etwa 25 % an. Eine erhöhte Beimengung bewirkt keine erhöhte Umwandlung, sondern verdünnt den eigentlichen Grund-Katalysator, weswegen es zu schlechteren Ausbeuten kommt (Adewuyi et al., 1995).

Space (von W.R. Grace & Company)

Space ist der Katalysator, der aktuell in der FCC-Großanlage der OMV Refining & Marketing GmbH in Schwechat in Verwendung ist. Er ist vom Einsatzgebiet und Crackverhalten dem zuvor besprochenen ProtAgon-100 sehr ähnlich. Wie ProtAgon und Ultima fällt auch dieser Katalysator in die Gruppe der REUSY-Katalysatoren.

Der wichtigste Unterschied liegt in der Propylen-Ausbeute: Space erzeugt weniger Gas, dafür jedoch mehr Benzin als ProtAgon. Der Wechsel zu diesem Katalysator geschah aus Gründen der Firmen-Strategie.

AFX (von der Albemarle Corporation)

AFX ist ein Propylen-optimierter FCC-Katalysator der US-amerikanischen Firma Albemarle. Der Katalysator verfolgt einen ähnlichen Ansatz wie ProtAgon hinsichtlich der Maximierung der Propylen-Ausbeute. Der Haupteffekt ist bei diesem Katalysator jedoch die Inhibition der Wasserstoffübertragungsreaktion während des Crackens. Dies wird durch eine Verbesserung der Diffusions-Charakteristik der Matrix erreicht. Die hohe Zugänglichkeit der Matrix erlaubt es, dass sich olefinische Produkte rasch vom Katalysator entfernen, wodurch es zu weniger Wegreaktionen kommt. In Folge bleiben mehr gebildete Olefine im Produktgas erhalten.

MPS (von BASF SE)

MPS ist ein Katalysator der BASF SE, welcher ebenfalls auf eine Propylen-Maximierung ausgelegt ist (*maximum propylene solution, MPS*). Der Hersteller verbindet die hohe Selektivität seines DMS-Systems (*distributed matrix structures*) mit der Olefin-Charakteristik von ZSM-5. Das MPS-System ist anders als die zuvor genannten Katalysatoren eher bei schwererem Feed (Rückstand) einsetzbar.

3.6.2 Katalysatoren mit reduziertem Seltenerd-Anteil

Die Metalle der Seltenen Erden spielen eine wichtige Rolle bei FCC-Katalysatoren.

Einerseits stabilisieren die Elemente der Seltenen Erden (meist Lanthan oder Cer) die Position von Al^+ im Kristallgitter des Katalysators. Fehlt dieser Stabilisator, kann Wasserdampf (aus der Fluidisierung und als Reaktionsprodukt des Koksabbrandes bei der Regeneration) bei hohen Temperaturen (wie sie etwa im Regenerator auftreten) das Aluminium aus dem Gitter herauslösen. Der Katalysator ist deaktiviert. Da Al^+ aber auch für die Größe der Elementarzelle (UCS) verantwortlich ist, beeinflusst der Anteil an Seltenen Erden indirekt neben der Aktivität des Katalysators auch seine Produkt-Selektivität.

Eine zweite Anwendung der Elemente der Seltenen Erden findet sich als *vanadium trap* in der Matrix des Katalysators. Diese helfen dabei, die Inaktivierung durch Vanadium zu verhindern, und so die Aktivität länger aufrecht zu erhalten (Baillie, 2011).

Das Steamen dieser Katalysatoren wurde vom Hersteller selbst, W.R. Grace & Company, nach einem Verfahren namens *Cyclic Propylene Steaming* (CPS₃) durchgeführt. CPS₃ ist auf Seltenerd-freie Katalysatoren optimiert.

Dabei wird der Katalysator abwechselnd oxidativen (z. B. mit H_2O) und reduktiven Zyklen (z. B. mit Propylen) unterworfen. Der oxidative Zyklus belastet den Katalysator hydrothermal, während der reduktive Zyklus Koks am Katalysator niederschlägt, der im nächsten oxidativen Zyklus wieder abgebrannt wird. Ziel ist es, die normale Katalysatordeaktivierung möglichst realistisch zu imitieren.

ProgREss-100 (von W.R. Grace & Company)

Dieser Katalysator ist das Seltenerden-freie Gegenstück zu ProtAgon-100. Er ist auf eine maximale Propylen-Ausbeute optimiert.

REplaceR (von W.R. Grace & Company)

Dieser Katalysator ist auf eine hohe Aktivität ausgelegt, und soll – laut Herstellerangaben – auch schwerere Einsätze verarbeiten können.

4 Der experimentelle Aufbau

4.1 Die Versuchsdurchführung

Die im Rahmen dieser Dissertation ausgewerteten Versuche wurden an der in Abschnitt 4.3 beschriebenen Anlage durchgeführt. Grundsätzlich wurde auf eine statistische Signifikanz der Ergebnisse Wert gelegt. Deshalb sind alle – im folgenden Kapitel – präsentierten Ergebnisse Mittelwerte aus zumindest drei Versuchen (sofern nicht anders angemerkt).

Der genaue Ablauf (bes. die Vor- und Nachbereitung) eines Versuchslaufs kann z. B. bei Weinert (Weinert, 2009) nachgelesen werden.

Für die eigentliche Versuchsauswertung wurde ein Bilanzzeitraum von (in der Regel) 15 min festgelegt. Während dieser Zeitspanne wird ein Teilstrom des Produktgases abgezweigt und mittels drei Kühlstufen kondensiert. Die gesammelten Kondensate werden vereinigt und mittels Gas-Chromatograph einer Siedeanalyse unterzogen.

- Die erste Kondensationsstufe (welche mit dem an dieser Stelle noch $\approx 400\text{ °C}$ heißen Produktgas direkt in Berührung kommt) ist als Edelstahl-Liebighöhler ausgelegt, der mit Wasser als Kühlmedium betrieben wird. Dieser Kühler soll v. a. das heiße Gas auf materialschonende Temperaturen abkühlen.
- Der zweite Kühler ist ein Intensivkühler (aus Borosilikatglas), welcher ebenfalls mit Kühlwasser betrieben wird. In dieser Kühlstufe kondensiert der größte Teil des Produktgases aus. Sofern mit biogenen Einsatzstoffen gearbeitet wird, kondensiert hier das im Produktgas enthaltene Wasser aus. Um ein Zufrieren des Kühlers zu vermeiden kann daher nur Wasser als Kühlmedium eingesetzt werden.
- Die dritte und letzte Kühlstufe ist ebenfalls als Borosilikat-Intensivkühler realisiert. Anders als die beiden Kühler zuvor wird hier jedoch als Kühlmedium Ethanol verwendet, welches mittels Kryostat auf ca. -20 °C gebracht wird. Diese Stufe dient v. a. dazu, auch leichte (niedrigsiedende) Bestandteile des Produktgases zu kondensieren. Diese würden andernfalls – in Form eines Aerosols – mit dem Gasstrom weitertransportiert werden, wo sie evtl. die Vakuumpumpe oder die Gasuhr beschädigen könnten.

Nach der Kondensationsstrecke folgt – durch einen Polzeifilter geschützt – die Vakuumpumpe, welche als Membranpumpe ausgelegt wurde. Diese transportiert die nicht kondensierten (also bei Raumtemperatur gasförmigen) Anteile des Produktgases durch eine Gasuhr. Obwohl es hier theoretisch nicht nötig wäre, ist diese mit einer Temperatur- und Druckkompensation ausgestattet, die Schwankungen ausgleichen kann.

Nach der Messung des Gasvolumens wird der Gasstrom durch ein Doppelhahn-Gassammelrohr (allgemein als Gasmaus bezeichnet) hindurch zur Fackel geleitet. Während des Versuchs wird im Gassammelrohr eine Gasprobe eingesperrt. Diese wird in der Folge im Gas-Chromatographen auf ihre genaue Zusammensetzung hin untersucht.

Parallel dazu wird während der Bilanzierung kontinuierlich die Gaszusammensetzung des Regeneratorabgases gemessen. Zur Messung wird ein Dreikanalmessgerät der Firma Rosemount verwendet. Dabei werden die folgenden drei Komponenten bestimmt: CO, CO₂ und O₂. Die Bestimmung von CO und CO₂ erfolgt über nicht-dispersive Infrarotmessung (NDIR). Da O₂ keine IR-aktiven Spektrallinien besitzt, erfolgt die Messung paramagnetisch. Aus der Abgaszusammensetzung kann auf die Menge und Zusammensetzung des verbrannten Kokes geschlossen werden.

4.2 Die Versuchsauswertung

4.2.1 Produktlumps

Aus den gemessenen Daten kann das Produktspektrum einem Lump-Modell zugeordnet werden (siehe Abb. 4.1).

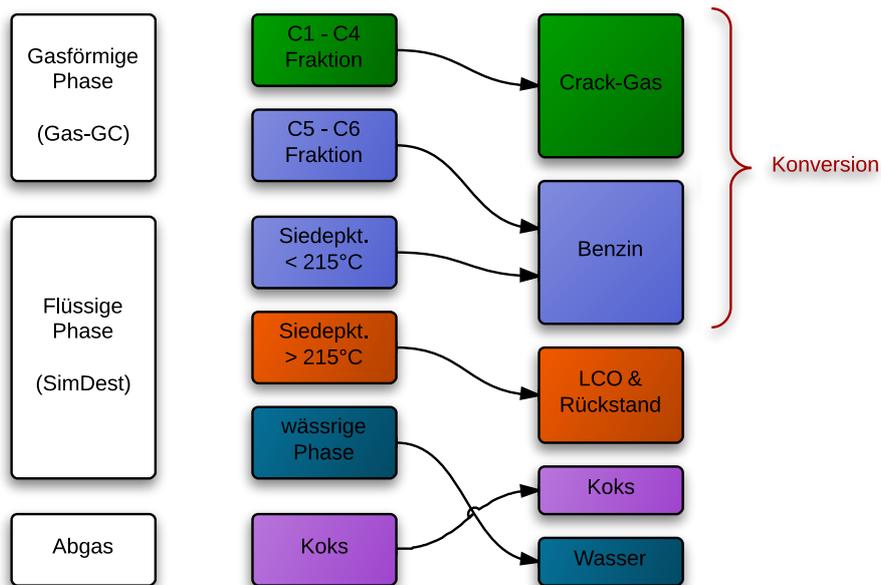


Abbildung 4.1: Bestimmung und Zuordnung der erhaltenen Produktfraktionen zu den Lumps. Wasser fällt nur bei Verwendung von biogenen Einsatzstoffen an.

Die gasförmige Fraktion, das Crackgas, enthält vor allem die Paraffine Methan und Ethan sowie die Olefine Ethylen und Propylen. Tab. 4.1 enthält die wichtigsten Gas-GC-Parameter. Dem Crackgas werden nur die Fraktionen von C_1 bis C_4 zugerechnet. Höhere (nicht kondensierte) Kohlenwasserstoffe (praktisch ausschließlich C_5 und C_6) werden quantifiziert und (rechnerisch) der flüssigen Phase aufgeschlagen.

Die flüssige Phase kann in die Lumps Benzin, LCO & Rückstand und Wasser (nur bei Verwendung biogener Einsatzstoffe) unterteilt werden. Die Zuordnung erfolgt nach dem Siedebereich der entsprechenden Fraktion (siehe auch Abb. 4.1). Die zur Zuordnung notwendige Siedekurve wird aus den Daten einer simulierten Destillation (SimDest) erhalten. Die zur Kalibration notwendigen Phasenübergangsdaten sind in Tab. A2 (im Anhang) dargestellt. Die wichtigsten Parameter des SimDest-Gas-Chromatographen sind in Tab. 4.2 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Die Daten und Betriebsparameter des Crackgas-Gas-Chromatographen.

Parameter	Einstellung
Trägergas	Helium bei 7,0 mL/min <i>constant flow</i>
Probenvolumen	100 µL mittels Hamilton Gastight Microliter Syringe
Injektor	<i>splitless injection</i> auf 200 °C
Heizprogramm	Start bei 30 °C, halten für 15 min Heizen auf 113 °C mit 5 K/min, halten für 50 min
Säule	I: Supelco Petrocol DH 150 II: CP CarboPLOT P7
Phase	I: 100 % Dimethylsiloxan II: Carbon Porous Layer
Dimensionen	I: 150 m × 0,25 mm ID × 1 µm df II: 27,5 m × 0,53 mm ID × 25 µm df
Detektor	I: Flammenionisationsdetektor (FID) auf 325 °C II: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) auf 80 °C

Tabelle 4.2: Die Daten und Betriebsparameter des SimDest-Gas-Chromatographen.

Parameter	Einstellung
Trägergas	Wasserstoff bei 2,3 mL/min <i>constant flow</i>
Probenvolumen	1,5 µL mittels Hamilton Microliter Syringe
Injektor	Splitverhältnis 20 : 1 auf 325 °C
Heizprogramm	Start bei 30 °C, halten für 0 min Heizen auf 325 °C mit 7 K/min, halten für 20 min
Säule	Restek Rxi-1ms
Phase	100 % Dimethylsiloxan
Dimensionen	60 m × 0,25 mm ID × 0,25 µm df
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID) auf 325 °C

Der Koks, der als Nebenprodukt entsteht und im Regenerator kontinuierlich abgebrannt wird, kann über die Zusammensetzung des Regeneratorabgases aus einer Massenbilanz berechnet werden.

Neben Benzin stellt das Crackgas das zweite (und eigentliche Haupt-) Wertprodukt des katalytischen Crackens dar. Insbesondere die darin enthaltenen Gase Ethylen und Propylen sind in der Kunststoffindustrie wichtige Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Polymeren.

4.2.2 Die Konversion

Eine entscheidende Kenngröße für die Beurteilung des Crackprozesses ist die Konversionsrate (K). Diese berechnet sich als Summe der Massen der beiden Wertstoffe Crackgas (m_{Gas}) und Benzin (m_{Benzin}) bezogen auf die Masse des Einsatzstoffes (m_{Feed}). Die Konversion ist somit ein vergleichbares Maß für den Anteil an erwünschten Produkten aus dem Crackprozess.

$$K = \frac{\dot{m}_{Gas} + \dot{m}_{Benzin}}{\dot{m}_{Feed}} \quad (4.1)$$

4.2.3 Das C/O-Verhältnis

Ein anderer, für die Auswertung sehr wichtiger Parameter ist das Katalysator/Öl-Verhältnis. Die einfache (und genaue) experimentelle Bestimmung des C/O-Verhältnisses ist einer der wichtigsten Vorteile, die das Design der verwendeten Versuchsanlage mit sich führt (siehe auch Beschreibung der Versuchsanlagen, Abschnitt 4.3). Es ist definiert als:

$$C/O = \frac{\dot{m}_{Kat}}{\dot{m}_{Feed}} \quad (4.2)$$

Die Messung der Katalysator-Umlauftrate wird während des stationären Betriebs durch Ausschalten der Siphonfluidisierung (siehe auch Abschnitt 4.3 für eine genaue Darstellung) für eine Zeitdauer Δt_U von ungefähr 90 Sekunden eingeleitet. In dieser Zeit können keine Katalysatorpartikel vom Rückführtrichter in den Regeneratorbereich fließen, wodurch es zu einem Rückstau an Katalysatormaterial im Rückführtrichter kommt. Die regenerierten Partikel werden jedoch nach wie vor über die Bodenfluidisierung in den Riser eingezogen. Daher sinkt die Höhe der Regeneratorschüttung und damit auch der Regeneratordruck (Δp_{Reg}) ab.

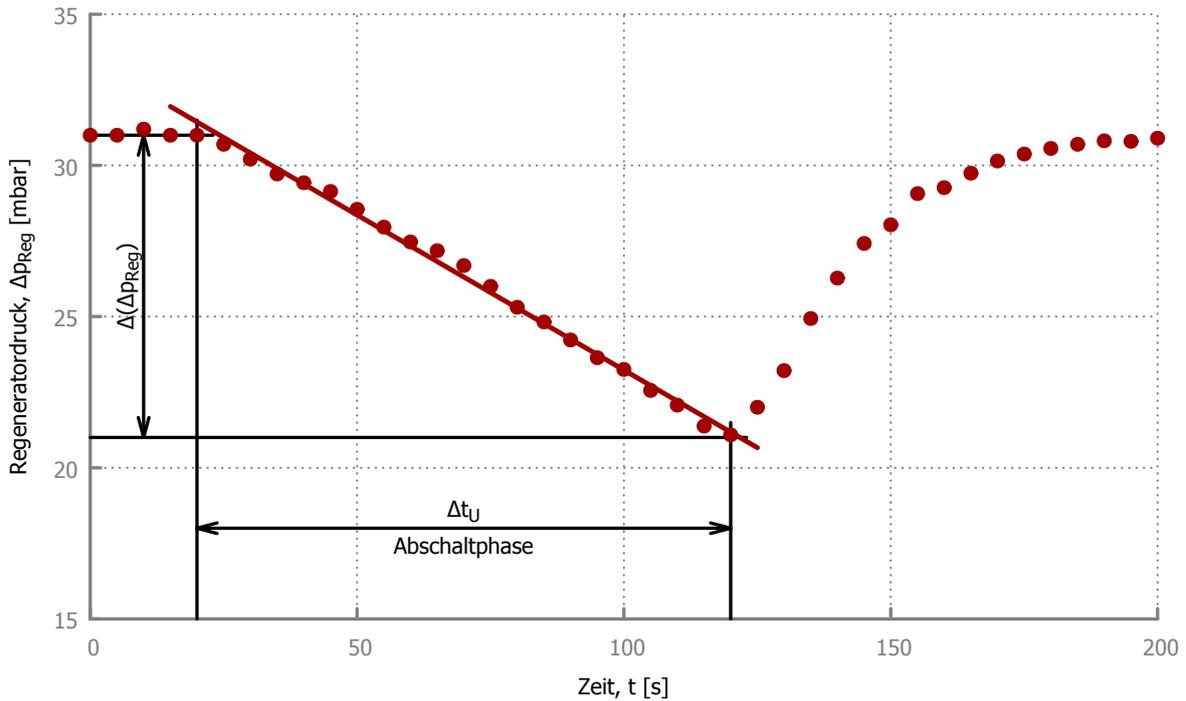


Abbildung 4.2: Absinken des Regeneratordrucks während der Messung der Umlaufzeit durch Unterbrechung des Katalysatorrücklaufs.

In Abb. 4.2 ist das annähernd lineare Absinken des Regeneratordrucks während der Abschaltphase der Siphonfluidisierung erkennbar. Der reale Verlauf des Regeneratordruckabfalls wird durch eine Regressionsgerade approximiert, dessen negative Steigung $(\Delta(\Delta p_{Reg})/\Delta t_U)$ proportional zur Katalysator-Umlaufzeit ist. Aus der maximalen Druckdifferenz des Regeneratordruckes vor und nach der Siphonabschaltung während der Zeitdauer Δt_U lässt sich darüber hinaus die Abnahme der Katalysator-Schütthöhe (ΔH) ermitteln.

Der Übergang vom Festbett zur Wirbelschicht erfolgt unter der Bedingung, dass die Widerstandskraft der Gasströmung auf das Schüttgut gleich dem Gewicht der Summe der Einzelpartikel (vermindert um den Auftrieb) ist (Hofbauer, 2007). Dieses Kräftegleichgewicht kann man beschreiben als:

$$\Delta p \cdot A = (\rho_{Kat} - \rho_{Gas}) \cdot (1 - \epsilon) \cdot H \cdot A \cdot g \quad (4.3)$$

Der Druckverlust Δp ist für eine blasenbildende Wirbelschicht (entspricht einer Strömungsgeschwindigkeit des Gasstroms vom Lockerungspunkt bis zur Schwebege-

schwindigkeit) über die Schüttung konstant. Durch Division von Gleichung 4.3 mit der Querschnittsfläche A erhält man Gleichung 4.4:

$$\Delta p = (\rho_{Kat} - \rho_{Gas}) \cdot (1 - \epsilon) \cdot \frac{V}{A} \cdot g \quad (4.4)$$

Setzt man den Zusammenhang $V = \frac{m_{Kat}}{(1-\epsilon) \cdot \rho_{Kat}}$ ein, so erhält man daraus Gleichung 4.5:

$$\Delta p = \frac{\rho_{Kat} - \rho_{Gas}}{\rho_{Kat}} \cdot \frac{m_{Kat}}{A} \cdot g \quad (4.5)$$

Betrachtet man nun die zeitliche Änderung des Druckabfalls, die Abnahme des hydrostatischen Druckes während der Zeitdauer Δt_U , so folgt Gleichung 4.6:

$$\frac{\Delta(\Delta p)}{\Delta t_U} = \frac{\rho_{Kat} - \rho_{Gas}}{\rho_{Kat}} \cdot \frac{\Delta m_{Kat}}{\Delta t_U} \cdot \frac{g}{A} \quad (4.6)$$

Durch Umformen erhält man Gleichung 4.7:

$$\dot{m}_{Kat} = \frac{\Delta m_{Kat}}{\Delta t_U} = \frac{A}{g} \cdot \frac{\rho_{Kat}}{\rho_{Kat} - \rho_{Gas}} \cdot \frac{\Delta(\Delta p)}{\Delta t_U} \quad (4.7)$$

Setzt man in Gleichung 4.6 die Regeneratorgrößen ein und berücksichtigt, dass die Dichte der Partikel wesentlich größer als die Dichte des Fluidisierungsgases (Luft, Rauchgas) ist ($\rho_{Kat} \gg \rho_{Gas}$), so erhält man schließlich die (vereinfachte) Gleichung 4.8:

$$\dot{m}_{Kat} \approx \frac{A_{Reg}}{g} \cdot \frac{\Delta(\Delta p_{Reg})}{\Delta t_U} \quad (4.8)$$

Mit diesem Zusammenhang kann dann – unter Einbezug der gemessenen Feedrate (\dot{m}_{Feed}) – das Katalysator/Öl-Verhältnis, wie bereits zuvor in Gleichung 4.2 angegeben, berechnet werden.

$$C/O = \frac{\dot{m}_{Kat}}{\dot{m}_{Feed}} \quad (4.2)$$

4.3 Prototyp 1: Die FCC-Technikumsanlage

Im Gegensatz zu vielen kommerziellen FCC-Anlagen, die als extern zirkulierende Wirbelschichten ausgeführt sind, handelt es sich bei der an der TU-Wien entwickelten Technikumsanlage um eine intern zirkulierende Wirbelschicht. Bei dieser Bauform sind Reaktor und Regenerator nicht voneinander getrennt sondern in einem Bauteil untergebracht (siehe schematischen Darstellung der Anlage in Abb. 4.3). Die grundlegenden Eckdaten finden sich in Tab. 4.3 und das R&I-Fließbild in Abb. 4.4.

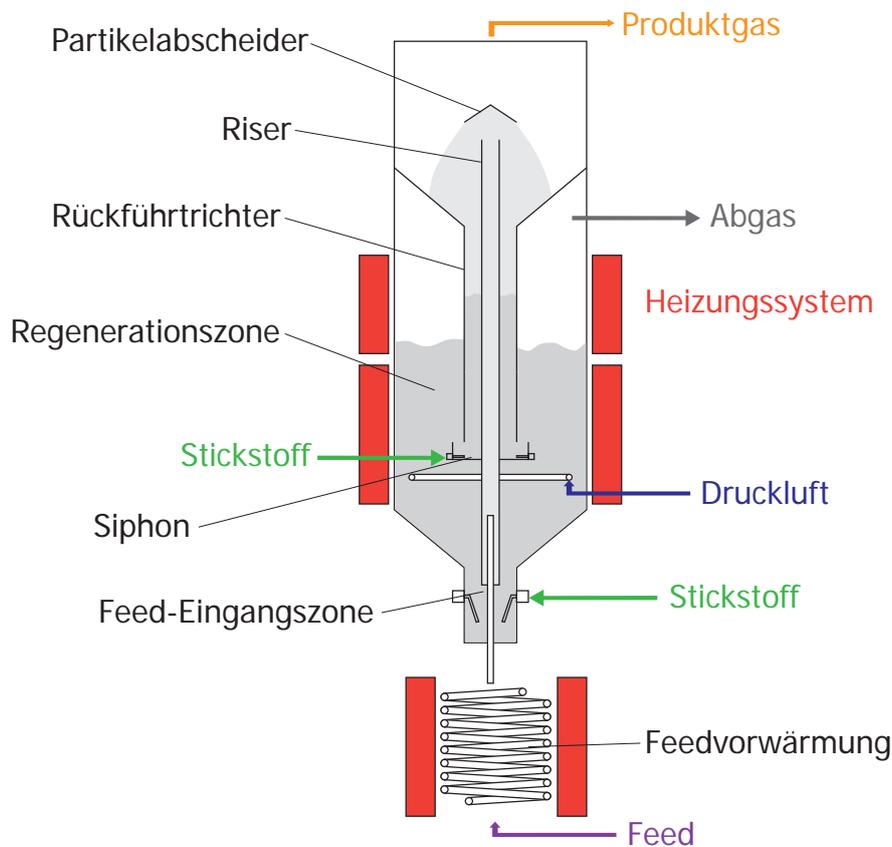


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des ersten Prototyps einer intern zirkulierenden FCC-Anlage (die FCC-Technikumsanlage) nach Reichhold (Reichhold, 1996).

Die Technikumsanlage kann im Wesentlichen in zwei Bereiche geteilt werden: In den als Riser ausgeführten Reaktionsbereich, wo die eigentlichen Crackreaktionen stattfinden und den Regenerationsbereich, in dem der Abbrand des entstandenen Kokes stattfindet. Im Folgenden werden diese beiden Bereiche nur Riser bzw. Regenerator genannt.

Tabelle 4.3: Die Eckdaten des ersten Prototyps einer intern zirkulierenden FCC-Anlage (die FCC-Technikumsanlage).

Charakteristik	Wert	Einheit
Höhe	2,5	m
Länge des Risers	2,02	m
Durchmesser des Risers	0,0205	m
Durchmesser des Regenerators	0,18	m
Art des Katalysators	REUSY-Zeolith	
Masse des Katalysators	9 – 11	kg
Partikelgröße des Katalysators	ca. 80	µm
Risertemperatur	500 – 850	°C
Regeneratortemperatur	≈ 650	°C
Feedrate	≈ 3,0	kg/h
Katalysator/Öl-Verhältnis	15 – 40	–
Verweilzeit im Riser	≈ 0,9	s
Druck	atmosphärisch	

Die Einsatzstoffe (der *Feed*) gelangen nach der Vorwärmung im Röhrenofen über das Feedeinleitrohr in den Reaktor (Riser). Dort kommt es zum Kontakt mit dem heißen, regenerierten Katalysator und zur vollständigen Verdampfung des Feeds. Durch den Kontakt der nun gasförmigen Feedmoleküle mit dem Katalysator laufen die (endothermen) Crackreaktionen ab. Da es sich beim Reaktor um ein schmales Steigrohr handelt, in dem der Katalysator und die entstandenen gasförmigen Produkte senkrecht nach oben steigen, wird dafür auch die Bezeichnung *Riser* verwendet. Die Sogwirkung im Riser lässt sich durch die Tatsache erklären, dass beim Cracken der Feed in gasförmige Produkte umgewandelt wird, die einen vielfach höheren Platzbedarf aufweisen, welcher durch das Entweichen des Gases nach oben gedeckt wird.

Über dem Riser ist ein Prallblech angeordnet, an welchem der Katalysator abgeschieden wird, während das Crackgas am oberen Ende die Anlage über eine Rohrleitung verlässt. Der mit Koks beladene Katalysator rieselt über den Rückführteil in den Regenerator. Um Leckagen zu verhindern, befindet sich an dessen unteren Ende der so genannte Siphon, der mit Stickstoff fluidisiert wird. Außerdem wird so gewährleistet, dass kaum Produktgas in den Regenerator gelangt (*Stripping*). Der Regenerator selbst ist als blasenbildende Wirbelschicht mit einer eigenen Fluidisierung ausgebildet. Das zur Fluidisierung verwendete Gas ist (Druck-) Luft. So kann der Abbrand des Kokes am Katalysator und somit dessen Regeneration stattfinden. Die dabei entstandenen Abgase verlassen die Anlage über eine Abgasleitung in den Kamin.

Am unteren Ende des Regenerators befindet sich die Bodenfluidisierung. Diese soll ähnlich der Siphonfluidisierung eine Unterbrechung des Katalysatortransports vom Regenerator in den Riser verhindern und gleichzeitig gewährleisten, dass weder Abgas noch Luft aus der Regeneratorfluidisierung in den Reaktionsbereich gelangen, was die Crackreaktionen erheblich stören würde. Der regenerierte Katalysator hingegen wird durch die Sogwirkung im Riser wieder in Kontakt mit dem eingeleiteten Feed gebracht.

Diese Bauweise hat für den Einsatz als Forschungsanlage in einem Technikum eine Reihe von Vorteilen:

- einen geringen Platzbedarf, bedingt durch das kompakte Design
- eine (erwünschte) Wärmekopplung zwischen Regenerator und Riser
- eine einfache Bauweise, die auf fehleranfällige (z.B. das *sliding valve*, das zur Regelung des Katalysatorumlaufs dient) oder sensible (z.B. ein Zyklon zur Katalysatorabscheidung) Teile verzichtet
- eine genaue Regelung der Temperatur durch Verwendung elektrischer Begleitheizungen
- eine elegante und genaue Methode zur Bestimmung der Katalysatorumlauftrate (siehe auch Abschnitt 4.2.3)

Als Nachteil muss angeführt werden, dass eine entkoppelte Regelung einzelner Betriebsgrößen wie z.B. der Risertemperatur nur schwer möglich ist, außerdem ist die Zugänglichkeit des Reaktors erst nach Demontage des ihn umgebenden Regenerators möglich. Im täglichen Umgang ist jedoch nur der eingeschränkt (da indirekt) regelbare Katalysatorumlauf der größte Nachteil. Da sich dieser abhängig von den Betriebsbedingungen (v. a. der Feedrate) einstellt, ist Geschick um Umgang mit der Anlage gefordert.

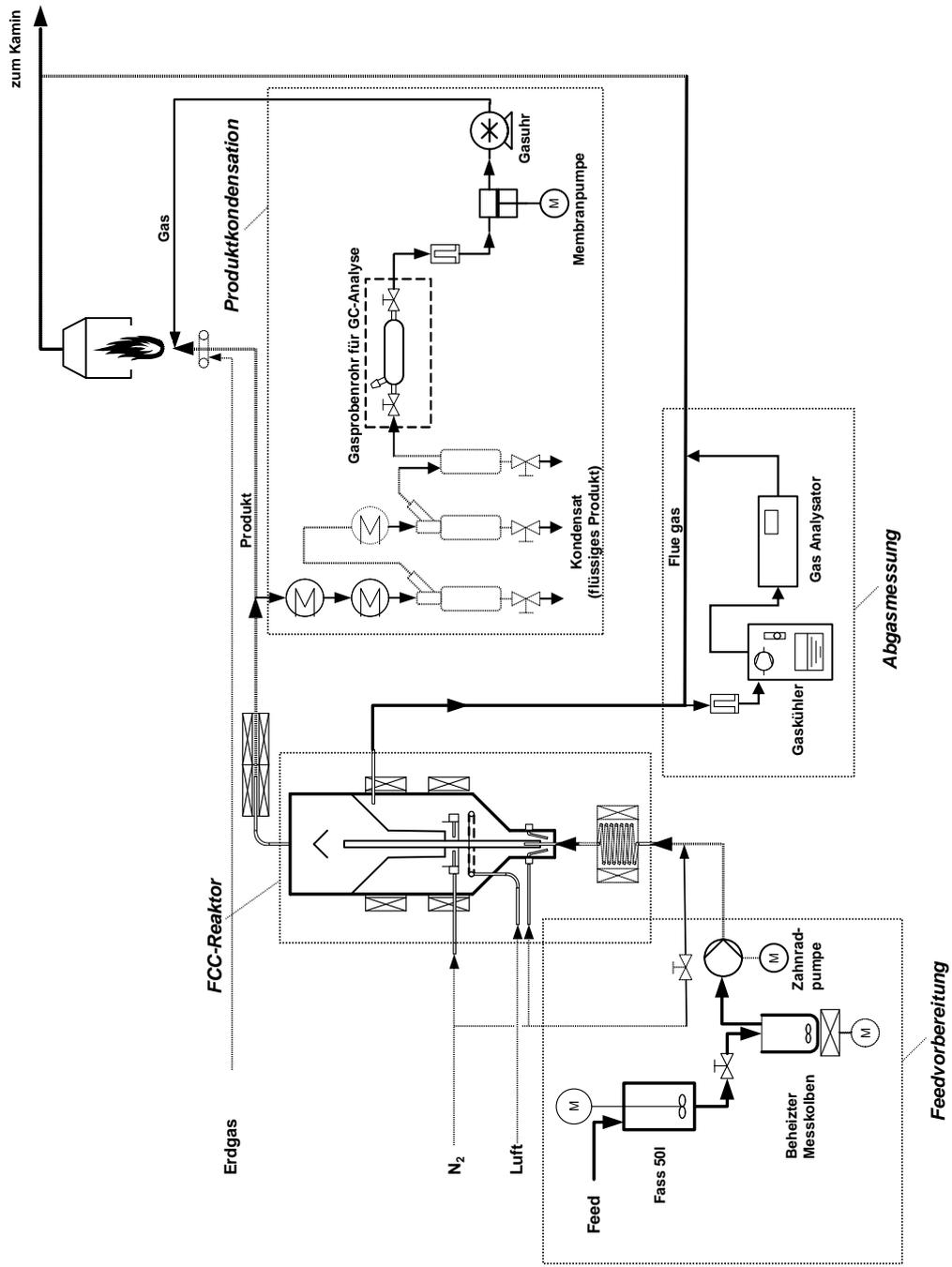


Abbildung 4-4: R&I-Fließschema des ersten FCC-Prototyps (der Technikanlage), inklusive der dazugehörigen Peripheriegeräte.

4.4 Prototyp 2: Die FCC-Pilotanlage

Der zweite Prototyp, hier *Pilotanlage* genannt, ist eine Weiterentwicklung der zuvor vorgestellten Technikumsanlage. Dieses Modell sollte in erster Linie die erwähnten Nachteile der Vorläuferanlage verbessern. Die schematische Darstellung der Anlage ist in Abb. 4.5 dargestellt, die grundlegenden Eckdaten in Tab. 4.4 und das R&I-Fließbild in Abb. 4.6.

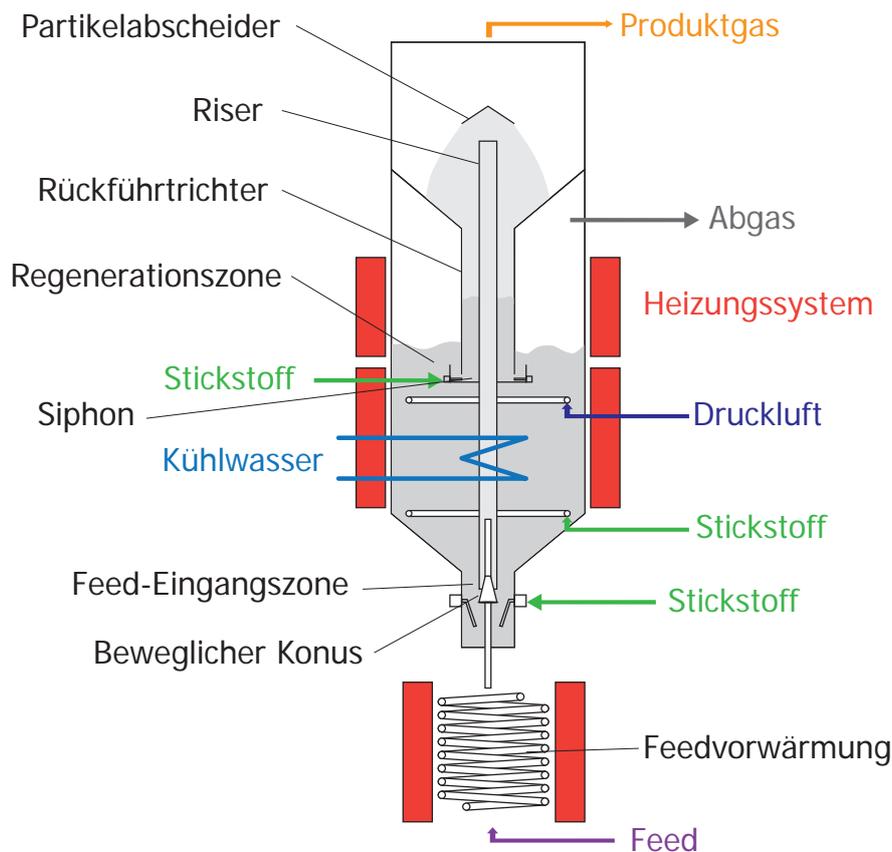


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des zweiten Prototyps einer intern zirkulierenden FCC-Anlage (die FCC-Pilotanlage) nach Bielansky (Bielansky, 2012).

Da die grundsätzliche Funktionsweise ident mit der des ersten Prototyps ist, soll nachfolgend nur auf die Verbesserungen eingegangen werden.

Die offensichtlichste Änderung ist der Einbau eines Katalysator-Kühlers. Dieser soll dazu dienen, die – durch die Bauweise bedingte – Kopplung zwischen den Temperaturniveaus im Regenerations- und Reaktionsbereich zu unterbinden. Zur optimalen

Tabelle 4.4: Die Eckdaten des zweiten Prototyps einer intern zirkulierenden FCC-Anlage (die FCC-Pilotanlage).

Charakteristik	Wert	Einheit
Höhe	2,886	m
Länge des Risers	2,505	m
Durchmesser des Risers	0,0215	m
Durchmesser des Regenerators	0,330	m
Art des Katalysators	REUSY-Zeolith	
Masse des Katalysators	75 – 90	kg
Partikelgröße des Katalysators	ca. 80	μm
Risertemperatur	500 – 850	$^{\circ}\text{C}$
Regenerator Temperatur	650 – 750	$^{\circ}\text{C}$
Feedrate	3 – 10	kg/h
Katalysator/Öl-Verhältnis	10 – 50	–
Verweilzeit im Riser	$\approx 0,9$	s
Druck	atmosphärisch	

Regeneration des Katalysators ist eine deutlich höhere Temperatur ($T_{Reg} > 700\text{ }^{\circ}\text{C}$) als zum normalen Cracken ($T_{Riser} \approx 550\text{ }^{\circ}\text{C}$) nötig.

Während der Riser ein *fast fluidized bed* (also eine Wirbelschicht im Bereich nahe des pneumatischen Transportes) und der Regenerator ein *bubbling fluidized bed* (die klassische blasenbildende Wirbelschicht) ist, wurde der Kühlerbereich der Anlage als sogenanntes *moving bed* ausgelegt. Das heißt, dass bei entsprechend geringer Fluidisierung ein Netto-Transport des Bettmaterials nach unten stattfindet (mit nur geringer Rückvermischung). Um diesen Effekt noch weiter zu verstärken wurden Einbauten (sog. *Baffles*) im Bereich des Wärmetauschers platziert. Nähere Details können bei Bielansky (Bielansky, 2012) gefunden werden.

Die nächste größere Änderung betrifft den Feed-Eingangsbereich. Der Riser wurde mit einem beweglichen Konus versehen, welcher – auch wenn die Anlage in Betrieb ist – in der Höhe verstellt werden kann. So kann auf sehr einfache Art und Weise der Katalysatorumlauf reduziert werden. Da sich bei dieser Anlage ohnedies ein höherer Umlauf (unter vergleichbaren Bedingungen) als bei der Technikumsanlage (Prototyp 1) einstellt, kann theoretisch mit dem Konus ein großer Umlaufratenbereich eingestellt werden.

Die letzte große Verbesserung betrifft den Regenerator. Dessen Durchmesser wurde deutlich vergrößert. Dadurch erhöht sich das Fassungsvermögen der Anlage an

Katalysator. Gleichzeitig ist es möglich, den Volumenstrom des Fluidisierungsgases (im Regenerator ist es Druckluft) signifikant zu erhöhen, ohne dass die Leerrohrgeschwindigkeit die Austragsgeschwindigkeit übersteigt. So kann der Sauerstoffpartialdruck erhöht werden, was zu einer besseren Regeneration des Katalysators führt.

Alle anderen Änderungen sind in erster Linie Detailverbesserungen. Beispielsweise wurde die Produktgasleitung der Pilotanlage mit Reinigungsstutzen ausgeführt und ein effektives System zum Ausheizen ($T > 800\text{ °C}$) implementiert. Darüber hinaus verfügt die Pilotanlage über eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS), im Gegensatz zur verbindungsprogrammierten Steuerung (VPS) der Technikumsanlage.

Es bleibt anzumerken, dass alle in dieser Arbeit besprochenen Versuchsergebnisse durch Experimente am Prototyp 1, der kleineren Technikumsanlage, erhalten wurden. Dies ist hauptsächlich auf den größeren Bedarf der Pilotanlage an Einsatzstoff bzw. Katalysator zurückzuführen. So wurden nur sehr knapp bemessene Mengen der einzelnen Depolymerisate zur Verfügung gestellt. Auch von den getesteten Katalysatoren wurden nur Gebinde in der Größenordnung von jeweils ca. 10 – 15 kg erhalten.

Schließlich soll die Arbeit, die in den Aufbau eines weiterentwickelten Modells der FCC-Technikumsanlage, die FCC-Pilotanlage, gesteckt wurde, nicht gänzlich unerwähnt bleiben. Ein Großteil dieser entfiel auf den Entwurf und die Programmierung der softwaregestützten Anlagensteuerung, auch speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) genannt.

Ein anderer – bis zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Dissertation noch nicht gänzlich abgeschlossener – Teil beschäftigte sich mit und Optimierung und Beseitigung von „Kinderkrankheiten“ dieser neuen Anlage.

Diese Arbeit wurde jedoch nicht im Rahmen dieser Monographie verwertet, da die erhaltenen Resultate (wie etwa Kalibrationskurven) nur bedingt von allgemeinem Interesse sein dürften. Viel wichtiger ist jedoch, dass diese Ergebnisse nur vollständig (also ohne offene Punkte) präsentiert werden sollten. Also idealerweise erst, wenn genügend Betriebsstunden an der Anlage gefahren wurden.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

5.1 Fettsäuremethylester (FAME)

Die Eignung von Bioölen zur Herstellung von Benzin mittels des FCC-Prozesses konnte in der Vergangenheit bereits mehrmals demonstriert werden. Die Arbeiten, die am Institut für Verfahrenstechnik an der TU Wien bereits durchgeführt wurden, umfassen u. a.:

- Dissertationen
 - „Umfassende Untersuchungen zur katalytischen Konversion von Bioölen in einer vollkontinuierlichen FCC-Technikumsanlage“ (Ramakrishnan, 2004)
 - „Katalytische Konversion pflanzlicher Öle in Kohlenwasserstoffe mittels vollkontinuierlicher FCC-Pilotanlage“ (Schablitzky, 2008)
 - „Fischer-Tropsch und Fluid Catalytic Cracking: Zwei alternative Technologien zur Herstellung von flüssigen Treibstoffen aus Biomasse“ (Schönberger, 2010)
 - „Alternative Feedstocks in Fluid Catalytic Cracking“ (Bielansky, 2012)
- *peer-reviewed* Journal-Publikationen
 - “Oils from biological sources as possible feedstocks for FCC-processes” (Reichhold et al., 2002)
 - “Alternative FCC-Feedstocks: Recycling of used frying oils” (Reichhold et al., 2004)
 - “Bio-Gasoline from Jatropha Oil : New Applications for the FCC-Process” (Weinert et al., 2011)
 - “Catalytic conversion of vegetable oils in a continuous FCC pilot plant” (Bielansky et al., 2011)
 - “Upgrading Biodiesel into Oxygen-Free Gasoline: New Applications for the FCC-Process” (Weinert et al., 2012)
 - “Gasoline and gaseous hydrocarbons from fatty acids via catalytic cracking” (Bielansky et al., 2012)

Die Untersuchung von FAME als Einsatz für den FCC-Prozess schließt unmittelbar an die Untersuchungen von Bioölen an. Der Unterschied in der Verwendung von FAME gegenüber Bioölen wurde in der Einleitung (siehe Abschnitt 2.6) bereits ausführlich dargelegt. Zusammengefasst lässt sich sagen, dass (Roh-) Bioöle freie Fettsäuren und Lecithine enthalten. Beide Inhaltsstoffe sind potentiell schädlich (Korrosion, Katalysatordeaktivierung). Dazu macht es ökonomisch keinen (großen)

Unterschied, ob eine Raffinerie sich für eine Speiseölraffination oder eine Umesterungsanlage entscheidet.

Der Weg über FAME hat jedoch einige Vorteile:

- das anfallende Glycerin kann verkauft werden (trotz seit 1995 fallender Preise)
- überschüssiger Biodiesel kann als Dieselbeimengung verwendet werden
- es ist politisch besser, *Biodiesel* zu Treibstoff zu verarbeiten als *Speiseöl*

Für das Versuchsprogramm wurden zuerst Mischungen mit Vakuumgasöl hergestellt. So konnte der Einfluss steigender FAME-Beimischungen auf die Produktsammensetzung (unter besonderer Berücksichtigung der Olefine) untersucht werden.

Im zweiten Teil wurde der Einfluss steigender Risermitteltemperatur ($T_{\text{Riser,m}}$) auf die Produktverteilung ermittelt. Dazu wurden Versuche bei Reaktionstemperaturen von 550 °C und 580 °C durchgeführt und verglichen.

Die Versuche wurden mit einem Gleichgewichtskatalysator der OMV Refining & Marketing GmbH durchgeführt. Der Katalysator wurde aus der FCC-Großanlage in Schwechat abgezogen. Der Katalysator ist kommerziell unter dem Namen *Space* (von W.R. Grace & Company) erhältlich (siehe auch Abschnitt 3.6).

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

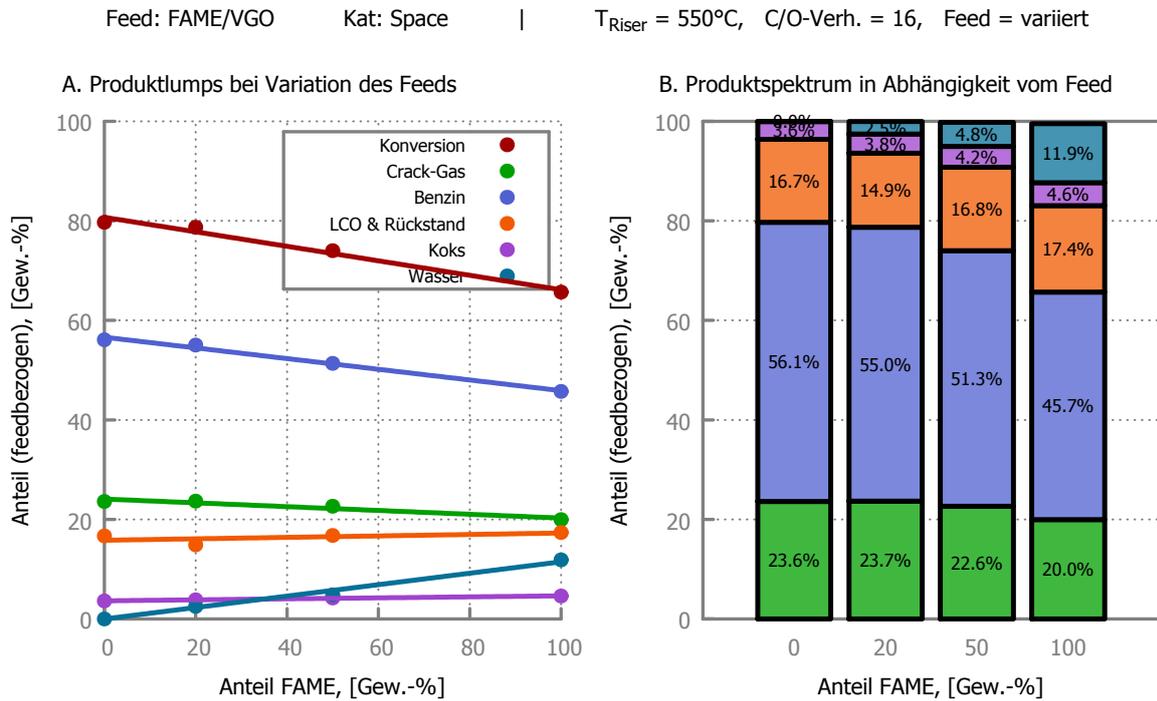


Abbildung 5.1: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion der Feed-Zusammensetzung (dem Anteil an FAME gelöst in VGO). **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit von der Feed-Zusammensetzung.

Abb. 5.1 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit FAME.

Bei steigendem FAME-Anteil zeigt sich, dass die Konversion um 14,0 % zurückgeht. Dafür gibt es zwei Gründe: Einerseits crackt der Feed geringfügig schlechter als VGO. Dadurch findet sich im flüssigen Produkt etwas mehr LCO & Rückstand (+0,7 %). Es wurde auch mehr Koks gebildet (+1,0 %).

Der Hauptgrund jedoch ist, dass beim katalytischen Spalten von Fettsäuren (wie auch allen anderen chemisch vergleichbaren Einsatzstoffen) Wasser entsteht. Wie bereits erwähnt, enthalten Fettsäuren (abhängig von ihrer Kettenlänge) etwa 12 % Sauerstoff. Dieser wird vom Katalysator dann in Wasser (abhängig von den Reaktionsbedingungen auch in CO_2 oder CO) umgewandelt. Dementsprechend finden sich bei Einsatz von 100 % FAME 11,9 % Wasser im Produkt wieder.

Das Wasser kann durch Phasentrennung entfernt werden. Dadurch ist das erhaltene Benzin vollständig sauerstofffrei. Aufwändige Reinigungsschritte, um Sauerstoffverbindungen zu entfernen, sind nicht notwendig. Das Produkt ist nicht hygroskopisch (kann daher in konventionellen Schwimmdeckeltanks gelagert werden) und hat eine hervorragende Klopffestigkeit.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: FAME/VGO Kat: Space | $T_{\text{Riser}} = 550^{\circ}\text{C}$, C/O-Verh. = 16, Feed = variiert

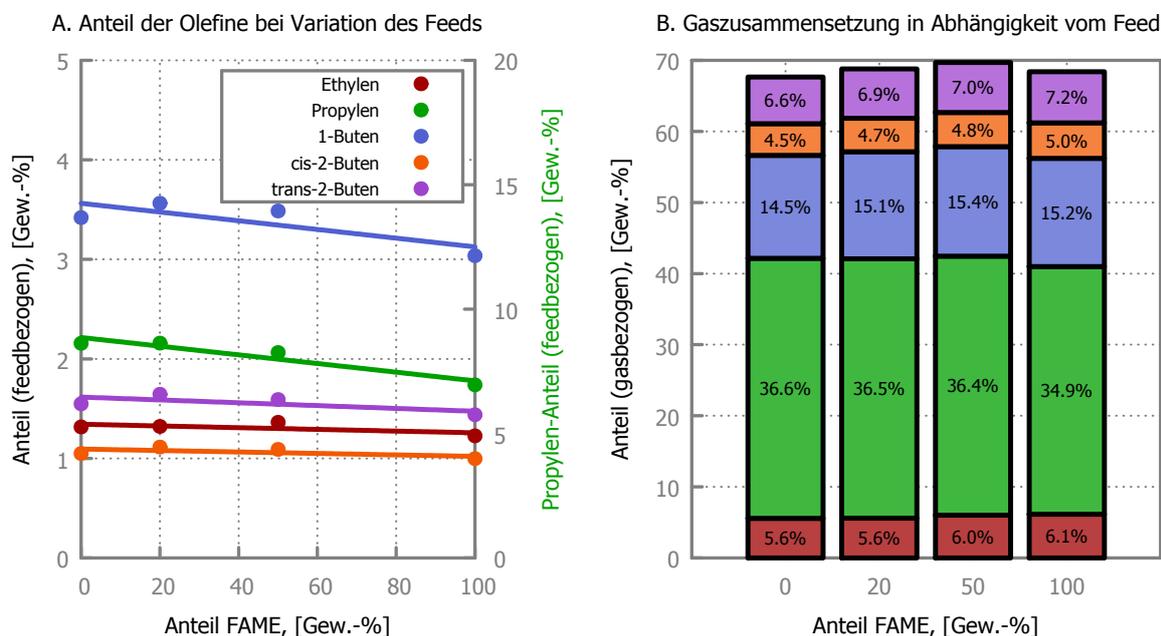


Abbildung 5.2: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Olefine als Funktion der Feed-Zusammensetzung (dem Anteil an FAME gelöst in VGO). **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Feed-Zusammensetzung.

Abb. 5.2 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit FAME in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Bei FAME als Feed geht der Anteil an entstandenem Propylen – verglichen mit VGO – deutlich zurück (–1,7 %). Dieser Rückgang ist bei den anderen Olefinen deutlich schwächer ausgeprägt (–0,4 % bei 1-Buten, jeweils –0,1 % bei cis-2-Buten und trans-2-Buten).

Da jedoch die Gesamtgasmenge ebenfalls zurückgeht kommt es zu einem geringen Anstieg der Konzentrationen von Ethylen (+0,6 %), 1-Buten (+0,7 %), cis-2-Buten (+0,5 %) und trans-2-Buten (+0,6 %) im Produktgas. Nur die Propylen-Konzentration sinkt um 1,7 %.

In Summe kann gesagt werden, dass der Einsatz von FAME (verglichen mit VGO) keinen nennenswerten Einfluss auf die Gesamtkonzentration der Olefine im Produktgas hat, einzig die Konzentration von Propylen sinkt. Der Rückgang der gemessenen Olefinmengen (v. a. bei Propylen und 1-Buten) ist deswegen ausschließlich auf die reduzierte Gesamtgasmenge zurückzuführen.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

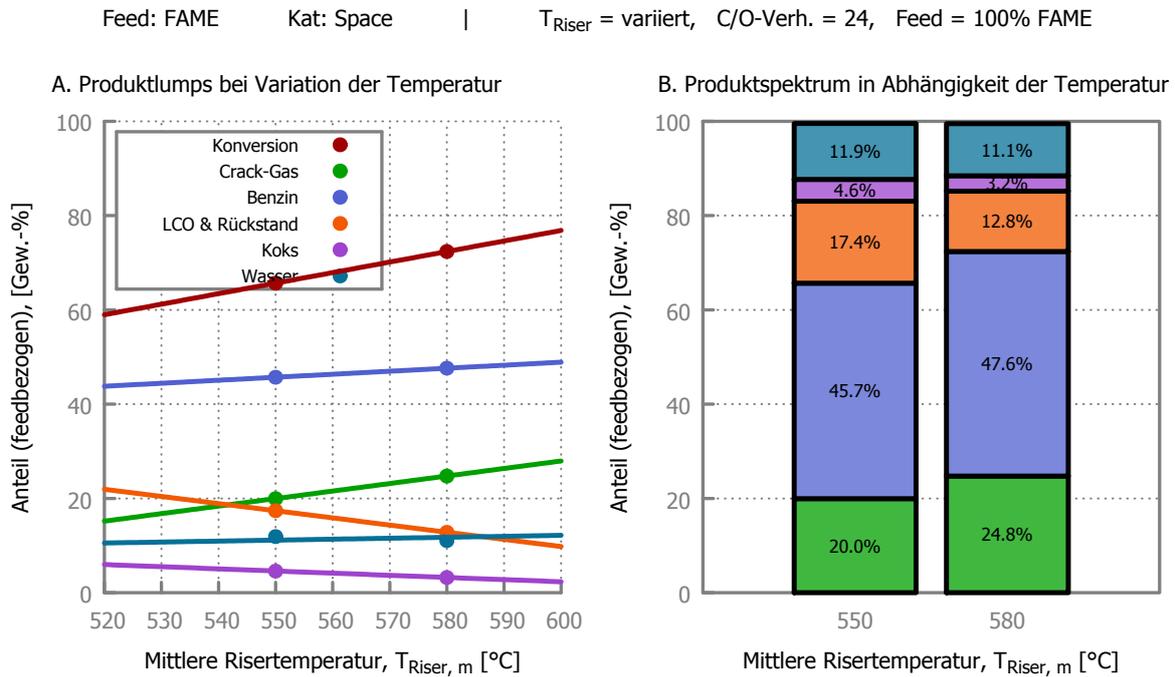


Abbildung 5.3: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser, m}}$). **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Im Zuge der Untersuchungen zum Crackverhalten von FAME wurden Versuche bei zwei verschiedenen Risertemperaturen durchgeführt: unter Standardbedingungen (550 °C) und unter erhöhten Reaktionsbedingungen (580 °C).

Erwartungsgemäß zeigt Abb. 5.3, dass die Konversion bei höherer Temperatur ansteigt (+6,7 %). Bei höherer Temperatur ist der endotherme Crackprozess thermodynamisch begünstigt. Dies führt zu einem Anstieg sowohl bei der produzierten Gasmenge (+4,8 %) als auch beim Benzin (1,9 %).

Dieser Anstieg geht zulasten der höher siedenden Anteile (LCO & Rückstand). Diese sind um 4,6 % reduziert. Zusätzlich geht auch die Koksbildung zurück (−1,4 %).

Die Bildung von Wasser im Produkt ist weitgehend unabhängig von der Reaktionstemperatur. Der einzige Einflussfaktor ist der Gehalt an Sauerstoff im verwendeten Einsatzstoff.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

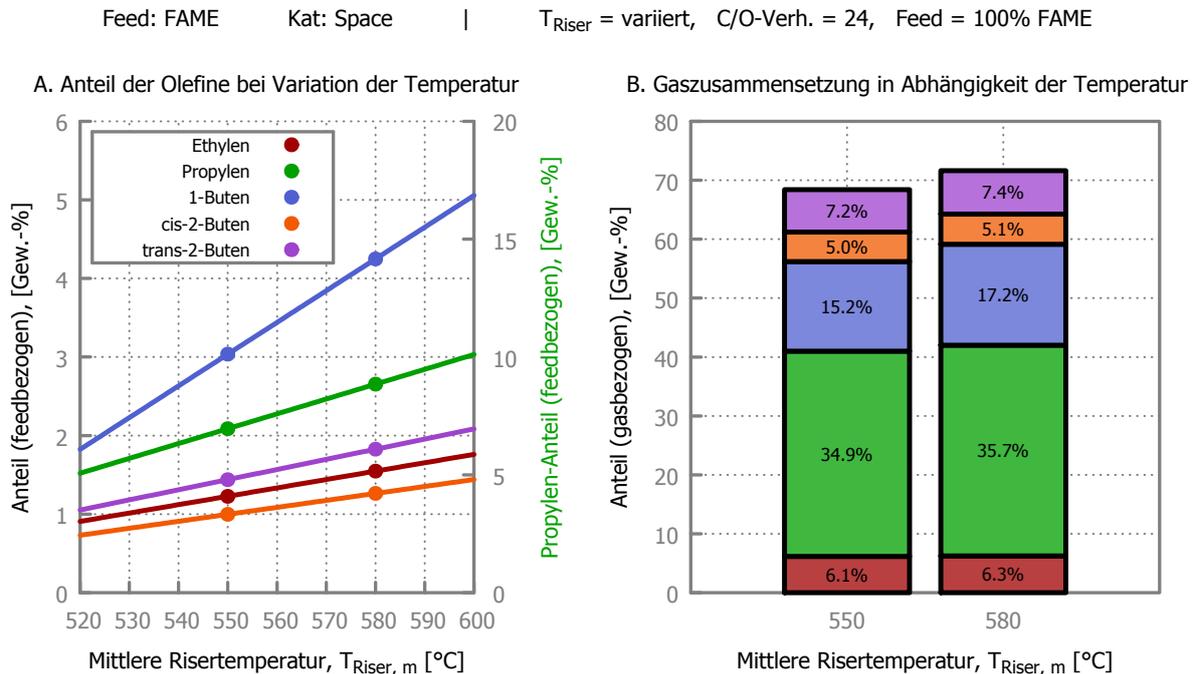


Abbildung 5.4: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Haupt-Olefine als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser, m}}$). **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abb. 5.4 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit FAME in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Der Anteil der gebildeten Olefine steigt stark an. Propylen hat den größten Anstieg (+1,9 %), gefolgt von 1-Buten (+1,2 %). Die anderen gemessenen Olefine steigen über den betrachteten Temperaturbereich weniger stark an. Trans-2-Buten hat einen Zuwachs von +0,4 %, cis-2-Buten und Ethylen jeweils +0,3 %.

Die Gaszusammensetzung selbst verändert sich jedoch nur geringfügig. Die Konzentrationen von Ethylen, cis-2-Buten und trans-2-Buten steigen nur um 0,1 – 0,2 %, die Temperaturabhängigkeit ist also vernachlässigbar. Interessanterweise wurde der größte Zuwachs bei 1-Buten gemessen (+2,0 %), gefolgt von Propylen (+0,9 %).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei höheren Temperaturen einerseits mehr Gas gebildet wird, und andererseits die Zusammensetzung dieses Crack-Gases leicht zu den Olefinen hin verschoben wird.

Schlussfolgerungen

Die Verwendung von FAME als Feed für den FCC-Prozess bietet sehr interessante Möglichkeiten im Rahmen nachhaltiger Ressourcennutzung. Da sie in der FCC-Anlage ein ähnliches Verhalten zeigen wie die eingangs erwähnten Bioöle, lassen sich auf diesem Weg Biotreibstoffe (v. a. hochqualitativer Ottokraftstoff) und Ausgangsstoffe für Kunststoffe (Olefine) erhalten. Im Unterschied zu pflanzlichen Rohölen besitzen FAME deutlich weniger Verunreinigungen, die evtl. den Katalysator belasten könnten.

Ein wesentlicher Punkt bei der Bewertung der CO₂-Bilanz ist – wie bei allen Biokraftstoffen auf Pflanzenölbasis – die Wahl des verwendeten Öls. Wenn etwa dem Anbau der Ölpflanzen eine Brandrodung von Regenwald voraus geht (in der Vergangenheit v. a. bei Ölpalmen geschehen), so wird das erhaltene Bioöl eine deutlich schlechtere CO₂-Bilanz aufweisen als etwa Rapsöl oder Altspeiseöle. Bei Einsatz eines Bioöls mit entsprechend geringer CO₂-Bilanz kann diese Art der Biokraftstoffherzeugung sicherlich Teil eines nachhaltigen Mobilitätskonzeptes sein.

Eines der wesentlichen Merkmale von Biobenzin aus dem FCC-Prozess ist die praktisch vollständige Sauerstofffreiheit des erhaltenen Produkts. Dies ist eine wichtige Eigenschaft von Biokraftstoffen, da diese häufig mit Sauerstoffverbindungen und den damit einhergehenden Problemen zu kämpfen haben.

Zudem soll an dieser Stelle ausdrücklich auf die Durchführbarkeit eines *Co-Processing* in einer FCC-Großanlage (etwa in Schwechat) hingewiesen werden. Dieser Schritt kann als logisch nächster in der Forschungs- und Entwicklungsarbeit auf dem Sektor des katalytischen Crackens von biogenen Rohstoffen gesehen werden.

5.2 Test von FCC-Katalysatoren mit hoher Olefin-Selektivität

Diese Katalysator-Studie beschäftigt sich mit vier Katalysatoren teils unterschiedlicher Hersteller. Folgende Katalysatoren wurden getestet:

KATbase Ultima (von W.R. Grace & Company)

KAT1 AFX (von der Albemarle Corporation)

KAT2 ProtAgon-100 (von W.R. Grace & Company)

KAT3 MPS (von BASF SE)

Diesen Katalysatoren ist gemein, dass sie auf hohe Olefin- (bes. Propylen-) Ausbeuten optimiert sind (*Olefin-Selektivität*). Der Grund dafür liegt in den hohen erzielbaren Marktpreisen von reinen Olefinen für die chemische Synthese, welche ein Vielfaches der Erträge für Benzin betragen. Dieses „Nebenprodukt“ des FCC-Crackgases (die Olefine) kann jedoch nur unter bestimmten Umständen kommerziell voll verwertet werden. So ist z. B. gerade der OMV-Standort Schwecht durch die unmittelbare Nähe zum Großabnehmer Borealis AG in der Lage, hier hohe Erträge zu erzielen.

Eine Steigerung der Olefin-Selektivität wird durch Erhöhung des ZSM-5-Anteils erreicht. Normalerweise werden ca. 25 % ZSM-5 dem Katalysator beigemischt. Eine Erhöhung des Anteils darüber hinaus bewirkt keine weitere Steigerung der Olefinausbeute. Der Grund dafür sind Verdünnungseffekte, da die Y-Zeolith-Anteile zu stark reduziert werden (Adewuyi et al., 1995). Der Anteil an Y-Zeolith ist für das Vorcracken zwingend notwendig.

Die hier getesteten Katalysatoren waren Frischkatalysatoren, die gesteamt wurden. Da die einzelnen Katalysatoren möglicherweise ein sehr unterschiedliches Aktivitätsniveau besitzen, wurden diese nach Herstellervorgaben gesteamt. Das Steamen dieser Katalysatoren wurde von dem renommierten *Chemical Process and Energy Resources Institute (CPERI)* am Centre for Research & Technology Hellas (CERTH) unter der Leitung von Dr. Angelos Lappas durchgeführt.

Das Versuchsprogramm gliederte sich in zwei Teile. Im ersten Teil wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur (mittlere Risertemperatur ($T_{\text{Riser,m}}$)) auf das Produktspektrum untersucht. Dazu wurde ein Temperaturbereich von 520 – 590 °C gewählt. Deutlich geringere Temperaturen hätten zu einer schlechteren Regenerierung des Katalysators geführt (bedingt durch die interne Zirkulation bei dieser Anlage). Temperaturen über 600 °C hingegen sind in vielen FCC-Großanlagen kaum realisierbar (metallurgische Limitierung), weshalb darauf verzichtet wurde, diese zu testen.

Bei der Auswertung wurde besonders auf einen Vergleich unter Standardbedingungen Rücksicht genommen. Bei dieser Versuchsserie waren das eine mittlere Riser-temperatur von 550 °C, eine Feedrate von 3 kg/h bei Einsatz von 100 % VGO. Darüber hinaus war auch die Zusammensetzung des Produktgases unter besonderer Berücksichtigung der Olefine von Interesse.

Der zweite Teil der Untersuchungen beschäftigte sich mit dem Test und Einsatz von biogenen Rohstoffen unter Verwendung dieser Katalysatoren. Stellvertretend dazu wurde Rapsöl als Feed gewählt. Da bereits in früheren Arbeiten gezeigt werden konnte, dass Bioöle problemlos verarbeitet werden können, wurden die Experimente (ohne Vorversuche) gleich mit 100 % Rapsöl durchgeführt.

Der Einsatz von biogenen Rohstoffen (hier: Pflanzenölen) im Kombination mit Katalysatoren mit hoher Olefin-Selektivität bietet einen wichtigen Ansatz im Bereich nachhaltiger (also nicht-fossiler) chemischer Synthese. Gerade die leichten Olefine ($C_1 - C_4$) sind sehr wichtige Ausgangsstoffe. Die wichtigsten der im Crackgas detektierten Olefine sind:

- Ethylen (Ethen)
Die Hauptverwendung von Ethylen ist die Polymerisation zu Polyethylen (sowohl LDPE als auch HDPE) und Weiterverarbeitung zu Ethylendichlorid (Polymerisation zu PVC), Ethylbenzol (für PS) oder Ethylenoxid (Vorstufe von Ethylenglycol, das zu PET weiterverarbeitet wird).
- Propylen (Propen)
Analog zu Ethylen wird Propylen zumeist polymerisiert (PP), aber auch als Synthese-Vorstufe von z. B. Propylenoxid (Herstellung von PU) oder Acrylnitril (Polymerisation zu PAN oder Copolymerisation zu ABS) genutzt.
- 1-Buten
1-Buten wird v. a. für die Kunststoffproduktion verwendet (Polybuten oder Copolymerisiert für LLDPE), als Alkylierungsreagenz oder für die Weiterverarbeitung zu Methyl-Ethyl-Keton (MEK), einem wichtigen Lösungsmittel.
- *cis*-2-Buten bzw. *trans*-2-Buten
2-Butene werden in erster Linie bei der Herstellung von Butylkautschuk (PIB) verwendet. Eine andere Anwendung findet sich bei der Dimerisierung zu Octenen.

Die Verwendung von Bioölen bei der Erzeugung von Olefinen bietet eine gute Möglichkeit, einige sehr wichtige Ausgangsstoffe für die chemische Synthese nachhaltig zu produzieren. Dies beinhaltet auch – aber wie man sieht nicht nur – die Produktion von einer großen Bandbreite an verschiedenen Kunststoffen. Diese sind jedoch – anders als die sog. *Bio-Plastics* – chemisch ident zu den konventionell produzierten Kunststoffen.

5.2.1 Ergebnisse von KATbase

Das besondere Merkmal von Ultima liegt in der Verwendung der SAM-Technologie (selektive Aktivmatrix). Das bedeutet, dass bei der Herstellung des Katalysators auf eine enge Porengrößenverteilung geachtet wurde, die die Entstehung einer bestimmten Produktspezies begünstigt.

Das ermöglicht es, einen Katalysator herzustellen, der mit sehr schwierigen Einsätzen zurecht kommt (z. B. Anwesenheit von Nickel oder Vanadium). Gleichzeitig kann Ultima auch schweren Feed (*slurry*) cracken, ohne signifikant mehr Katalysator-Koks zu produzieren (Alkemade und Paloumbis, 1995).

In Abb. 5.5 ist die (massenbezogene) Partikelgrößenverteilung (Verteilungssumme (Q_3) und Verteilungsdichte (q_3)) von KATbase dargestellt. Der Modalwert dieser Verteilung beträgt $48,75 \mu\text{m}$. Der Medianwert liegt bei $56,01 \mu\text{m}$.

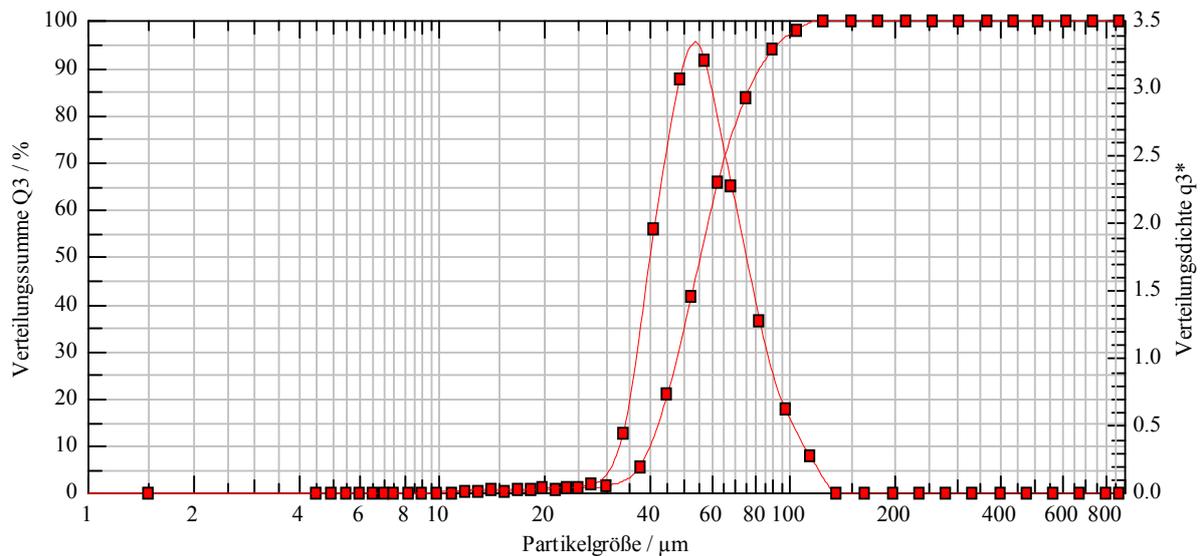


Abbildung 5.5: Das gemessene Partikelspektrum von KATbase. Zur Bestimmung wurde ein Laserbeugungsanalysator Helos (H1809) der Fa. Sympatec verwendet.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: VGO Kat: KATbase | T_{Riser} = variiert, C/O-Verh. = 14, Feed = 100% VGO

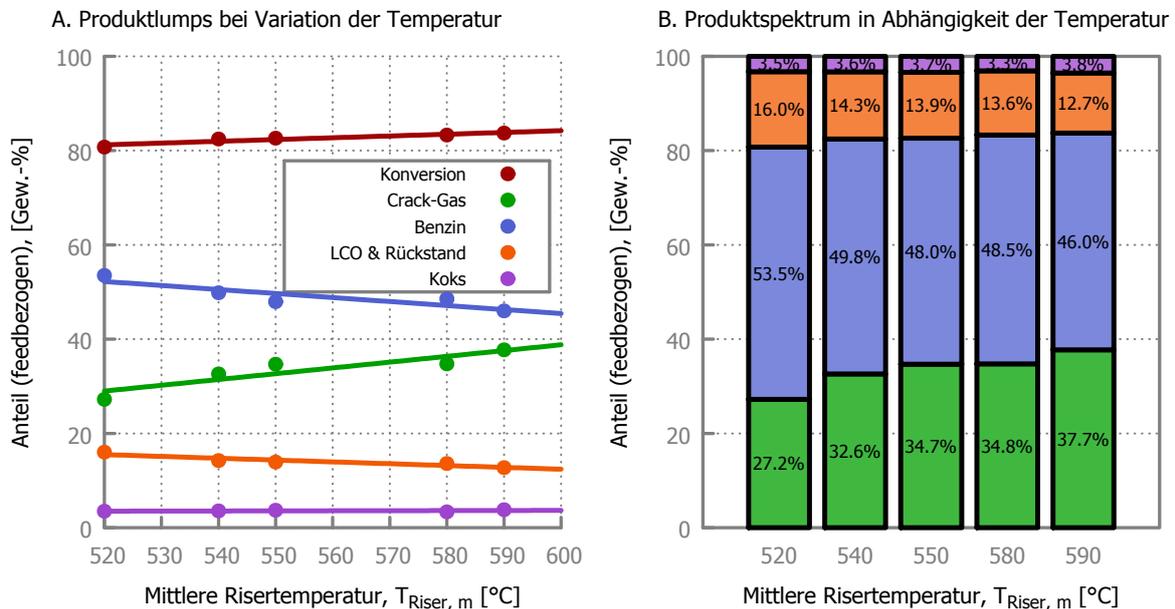


Abbildung 5.6: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser, m}}$). **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abb. 5.6 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit KATbase bei Variation der mittleren Risertemperatur.

Der Einfluss der Cracktemperatur zeigt sich erwartungsgemäß in einer höheren Konversionsrate (+3,0 %). Eine höhere Temperatur begünstigt schärferes Cracken, wodurch es zur Bildung von mehr Gas (+10,5 %) kommt.

Das produzierte Gas geht zu Lasten der beiden flüssigen Lumps, also LCO & Rückstand (-3,3 %) und v. a. Benzin (-7,5 %). Die Bildung von Koks ist von der Temperatur praktisch nicht abhängig (+0,3 %).

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: VGO Kat: KATbase | $T_{\text{Riser}} = \text{variiert}$, C/O-Verh. = 14, Feed = 100% VGO

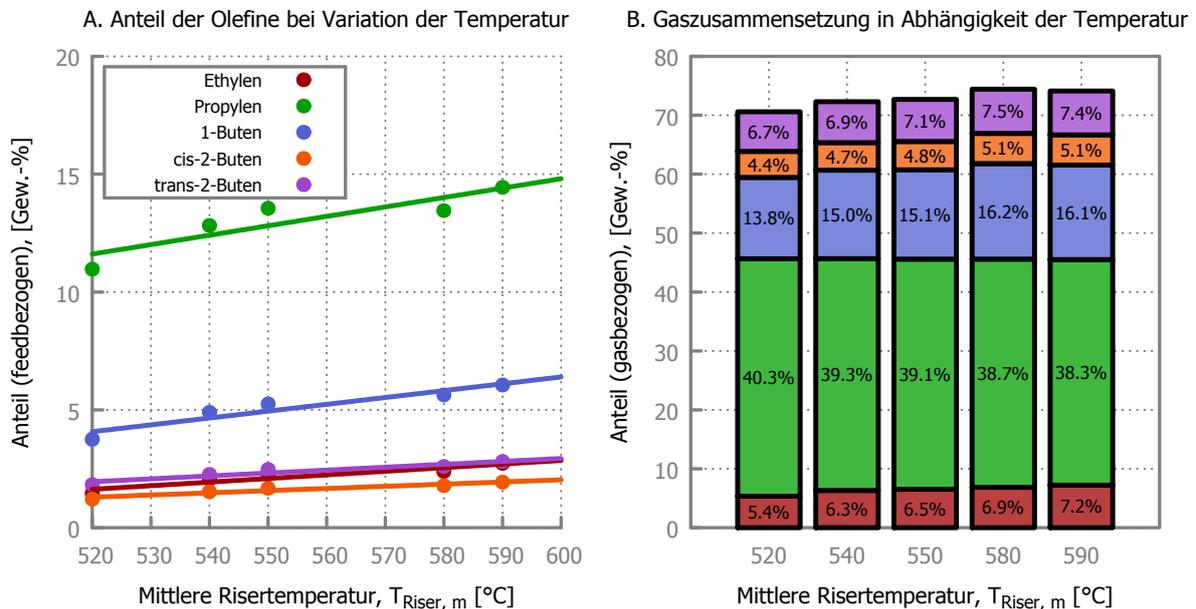


Abbildung 5.7: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Haupt-Olefine als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser, m}}$). **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abb. 5.7 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit KATbase bei Variation der mittleren Risertemperatur in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Eine Erhöhung der Risermitteltemperatur bewirkt eine deutliche Steigerung der Olefin-Ausbeuten. Den größten Zuwachs zeigt Propylen (+3,5 %) gefolgt von 1-Buten (+2,3 %). Die Anstiege von Ethylen (+1,3 %), cis-2-Buten (+0,7 %) und trans-2-Buten (+1,0 %) sind in einer vergleichbaren Größenordnung.

Ein differenzierteres Bild zeichnet die Gaszusammensetzung. Es zeigt sich, dass mit steigender Risermitteltemperatur der Propylenanteil im Crack-Gas sinkt (–2 %). Gleichzeitig steigen 1-Buten (+2,3 %) und Ethylen (+1,9 %) um einen ähnlichen Betrag an. Der Anstieg bei cis-2-Buten und trans-2-Buten ist identisch (+0,7 %).

Mit steigender Temperatur nehmen sowohl die absolut produzierten Olefinanteile, als auch der Olefinanteil am Gas, zu.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

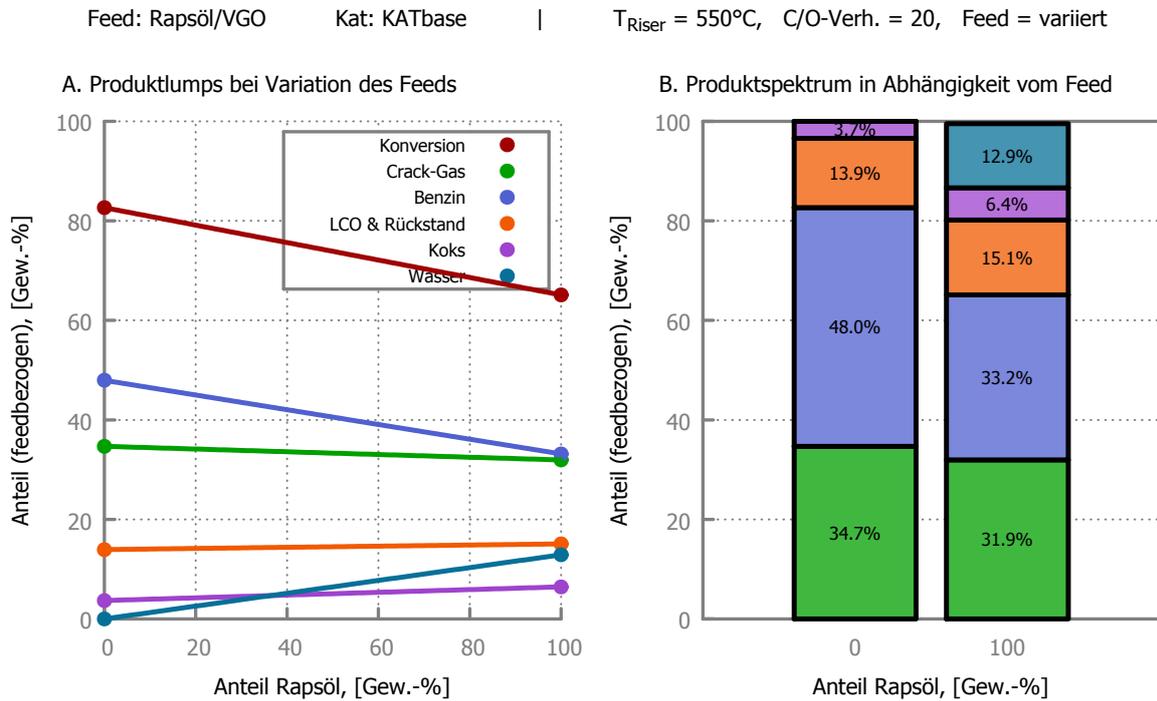


Abbildung 5.8: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion der Feed-Zusammensetzung. **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit von der Feed-Zusammensetzung.

Abb. 5.8 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit KATbase bei Verwendung von Rapsöl als Einsatzstoff.

Der Einsatz von Rapsöl zeigt die erwarteten Ergebnisse. Die Konversionsrate sinkt deutlich. Dies ist v. a. dem Rückgang an Benzin (−14,8 %) geschuldet. Die Gesamtgasmenge geht ebenfalls leicht zurück (−2,8 %).

LCO & Rückstand bleibt weitgehend konstant (+1,1 %), wohingegen Koks leicht ansteigt (+2,8 %).

Bemerkenswert ist das Auftreten von Wasser. Dieses entsteht bei der Decarboxylierung am Katalysator, wobei Wasser und Kohlendioxid aus der Estergruppe abgespalten werden. Das erhaltene Benzin ist praktisch vollkommen sauerstofffrei. Die entstandene Menge an Wasser (12,9 %) entspricht dem Sauerstoffanteil im Einsatzstoff (ca. 12 %).

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

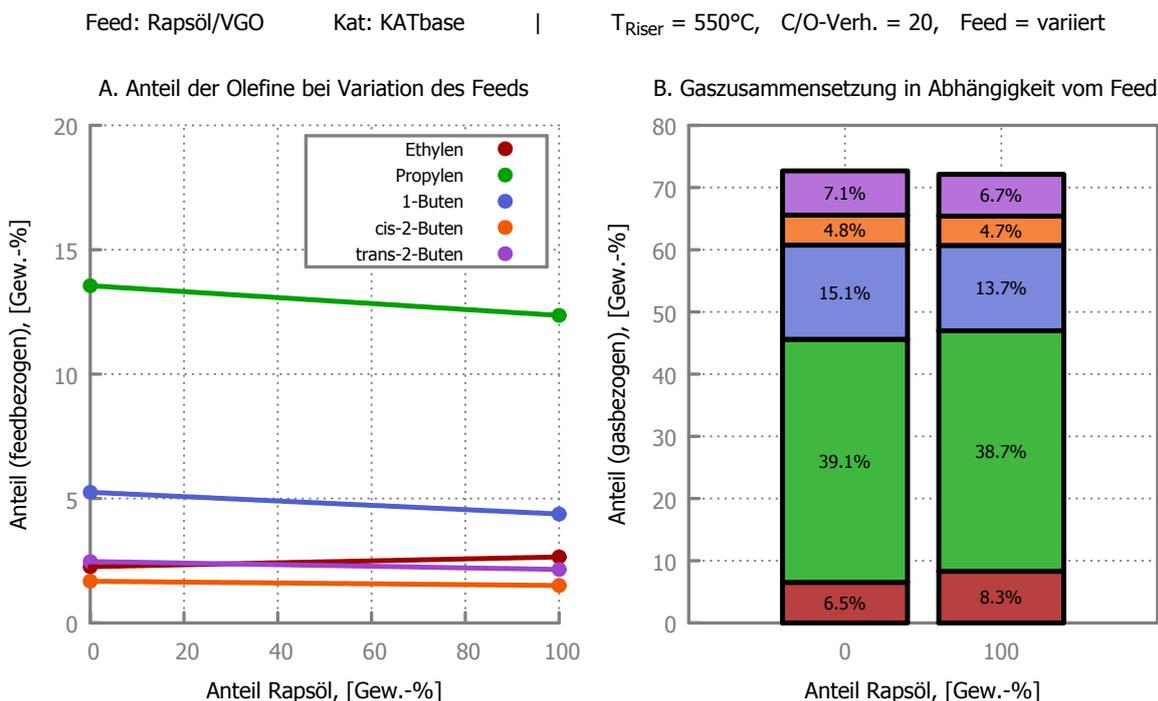


Abbildung 5.9: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Olefine als Funktion der Feed-Zusammensetzung. **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Feed-Zusammensetzung.

Abb. 5.9 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit KATbase in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Die Verwendung von Rapsöl als Feed zeigt, dass die gebildeten Mengen an Olefinen nur leicht zurückgehen, bzw. teilweise sogar geringfügig ansteigen. So tritt bei Propylen der größte Rückgang auf ($-1,2\%$). Nahezu gleichauf liegt 1-Buten ($-0,9\%$). Cis-2-Buten und trans-2-Buten zeigen ein ähnliches Verhalten ($-0,2\%$ bzw. $-0,3\%$). Einzig bei Ethylen zeigt sich ein geringer Anstieg ($+0,4\%$). Dieser ist jedoch zu gering, um signifikant zu sein.

Bei der Gaszusammensetzung zeigt sich ein ähnliches Bild. 1-Buten sinkt in der Konzentration am stärksten ($-1,4\%$). Propylen, cis-2-Buten und trans-2-Buten sind um einen ähnlichen Wert verringert (Propylen $-0,4\%$, cis-2-Buten $-0,1\%$ und trans-2-Buten $-0,4\%$). Der zuvor beschriebene leichte Anstieg an Ethylen führt – wegen der geringeren Menge an Crack-Gas, die produziert wird – zu einem deutlichen Anstieg in der Ethylenkonzentration ($+1,8\%$).

5.2.2 Ergebnisse von KAT1

AFX ist ein Propylen-optimierter FCC-Katalysator des US-amerikanischen Herstellers Albemarle.

Der Katalysator verfolgt einen ähnlichen Ansatz wie ProtAgon hinsichtlich der Maximierung der Propylen-Ausbeute. Der Haupteffekt ist bei diesem Katalysator jedoch die Inhibition der Wasserstoffübertragungsreaktion während des Crackens. Dies wird durch eine Verbesserung der Diffusions-Charakteristik innerhalb der Matrix erreicht.

Die hohe Durchlässigkeit der Matrix erlaubt es, dass sich olefinische Produkte rasch vom Katalysator entfernen, wodurch es zu weniger (unerwünschten) Folgereaktionen kommt. In Folge bleiben mehr gebildete Olefine im Produktgas erhalten.

In Abb. 5.10 ist die massenbezogene Partikelgrößenverteilung (Verteilungssumme (Q_3) und Verteilungsdichte (q_3)) von KAT1 dargestellt. Der Modalwert dieser Verteilung beträgt 57,50 μm . Der Medianwert liegt bei 65,80 μm .

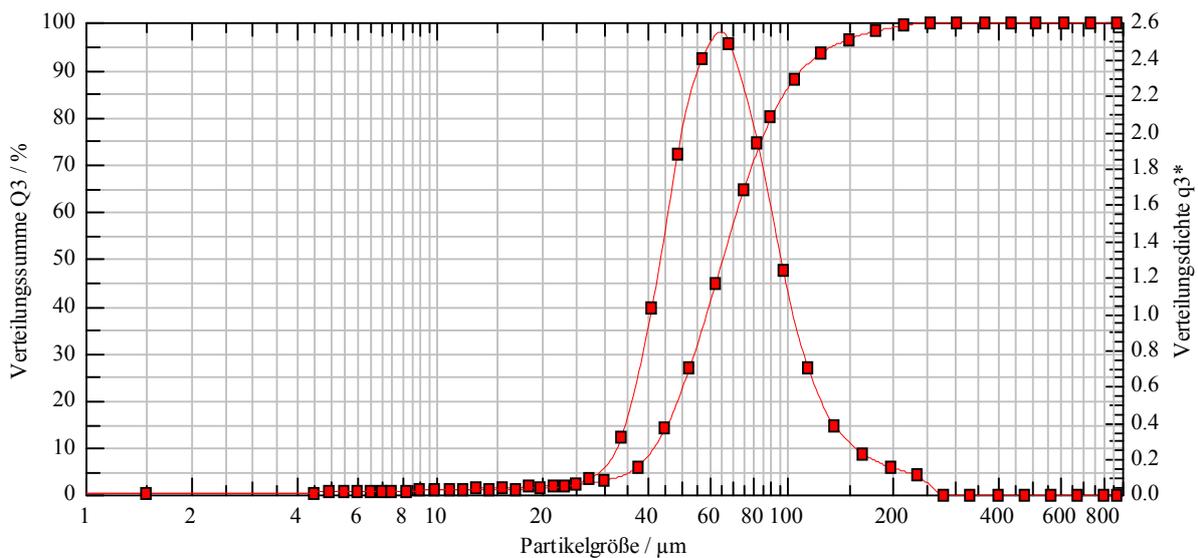


Abbildung 5.10: Das gemessene Partikelspektrum von KAT1. Zur Bestimmung wurde ein Laserbeugungsanalysator Helos (H1809) der Fa. Sympatec verwendet.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

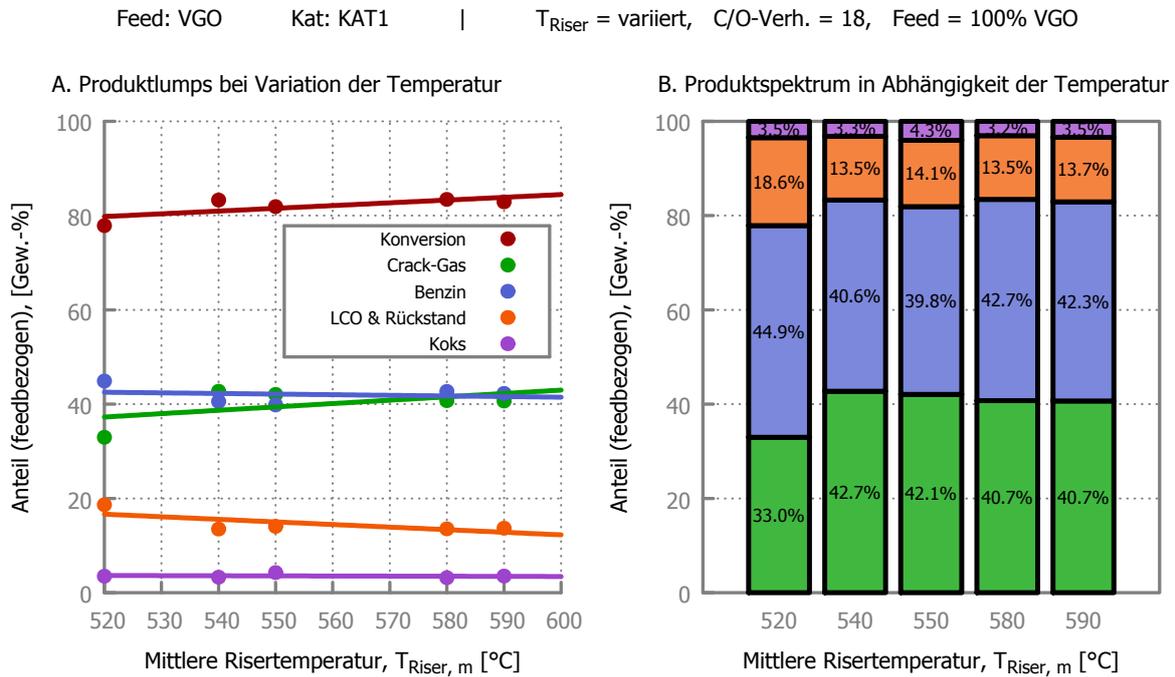


Abbildung 5.11: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser, m}}$). **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abb. 5.11 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit KAT1 bei Variation der mittleren Risertemperatur.

Bei steigender Reaktionstemperatur steigt die Konversion deutlich an (+5,0 %). Dies hängt mit der stärkeren Bildung von Gas (+7,7 %) bei gleichzeitig mäßigem Rückgang der Benzineanteile (−2,6 %). Die Konversion geht letzten Endes auf ein erhöhtes Cracken von LCO & Rückstand (−5,0 %) zurück.

Der verstärkte Umsatz von LCO & Rückstand beginnt ab einer Temperatur von ca. 540 °C. Es hat den Anschein, als wäre bei diesem Katalysator eine Mindesttemperatur nötig, damit schwerer Feed ebenfalls gecrackt werden kann. Da die Matrix des Katalysators für das Vorcracken verantwortlich ist, könnte das ein Hinweis auf einen veränderten Aufbau der Matrix sein.

Es zeigt sich, dass es bei Temperaturen zwischen 580 – 590 °C zu einer Umkehr des Gas/Benzin-Verhältnisses kommt, also mehr Crack-Gas entsteht. Das sehr scharfe Cracken ist ein Hinweis auf eine sehr hohe Dichte an aktiven Zentren.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

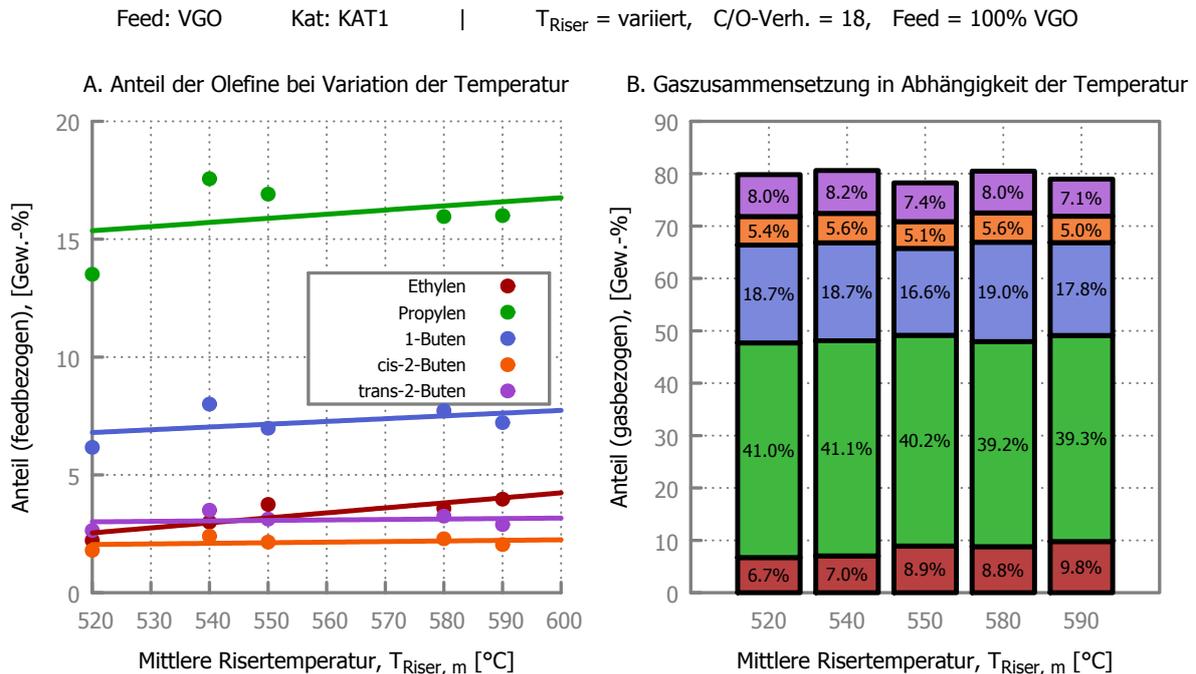


Abbildung 5.12: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Haupt-Olefine als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser, m}}$). **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abb. 5.12 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit KAT1 bei Variation der mittleren Risertemperatur in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Mit zunehmender Temperatur im Riser kommt es zur Bildung von mehr Olefinen. Den größten Anstieg verzeichnen Propylen (+2,5 %) und Ethylen (+1,8 %). Auch 1-Buten steigt geringfügig an (1,1 %). Cis-2-Buten und trans-2-Buten bleiben nahezu unverändert (0,2 % bzw. 0,3 %).

Die Zusammensetzung des Crack-Gases zeigt dabei, dass KAT1 bei höherer Temperatur v. a. mehr Ethylen produziert (+3,1 %). Propylen geht deutlich zurück, und auch die anderen Olefine fallen in geringerem Ausmaß an. Aufgrund der Schwankungen der Messwerte sind seriöse Vorhersagen jedoch nur schwer möglich.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

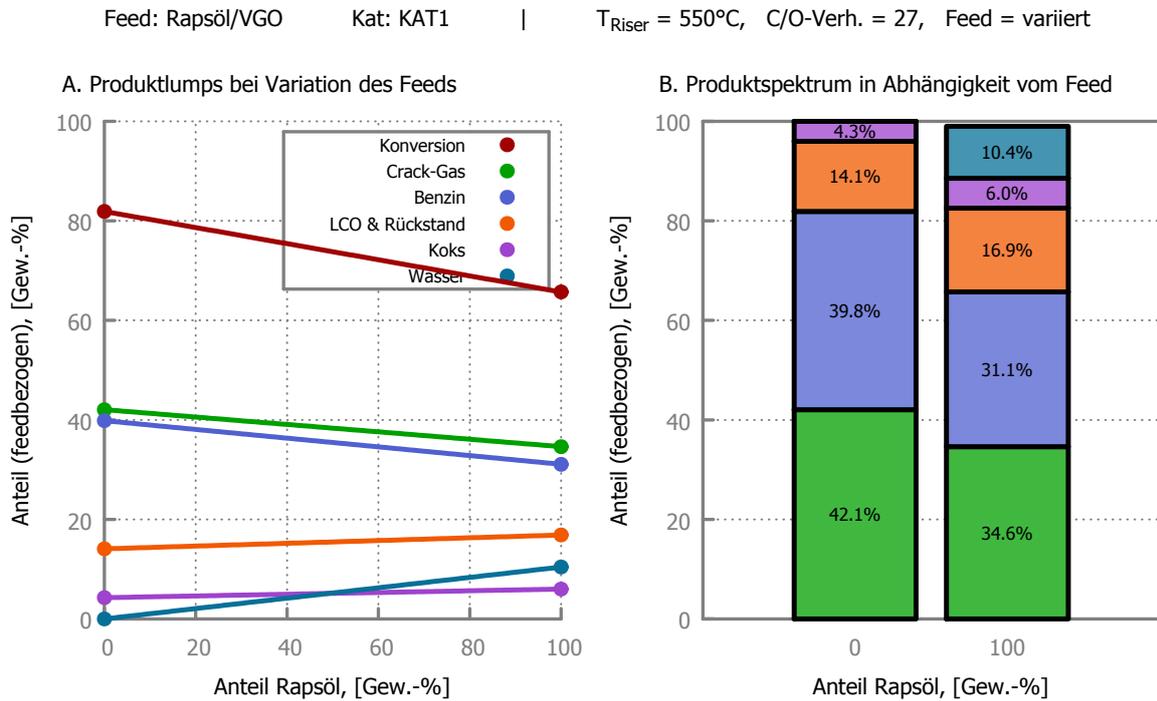


Abbildung 5.13: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion der Feed-Zusammensetzung. **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit von der Feed-Zusammensetzung.

Abb. 5.13 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit KAT₁ bei Verwendung von Rapsöl als Einsatzstoff.

Rapsöl bewirkt auch bei diesem Katalysator einen signifikanten Rückgang der Konversion (−16,2 %). Benzin und Crack-Gas werden in einem ähnlichen Ausmaß weniger gebildet (−8,8 % bei Benzin und −7,4 % bei Crack-Gas). Der Anstieg an LCO & Rückstand ist deutlich bemerkbar (+2,8 %), und auch Koks tritt in erhöhtem Maße auf (+1,7 %).

Gleichzeitig werden 10,4 % Wasser gebildet. Zusammen mit 1,0 % CO₂ (aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in der Abbildung dargestellt) erhält man ungefähr den Anteil an Sauerstoff im Einsatz (ca. 12 %).

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

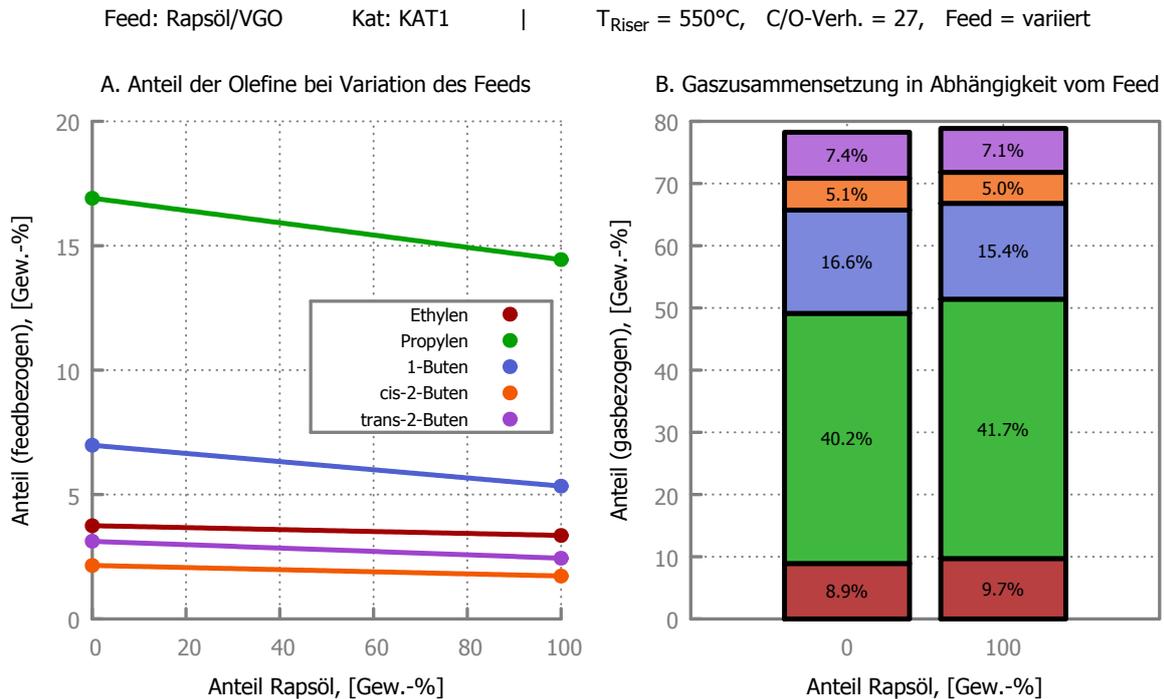


Abbildung 5.14: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Olefine als Funktion der Feed-Zusammensetzung (dem Anteil an KAT1 gelöst in VGO). **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Feed-Zusammensetzung.

Abb. 5.14 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit KAT1 in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Die entstandenen Mengen an Olefinen gehen bei Verwendung von reinem Rapsöl als Einsatzstoff generell zurück. Den größten Rückgang verzeichnen Propylen (−2,5 %) und 1-Buten (−1,6 %). Die restlichen Olefine werden nur geringfügig weniger gebildet (verglichen mit VGO als Einsatzstoff). So sinkt Ethylen um 0,4 %, cis-2-Buten ebenfalls und trans-2-Buten um 0,7 %.

Die Auswirkungen auf die Gaszusammensetzung sind verhältnismäßig gering. Bedingt durch den Rückgang an Crack-Gas relativieren sich die oben genannten Verluste. So kommt es, dass die Propylen-Konzentration sogar um 1,5 % ansteigt. Auch der Ethylenanteil steigt geringfügig (+0,8 %). Einen deutlichen Rückgang verzeichnet 1-Buten (−1,2 %). Cis-2-Buten und trans-2-Buten bleiben annähernd konstant (−0,1 % bzw. −0,3 %).

5.2.3 Ergebnisse von KAT2

ProtAgon-100 ist ein Katalysator, der speziell auf hydriertes VGO ausgelegt ist (im Gegensatz zum – hier nicht getesteten – ProtAgon-500, welcher für Rückstand eingesetzt wird). Das Produktspektrum ist auf Propylen optimiert.

Der Hersteller verwendet eine Reihe von erweiterten Technologien – von W.R. Grace & Company unter dem Schlagwort „EnhanceR“ vermarktet – bei der Erzeugung. Zu den wichtigsten Technologien gehören eine verbesserte Kontrolle über die Porengrößenverteilung, eine erhöhte Toleranz gegenüber Inaktivierung durch Vanadium, und eine erhöhte Hydrothermal-Stabilität (Ergonul, 2012).

Der Unterschied von ProtAgon zu Katalysatoren anderer Hersteller ist, dass die Propylen-Ausbeute nicht nur über eine erhöhte ZSM-5-Beimengung erzielt wird, sondern über eine spezielle Geometrie der Katalysatormatrix.

In Abb. 5.15 ist die massenbezogene Partikelgrößenverteilung (Verteilungssumme (Q_3) und Verteilungsdichte (q_3)) von KAT2 dargestellt. Der Modalwert dieser Verteilung beträgt 57,50 μm . Der Medianwert liegt bei 62,60 μm .

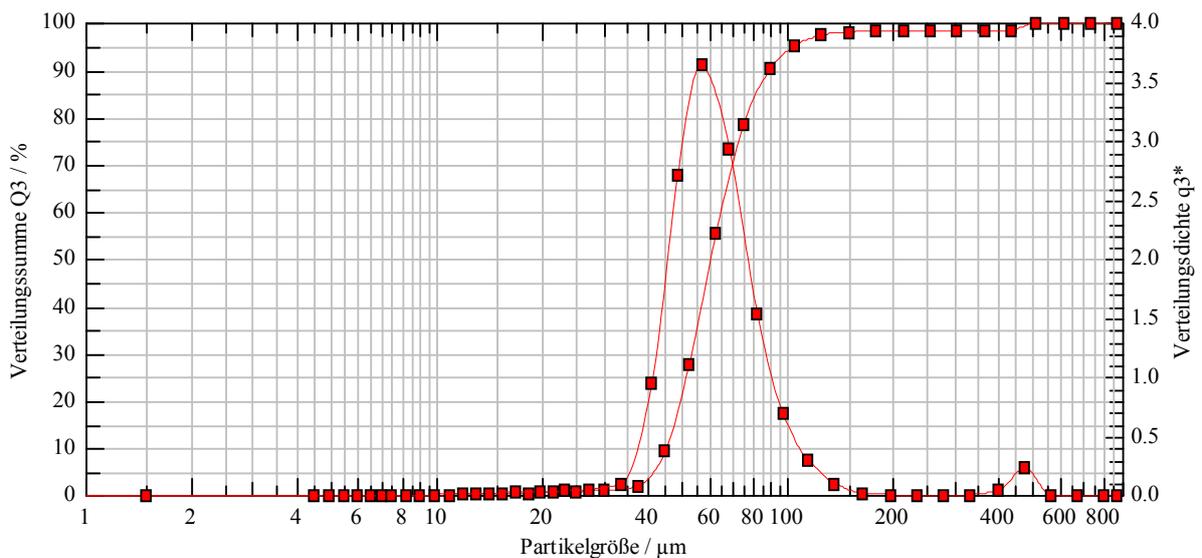


Abbildung 5.15: Das gemessene Partikelspektrum von KAT2. Zur Bestimmung wurde ein Laserbeugungsanalysator Helos (H1809) der Fa. Sympatec verwendet.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

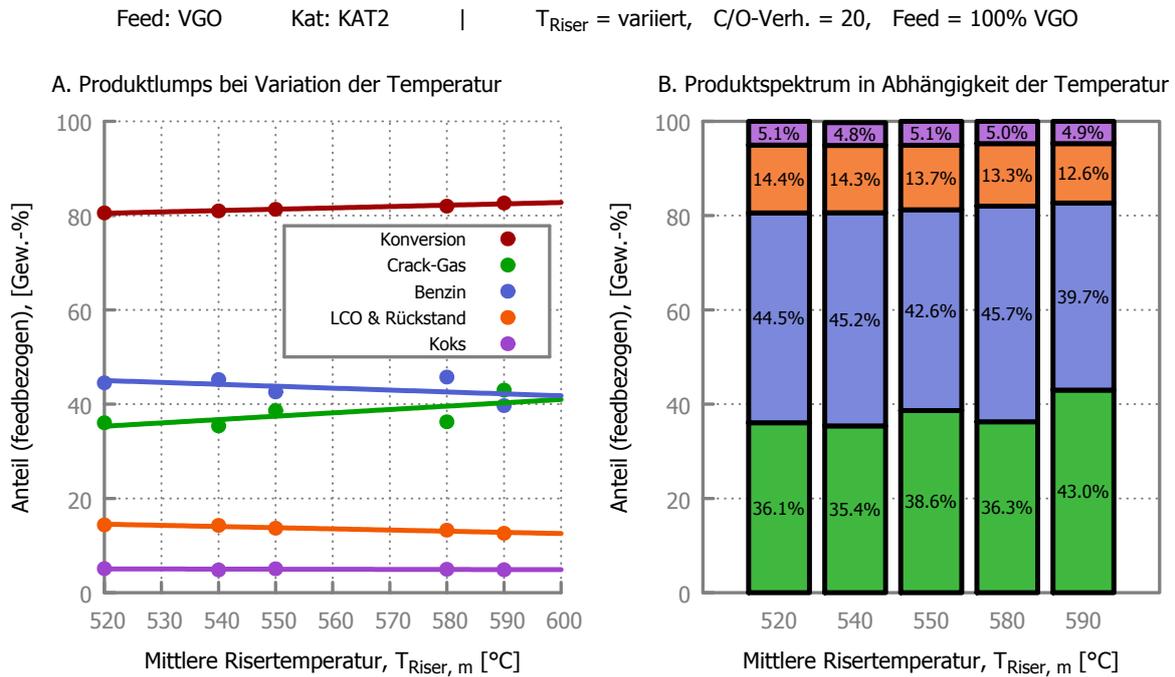


Abbildung 5.16: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser,m}}$). **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abb. 5.16 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit KAT2 bei Variation der mittleren Risertemperatur.

Mit steigender Risermitteltemperatur steigt auch bei diesem Katalysator die Konversion geringfügig an (+2,1 %). Dies ist auf die Verschiebung des Produktspektrums hin zu leichteren Lumps zurückzuführen. Die Gesamtmenge an Crack-Gas steigt deutlich (+6,9 %), während das gebildete Benzin etwas weniger stark zurückgeht (−4,8 %). Die Menge an verbliebenem LCO & Rückstand sinkt leicht (−1,8 %). Die Koksbelastung bleibt über den gesamten Temperaturbereich hinweg praktisch konstant (−0,3 %).

Im Bereich von 580 – 590 °C ändert sich das Verhältnis von Gas/Benzin: es wird annähernd gleich viel Gas wie Benzin produziert. Betrachtet man jedoch die zugehörigen Trendlinien, zeigt sich, dass erst ab einer Temperatur von ca. 600 °C gleich viel Gas wie Benzin im Produkt entsteht. Dieser Unterschied ist auf Schwankungen bei den Messungen zurückzuführen.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: VGO Kat: KAT2 | T_{Riser} = variiert, C/O-Verh. = 20, Feed = 100% VGO

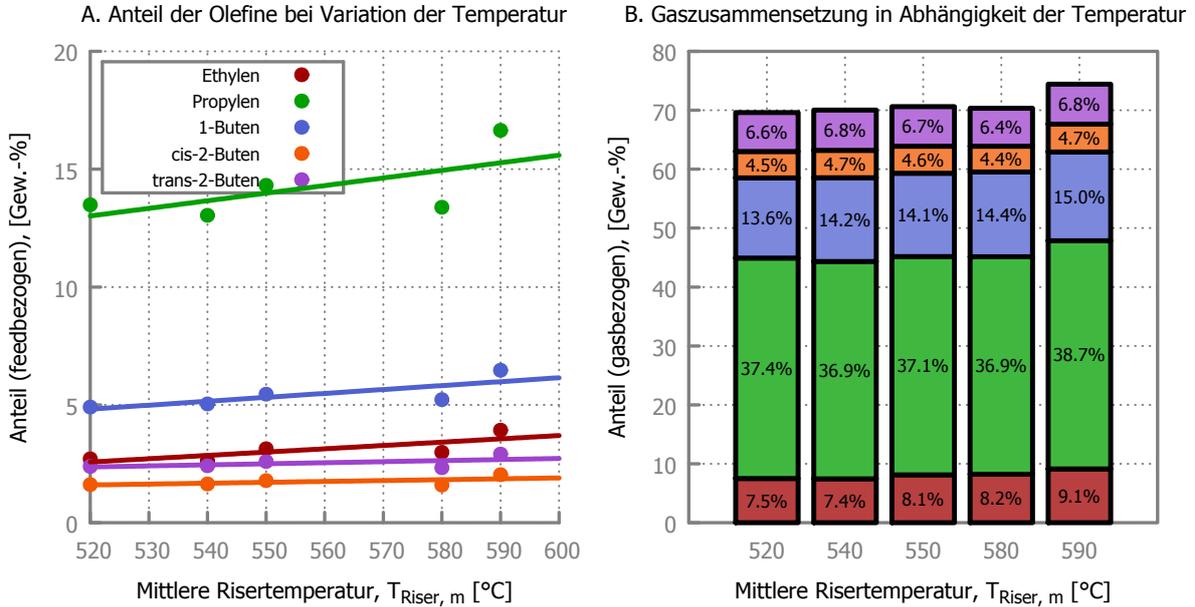


Abbildung 5.17: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Haupt-Olefine als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser, m}}$). **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abb. 5.17 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit KAT2 bei Variation der mittleren Risertemperatur in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Der Einfluss einer steigenden Temperatur auf die Gasausbeute bewirkt, dass alle gemessenen Olefine ansteigen. Der Temperatureffekt macht sich bei Propylen am stärksten bemerkbar (+3,2 %), gefolgt von 1-Buten (+1,6 %) und Ethylen (+1,2 %). Die Änderungen bei cis-2-Buten und trans-2-Buten fallen sehr gering aus (0,4 % bzw. 0,5 %).

Die Zusammensetzung des Crack-Gases ändert sich weniger stark ausgeprägt. Die Zuwächse sind bei Ethylen, 1-Buten und Propylen am deutlichsten zu bemerken (Ethylen +1,6 %, 1-Buten +1,4 % und Propylen +1,3 %). Wie bereits oben beschrieben (feedbezogen), fallen die Änderungen (gasbezogen) für cis- und trans-2-Buten ebenfalls eher gering aus (jeweils +0,2 %).

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

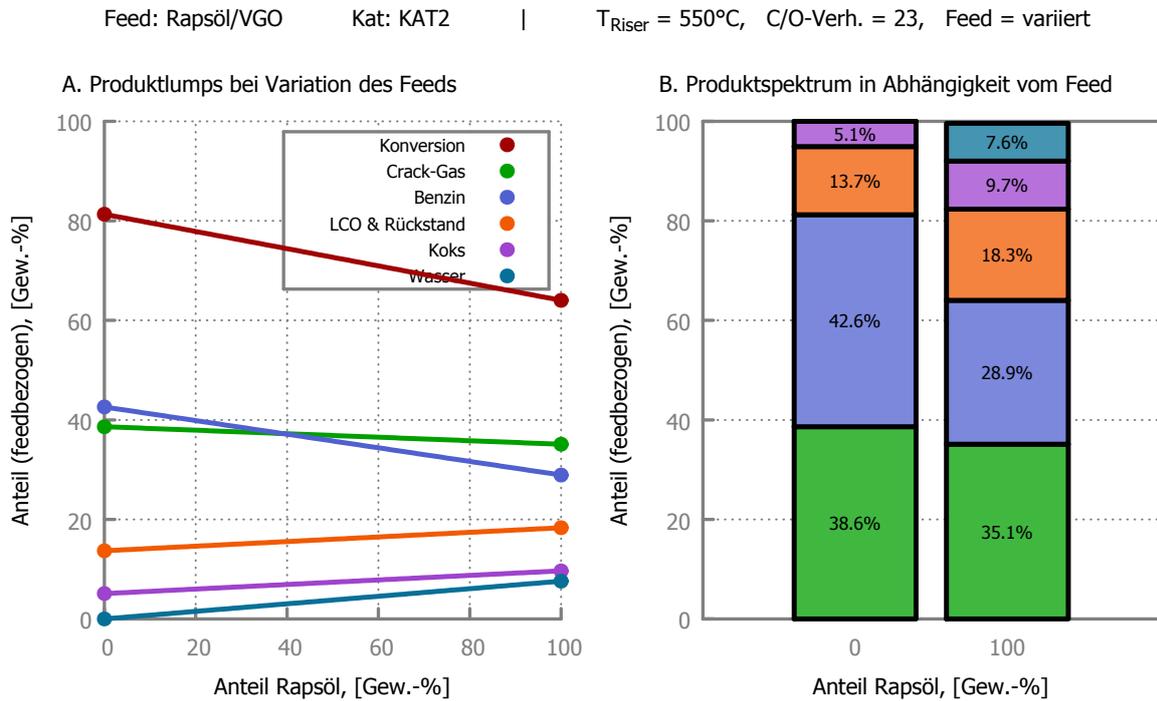


Abbildung 5.18: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion der Feed-Zusammensetzung. **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit von der Feed-Zusammensetzung.

Abb. 5.18 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit KAT2 bei Verwendung von Rapsöl als Einsatzstoff.

Der Rückgang in der Konversionsrate ist beim Einsatz von Rapsöl sehr deutlich ausgeprägt ($-17,3\%$). Dies ist großteils auf den Rückgang von Benzin ($-13,7\%$), aber auch von Crack-Gas ($+3,5\%$) zurückzuführen. Gleichzeitig steigen die Lumps LCO & Rückstand und Koks auch stark an (jeweils $+4,6\%$).

Anders als bei den vorangegangenen Katalysatoren entstehen hier nur $7,6\%$ Wasser. Rechnet man die $2,1\%$ CO und $0,4\%$ CO₂ (beide aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht explizit in der Abbildung dargestellt) aus dem Crack-Gas hinzu, fehlen noch etwa 2% an Sauerstoffverbindungen in der Massenbilanz (ausgehend von 12% Sauerstoff im Feed). Eine Möglichkeit wäre, dass die Decarboxylierungsreaktionen am Katalysator nicht quantitativ ablaufen konnten. Die Sauerstoffverbindungen müssten dann allerdings noch in der flüssigen Produktphase nachweisbar sein.

Dies ist ein – in dieser Form – noch nicht aufgetretenes Phänomen, das durchaus eine genauere Überprüfung im Rahmen zukünftiger Arbeiten rechtfertigt.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

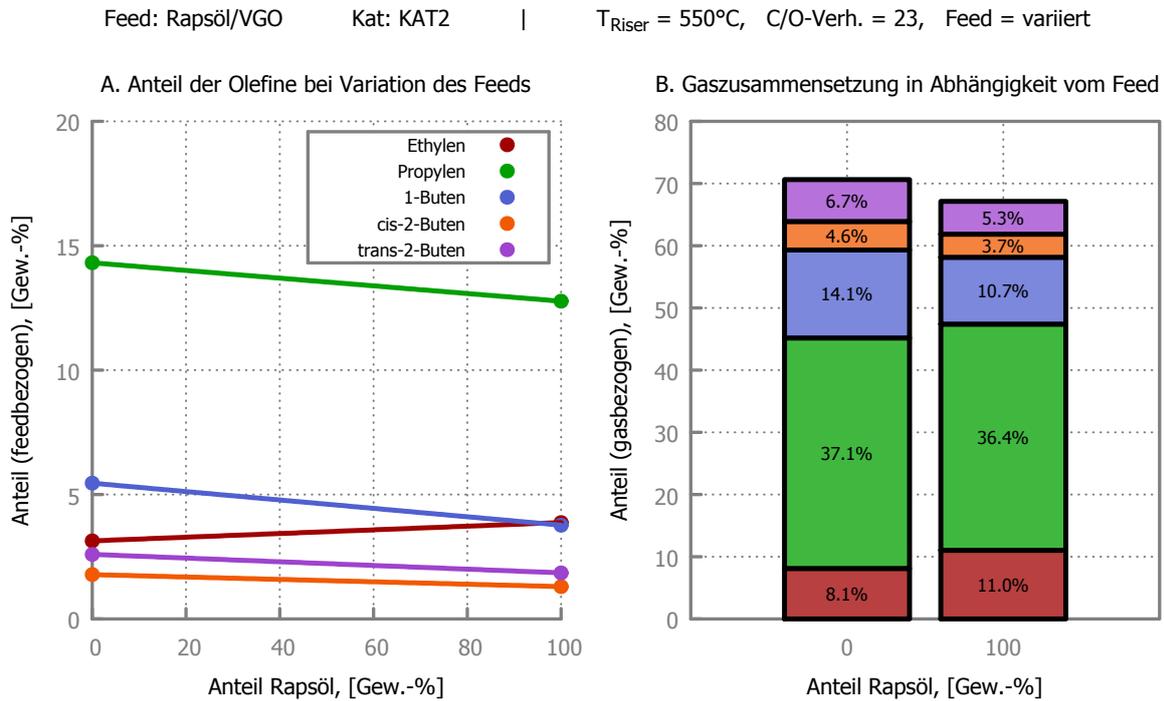


Abbildung 5.19: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Olefine als Funktion der Feed-Zusammensetzung. **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Feed-Zusammensetzung.

Abb. 5.19 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit KAT2 in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Der Einsatz von Bioölen in der FCC bewirkt bei Verwendung von KAT2 einen leichten Rückgang der entstandenen Olefinmenge. Interessanterweise zeigt Ethylen jedoch einen gegenläufigen Trend und steigt an (+0,7 %). Der Rückgang bei Propylen und 1-Buten ist vergleichbar (−1,5 % bzw. −1,7 %). Dasselbe gilt auch für cis-2-Buten und trans-2-Buten (−0,7 % bzw. −0,5 %).

Für die Gaszusammensetzung bedeutet das, dass die Ethylen-Konzentration deutlich ansteigt (+2,9 %), während die 1-Buten-Konzentration abfällt (−3,4 %). Der Unterschied im Verhalten von cis-2-Buten und trans-2-Buten ist deutlich ausgeprägt: trans-2-Buten sinkt um −1,4 %, cis-2-Buten hingegen nur um −0,9 %. Propylen bleibt annähernd konstant (−0,7 %).

5.2.4 Ergebnisse von KAT3

MPS ist ein Katalysator des Herstellers BASF SE, welcher hauptsächlich auf eine Propylen-Maximierung ausgelegt ist (*maximum propylene solution, MPS*).

Der Hersteller verbindet die hohe Selektivität seines DMS-Systems (*distributed matrix structures*) mit der Olefin-Charakteristik von ZSM-5. Das MPS-System ist – anders als die zuvor besprochenen Katalysatoren – eher für schwereren Feed (Rückstand) einsetzbar.

In Abb. 5.20 ist die massenbezogene Partikelgrößenverteilung (Verteilungssumme (Q_3) und Verteilungsdichte (q_3)) von KAT3 dargestellt. Der Modalwert dieser Verteilung beträgt $57,50 \mu\text{m}$. Der Medianwert liegt bei $62,08 \mu\text{m}$.

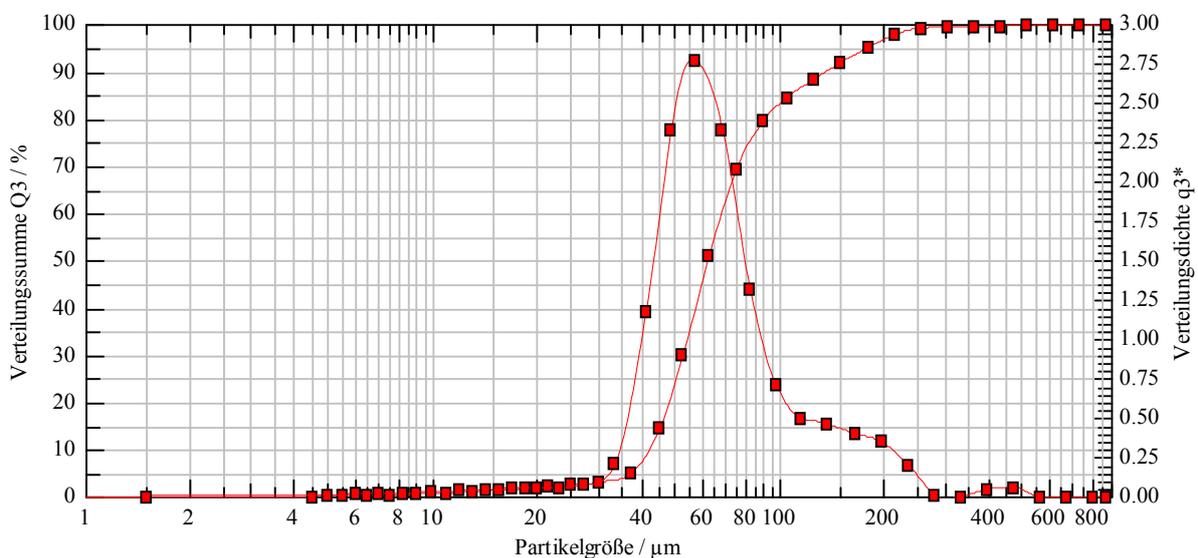


Abbildung 5.20: Das gemessene Partikelspektrum von KAT3. Zur Bestimmung wurde ein Laserbeugungsanalysator Helos (H1809) der Fa. Sympatec verwendet.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

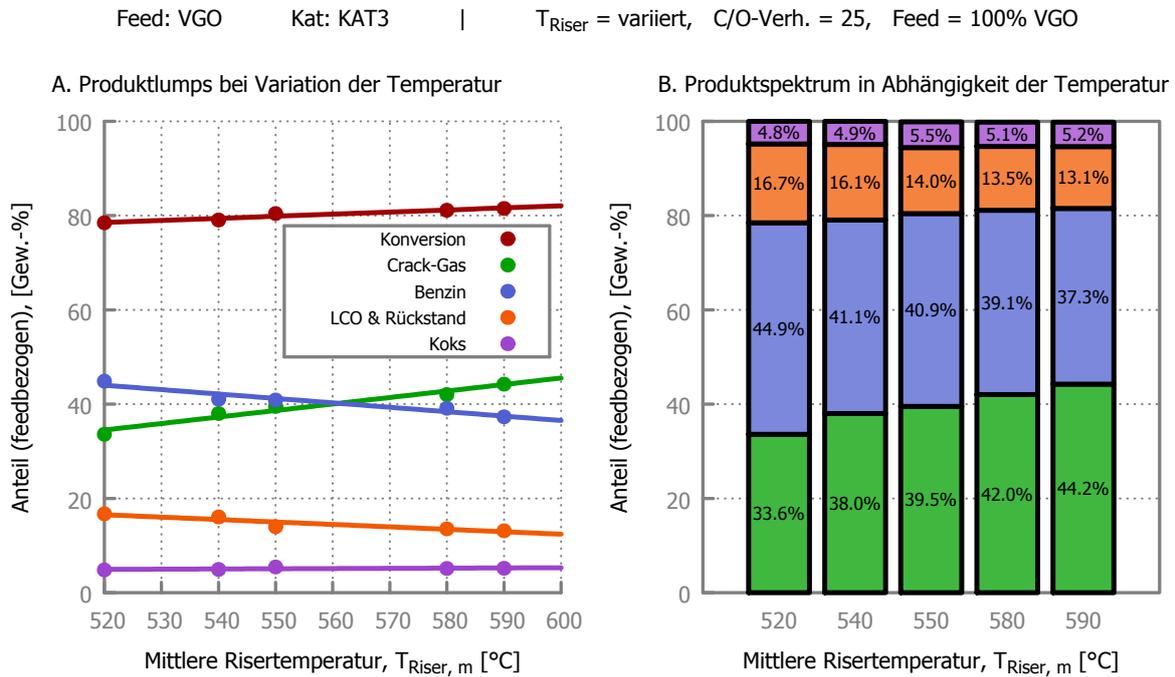


Abbildung 5.21: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser, m}}$). **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abb. 5.21 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit KAT3 bei Variation der mittleren Risertemperatur.

Bei steigender Risermitteltemperatur steigt auch bei diesem Katalysator die Konversion an (+3,1 %). Die Verschiebung hin zu leichteren Produktlumps (Gas +10,6 %) wird durch einen Rückgang bei Benzin (−7,6 %) und LCO & Rückstand (−3,6 %) ausgeglichen. Die produzierte Koks menge bleibt im betrachteten Temperaturbereich annähernd konstant (+0,3 %).

Anders als bei den zuvor besprochenen Katalysatoren tritt die Umkehr des Gas/Benzin-Verhältnisses bereits bei Reaktortemperaturen von ungefähr 560 °C auf. Über dieser Temperatur überwiegen die gasförmigen Wertstoffe mengenmäßig.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

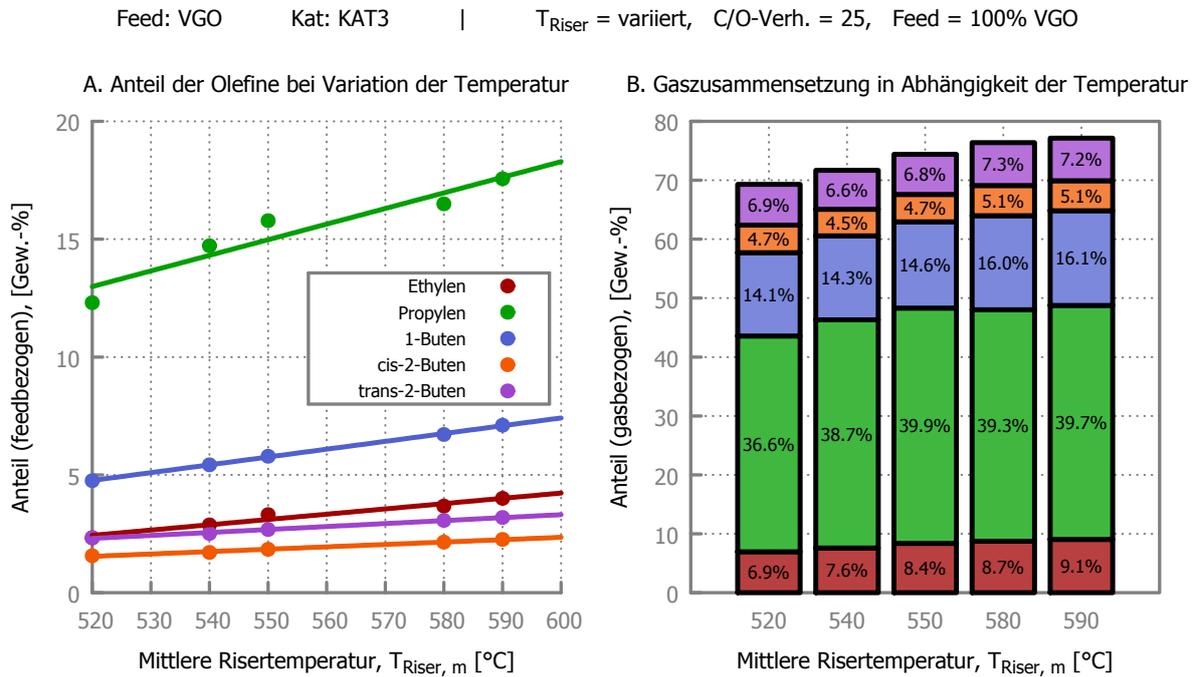


Abbildung 5.22: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Haupt-Olefine als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser, m}}$). **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abb. 5.22 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit KAT₃ bei Variation der mittleren Risertemperatur in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Die produzierten Olefin-Mengen steigen erwartungsgemäß mit steigender Temperatur teilweise sehr stark an. Zum Beispiel erhöht sich die Propylenausbeute um 5,3 %, gefolgt von 1-Buten (+2,4 %) und Ethylen (+1,7 %). Cis-2-Buten und trans-2-Buten hingegen steigen eher moderat an (0,7 % bei cis-2-Buten bzw. 0,9 % bei trans-2-Buten).

Auf die Zusammensetzung des Crack-Gases umgerechnet bedeutet das, dass Propylen noch immer der größten Anstieg zu verzeichnen hat (+3,1 %). Ethylen und 1-Buten folgen mit untereinander vergleichbaren Ausbeuten (+2,2 % und +2,0 %) dahinter. Bei cis-2-Buten und trans-2-Buten wurden nur geringe Änderungen gemessen (+0,4 % bzw. +0,3 %).

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

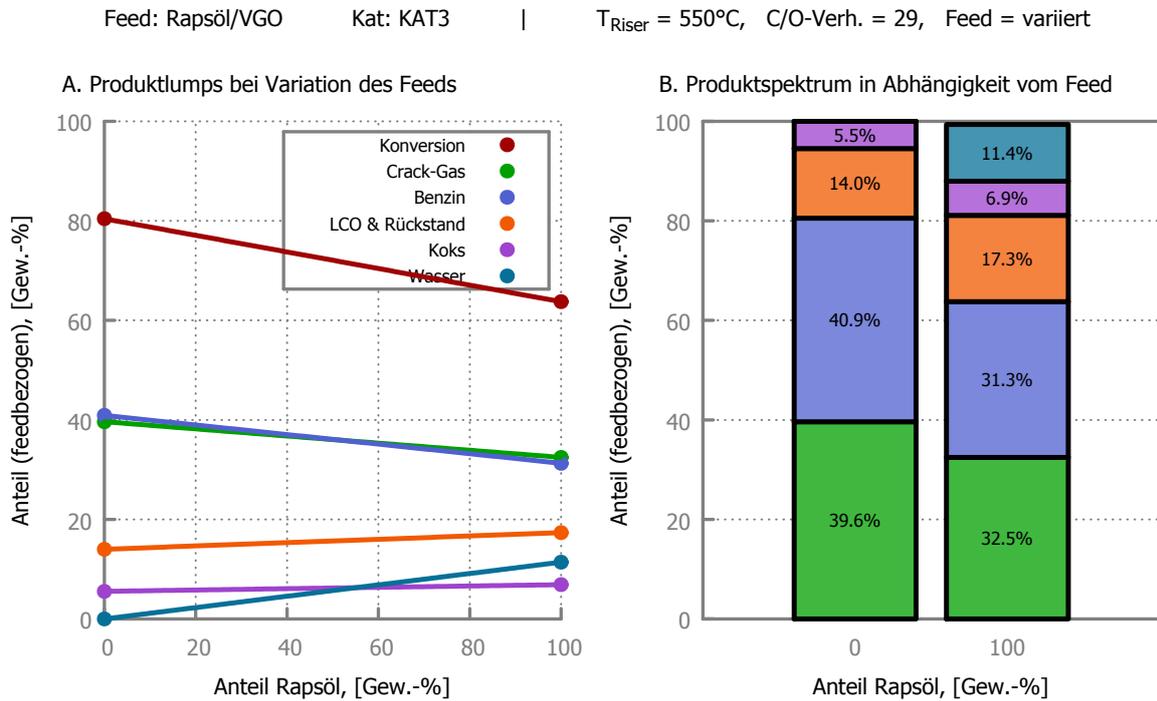


Abbildung 5.23: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion der Feed-Zusammensetzung (dem Anteil an KAT₃ gelöst in VGO). **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit von der Feed-Zusammensetzung.

Abb. 5.23 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit KAT₃.

Beim Einsatz von Rapsöl als Feed zeigt sich, dass die Konversion erwartungsgemäß zurückgeht (−16,7 %). Dies ist auf die – sehr ähnlichen verlaufenden – Abnahmen von Benzin (−9,6 %) und Crack-Gas (−7,2 %) zurückzuführen. LCO & Rückstand steigt an (+3,3 %), und auch die Koksbildung ist leicht erhöht (+1,3 %).

Wie bei allen sauerstoffhaltigen Einsätzen fällt beim katalytischen Cracken auch Wasser an (11,4 %) (und sehr geringe Mengen an CO und CO₂). Wie bereits erwähnt, stammt dieses aus der Decarboxylierung der Esterbindung der Triglyceride. Die erhaltenen Produkte sind deswegen praktisch vollständig frei von Sauerstoff-Verbindungen.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

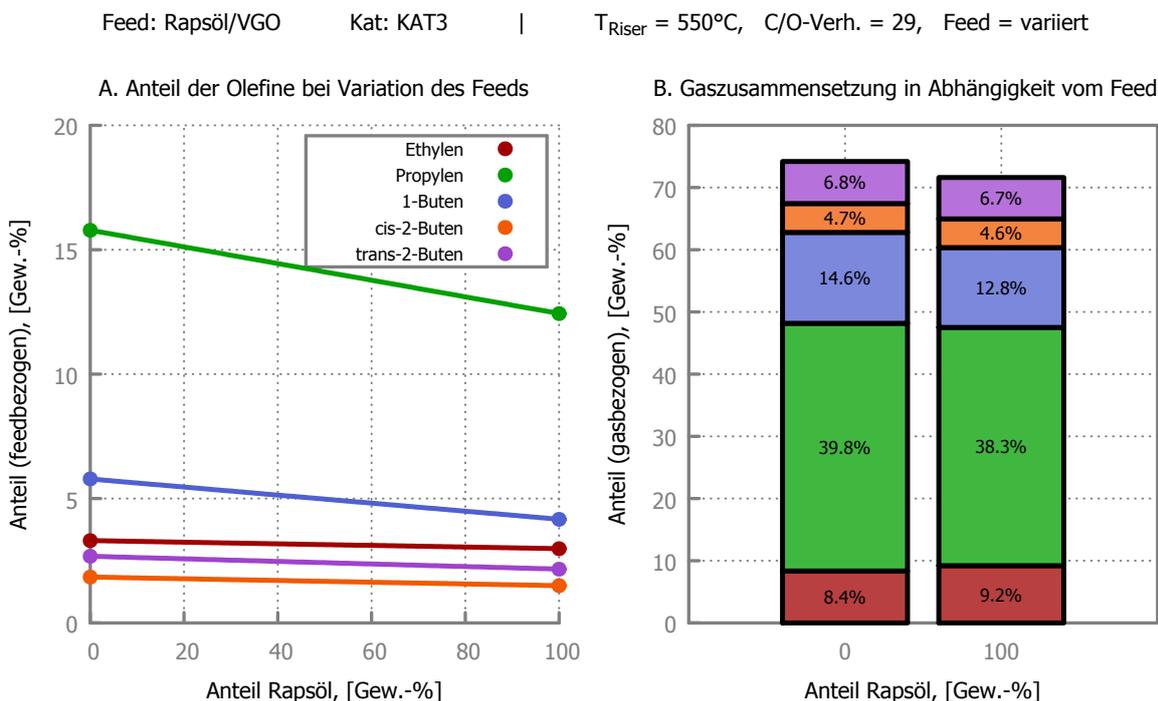


Abbildung 5.24: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Olefine als Funktion der Feed-Zusammensetzung (dem Anteil an KAT₃ gelöst in VGO). **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Feed-Zusammensetzung.

Abb. 5.24 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit KAT₃ in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Da beim Einsatz von Bioölen ein Rückgang der Gesamtgasmenge auftritt, kann man ebenfalls einen Rückgang in der Olefinmenge beobachten. Die stärkste Abnahme tritt bei Propylen auf (−3,3 %), gefolgt von 1-Buten (−1,6 %). Die restlichen analysierten Olefine bleiben weitgehend konstant bzw. sinken leicht. Trans-2-Buten sinkt um 0,5 %, und sowohl cis-2-Buten als auch Ethylen sinken beide um 0,3 %.

Die Zusammensetzung des Crack-Gases selbst wird durch die Verwendung von Rapsöl als Feed nur geringfügig beeinflusst. Vor allem 1-Buten und Propylen haben einen geringeren Anteil am Crack-Gas (−1,8 % bzw. −1,5 %). Die Anteile von Ethylen (+0,8 %), cis-2-Buten und trans-2-Buten (beide −0,1 %) bleiben nahezu unverändert.

5.2.5 Vergleich der Ergebnisse

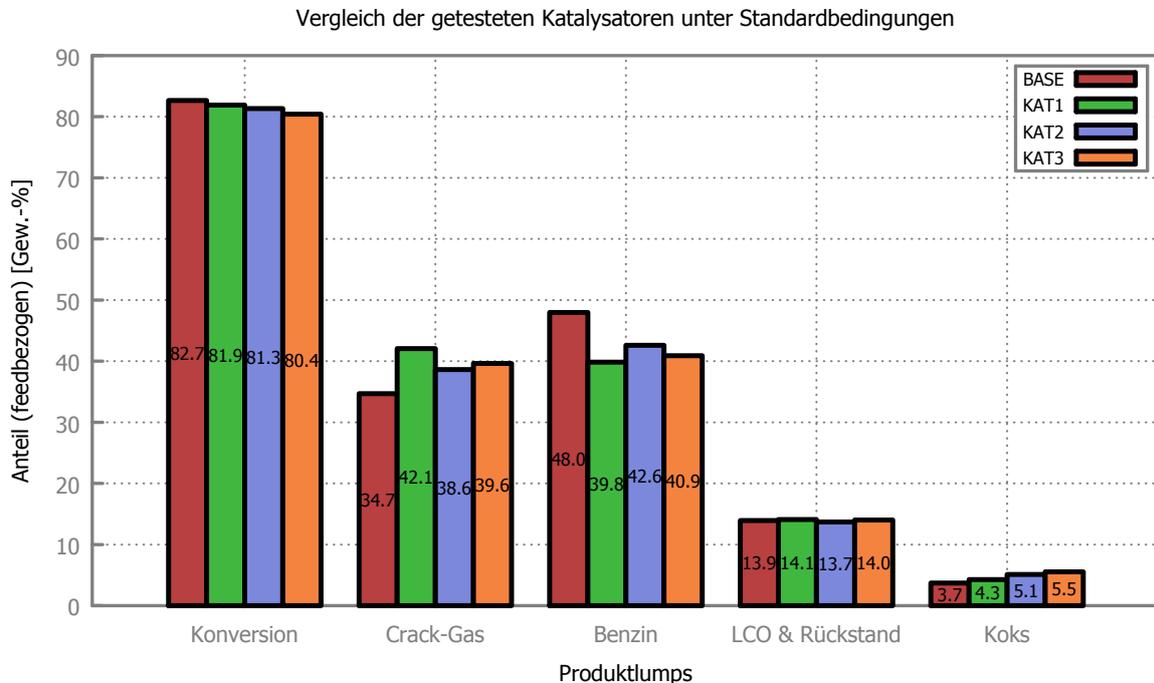


Abbildung 5.25: Die Konversion und die Produktlumps der getesteten Katalysatoren mit hoher Olefin-Selektivität. Die Reaktionsbedingungen waren wie folgt: $T_{\text{Riser,m}} = 550 \text{ }^\circ\text{C}$, Feedrate 3 kg/h, Feed 100 % VGO.

Abb. 5.25 stellt die Konversion und die Lumps bei Verwendung der getesteten Katalysatoren mit hoher Olefin-Selektivität unter Standardbedingungen dar (also bei einer mittleren Risertemperatur von $550 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Feedrate von 3 kg/h VGO).

Der Referenzkatalysator (KATbase) hat die höchste massenbezogene Konversionsrate. Die Differenz zum Katalysator mit der schwächsten Gesamtkonversion (KAT3) beträgt 2,2 %, die Unterschiede zwischen den Katalysatoren sind also sehr gering.

Bei der Gasproduktion zeigt sich, dass alle getesteten Katalysatoren eine bessere Ausbeute bringen als der Referenzkatalysator. Die höchste Gasausbeute erzielt KAT1. Diese ist um 7,4 % höher als beim Vergleichskatalysator (KATbase), und um 2,4 % höher als beim zweitbesten Katalysator.

Die Benzinausbeute verhält sich naturgemäß (da die Konversion nahezu konstant ist) gegengleich zur Gasausbeute. So kann der Referenzkatalysator beim Benzin-Lump um 8,1 % mehr Produkt liefern als KAT1, der – in dieser Kategorie – schlechteste Testkatalysator. Der Unterschied zum zweitbesten Katalysator beträgt immerhin

noch 5,4 %. Jedoch sollte bedacht werden, dass die hohe Benzinausbeute zulasten des Crack-Gases geht, was bei einem Olefin-optimierten Katalysator eher unerwünscht ist (da der Rückgang an Crack-Gas naturgemäß auch einen Rückgang an Olefinen im Produkt bedeutet).

Bei LCO & Rückstand existieren praktisch keine Unterschiede. Der Abstand zwischen den Katalysatoren, bei welchen der meiste bzw. der geringste Anteil an LCO & Rückstand im Produkt ist, beträgt nur 0,4 %.

Größere Unterschiede fallen bei der Betrachtung der Koksproduktion ins Auge. So hat der Referenzkatalysator die geringste Koks-Selektivität der getesteten Katalysatoren. Die Differenz zum Katalysator mit der höchsten Koksproduktion (KAT₃) beträgt 1,9 %. Die Beurteilung, ob eine größere oder geringere Koks menge positiv ist, hängt sehr stark von den konkreten Erfordernissen ab (je nachdem, ob ein höheres Temperaturniveau in der Anlage gewünscht bzw. überhaupt möglich ist). Prinzipiell kann man sagen, dass eine größere Koks-Selektivität des Katalysators eine höhere Temperatur im Riser bedingt. Diese führt dann zu tendenziell schärferem Cracken, wodurch mehr Crack-Gas (und somit Olefine) gebildet werden. Da dies jedoch zulasten der flüssigen Produkte geht, kann nicht pauschal gesagt werden, ob dies ökonomisch sinnvoll ist oder nicht. Das ist folglich eine der klassischen Optimierungsaufgaben im Bereich der Raffinerietechnik.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle getesteten Katalysatoren (bezüglich ihres Produktspektrums) gute Ergebnisse liefern. Die Konversion beträgt bei allen Katalysatoren mehr als 80 %. Bei LCO & Rückstand gibt es keine nennenswerten Unterschiede. Bezüglich der Koksselektivität muss man sagen, dass es keine klare Präferenz geben kann. In einer industriellen FCC-Anlage wird die Energie für die endothermen Crack-Reaktionen ausschließlich über die Abwärme der exothermen Verbrennungsreaktionen im Regenerator zur Verfügung gestellt. Je nach Betriebsweise der Anlage kann es sein, dass mehr oder weniger Koks (also Wärme für die Crack-Reaktionen) benötigt wird. Ein Katalysator mit hoher Koks-Selektivität (wobei nicht extra zugeheizt werden muss) kann unter diesem Aspekt durchaus ökonomisch sinnvoller sein, als ein hoch-optimierte Katalysator, der nur sehr wenig Koks (und damit Wärme) produziert.

Die größten Unterschiede zwischen den Katalysatoren liegen v. a. im Gas/Benzin-Verhältnis. Während der Referenzkatalysator eine deutlich größere Benzin- als Gas-Selektivität hat, ist das Verhältnis bei KAT₂ und KAT₃ nahezu ausgeglichen. KAT₁ hingegen ist der einzige Katalysator, der unter Standardbedingungen mehr Crack-Gas als Benzin erzeugt (+2,2 %).

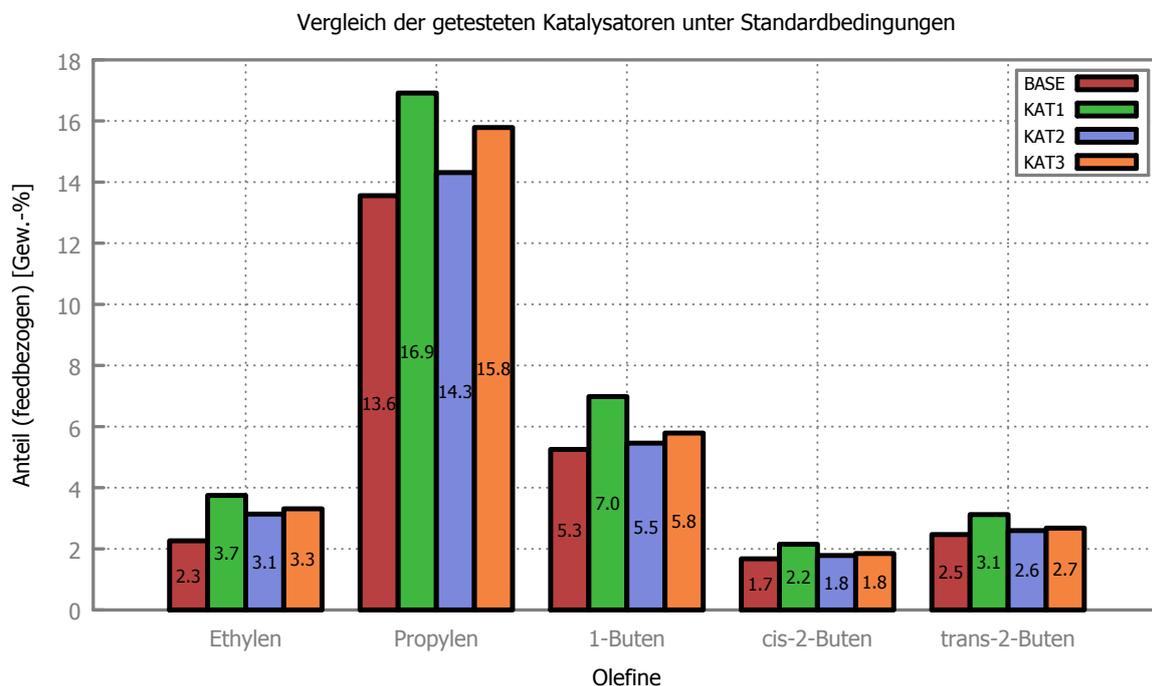


Abbildung 5.26: Die wichtigsten Olefine der getesteten Katalysatoren mit hoher Olefin-Selektivität. Die Reaktionsbedingungen waren wie folgt: $T_{\text{Riser,m}} = 550 \text{ }^\circ\text{C}$, Feedrate 3 kg/h, Feed 100 % VGO.

Abb. 5.26 stellt die Olefin-Ausbeuten (bezogen auf den Einsatzstoff) der getesteten Katalysatoren dar. Anders als bei den Lumps (vgl. Abb. 5.25) sind die Unterschiede bei Betrachtung der Olefine deutlich größer.

Das meiste Ethylen wird bei Verwendung von KAT₁ produziert. Der Abstand zum Katalysator mit der niedrigsten Ethylen-Selektivität (KATbase) beträgt 1,5 %. Die Unterschiede zwischen optimierten Katalysatoren sind jedoch gering (−0,6 % im ungünstigsten Fall).

Bei Propylen ist die Ausbeute bei der Verwendung von KAT₁ am höchsten (3,4 % Differenz zu KATbase). KAT₃ erzielt eine vergleichbare Ausbeute wie KAT₁ (2,3 %). Deutlich schlechter schneidet KAT₂ ab (0,8 %).

Die Butene zeigen ein insgesamt ähnliches Bild (auf unterschiedlich hohem Niveau). Am besten schneidet jeweils KAT₁ ab. Obwohl KAT₃ ebenfalls gute Ausbeuten erzielt, ist sein Ergebnis jedoch immer merklich schlechter als das von KAT₁. KAT₂ und KATbase sind beide auf vergleichbarem Niveau, aber auch KAT₂ ist geringfügig besser als KATbase.

Grundsätzlich lässt sich sagen, dass KAT₁ die beste Olefin-Selektivität aufweist (was gefordert war), bei gleichzeitig hoher Konversion und geringer Koksbildung.

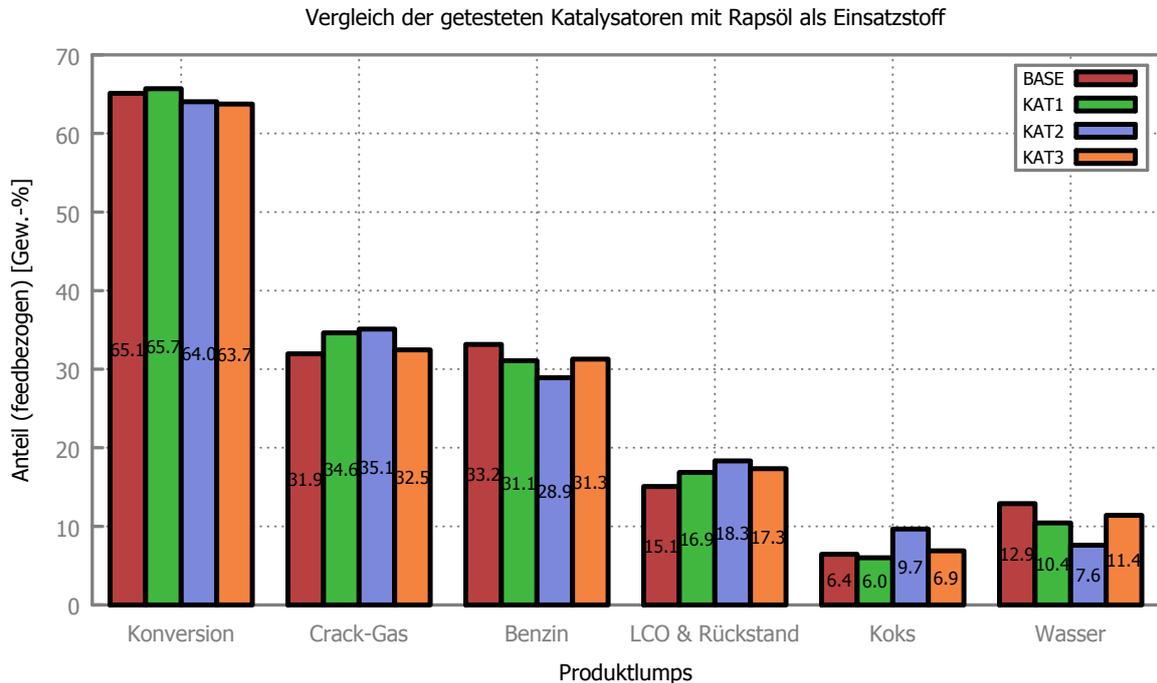


Abbildung 5.27: Die Konversion und die Produktlumps der getesteten Katalysatoren mit hoher Olefin-Selektivität. Die Reaktionsbedingungen waren wie folgt: $T_{\text{Riser,m}} = 550\text{ °C}$, Feedrate 3 kg/h, Feed 100 % Rapsöl.

Abb. 5.27 stellt die Konversion und die Lumps bei Verwendung der getesteten Katalysatoren mit hoher Olefin-Selektivität unter Standardbedingungen mit einem biogenen Einsatzstoff (also bei einer mittleren Risertemperatur von 550 °C mit einer Feedrate von 3 kg/h Rapsöl) dar.

Bei genauer Betrachtung zeigen sich deutliche Unterschiede im Vergleich zu den VGO-Versuchen. Während dort KATbase die höchste Konversion aufwies, ist es hier KAT1 (knapp gefolgt von KATbase mit einem Unterschied von $-0,6\%$). KAT2 und KAT3 folgen mit größerem Abstand ($-1,1\%$ bzw. $-1,4\%$ Unterschied zu KATbase).

Bei der Gasproduktion zeigt sich, dass KAT1 und KAT2 auf ähnlichem Niveau (der Unterschied beträgt $0,5\%$) sind, gefolgt von KAT3 und KATbase (Unterschied hier $0,6\%$). Die Differenz zwischen KAT2 und KATbase beträgt $3,2\%$. Dieses Verhalten ist insofern bemerkenswert, als dass beim Einsatz von VGO alle getesteten Katalysatoren eine deutlich größere Gasbildung als der Referenzkatalysator aufwiesen. In Bezug auf die Verwendung biogener Einsatzstoffe zur Herstellung von Olefinen (etwa zur Produktion von Kunststoffen) zeigt KAT3 hier ein klar schlechteres Bild als bei Verwendung von VGO zuvor.

Bei der Bildung von Benzin zeigt sich erwartungsgemäß, dass KATbase die höchste Entstehungsrate hat. KAT₃ (−1,9 %) und KAT₁ (−2,1 %) folgen auf sehr ähnlichem Niveau, gefolgt von KAT₂ (4,3 %) mit einigem Abstand. Im Vergleich zu den Versuchen mit VGO zuvor zeigt sich, dass das Verhalten von KATbase zu erwarten war, genau wie die Ähnlichkeit von KAT₁ und KAT₃. Überraschenderweise zeigt KAT₂ beim Einsatz von Rapsöl ein tendenziell schlechteres Resultat als bei den vorangegangenen Versuchen.

Die Abweichungen von KAT₃ beim Crack-Gas und KAT₂ beim Benzin begründen die zuvor angesprochene niedrigere Konversionsrate bei sowohl KAT₁ als auch KATbase.

Die Resultate von LCO & Rückstand zeigen, dass KATbase den Einsatzstoff besser als die übrigen Katalysatoren crackt. Das ist insofern bemerkenswert, als beim Einsatz von VGO keine signifikanten Unterschiede zwischen den getesteten Katalysatoren festzustellen waren. Bei der Verwendung von KAT₁ fallen 1,8 % mehr LCO & Rückstand an, bei KAT₃ sind das 2,2 % und bei KAT₂ sogar 3,2 % mehr.

Auch hinsichtlich der Koksbildung zeigen KAT₁ (−0,4 %) und KATbase ein sehr ähnliches Ergebnis. Auch bei Verwendung von KAT₃ fällt nur unwesentlich mehr Koks an (+0,5 % im Vergleich zur Referenz). KAT₂ hingegen weist eine signifikant höhere Koksbildungsrate auf (+3,3 % im Vergleich zur Referenz). Bei Verwendung von VGO war eine so starke Koks-Selektivität nicht zu Tage getreten.

Die Entstehung von Wasser ist eine Besonderheit des Einsatzes von Pflanzenölen im FCC-Prozess. Bei der sog. Desoxygenierungsreaktion wird der – im Triglycerid gespeicherte – Sauerstoff aus der Verbindung gelöst, und in Form von Wasser (und geringen Mengen an CO₂ und CO) freigesetzt. Normalerweise ist die entstandene Wassermenge in der Größenordnung von ungefähr 12 %. Das zu geringe Auftreten von Wasser beim Einsatz von KAT₂ deutet – wie bereits in Abschnitt 5.2.3 beschrieben – auf ein bisher noch nicht beobachtetes Phänomen hin. Anhand der vorliegenden Daten kann nur spekuliert werden, dass die zuvor besprochene Abweichung (bei der Koks-Selektivität) von KAT₂ damit in einem Zusammenhang steht.

Wie bereits in Abschnitt 5.2.3 besprochen, besteht die Möglichkeit, dass die Desoxygenierung am Katalysator nicht vollständig ablaufen kann. Es sei an dieser Stelle explizit erwähnt, dass die getesteten Katalysatoren nicht für die Verwendung mit Bioölen entworfen und optimiert wurden. Eventuell können sich die Sauerstoffverbindungen nach Ablauf der Crackreaktionen nicht (vollständig) von der Katalysatoroberfläche lösen. Die Folge wäre dann ein Transport in den Regeneratorbereich, wo diese Verbindungen in einer oxidativen Atmosphäre abbrennen würden. Dies hätte einen vermeintlichen Anstieg in der Koksproduktion zur Folge (da alles, was im Regenerator verbrennt, als Koks detektiert wird).

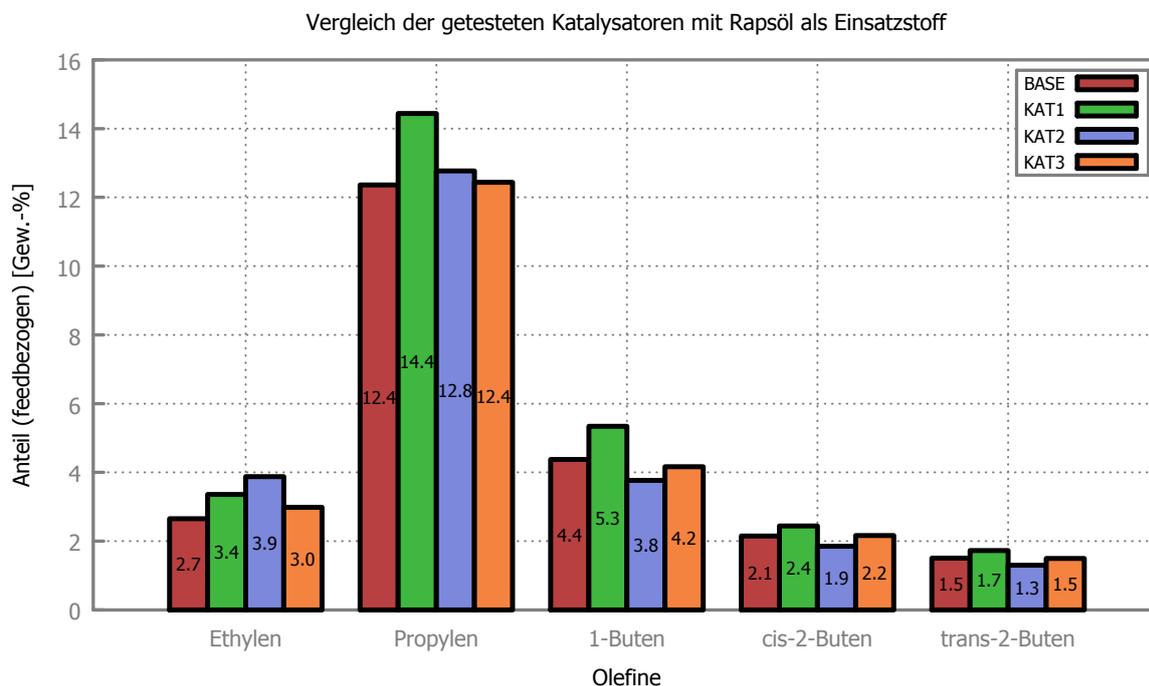


Abbildung 5.28: Die wichtigsten Olefine der getesteten Katalysatoren mit hoher Olefin-Selektivität. Die Reaktionsbedingungen waren wie folgt: $T_{\text{Riser,m}} = 550 \text{ }^\circ\text{C}$, Feedrate 3 kg/h, Feed 100 % Rapsöl.

Abb. 5.28 stellt die Olefin-Ausbeuten (bezogen auf den Einsatzstoff) der getesteten Katalysatoren dar.

Bei der Verwendung von VGO zeigte sich, dass die Reihung der Katalysatoren bei allen analysierten Olefinen ident war (also KAT1 erzeugte am meisten, gefolgt von KAT3, KAT2 und schließlich KATbase). Dieses Muster konnte bei Verwendung von Bioölen nicht beobachtet werden.

Die Verwendung von KAT2 liefert beim Einsatz von Rapsöl die höchste Ethylenausbeute (+1,2 % im Vergleich mit KATbase), gefolgt von KAT1 (0,7 %) und KAT3 (0,3 %).

Bei Propylen hingegen liefert KAT1 mit Abstand die besten Ergebnisse (+2,0 %). KAT2 (+0,4 %) und KAT3 (± 0 %) zeigen ein ähnliches Verhalten wie KATbase.

Andererseits entspricht die Verteilung der Butene (annähernd) der beim Einsatz von VGO beobachteten.

Abschließend lässt sich sagen, dass alle getesteten Katalysatoren prinzipiell für den Einsatz mit Pflanzenölen geeignet sind, obwohl es zu geringen Unterschieden im erhaltenen Produktspektrum kommt.

Zur Verwendung mit Rapsöl eignet sich KAT₁ am besten, da er die höchste Konversion liefert. Gleichzeitig produziert dieser Katalysator – mit deutlichem Abstand – das meiste Propylen und – mit geringerem Abstand – die meisten Butene. Einzig bei Ethylen schneidet KAT₂ um 0,5 % besser ab. Die hohen Propylenausbeuten können nicht ausschließlich auf die hohe Produktion von Crack-Gas zurückgeführt werden, da im Vergleich KAT₂ (absolut) mehr Gas produziert, jedoch weniger Olefine (ausgenommen Ethylen). Auch bei der Benzinausbeute liefert KAT₁ gute Ergebnisse (nur wenig schlechter als KAT₃, und klarerweise deutlich schlechter als der nicht-gasoptimierte KATbase).

Auch beim Einsatz von VGO liefert KAT₁ – wie besprochen – sehr gute Ergebnisse. Zusammenfassend kann demnach eine klare Empfehlung für KAT₁ gegeben werden, da dieser Katalysator den Anforderungen am besten entspricht. Die Verwendung von KAT₁ liefert sehr hohe Olefinausbeuten bei jeder Art von Einsatzstoff.

Überraschenderweise zeigt auch der Referenzkatalysator KATbase beim Einsatz von Rapsöl verhältnismäßig gute Ergebnisse. Der Katalysator liefert eine sehr hohe Gesamtkonversion, die anscheinend auf ein sehr gutes *bottoms upgrading* zurückzuführen ist. Vermutlich verfügt KATbase über eine relativ aktive Matrix, wodurch Produkte im mittleren Siedebereich bevorzugt werden (gegenüber leichten Olefinen). Diese Eigenschaft dürfte der Grund für die niedrigen Mengen an LCO & Rückstand sein.

5.3 Test von FCC-Katalysatoren mit reduziertem Seltenerd-Anteil

Die Metalle der Seltenen Erden spielen eine wichtige Rolle bei FCC-Katalysatoren.

Einerseits stabilisieren die Elemente der Seltenen Erden (meist Lanthan oder Cer) die Position von Al^+ im Kristallgitter des Katalysators. Fehlt dieser Stabilisator, kann Wasserdampf (aus der Fluidisierung und als Reaktionsprodukt des Koksabbrandes bei der Regeneration) bei hohen Temperaturen (wie sie etwa im Regenerator auftreten) das Aluminium aus dem Gitter herauslösen. Der Katalysator ist deaktiviert. Da Al^+ aber auch für die Größe der Elementarzelle (UCS) verantwortlich ist, beeinflusst der Anteil an Seltenen Erden indirekt neben der Aktivität des Katalysators auch seine Produkt-Selektivität.

Eine zweite Anwendung der Elemente der Seltenen Erden findet sich als *vanadium trap* in der Matrix des Katalysators. Diese helfen dabei, die Inaktivierung durch Vanadium zu verhindern und so die Aktivität länger aufrecht zu erhalten (Baillie, 2011).

Anders als ihr Name suggeriert, kommen Metalle der Seltenen Erden in der Erdkruste vergleichsweise häufig vor. Im Unterschied zu anderen Rohstoffen jedoch kommen sie nur selten in Form von abbauwürdigen Lagerstätten vor. Das macht ihre Gewinnung sehr ressourcen- und energieaufwändig. Zudem zeichnet die Seltenerd-Metalle eine große chemische Ähnlichkeit aus, weswegen sie sich nur mit großem Aufwand von einander trennen und reinigen lassen.

Von den zwei größten bekannten Lagerstätten befindet sich eine in den USA (*Mountain Pass Mine*, Kalifornien) und die andere in China (*Bayan Obo Mine*, Innere Mongolei). Aufgrund der Umweltauflagen und der billigen Konkurrenz wurde die Mine in den USA im Jahr 2002 geschlossen. Seitdem ist China der Quasi-Monopolist bei der Produktion von diesem wertvollen Rohstoff. Mit unterschiedlichen Begründungen wurde seit 2009 die Exportquote immer weiter reduziert, weswegen der Weltmarktpreis für Metalle der Seltenen Erden rapide anstieg.

Aus diesen Gründen beschäftigte sich dieser Teil der Arbeit mit zwei Katalysatoren mit stark reduziertem Seltenerd-Anteil.

Die getesteten Katalysatoren waren:

REFbase Space (von W.R. Grace & Company)

REF1 ProgREss-100 (von W.R. Grace & Company)

REF2 REplaceR (von W.R. Grace & Company)

Die wichtigsten chemischen und kristallographischen Parameter der Katalysatoren sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Diese Daten wurden vom Hersteller der Katalysatoren (W.R. Grace & Company) zur Verfügung gestellt.

Tabelle 5.1: Die wichtigsten (kristallographischen) Eigenschaften der Katalysatoren mit reduziertem Anteil an Seltenerd-Metallen.

Eigenschaft	REFbase	REF1	REF2	Einheit
Anteil an Seltenerd-Metallen (Re_2O_3)	1,6	0,1	0,1	Gew.-%
Anteil an Aluminiumoxid (Al_2O_3)	44,5	41,1	42,3	Gew.-%
aktive Oberfläche (ZSA) nach Steaming	131,0	131,0	100,0	m^2/g
Größe der Elementarzelle (UCS)	24,28	24,25	24,26	Å

Da alle getesteten Katalysatoren sog. Frisch-Katalysatoren waren, musste ihr Aktivitätsniveau auf das eines bereits verwendeten (*Gleichgewichtskatalysators*) reduziert werden. Dazu werden die Katalysatoren bei hoher Temperatur mit Wasserdampf behandelt (*gesteamt*). Das Steamen dieser Katalysatoren wurde vom Hersteller selbst, W.R. Grace & Company, nach einem Verfahren namens *Cyclic Propylene Steaming* (CPS₃) durchgeführt. CPS₃ ist auf Seltenerd-freie Katalysatoren optimiert.

Dabei wird der Katalysator abwechselnd oxidativen (z. B. mit H_2O) und reduktiven Zyklen (z. B. mit Propylen) unterworfen. Der oxidative Zyklus belastet den Katalysator hydrothermal, während der reduktive Zyklus Koks am Katalysator niederschlägt, der im nächsten oxidativen Zyklus wieder abgebrannt wird. Ziel ist es, die normale Katalysatordeaktivierung möglichst realistisch zu imitieren.

Für das Versuchsprogramm wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur (mittlere Risertemperatur ($T_{\text{Riser,m}}$)) auf das Produktspektrum untersucht. Dabei wurde ein Temperaturbereich von 530 – 590 °C gewählt. Deutlich geringere Temperaturen hätten zu einer schlechteren Regenerierung des Katalysators geführt (bedingt durch die interne Zirkulation bei dieser Anlage). Temperaturen über 600 °C hingegen sind in FCC-Großanlagen kaum realisierbar (metallurgische Limitierung), weshalb darauf verzichtet wurde, diese zu testen.

5.3.1 Ergebnisse von REFbase

Als Referenzkatalysator wurde Space verwendet. Dieser Katalysator ist vom Einsatzgebiet und Crackverhalten dem zuvor beschriebenen ProtAgon-100 sehr ähnlich. Wie ProtAgon und Ultima fällt auch dieser Katalysator in die Gruppe der REUSY-Katalysatoren.

Der wichtigste Unterschied liegt in der Propylen-Ausbeute: Space erzeugt weniger Gas, dafür jedoch mehr Benzin als ProtAgon-100.

In Abb. 5.29 ist die massenbezogene Partikelgrößenverteilung (Verteilungssumme (Q_3) und Verteilungsdichte (q_3)) von REFbase dargestellt. Der Modalwert dieser Verteilung beträgt $57,50 \mu\text{m}$. Der Medianwert liegt bei $68,86 \mu\text{m}$.

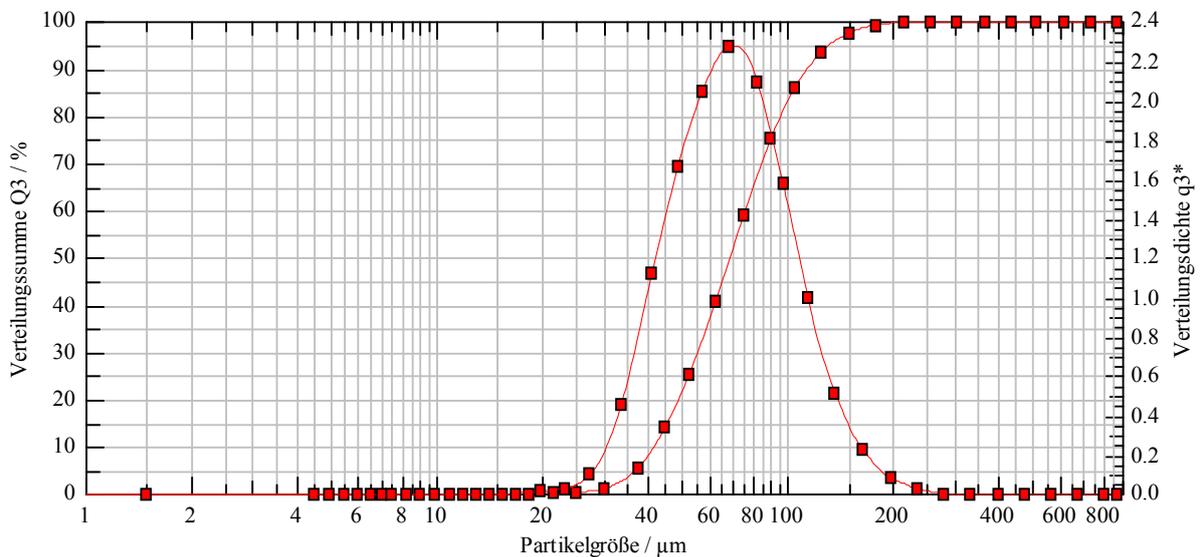


Abbildung 5.29: Das gemessene Partikelspektrum von REFbase. Zur Bestimmung wurde ein Laserbeugungsanalysator Helos (H1809) der Fa. Sympatec verwendet.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: VGO Kat: REFbase | T_{Riser} = variiert, C/O-Verh. = 21, Feed = 100% VGO

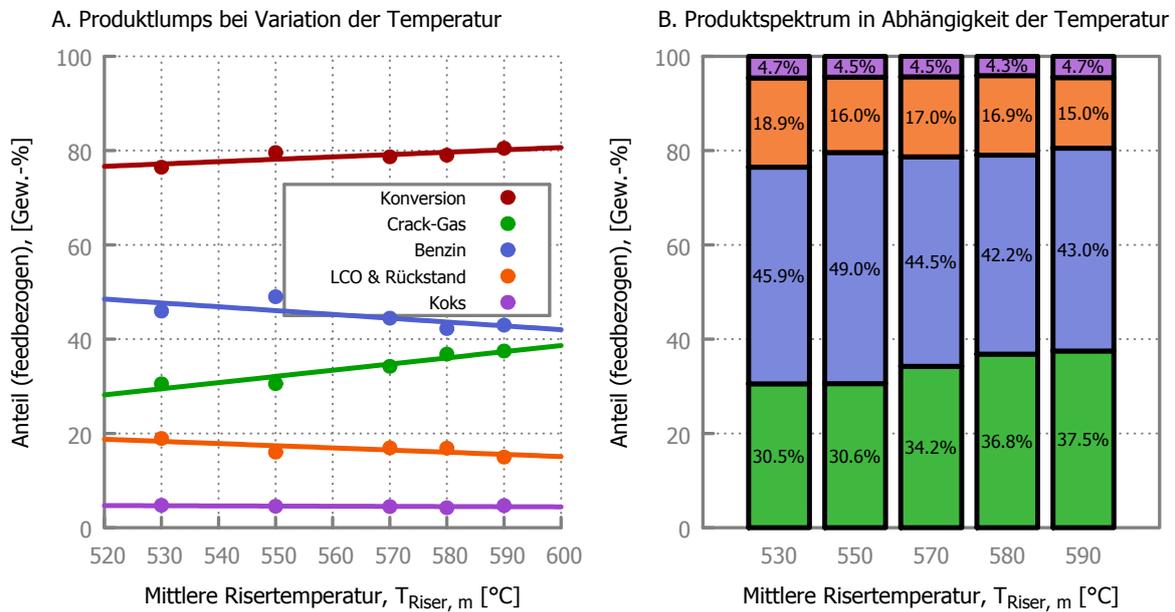


Abbildung 5.30: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser, m}}$). **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abb. 5.30 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit REFbase bei Variation der mittleren Risertemperatur.

Der Einfluss einer steigenden Reaktionstemperatur zeigt sich erwartungsgemäß in einer höheren Konversionsrate (+4,0 %). Dies wird durch ein schärferes Cracken verursacht, wodurch es zu einer stärkeren Bildung von Gas (+7,0 %) kommt. Das vermehrt gebildete Gas geht zu Lasten der beiden flüssigen Lumps, die beide um annähernd denselben Betrag sinken. Benzin verzeichnet einen Rückgang um -3,0 %, LCO & Rückstand um -3,9 %.

Die Bildung von Koks ist von der Temperatur praktisch unabhängig (-0,1 %).

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: VGO Kat: REFbase | $T_{\text{Riser}} = \text{variiert}$, C/O-Verh. = 21, Feed = 100% VGO

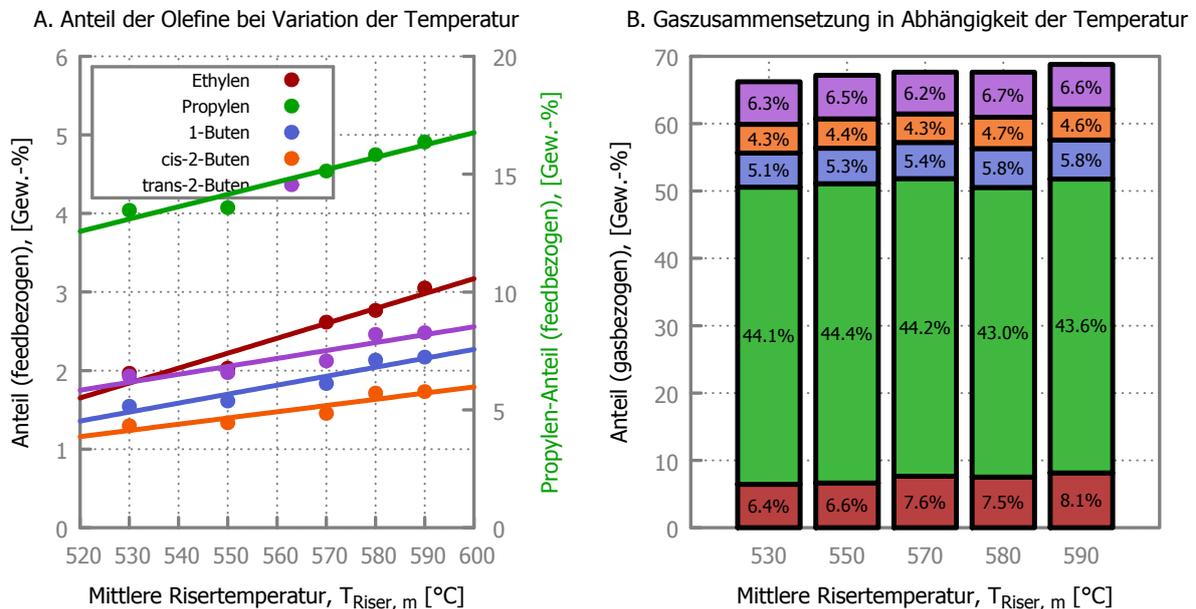


Abbildung 5.31: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Haupt-Olefine als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser, m}}$). **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abb. 5.31 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit REFbase bei Variation der mittleren Risertemperatur in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Eine Erhöhung der mittleren Risertemperatur bewirkt eine signifikante Steigerung der Olefin-Ausbeuten. Den größten Zuwachs zeigt dabei Propylen (+2,9 %), gefolgt von Ethylen (+1,1 %). 1-Buten, cis-2-Buten und trans-2-Buten steigen nur um einen geringen Betrag (1-Buten um +0,6 %, cis-2-Buten um +0,4 % und trans-2-Buten um +0,6 %).

Ein ähnliches Bild zeigt sich, wenn man die Gaszusammensetzung näher betrachtet. Mit steigender Temperatur steigt die Ethylen-Konzentration im Crack-Gas leicht an (+1,7 %). Die Konzentration von Propylen hingegen sinkt geringfügig (-0,5 %). Die Anteile von 1-Buten (+0,7 %), cis-2-Buten (+0,3 %) und trans-2-Buten (+0,3 %) bleiben nahezu unverändert bzw. steigen leicht.

5.3.2 Ergebnisse von REF1

ProgREss-100 ist das Seltenerden-freie Gegenstück zu ProtAgon-100. Er ist auf eine maximale Propylen-Ausbeute optimiert.

In Abb. 5.32 ist die massenbezogene Partikelgrößenverteilung (Verteilungssumme (Q_3) und Verteilungsdichte (q_3)) von REF1 dargestellt. Der Modalwert dieser Verteilung beträgt 68,75 μm . Der Medianwert liegt bei 71,57 μm .

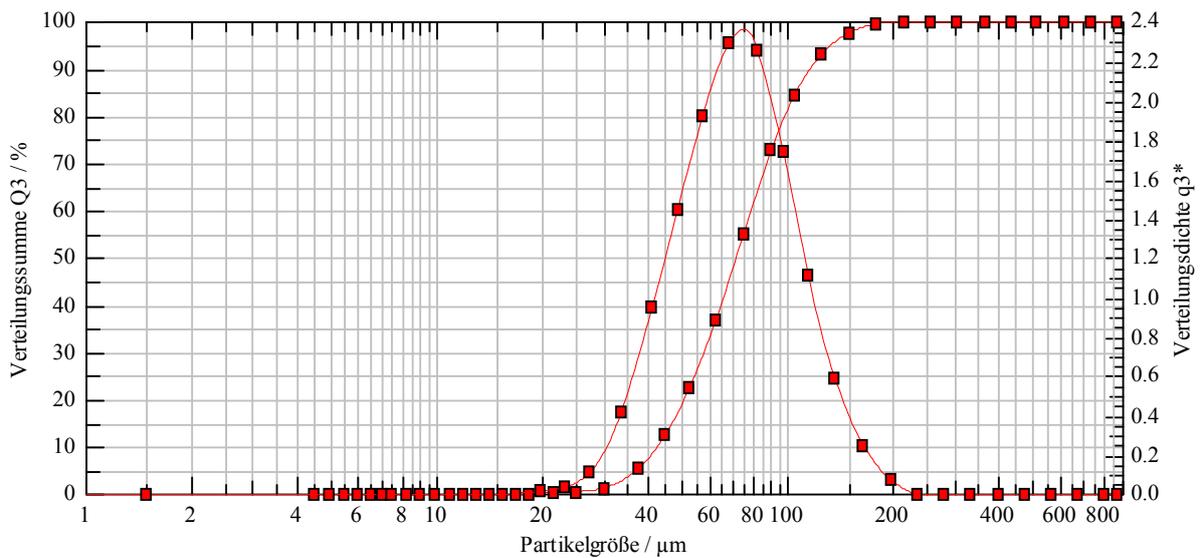


Abbildung 5.32: Das gemessene Partikelspektrum von REF1. Zur Bestimmung wurde ein Laserbeugungsanalysator Helos (H1809) der Fa. Sympatec verwendet.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

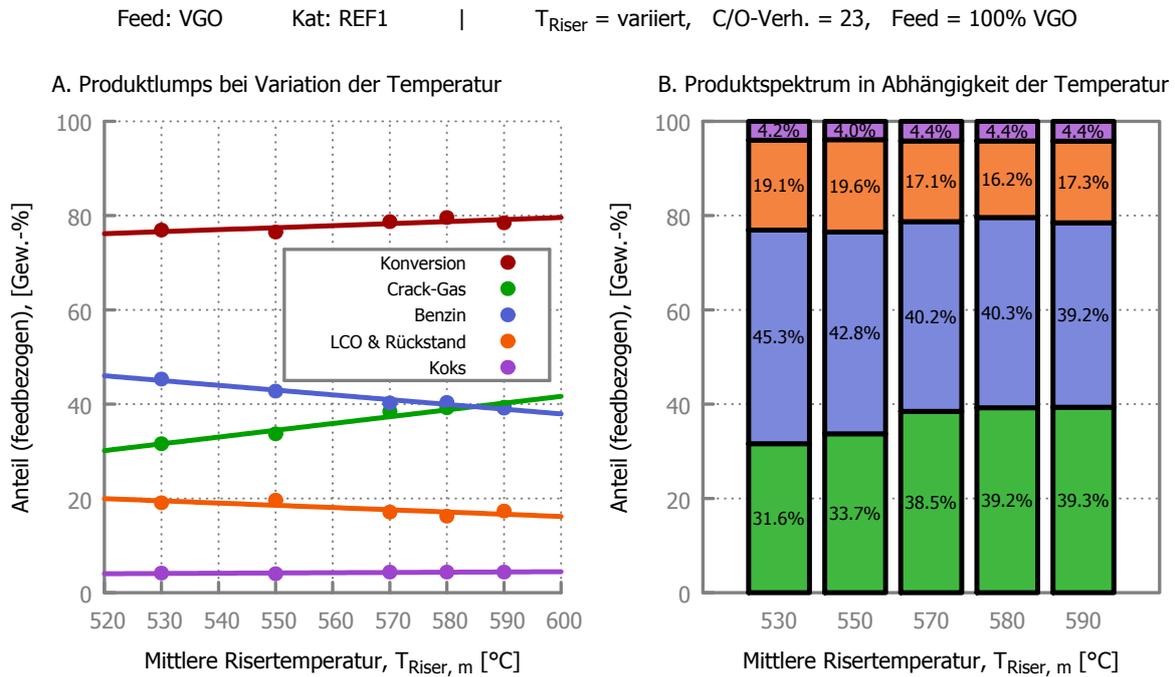


Abbildung 5.33: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser, m}}$). **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abb. 5.33 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit REF1 bei Variation der mittleren Risertemperatur.

Eine steigende mittlere Risertemperatur bewirkt nur einen geringen Anstieg der Konversion (+1,6 %). Das hängt damit zusammen, dass der Anstieg von produziertem Gas (+7,7 %) von dem Rückgang bei Benzin (−6,2 %) nahezu kompensiert wird. Der Rückgang bei LCO & Rückstand beträgt 1,7 %. Die Koksmenge ist vom der Reaktionstemperatur im Riser unabhängig (+0,2 %).

Das Gas/Benzin-Verhältnis ist bei einer Temperatur von 570 – 590 °C sehr ausgewogen, d. h. der Katalysator produziert gleich viel Gas wie Benzin.

Die – im Vergleich zum Referenzkatalysator – schlechtere Fähigkeit, Feed in der Siedelage von LCO & Rückstand zu cracken, deutet auf eine weniger aktive Matrix hin (welche die Aufgabe hat, größere Feedmoleküle vorzucracken).

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: VGO Kat: REF1 | $T_{\text{Riser}} = \text{variiert}$, C/O-Verh. = 23, Feed = 100% VGO

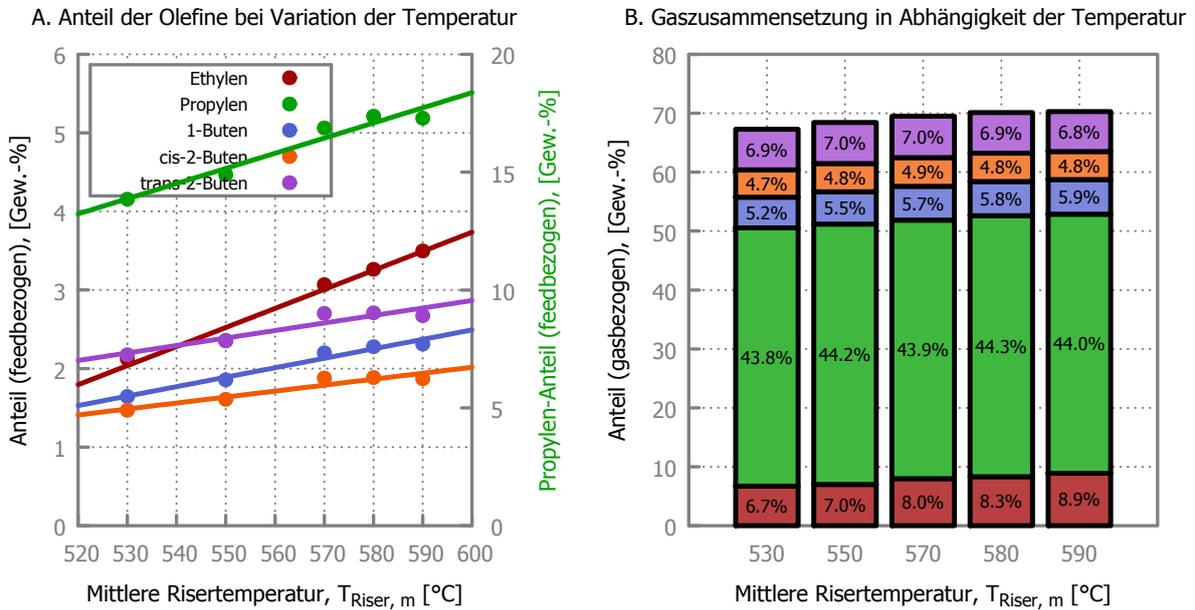


Abbildung 5.34: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Haupt-Olefine als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser, m}}$). **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abb. 5.34 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit REF1 bei Variation der mittleren Risertemperatur in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Mit steigender Risertemperatur werden signifikant mehr Olefine gebildet. Den größten Anstieg verzeichnet Propylen (+3,4 %). Der Anstieg von Ethylen fällt deutlich geringer aus (+1,4 %). Die Anteile von 1-Buten, cis-2-Buten und trans-2-Buten sind nahezu konstant (1-Buten +0,7 %, cis-2-Buten +0,4 % und trans-2-Buten +0,5 %).

Die Zusammensetzung des Crack-Gases verändert sich mit steigender Temperatur ebenfalls nur geringfügig. Nur die Konzentration von Ethylen im Crack-Gas nimmt deutlich zu (+2,2 %). Die Konzentrationen der restlichen analysierten Olefine bleiben nahezu konstant (Propylen +0,2 %, 1-Buten +0,7 %, cis-2-Buten +0,1 % und trans-2-Buten -0,1 %).

5.3.3 Ergebnisse von REF2

REplaceR ist auf eine hohe Aktivität ausgelegt, und soll Herstellerangaben zufolge auch für besonders schwere Einsätze geeignet sein.

In Abb. 5.35 ist die massenbezogene Partikelgrößenverteilung (Verteilungssumme (Q_3) und Verteilungsdichte (q_3)) von REF2 dargestellt. Der Modalwert dieser Verteilung beträgt $57,50 \mu\text{m}$. Der Medianwert liegt bei $72,16 \mu\text{m}$.

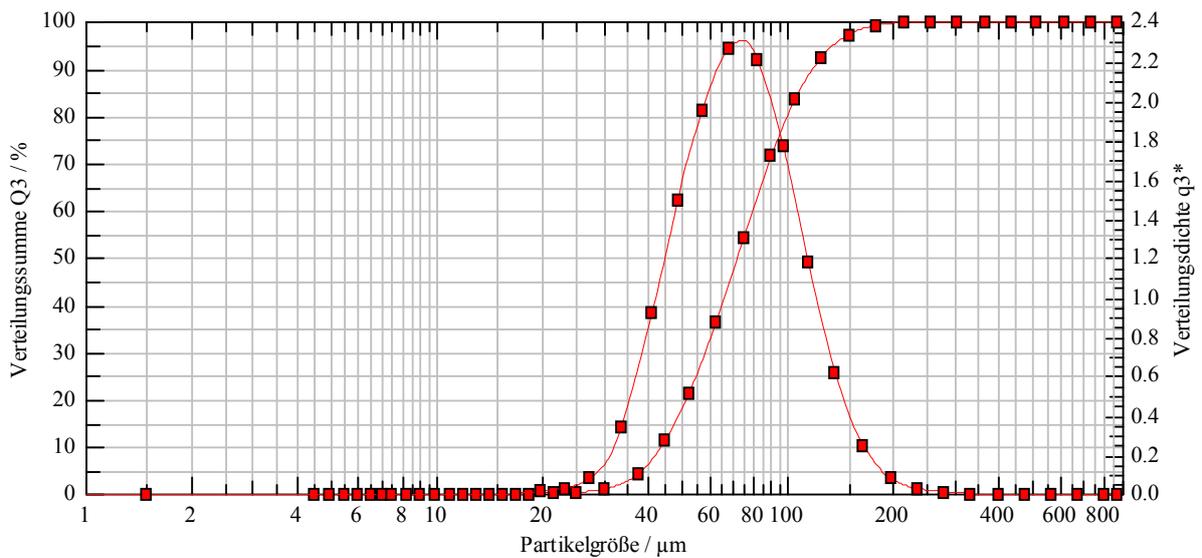


Abbildung 5.35: Das gemessene Partikelspektrum von REF2. Zur Bestimmung wurde ein Laserbeugungsanalysator Helos (H1809) der Fa. Sympatec verwendet.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

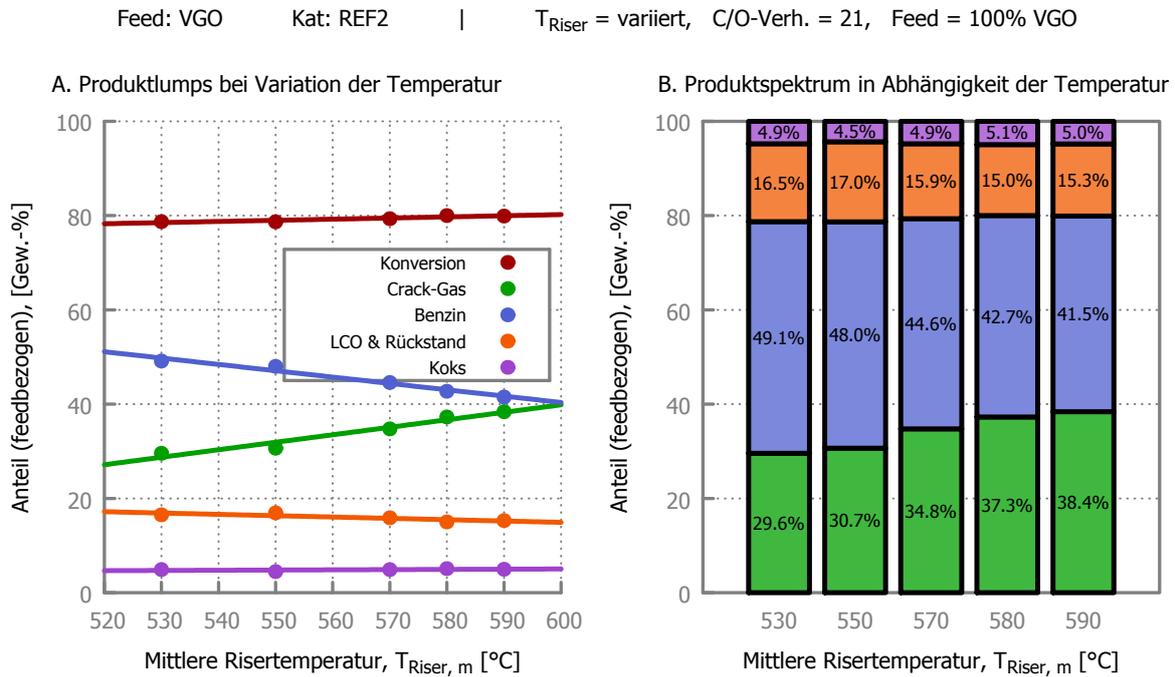


Abbildung 5.36: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser, m}}$). **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abb. 5.36 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit REF2 bei Variation der mittleren Risertemperatur.

Bei steigender Reaktionstemperatur steigt die Konversion nur sehr geringfügig an (+1,2 %). Das wird dadurch verursacht, dass sich die Veränderungen bei Gas und Benzin beinahe vollständig kompensieren (+8,8 % bzw. -7,6 %). LCO & Rückstand werden bei steigender Temperatur nur geringfügig stärker gecrackt (-1,2 %).

Das Verhältnis von Gas/Benzin zeigt, dass der Katalysator erst bei hohen Temperaturen (≈ 600 °C) mehr Gas als Benzin produziert.

Auch hier deutet die – im Vergleich zum Referenzkatalysator – schlechtere Fähigkeit, LCO & Rückstand zu cracken, auf eine weniger aktive Matrix hin. Anhand der vorliegenden Ergebnisse kann jedoch keine Aussage über die Fähigkeit des Katalysators, schwere Einsätze zu cracken, getroffen werden.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: VGO Kat: REF2 | $T_{\text{Riser}} = \text{variiert}$, C/O-Verh. = 21, Feed = 100% VGO

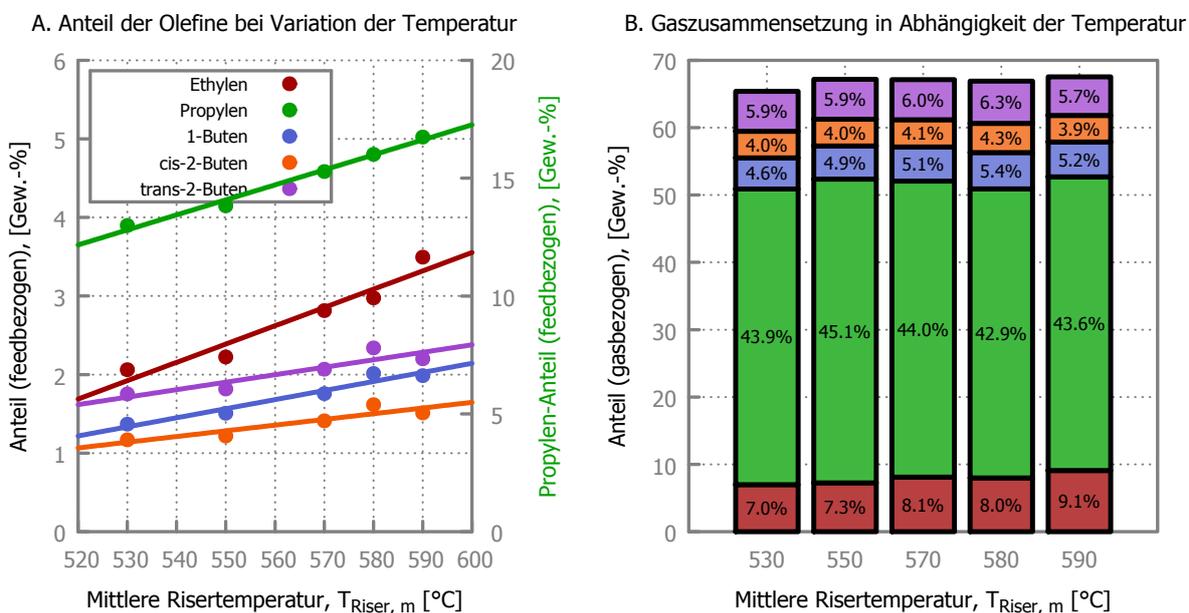


Abbildung 5.37: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Haupt-Olefine als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser, m}}$). **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abb. 5.37 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit REF2 bei Variation der mittleren Risertemperatur in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur hat – bedingt durch die höhere Gasbildung – starken Einfluss auf die Menge der gebildeten Olefine. Der größte Zuwachs wurde bei Propylen (+3,7 %), gefolgt von Ethylen (+1,4 %) gemessen. 1-Buten, cis-2-Buten und trans-2-Buten steigen nur um einen geringen Betrag (1-Buten um +0,6 %, cis-2-Buten um +0,3 % und trans-2-Buten um +0,4 %).

Die Zusammensetzung des Crack-Gases verändert sich bei einer höheren Risertemperatur praktisch nur im Bereich von Ethylen (+2,1 %). Die Konzentrationen der restlichen analysierten Olefine bleiben nahezu konstant (Propylen –0,3 %, 1-Buten +0,6 %, cis-2-Buten –0,1 % und trans-2-Buten –0,2 %).

5.3.4 Vergleich der Ergebnisse

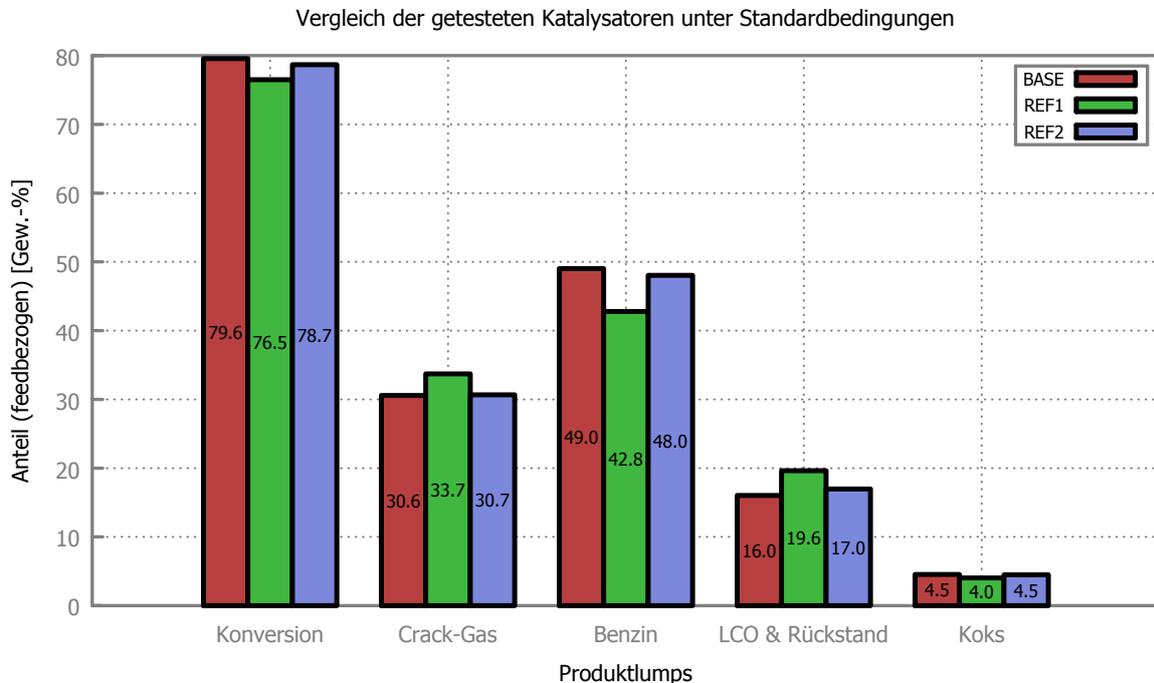


Abbildung 5.38: Die Konversion und die Produktlumps der getesteten Katalysatoren mit reduziertem Seltenerd-Anteil. Die Reaktionsbedingungen waren wie folgt: $T_{\text{Riser,m}} = 550 \text{ }^\circ\text{C}$, Feedrate 2,5 kg/h, Feed 100 % VGO.

Abb. 5.38 stellt die Konversion und die Lumps bei Verwendung der getesteten Katalysatoren mit reduziertem Seltenerd-Anteil dar.

Die Konversion ist bei allen getesteten Katalysatoren in einem sehr ähnlichen Bereich. Der Referenzkatalysator REFbase weist die höchste Konversionsrate auf, dicht gefolgt von REF2 ($-0,9 \%$ bezogen auf die Referenz). Mit geringem Abstand verfügt REF1 über die geringste Konversionsrate ($3,1 \%$ weniger als REFbase).

In Bezug auf die Gasproduktion zeigt sich, dass REF1 um $3,1 \%$ mehr Gas als der Referenzkatalysator produziert. REF2 weist ein Verhalten auf, das dem von REFbase sehr ähnlich ist ($+0,1 \%$ bezogen auf REFbase).

Bedingt durch die Ähnlichkeit der Konversionsraten untereinander zeigen die Katalysatoren bei Benzin ein gegengleiches Verhalten zu Gas. An der Spitze stehen REFbase und REF2, die sich erneut fast gleich verhalten ($1,0 \%$ weniger als REFbase). REF1 produziert um $6,2 \%$ weniger Benzin als der Referenzkatalysator.

Auch bei LCO & Rückstand verhalten sich REFbase und REF2 annähernd gleich (+1,0 %). Bei Verwendung von REF1 bleiben um 3,6 % mehr LCO & Rückstand im Produkt als bei Verwendung des Referenzkatalysators.

Das Verhalten aller drei Katalysatoren weist bei der Produktion von Koks nahezu keine Unterschiede auf.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass REF2 das allgemeine Verhalten von REFbase sehr gut imitiert. Anhand der vorliegenden Daten lassen sich keine Unterschiede im Verhalten von REF2 ausmachen.

REF1 hingegen weist deutliche Unterschiede in seinem Verhalten auf. Der Katalysator produziert mehr Gas und LCO & Rückstand als REFbase (oder REF2). Dies schlägt sich auch in einer (geringfügig) schlechteren Konversionsrate nieder.

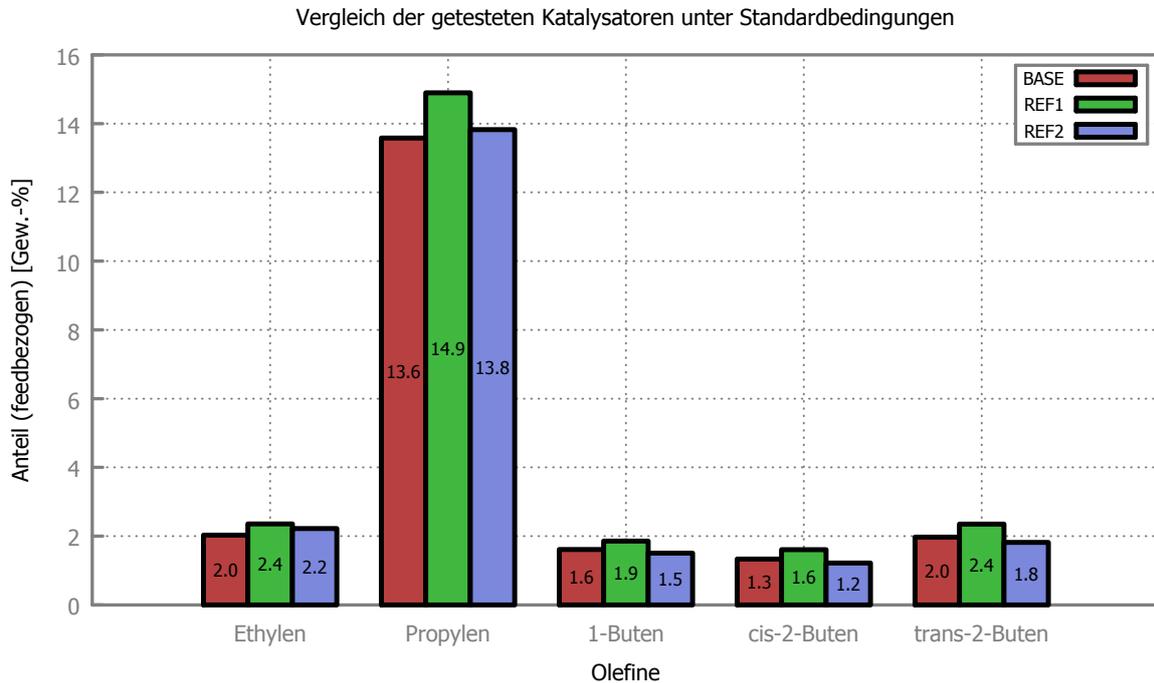


Abbildung 5.39: Die wichtigsten Olefine der getesteten Katalysatoren mit reduziertem Seltenerd-Anteil. Die Reaktionsbedingungen waren wie folgt: $T_{\text{Riser,m}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$, Feedrate 2,5 kg/h, Feed 100 % VGO.

Abb. 5.39 stellt die Olefin-Ausbeuten (bezogen auf den Einsatzstoff) der getesteten Katalysatoren dar.

Bei der Bildung von Ethylen sind die Unterschiede zwischen den Katalysatoren sehr gering. Die Differenz zwischen REF1 (welcher die höchste Olefinproduktion aufweist) und REFbase (welcher die niedrigste Ethylenbildung aufweist) beträgt nur 0,4 %.

Bei Propylen sieht man deutliche Unterschiede zwischen den Katalysatoren. REF1 produziert um 1,3 % mehr als REFbase. Das entspricht den Angaben des Herstellers, der damit wirbt.

Die Unterschiede zwischen den restlichen C_4 -Olefinen sind nicht so groß wie bei Propylen. Es lässt sich allgemein sagen, dass REF1 auch hier die höchsten Anteile produziert. REFbase und REF2 zeigen ebenfalls ihr bekanntes Verhalten, sie weisen nahezu gleiche Olefin-Anteile auf. REFbase liegt geringfügig vor REF2.

5.4 Kunststoff-Depolymerisate

Im Rahmen der Versuchsserie wurden drei neuartige (und auf diese Art noch nicht getestete) Einsatzstoffe verwendet, sog. Kunststoff-Depolymerisate.

Der Hintergrund dieser Forschungsarbeit liegt in einem vollstofflichen Recycling von Kunststoffen. Es wurde beabsichtigt, einen geschlossenen Kreislauf im Umgang mit Kunststoffen (bes. Polyolefinen wie Polyethylen und Polypropylen) zu erforschen. Das bedeutet, dass aus Olefinen (welche beim FCC-Prozess erhalten werden) Kunststoffe produziert werden, welche nach Ablauf ihrer Lebensdauer depolymerisiert werden, und als Feed für die FCC-Anlage neuerlich Olefine produzieren.

Das erste Depolymerisat („POLY1“) wurde nach einem Direktverölungsverfahrens hergestellt, welches von der OMV Refining & Marketing GmbH patentiert wurde (Hofer, 2012). Technisch ist dieses Verfahren als nicht-katalytisches Niedertemperaturdepolymerisationsverfahren einzustufen. Die verölten Kunststoffe umfassen insbesondere Polyethylen und Polypropylen, aber auch Polystyrol.

Das zweite und dritte Depolymerisat („POLY2“ & „POLY3“) wurden in einem Verfahren der Logmed Cooperation GmbH hergestellt (Logmed Cooperation GmbH, 2011). Im Unterschied zu obigem Verfahren ist dies ein katalytische Depolymerisationsverfahren. Als Ausgangsmaterialien kamen hier reines Polypropylen (POLY2) bzw. ein Gemisch aus Polyethylen und -propylen (POLY3) zum Einsatz.

Da von den Depolymerisaten nur jeweils sehr geringe Mengen bereitgestellt werden konnten (< 10 L), wurden die Versuche als Beimischungen zu VGO durchgeführt. Die Versuche mit geringen Depolymerisatanteilen (0 – 50 %) wurden mehrmals durchgeführt (zumindest drei Mal) und dann gemittelt. Der jeweilige Versuch mit 100 % Depolymerisat konnte jedoch nur einmal durchgeführt werden.

Im zweiten Teil der Versuchsserie wurde der Einfluss der mittleren Risertemperatur auf die Produktverteilung untersucht. Der betrachtete Temperaturbereich reichte von 550 °C bis 590 °C.

Zuletzt interessierte der Einfluss des C/O-Verhältnisses auf das Produktspektrum. Dazu wurden Versuche mit steigendem Feedvolumenstrom durchgeführt. Dabei änderte sich das C/O-Verhältnis jedoch nur indirekt. Bedingt durch die Bauweise der FCC-Anlage resultiert der Katalysatorumlauf aus der – im Prozess produzierten – Menge an Produktgas. Damit ist das C/O-Verhältnis v. a. von der Feedrate und dem Verhalten des Einsatzstoffes abhängig. Das ist auch der Grund für die Schwankungen des C/O-Verhältnisses zwischen den Versuchen. Dennoch können Tendenzen aus den Trends herausgelesen werden, die miteinander verglichen werden können.

Die Versuche wurden mit einem Gleichgewichtskatalysator der OMV Refining & Marketing GmbH durchgeführt. Der Katalysator wurde aus der FCC-Großanlage

in Schwechat abgezogen. Der Katalysator ist kommerziell unter dem Namen *Space* (von W.R. Grace & Company) erhältlich (siehe auch Abschnitt 3.6).

Grundsätzlich ist bei der Bewertung der Ergebnisse zu beachten, dass die Depolymerisate selbst bereits über Anteile im Siedebereich von Benzin ($T_S \leq 215 \text{ °C}$) von 16 – 45 % verfügen. Gemäß der Definition der Konversion (definiert als Summe der Anteile von Gas und Benzin) gilt damit ein (nicht unerheblicher) Teil des Feeds als bereits „konvertiert“. Die erhaltenen Resultate sind also nur untereinander zu vergleichen.

5.4.1 Ergebnisse von POLY1

Eine detaillierte Beschreibung des Einsatzstoffes ist in Abschnitt 2.3.2 zu finden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Siedekurve von POLY1 hier erneut dargestellt (siehe Abb. 5.40).

POLY1 hat einen Siedebereich von 36 – 556 °C, und einen Benzinanteil von 25 %.

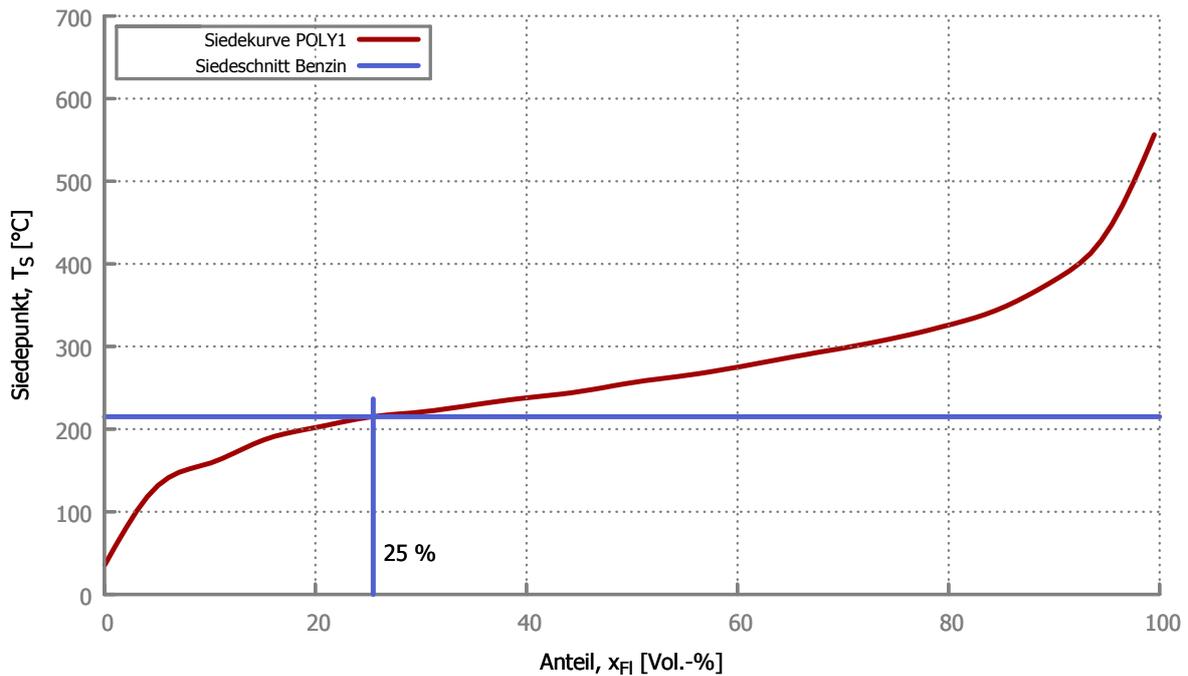


Abbildung 5.40: Die Siedekurve des Depolymerisats POLY1.

Der Siedeverlauf wurde nach ASTM D7169 bzw. ASTM D6352 bestimmt. Der Siedebeginn ($T_S(0,5\%)$) liegt bei 36,0 °C, das Siedeende ($T_S(99,5\%)$) liegt bei 556,2 °C. Der Anteil der Komponenten im Siedebereich von Benzin ($T_S \leq 215$ °C) liegt bei 25 %.

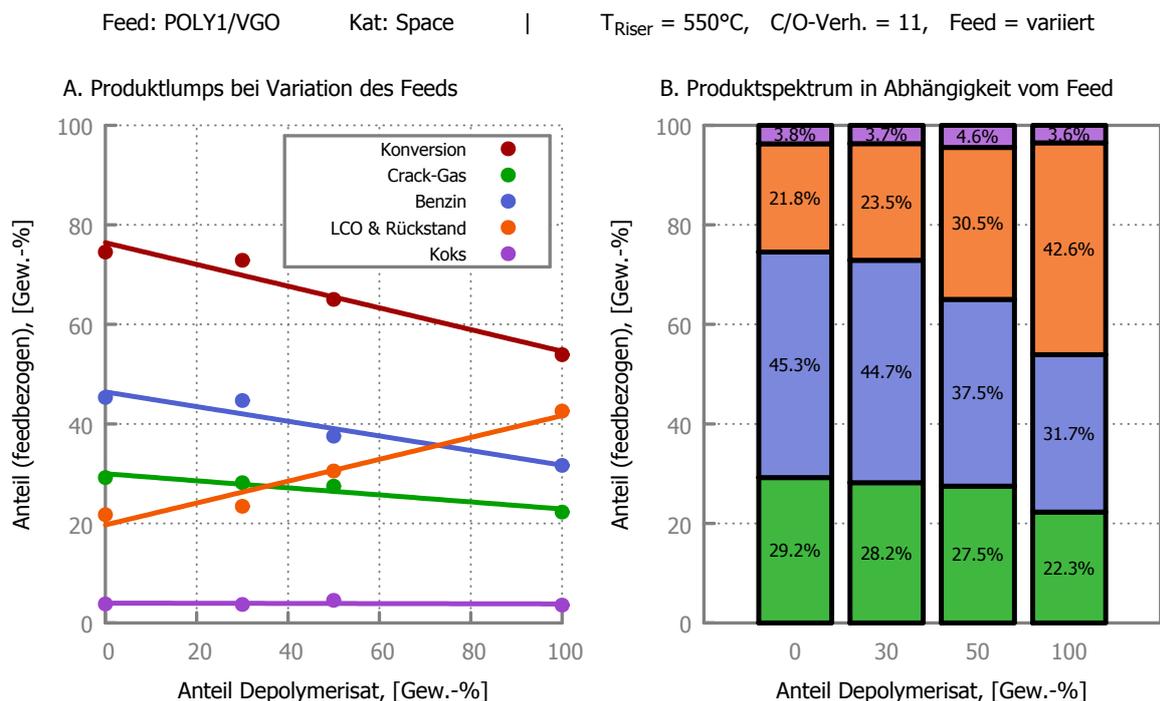


Abbildung 5.41: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion der Feed-Zusammensetzung (dem Anteil an POLY₁ gelöst in VGO). **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit von der Feed-Zusammensetzung.

Abb. 5.41 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit POLY₁.

Die Konversion sinkt mit steigendem Anteil des Depolymerisats deutlich (−20,6 %) von 74,5 % auf 53,9 %. Der Grund dafür liegt im starken Rückgang von Benzin (−13,7 %) und Gas (−7,0 %). Gleichzeitig steigt LCO & Rückstand um diesen Betrag signifikant an (+20,8 %).

Der Grund dafür liegt in der Herstellung des Depolymerisats: der zu verölende Kunststoff (v. a. Polyolefine wie Polyethylen oder Polypropylen, aber auch Polystyrol) wurde in LCO eingebracht und unter Luftabschluss erhitzt. Das heißt, dass ein großer Anteil des Feeds aus LCO besteht. Dieser Anteil crackt jedoch in der FCC aufgrund seiner Aromatizität kaum.

Im Umkehrschluss bedeutet das, dass die Konversion von über 50 % fast ausschließlich von den depolymerisierten Kunststoffen im Feed herrührt (ungeachtet dessen, ob das Cracken in der FCC passiert oder bereits bei der Verölung). Unter diesem Aspekt sind die Ergebnisse als positiv zu werten.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: POLY1/VGO

Kat: Space

$T_{\text{Riser}} = 550^\circ\text{C}$, C/O-Verh. = 11, Feed = variiert

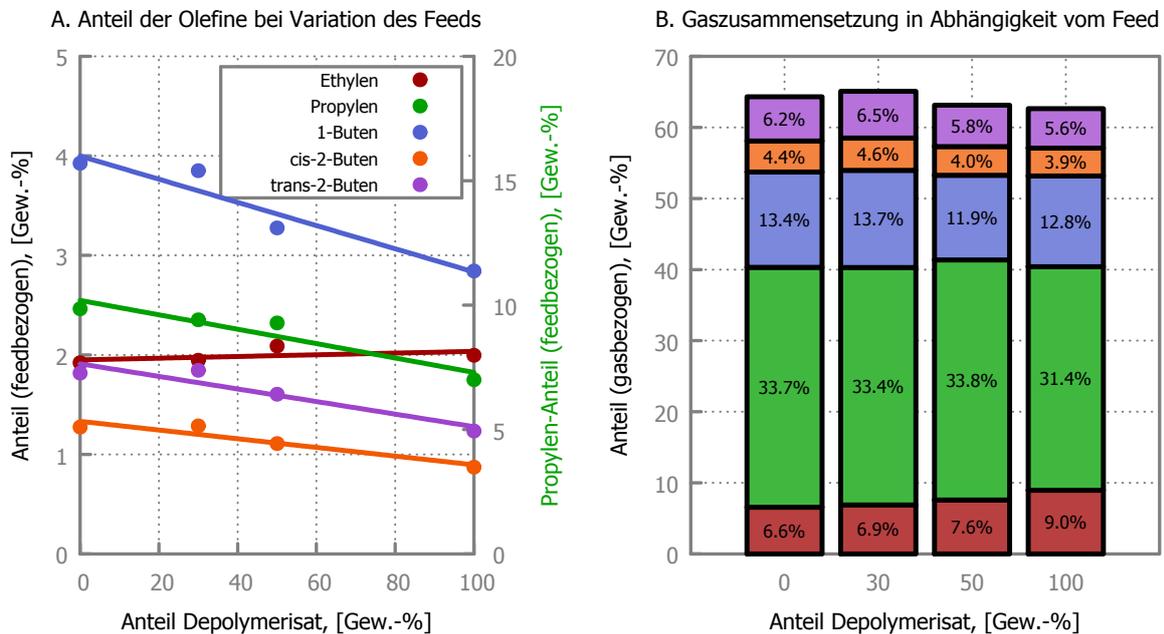


Abbildung 5.42: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Olefine als Funktion der Feed-Zusammensetzung (dem Anteil an POLY₁ gelöst in VGO). **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Feed-Zusammensetzung.

Abb. 5.42 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit POLY₁ in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Da die Gesamtgasmenge stark zurückgeht (siehe auch Abb. 5.41) nimmt die Menge der gebildeten Olefine ebenfalls deutlich ab. Den stärksten Rückgang verzeichnet Propylen (−2,9 %), gefolgt von 1-Buten (−1,1 %). Dieser Effekt ist bei trans-2-Buten (−0,6 %) und cis-2-Buten (−0,4 %) deutlich schwächer ausgeprägt. Jedoch zeichnet sich bei Ethylen sogar eine (geringfügige) Zunahme ab (+0,1 %).

Für die Gaszusammensetzung bedeutet das, dass für Ethylen einen Anstieg in der Produktgaskonzentration verzeichnet wird (+2,4 %). Anders verhält es sich mit den restlichen Olefinen: Die Konzentration von Propylen im Produktgas nimmt um 2,3 % ab, die von 1-Buten und trans-2-Buten jeweils um 0,6 %, und die von cis-2-Buten um 0,5 %.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: POLY1/VGO Kat: Space | T_{Riser} = variiert, C/O-Verh. = 12, Feed = 50% Depolymerisat

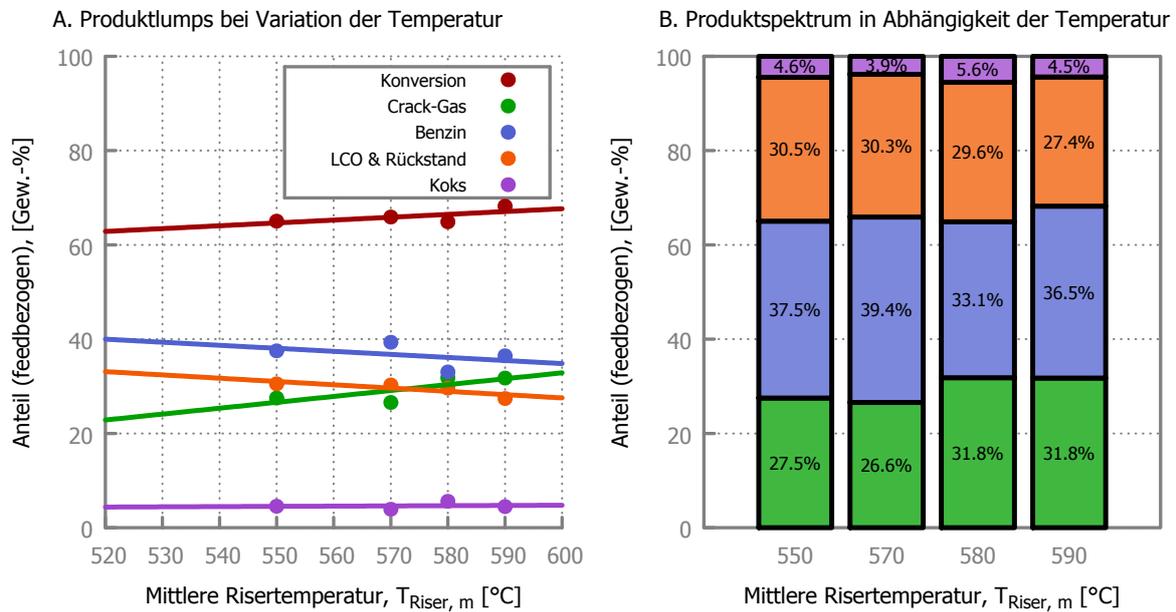


Abbildung 5.43: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser, m}}$). **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abb. 5.43 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit POLY₁ bei Variation der mittleren Risertemperatur.

Erwartungsgemäß steigt die Konversion an (+3,2 %). Dies hängt mit der starken Zunahme des Crack-Gases zusammen (+4,3 %). Die flüssigen Produktlumps hingegen nehmen ab. Die Benzinausbeute sinkt um 1,0 %, LCO & Rückstand sinkt um 3,1 %. Die Bildung von Koks ist von der Temperatur praktisch unabhängig (−0,1 %).

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: POLY1/VGO Kat: Space | T_{Riser} = variiert, C/O-Verh. = 12, Feed = 50% Depolymerisat

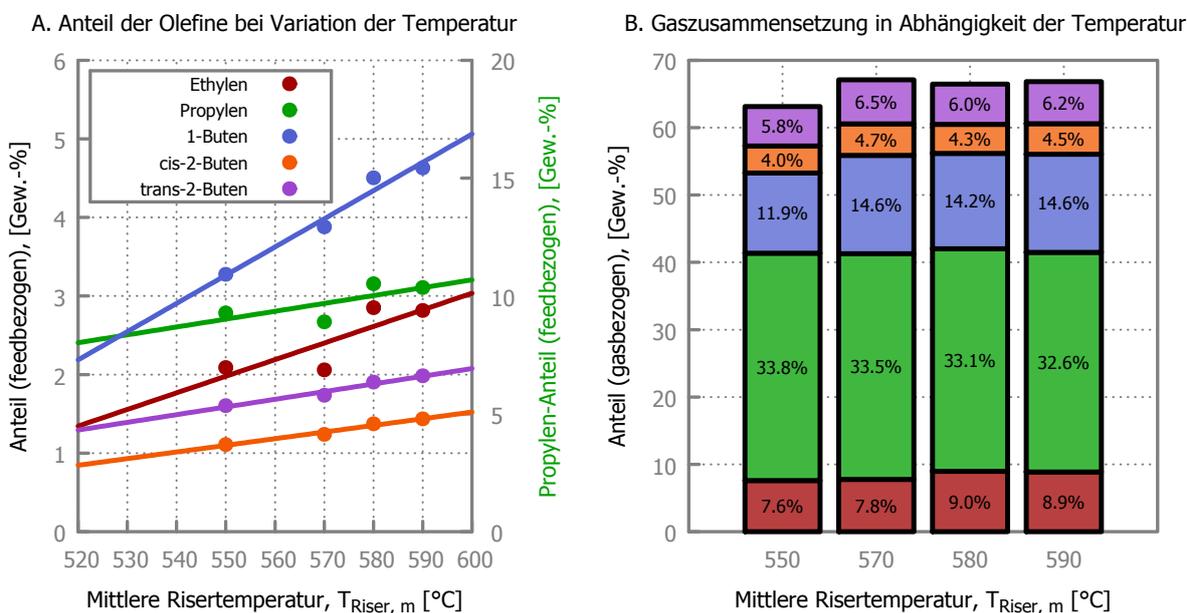


Abbildung 5.44: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Haupt-Olefine als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser, m}}$). **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abb. 5.44 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit POLY1 bei Variation der mittleren Risertemperatur in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Bedingt durch die starke Zunahme von Crackgas mit steigender Temperatur nehmen auch die einzelnen Olefin-Komponenten zu.

Den größten Anstieg verzeichnen 1-Buten (+1,4 %) gefolgt von Propylen (+1,1 %). Ethylen nimmt um 0,7 % zu. Geringer hingegen ist der Anstieg von cis-2-Buten (+0,3 %) und trans-2-Buten (+0,4 %).

Auf die Gaszusammensetzung umgelegt bedeutet das, dass sowohl cis- wie auch trans-2-Buten den geringsten Änderungen unterliegen (+0,5 % bzw. +0,4 %). Ethylen nimmt einen höheren Anteil vom Crackgas ein (+1,3 %). Den größten Anstieg jedoch verzeichnet 1-Buten (+2,7 %). Der Propylen-Anteil hingegen sinkt um 1,2 %.

Der Anteil aller Olefine am Crackgas steigt um insgesamt 3,7 %.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: POLY1/VGO Kat: Space | $T_{\text{Riser}} = 550^\circ\text{C}$, C/O-Verh. = variiert, Feed = 50% Depolymerisat

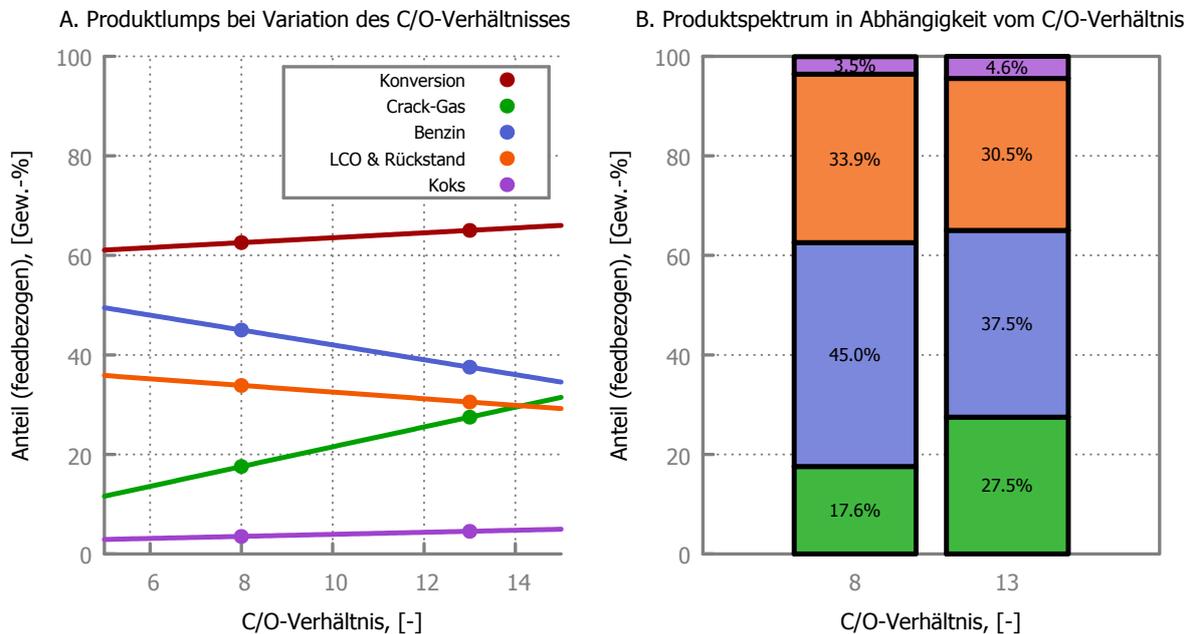


Abbildung 5.45: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion des C/O-Verhältnisses (dem Katalysator/Öl-Verhältnis). **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit des C/O-Verhältnisses.

Abb. 5.45 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit POLY₁ bei Variation des Katalysator/Öl-Verhältnisses.

Eine Steigerung des C/O-Verhältnisses von 8 auf 13 hat nur vergleichsweise geringen Einfluss auf die Koksbildung (+1,1 %) und die Konversion (+2,5 %).

Der Einfluss auf die anderen Produktlumps ist deutlich größer. Die Bildung von Gas steigt um 9,9 % an. Dies geht zulasten von Benzin (−7,5 %) und LCO & Rückstand (−3,4 %). Der verhältnismäßig geringe Einfluss des C/O-Verhältnisses auf die entstandene Menge an LCO & Rückstand ist dadurch begründet, dass – wie zuvor bereits erwähnt – LCO in der FCC nur wenig reagiert (crackt).

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: POLY1/VGO Kat: Space | $T_{\text{Riser}} = 550^\circ\text{C}$, C/O-Verh. = variiert, Feed = 50% Depolymerisat

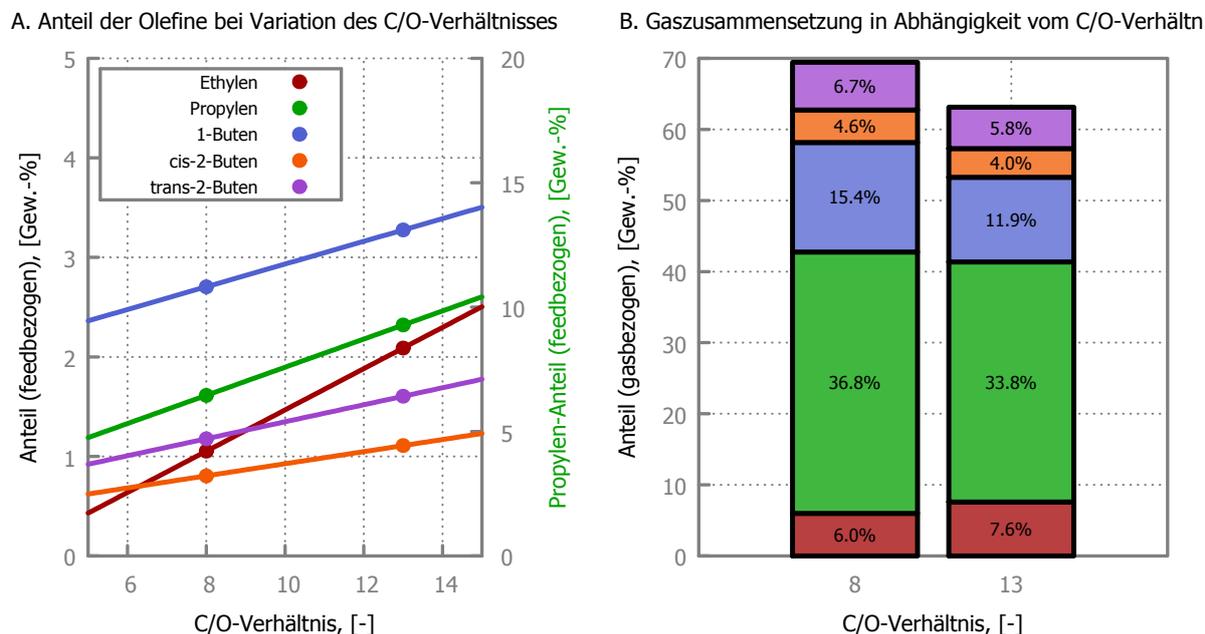


Abbildung 5.46: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Olefine als Funktion des C/O-Verhältnisses (dem Katalysator/Öl-Verhältnis). **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit des C/O-Verhältnisses.

Abb. 5.46 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit POLY1 in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Bei steigendem C/O-Verhältnis erhöht sich die Menge der gebildeten Olefine deutlich. Der Effekt ist vergleichbar mit der Erhöhung der Reaktionstemperatur (siehe auch Abb. 5.44). Den größten Anstieg zeigt Propylen (+2,8 %), gefolgt von Ethylen (+1,0 %). Einen etwas geringeren Zuwachs weist 1-Buten auf (+0,6 %), sowie cis-2-Buten (+0,3 %) und trans-2-Buten (+0,4 %).

Ein anderes Bild zeigt sich, wenn man die Zusammensetzung des Crackgases genauer betrachtet. Anders als bei Erhöhung der Reaktionstemperatur führt ein höheres Katalysator/Öl-Verhältnis zu einer geringeren Olefin-Konzentration im Gas. Dies ist durch den überproportionalen Anstieg der produzierten Gesamtgasmenge zu erklären. Den größten Rückgang weisen 1-Buten (−3,5 %) und Propylen (−3,0 %) auf. Dabei zeigen cis- und trans-2-Buten deutliche Unterschiede in ihrem Verhalten (−0,6 % bei cis-2-Buten bzw. −0,9 % bei trans-2-Buten).

5.4.2 Ergebnisse von POLY2

Eine detaillierte Beschreibung des Einsatzstoffes ist in Abschnitt 2.3.2 zu finden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Siedekurve von POLY2 hier erneut dargestellt (siehe Abb. 5.47).

POLY2 hat einen Siedebereich von 153 – 528 °C, und einen Benzinanteil von 16 %.

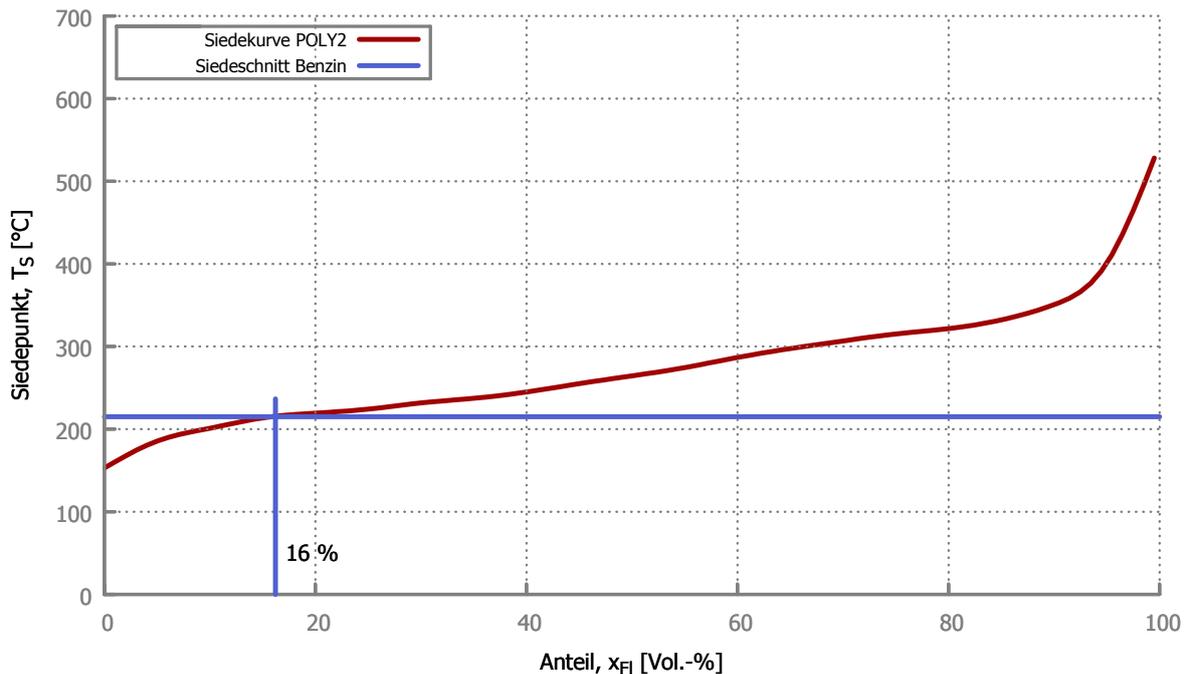


Abbildung 5.47: Die Siedekurve des Depolymerisats POLY2.

Der Siedeverlauf wurde nach ASTM D7169 bzw. ASTM D6352 bestimmt. Der Siedebeginn ($T_S(0,5\%)$) liegt bei 153,3 °C, das Siedeende ($T_S(99,5\%)$) liegt bei 528,0 °C. Der Anteil der Komponenten im Siedebereich von Benzin ($T_S \leq 215$ °C) liegt bei 16 %.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: POLY2/VGO Kat: Space | $T_{\text{Riser}} = 550^\circ\text{C}$, C/O-Verh. = 11, Feed = variiert

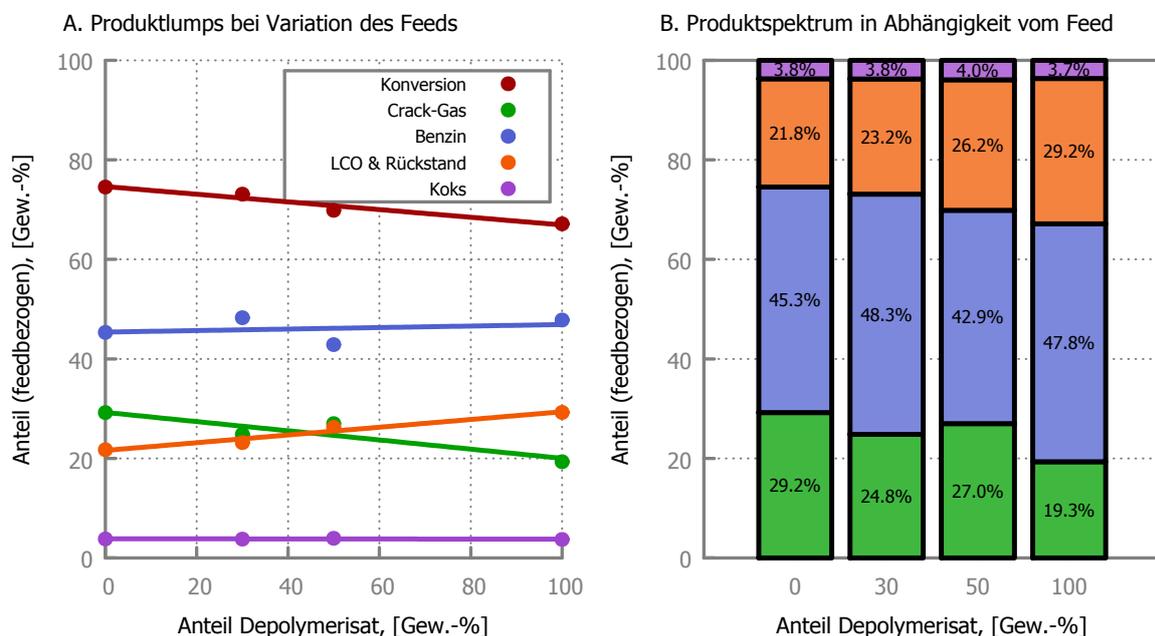


Abbildung 5.48: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion der Feed-Zusammensetzung (dem Anteil an POLY₂ gelöst in VGO). **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit von der Feed-Zusammensetzung.

Abb. 5.48 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit POLY₂.

Die Konversion sinkt mit steigendem Anteil des Depolymerisats um 7,4 %. Anders als bei POLY₁ (siehe Abb. 5.41) sinkt nur der Gas-Lump (−9,9 %), während hingegen Benzin leicht ansteigt (+2,5 %). Gleichzeitig steigt LCO & Rückstand um 7,4 % an. Die gebildete Menge an Koks bleibt – unabhängig von der Zusammensetzung des Feeds – praktisch konstant (+0,1 %).

Bei dieser Probe ist ein ähnliches Verhalten wie bei POLY₁ zuvor zu erkennen: ein Anstieg an LCO & Rückstand mit steigendem Anteil Depolymerisat. Auch hier ist die Ursache im Herstellungsprozess (bzw. im Lösungsmittel des Direktverölungsprozesses) zu suchen. Gleichzeitig ist der Anteil an nicht gecracktem LCO & Rückstand deutlich zurück gegangen. Zu sehen ist das an dem leichten Anstieg von Benzin.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Änderungen auf den Einsatz eines Katalysators beim Verölungsprozess zurückzuführen sind.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

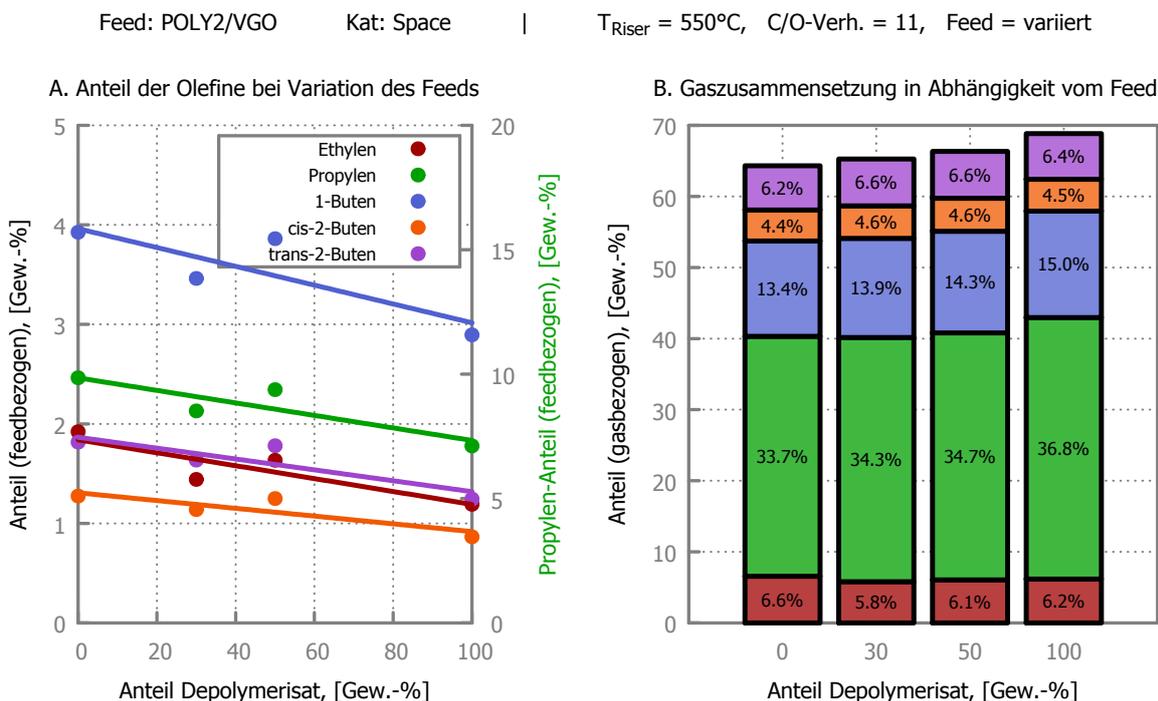


Abbildung 5.49: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Olefine als Funktion der Feed-Zusammensetzung (dem Anteil an POLY2 gelöst in VGO). **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Feed-Zusammensetzung.

Abb. 5.49 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit POLY2 in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Da mit steigendem Anteil Depolymerisat die gebildete Gesamtgasmenge deutlich zurückgeht, sinken auch die feedbezogenen Anteile der Olefine. Den stärksten Rückgang verzeichnet Propylen ($-2,7\%$). Mit etwas Abstand folgt 1-Buten ($-1,0\%$). Ethylen und trans-2-Buten zeigen ein nahezu identes Verhalten: beide Olefine sinken um annähernd denselben Betrag auf dieselbe Konzentration (Ethylen $-0,7\%$, trans-2-Buten $-0,6\%$). Den geringsten Rückgang weist cis-2-Buten auf ($-0,4\%$).

Die genannten Änderungen sind allerdings durch den starken Rückgang der Gesamtgasmenge überlagert. Bezieht man die oben genannten Abnahmen auf die Gesamtgasmenge, so erhält man die Gaszusammensetzung. Es zeigt sich, dass Ethylen das einzige Olefin ist, dessen Konzentration im Crackgas sinkt ($-0,4\%$). Cis-2-Buten und trans-2-Buten bleiben beide nahezu unverändert ($+0,1\%$ bei cis-2-Buten bzw. $+0,2\%$ bei trans-2-Buten). Den stärksten Konzentrationsanstieg verzeichnen 1-Buten ($+1,6\%$) und besonders Propylen ($+3,1\%$).

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: POLY2/VGO Kat: Space | T_{Riser} = variiert, C/O-Verh. = 14, Feed = 50% Depolymerisat

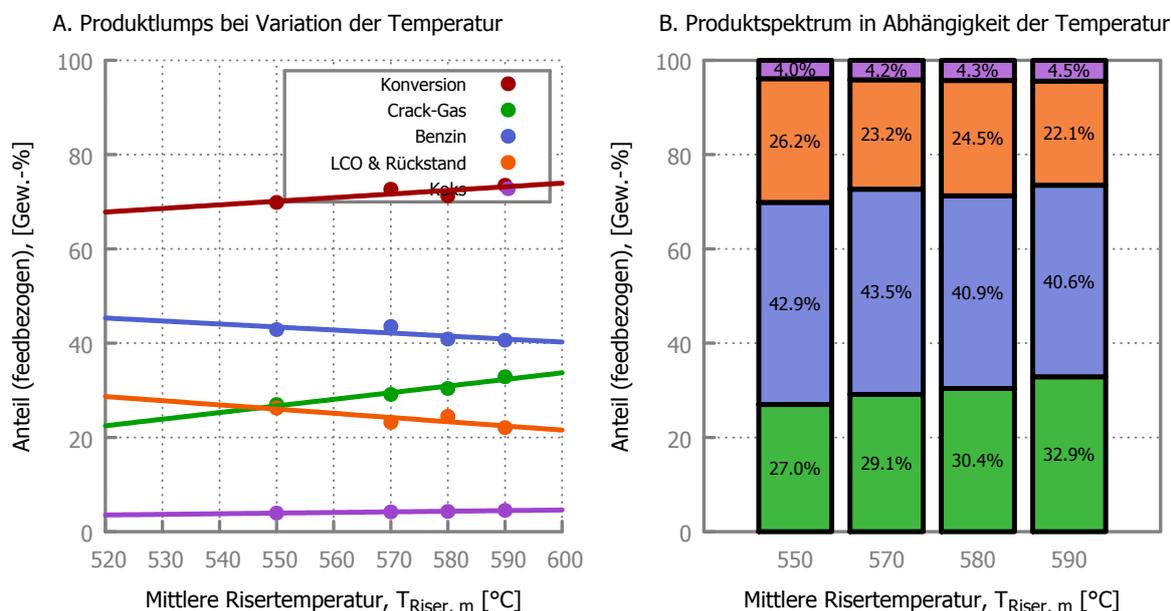


Abbildung 5.50: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser, m}}$). **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abb. 5.50 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit POLY2 bei Variation der mittleren Risertemperatur.

Die Konversion steigt mit steigender Risermitteltemperatur um 3,6 % an. Der Grund dafür ist die starke Zunahme an Crack-Gas (+5,9 %). Dies wird durch den Rückgang an Benzin (−2,3 %) und LCO & Rückstand (−4,1 %) ausgeglichen. Die Entstehung von Koks ist auch hier wieder praktisch temperaturunabhängig (+0,5 %).

Diese Entwicklung entspricht den Erwartungen. Eine höhere Temperatur bei der endothermen Crack-Reaktion führt im Allgemeinen zu einem schärferen Cracken. Somit wird mehr Gas gebildet. Dieser Anstieg wird durch eine Abnahme der höhermolekularen Lumps gedeckt, führt also zu einem Rückgang bei Benzin und LCO & Rückstand.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: POLY2/VGO Kat: Space | T_{Riser} = variiert, C/O-Verh. = 14, Feed = 50% Depolymerisat

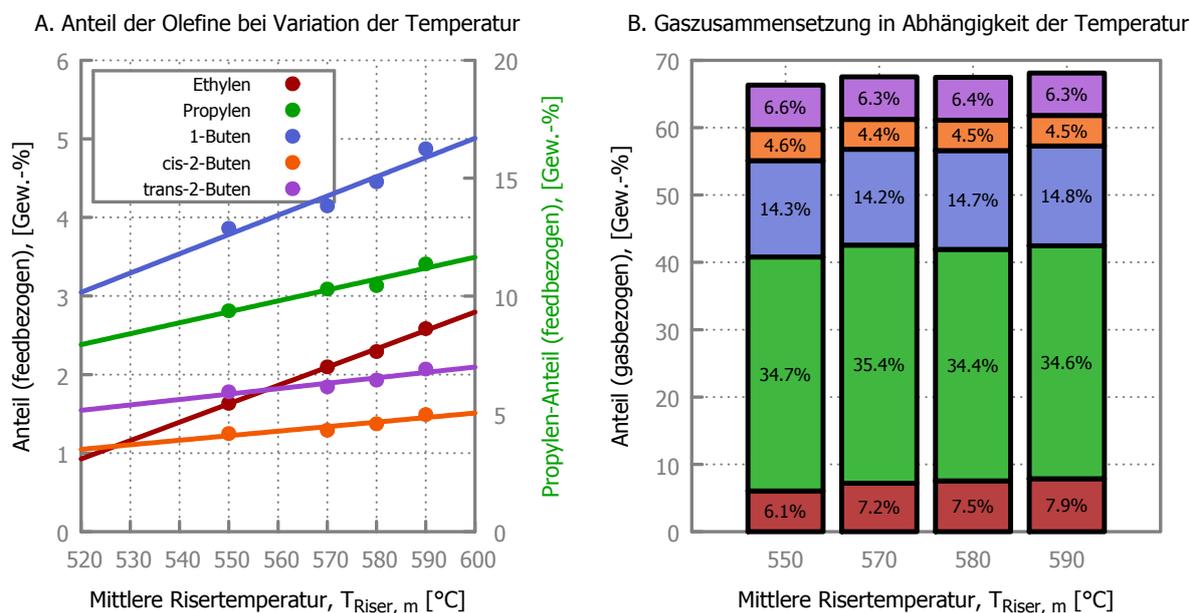


Abbildung 5.51: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Haupt-Olefine als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser, m}}$). **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abb. 5.51 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit POLY2 bei Variation der mittleren Risertemperatur in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Mit steigender Risermitteltemperatur nehmen die gebildeten Olefine deutlich zu. Dies ist in erster Linie auf die vermehrte Entstehung von Crack-Gas bei hohen Temperaturen zurückzuführen. Den größten Zuwachs verzeichnet Propylen (+2,0 %) gefolgt von Ethylen (+1,0 %) und 1-Buten (ebenfalls +1,0 %). Hingegen steigen cis-2-Buten und trans-2-Buten fast nicht an (cis-2-Buten +0,2 % bzw. trans-2-Buten +0,3 %).

Auf die Gaszusammensetzung übertragen bedeuten diese Ergebnisse, dass einzig Ethylen über einen signifikanten Anstieg verfügt (+1,8 %). 1-Buten steigt leicht an (+0,5 %), und die anderen gemessenen Olefine fallen leicht ab (Propylen um -0,1 %, cis-2-Buten um -0,1 % und trans-2-Buten um -0,3 %).

In Summe bleibt die Konzentration der Olefine im Crack-Gas weitgehend konstant (+1,8 %).

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: POLY2/VGO Kat: Space | $T_{\text{Riser}} = 550^\circ\text{C}$, C/O-Verh. = variiert, Feed = 50% Depolymerisat

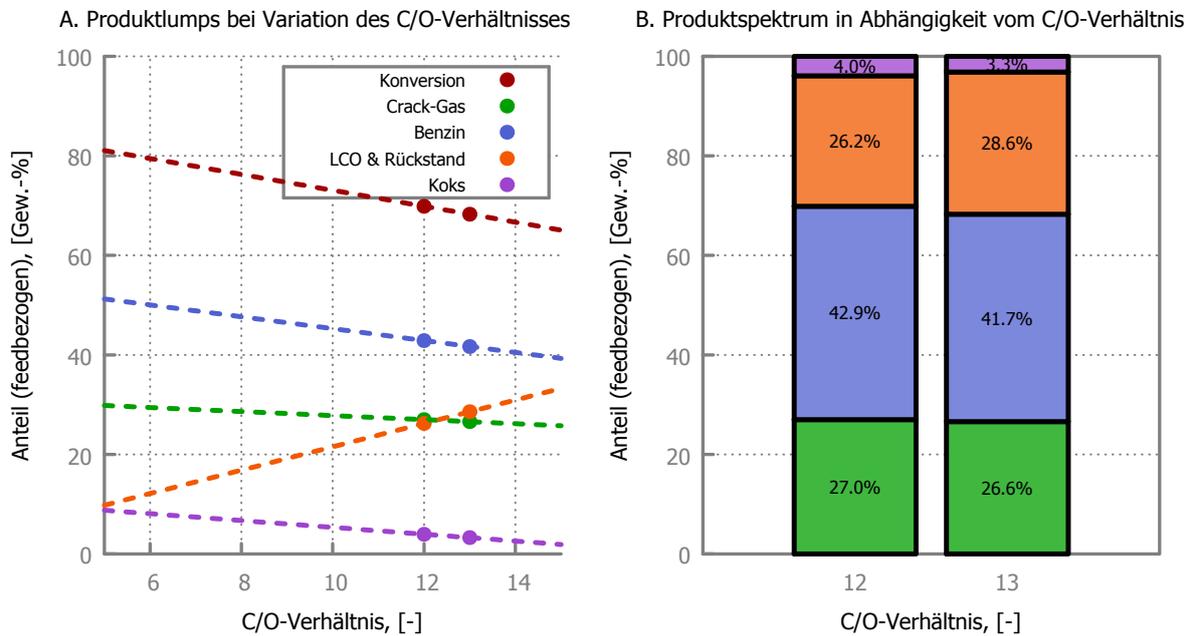


Abbildung 5.52: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion des C/O-Verhältnisses (dem Katalysator/Öl-Verhältnis). **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit des C/O-Verhältnisses.

Abb. 5.52 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit POLY2 bei Variation des Katalysator/Öl-Verhältnisses.

Bedingt durch die Prozessführung konnte nur ein geringer Bereich des C/O-Verhältnisses untersucht werden. Eine Extrapolation der Daten ist daher nur bedingt sinnvoll.

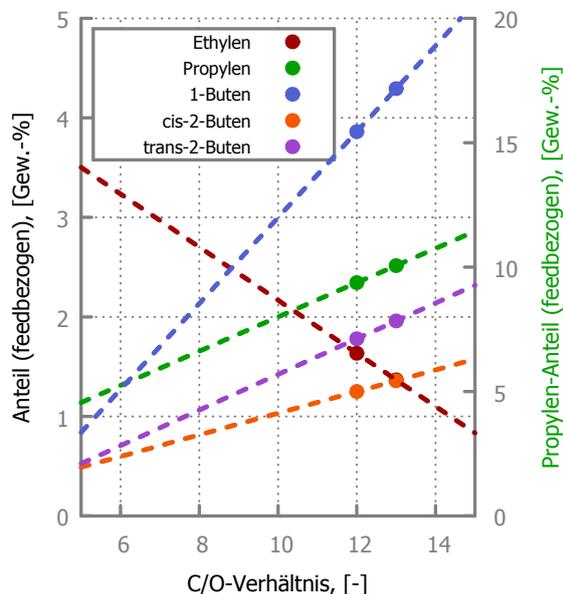
Ein höheres C/O-Verhältnis führt zu einem schärferen Cracken, da mehr (aktiver) Katalysator zur Verfügung steht. Dies sollte zu einem Anstieg v. a. der leichteren Produkt-Fractionen führen. Abb. 5.52 A zeigt jedoch Trends, die eine gegenläufige Tendenz aufweisen. Es wäre daher angebracht, Versuche mit einem deutlich niedrigeren C/O-Verhältnis durchzuführen. Wie bereits erwähnt, ist dies jedoch experimentell nicht einfach realisierbar.

Abb. 5.52 B zeigt dieselben Daten ohne Trendlinien. Man sieht, dass die Änderungen bei allen Lumps sehr gering ausfallen. Eine Änderung des C/O-Verhältnisses von 12 auf 13 hat also keinen nennenswerten Einfluss auf die Produktverteilung.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: POLY2/VGO Kat: Space | $T_{\text{Riser}} = 550^\circ\text{C}$, C/O-Verh. = variiert, Feed = 50% Depolymerisat

A. Anteil der Olefine bei Variation des C/O-Verhältnisses



B. Gaszusammensetzung in Abhängigkeit vom C/O-Verhältnis

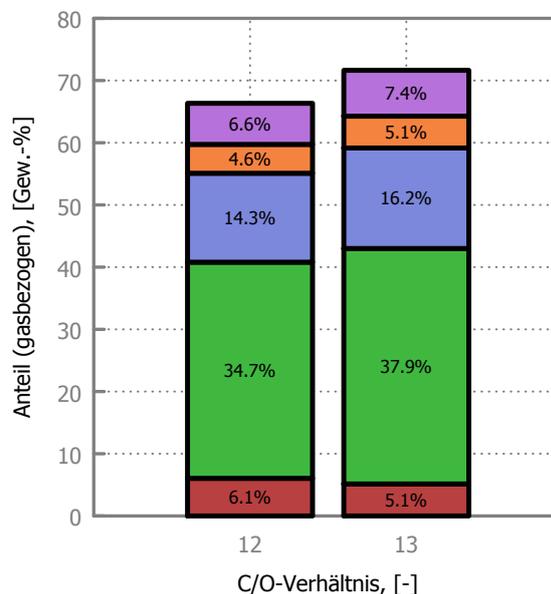


Abbildung 5.53: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Olefine als Funktion des C/O-Verhältnisses (dem Katalysator/Öl-Verhältnis). **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit des C/O-Verhältnisses.

Abb. 5.53 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit POLY2 in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Abb. 5.53 A zeigt ein ähnliches Bild wie Abb. 5.52 A zuvor: da einerseits die Messwerte zu nahe beieinander liegen, und andererseits der Einfluss des C/O-Verhältnisses nicht so stark ist (wie er etwa beim Sprung von 6 auf 7 wäre), sollten die Trends nicht zu Extrapolationen herangezogen werden.

In Abb. 5.53 B ist die Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit vom C/O-Verhältnis. Es zeigt sich, dass die Konzentrationen der Olefine im Crack-Gas nicht konstant sind. Jedoch gilt es auch hier, mit Interpretationen vorsichtig zu sein. Es scheint, als würde die Gesamt-Olefin-Konzentration im Crack-Gas leicht ansteigen (+5,3 %). Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit den Modellvorstellungen. Es ist zu erwarten, dass bei steigendem Katalysator/Öl-Verhältnis mehr aktive Zentren des Katalysators zur Olefinbildung beitragen können.

5.4.3 Ergebnisse von POLY3

Eine detaillierte Beschreibung des Einsatzstoffes ist in Abschnitt 2.3.2 zu finden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Siedekurve von POLY3 hier erneut dargestellt (siehe Abb. 5.54).

POLY3 hat einen Siedebereich von 107 – 531 °C, und einen Benzinanteil von 45 %.

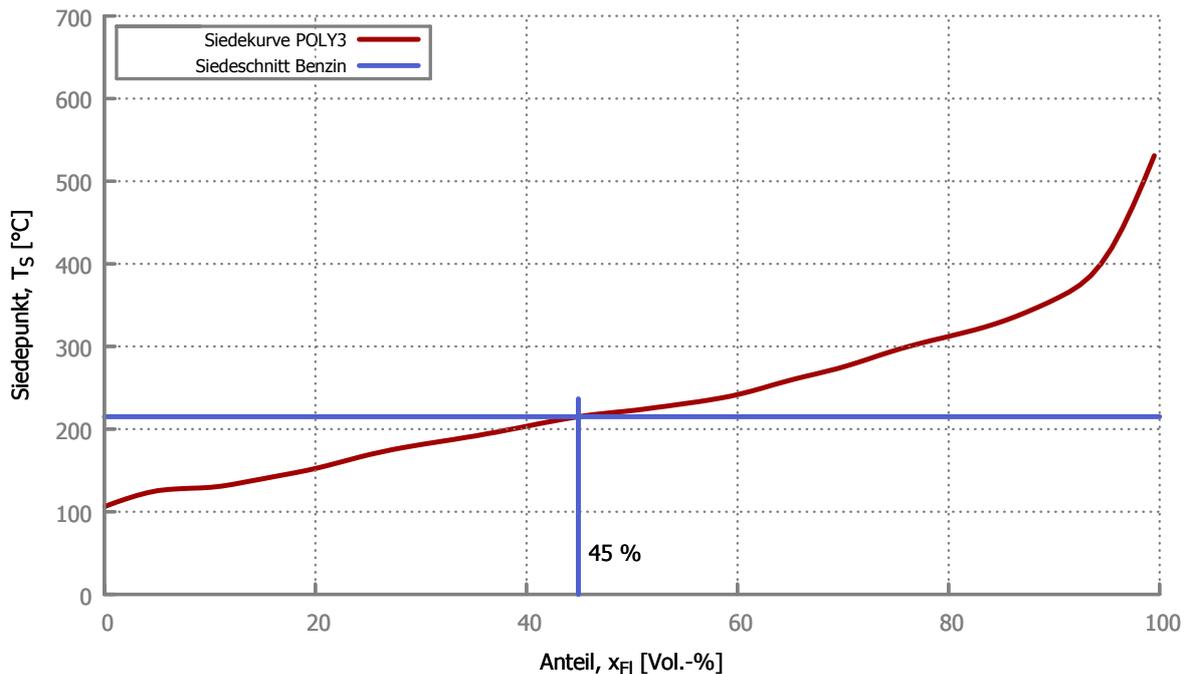


Abbildung 5.54: Die Siedekurve des Depolymerisats POLY3.

Der Siedeverlauf wurde nach ASTM D7169 bzw. ASTM D6352 bestimmt. Der Siedebeginn ($T_S(0,5\%)$) liegt bei 106,5 °C, das Siedeende ($T_S(99,5\%)$) liegt bei 530,8 °C. Der Anteil der Komponenten im Siedebereich von Benzin ($T_S \leq 215$ °C) liegt bei 45 %.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

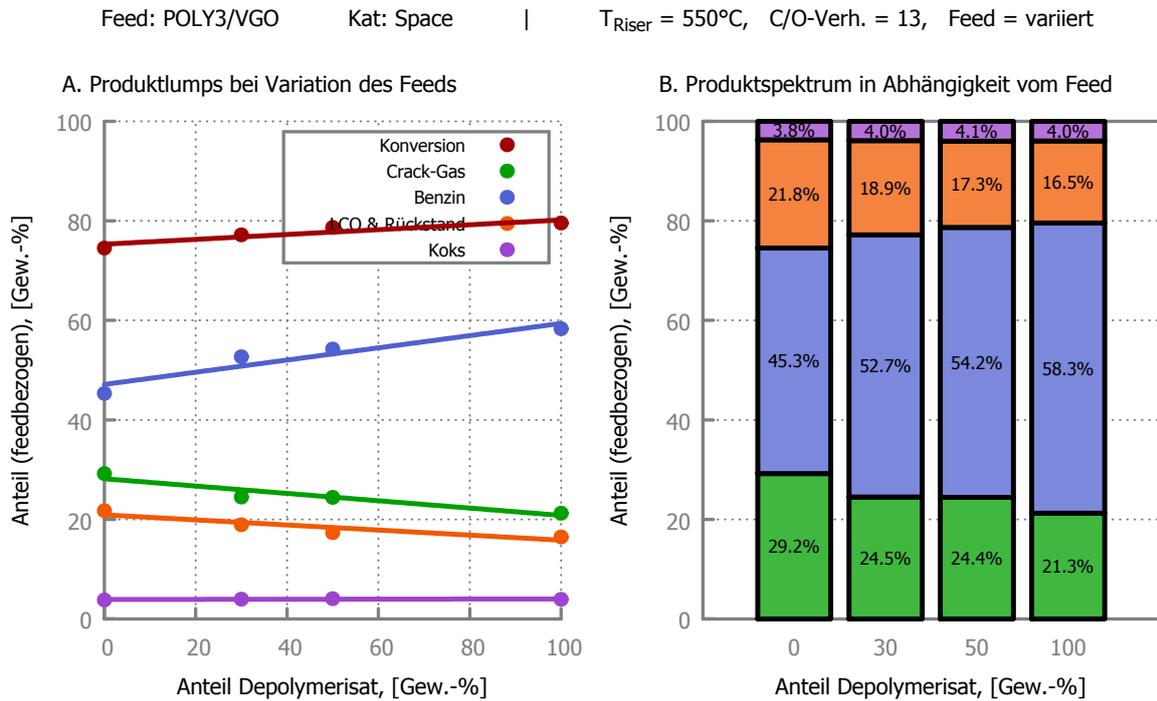


Abbildung 5.55: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion der Feed-Zusammensetzung (dem Anteil an POLY₃ gelöst in VGO). **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit von der Feed-Zusammensetzung.

Abb. 5.55 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit POLY₃.

Bei steigendem Anteil an Depolymerisat steigt die Konversion – im Unterschied zu den anderen Depolymerisaten – ebenfalls an (+5,1 %). Der Anstieg an Konversion ist nicht auf eine erhöhte Gasbildung zurückzuführen (Gas sinkt um 7,9 %), sondern auf einen stark gestiegenen Benzinanteil (+13,0 %). Der Anteil von LCO & Rückstand sinkt ähnlich wie der Gas-Lump (−5,3 %). Die entstandene Menge an Koks bleibt über den gesamten Bereich konstant (+0,2 %).

Der Grund für den verhältnismäßig starken Anstieg an Benzin (bei gleichzeitiger Abnahme von Gas) deutet nicht unbedingt auf ein besseres Crackverhalten hin. Im Vergleich mit der Siedekurve (Abb. 5.54) zeigt sich, dass POLY₃ den höchsten Benzin-Anteil aller Depolymerisate aufweist, nämlich 45 %.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: POLY3/VGO Kat: Space | $T_{\text{Riser}} = 550^{\circ}\text{C}$, C/O-Verh. = 13, Feed = variiert

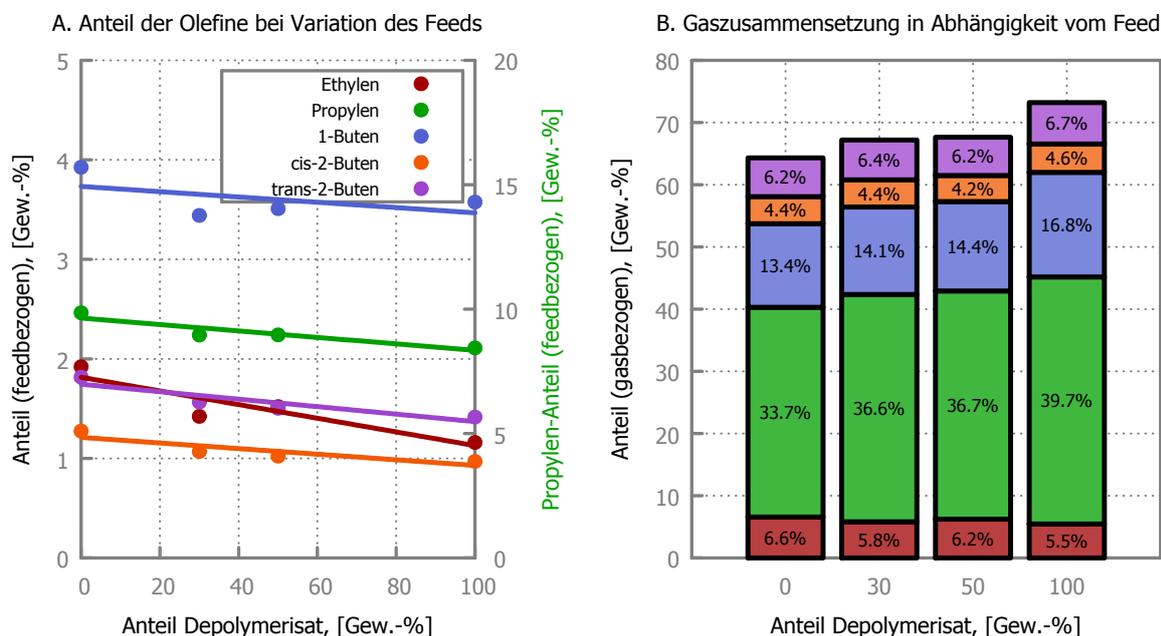


Abbildung 5.56: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Olefine als Funktion der Feed-Zusammensetzung (dem Anteil an POLY₃ gelöst in VGO). **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Feed-Zusammensetzung.

Abb. 5.56 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit POLY₃ in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Mit steigendem Depolymerisat-Anteil sinkt die Olefin-Ausbeute (bezogen auf den Einsatzstoff) geringfügig. Den stärksten Rückgang weist Propylen auf (−1,4 %), gefolgt von Ethylen (−0,8 %). Die Anteile von 1-Buten (−0,4 %), cis-2-Buten (−0,3 %) und trans-2-Buten (−0,4 %) sinken um annähernd denselben Wert. Auch in diesem Fall ist das der gesunkenen Gesamt-Gasmenge zuzuschreiben.

Die Zusammensetzung des Crack-Gases zeigt, dass nur Ethylen einen Rückgang verzeichnet (−1,1 %). Cis-2-Buten und trans-2-Buten bleiben anteilmäßig nahezu unverändert (+0,2 % bzw. +0,5 %). Hingegen steigen die Anteile der wichtigen Olefine 1-Buten und Propylen signifikant an (1-Buten +3,4 % bzw. Propylen +6,0 %). In Summe steigt die Konzentration der Olefine im Crack-Gas deutlich (+8,9 %).

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: POLY3/VGO Kat: Space | T_{Riser} = variiert, C/O-Verh. = 13, Feed = 50% Depolymerisat

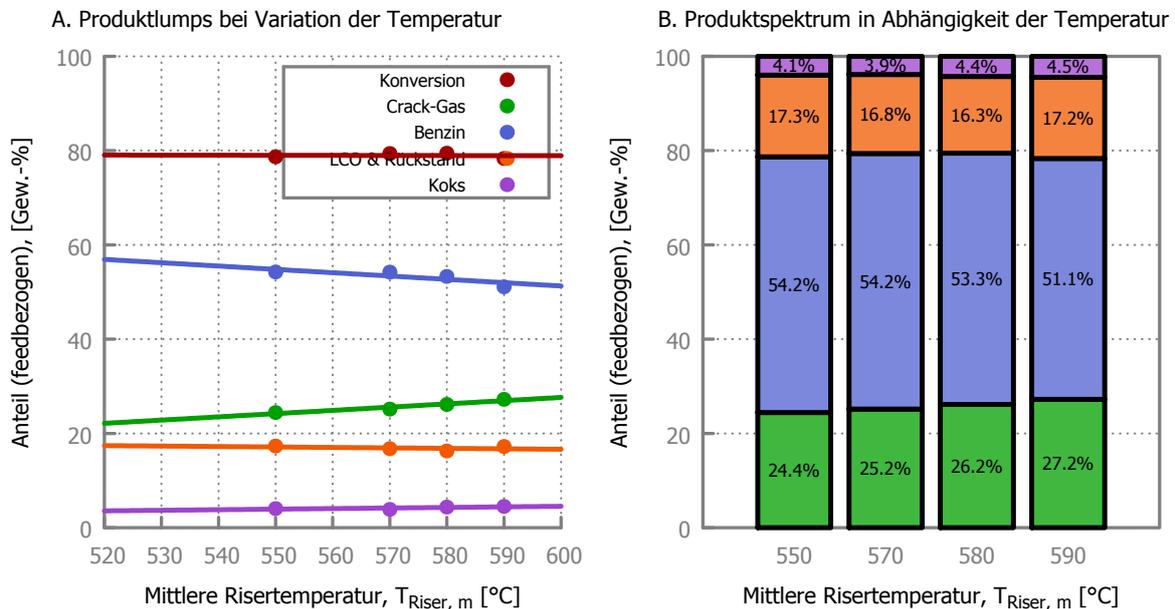


Abbildung 5.57: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser, m}}$). **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abb. 5.57 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit POLY3 bei Variation der mittleren Risertemperatur.

Die massenbezogene Konversionsrate ist bei steigender Reaktionstemperatur annähernd konstant ($-0,3\%$). Dennoch scheint es zu einer Verlagerung zu kommen: Während die Ausbeute an Crack-Gas steigt ($+2,8\%$), sinkt die Benzinmenge um annähernd denselben Anteil ($-3,1\%$). In der Folge bleiben die Lumps LCO & Rückstand ($-0,1\%$) und Koks ($+0,4\%$) praktisch unverändert.

Das Verhalten dieses Depolymerisats ist insofern bemerkenswert, als die Menge an LCO & Rückstand bei steigender Temperatur praktisch konstant bleibt. Es ist möglich, dass beim Herstellungsprozess ein Lösungsmittel mit hohem Aromatengehalt zur Verölung verwendet wurde, welches auch bei steigenden Temperaturen in der FCC nicht crackt. Das würde in weiterer Folge bedeuten, dass der verölte Kunststoff zu einem großen Teil crackt (entweder zu Gas oder Benzin).

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: POLY3/VGO Kat: Space | T_{Riser} = variiert, C/O-Verh. = 13, Feed = 50% Depolymerisat

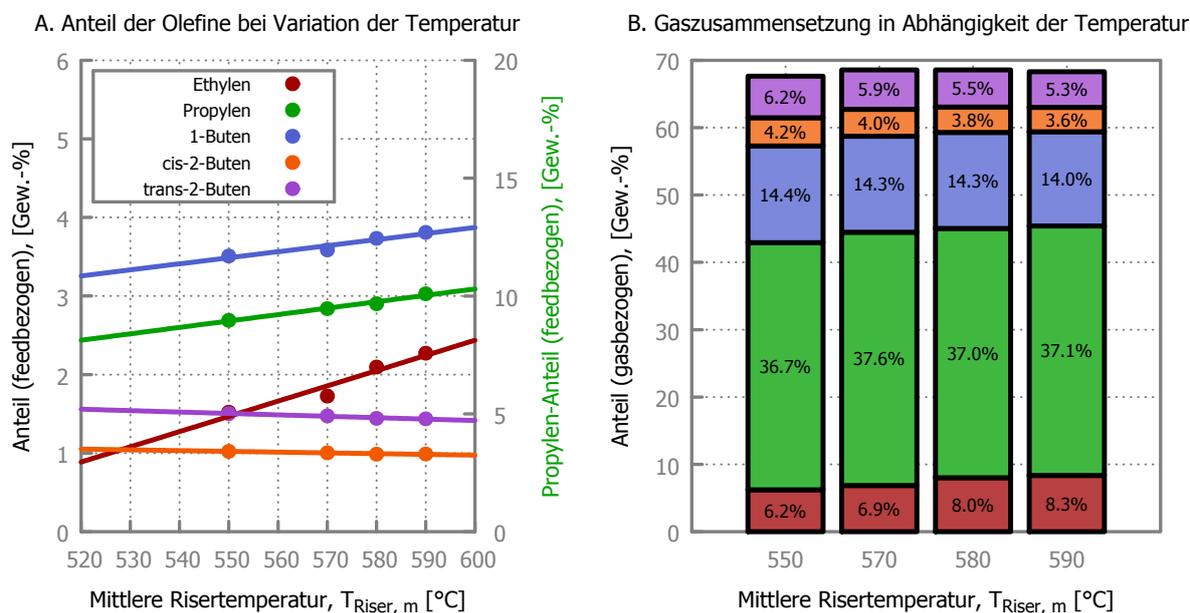


Abbildung 5.58: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Haupt-Olefine als Funktion der mittleren Risertemperatur ($T_{\text{Riser, m}}$). **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der mittleren Risertemperatur.

Abb. 5.58 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit POLY3 bei Variation der mittleren Risertemperatur in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Mit steigender Temperatur nehmen fast alle Olefine anteilmäßig zu. Die größten Anstiege verzeichnen dabei Propylen (+1,1 %) und Ethylen (+0,8 %). 1-Buten steigt nur gering (+0,3 %). Dabei sinken die Anteile der 2-Butene tendenziell. Sowohl cis-2-Buten als auch trans-2-Buten entstehen um 0,1 % weniger.

Bezieht man die Anteile auf die Gesamtgasmenge, erhält man für die Zusammensetzung des Crack-Gases ein ähnliches Bild. Der Ethylen-Anteil im Gas steigt deutlich (+2,1 %) und Propylen leicht (+0,4 %) an. Die übrigen detektierten Olefine sinken geringfügig: 1-Buten sinkt um 0,4 %, cis-2-Buten um 0,6 % und trans-2-Buten um 0,9 %. In Summe bleibt der Anteil der Olefine am Crack-Gas weitgehend konstant.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: POLY3/VGO Kat: Space | $T_{\text{Riser}} = 550^\circ\text{C}$, C/O-Verh. = variiert, Feed = 50% Depolymerisat

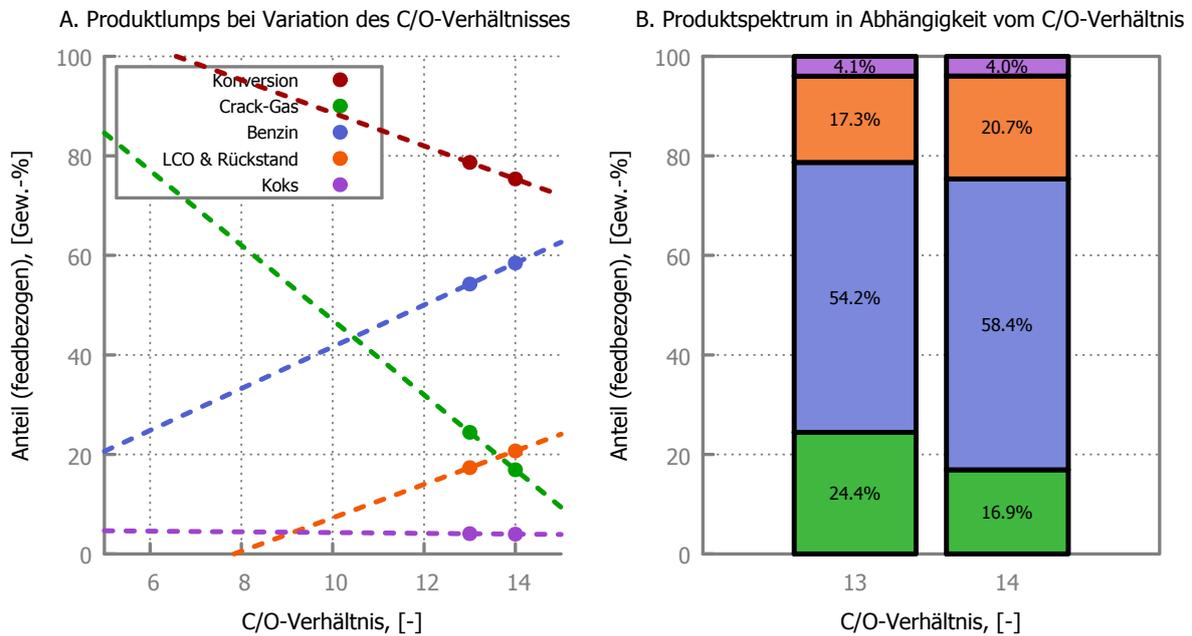


Abbildung 5.59: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion des C/O-Verhältnisses (dem Katalysator/Öl-Verhältnis). **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit des C/O-Verhältnisses.

Abb. 5.59 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit POLY3 bei Variation des Katalysator/Öl-Verhältnisses.

Ähnlich wie bei POLY2 konnte auch bei diesem Feed das C/O-Verhältnis experimentell nur geringfügig beeinflusst werden. Es konnte nur ein geringer Bereich des C/O-Verhältnisses untersucht werden. Deshalb ist eine Extrapolation der Daten nur bedingt sinnvoll, was sich anhand der Trendlinien zeigt (Abb. 5.59 A).

Abb. 5.59 B zeigt dieselben Daten ohne Trendlinien. Man sieht, dass die Änderungen v. a. die Verteilung zwischen Gas und Benzin betreffen. Diesen Ergebnissen zufolge scheint eine höhere Katalysator-Menge (bei gleicher Feedrate) zu einem Rückgang von Gas zu führen. Gleichzeitig scheinen die flüssigen Lumps (Benzin und LCO & Rückstand) anzusteigen. Die Menge an gebildetem Koks bleibt konstant.

Da die Ergebnisse den Erwartungen zuwider laufen, lautet die Empfehlung auch hier, die Versuche zu wiederholen. Zumindest wäre ein drittes Daten-Quadrupel bei einem anderen C/O-Verhältnis (z. B. einem niedrigeren) zu bestimmen.

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

Feed: POLY3/VGO Kat: Space | $T_{\text{Riser}} = 550^\circ\text{C}$, C/O-Verh. = variiert, Feed = 50% Depolymerisat

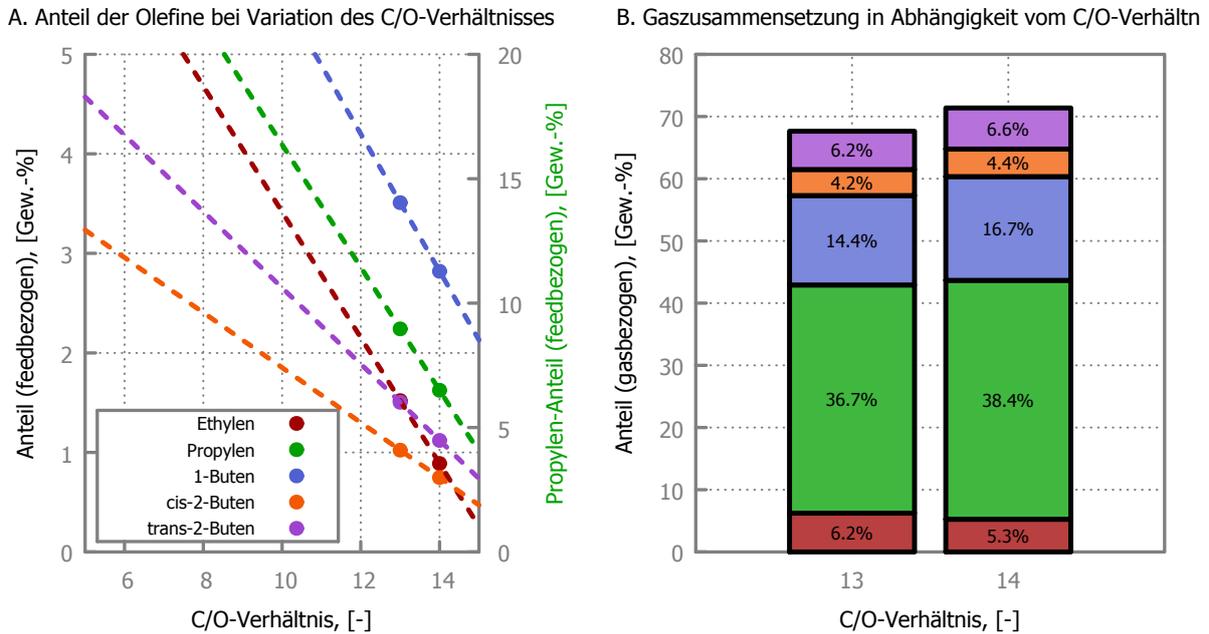


Abbildung 5.60: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Olefine als Funktion des C/O-Verhältnisses (dem Katalysator/Öl-Verhältnis). **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit des C/O-Verhältnisses.

Abb. 5.60 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit POLY₃ in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Abb. 5.60 A zeigt ein ähnliches Bild wie Abb. 5.59 A zuvor: da einerseits die Messwerte zu nahe beieinander liegen, und andererseits nur zwei Daten-Sets vorhanden sind, ist das Risiko eines Fehlers aufgrund der Streuung zu groß. Die Trends nicht zu Extrapolationen herangezogen werden.

In Abb. 5.60 B ist die Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit vom C/O-Verhältnis. Da diese Daten direkt der GC-Auswertung entsprechen, ist ihre Streuung deutlich geringer als die der anderen Daten. Eine (vorsichtige) Auswertung ist daher möglich. Man sieht, dass die Menge an Ethylen leicht zurückgeht, während die der restlichen Olefine ansteigt. Am stärksten ist der Gewinn bei 1-Buten, gefolgt von Propylen. In Summe steigt die Gesamt-Olefin-Konzentration im Crack-Gas leicht an.

5.4.4 Vergleich der Ergebnisse

Abb. 5.61 stellt die Konversion und die Lumps der Depolymerisate und von VGO einander gegenüber.

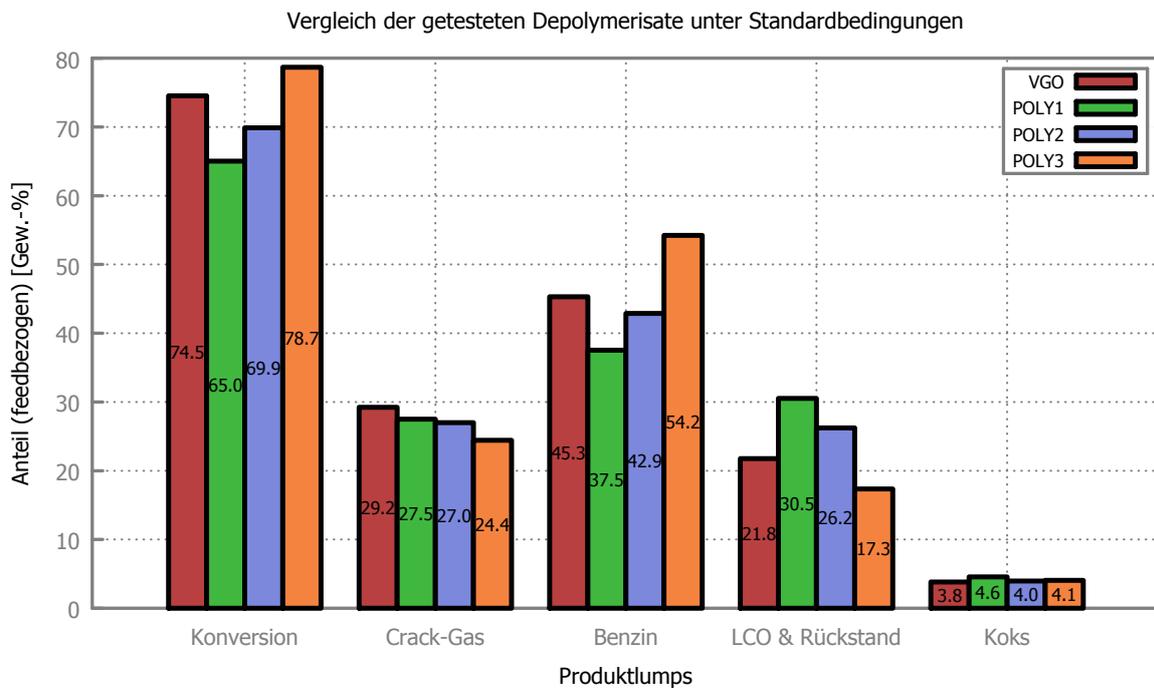


Abbildung 5.61: Die Konversion und die Produktlumps der drei getesteten Depolymerisate (POLY₁, POLY₂ und POLY₃) im Vergleich mit Vakuumgasöl. Die Bedingungen waren wie folgt: $T_{\text{Riser,m}} = 550 \text{ }^\circ\text{C}$, Feedrate 2 kg/h, Depolymerisate 50 % in VGO, Kat. Space.

Auffällig ist, dass bei Verwendung von VGO das meiste Gas produziert wird (1,7 % mehr als POLY₁ und 4,8 % mehr als POLY₃). Die Unterschiede sind jedoch deutlich geringer, als jene bei der Entstehung von Benzin. Hier ist jedoch zu beachten, dass die Einsatzstoffe bereits einen gewissen Anteil im Siedebereich von Benzin enthalten: POLY₁ hat 25 %, POLY₂ 16 % und POLY₃ sogar 45 %. Beim Einsatz von POLY₃ fällt um 8,9 % mehr Benzin als bei VGO, und um 16,7 % mehr als bei POLY₁. Das ist auch der Grund dafür, warum POLY₃ die höchste Gesamtkonversion aufweist.

Am meisten LCO & Rückstand fällt bei POLY₁ an. Das Depolymerisat produziert 8,7 % mehr als VGO, und 13,2 % mehr als POLY₄. Die Bildung von Koks ist bei allen getesteten Einsatzstoffen nahezu unverändert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Produktverteilung von POLY₁ eher zu Gas und LCO & Rückstand neigt, und die von POLY₃ deutlich zu Benzin. Die Ergebnisse von POLY₂ liegen zwischen denen der anderen Depolymerisaten.

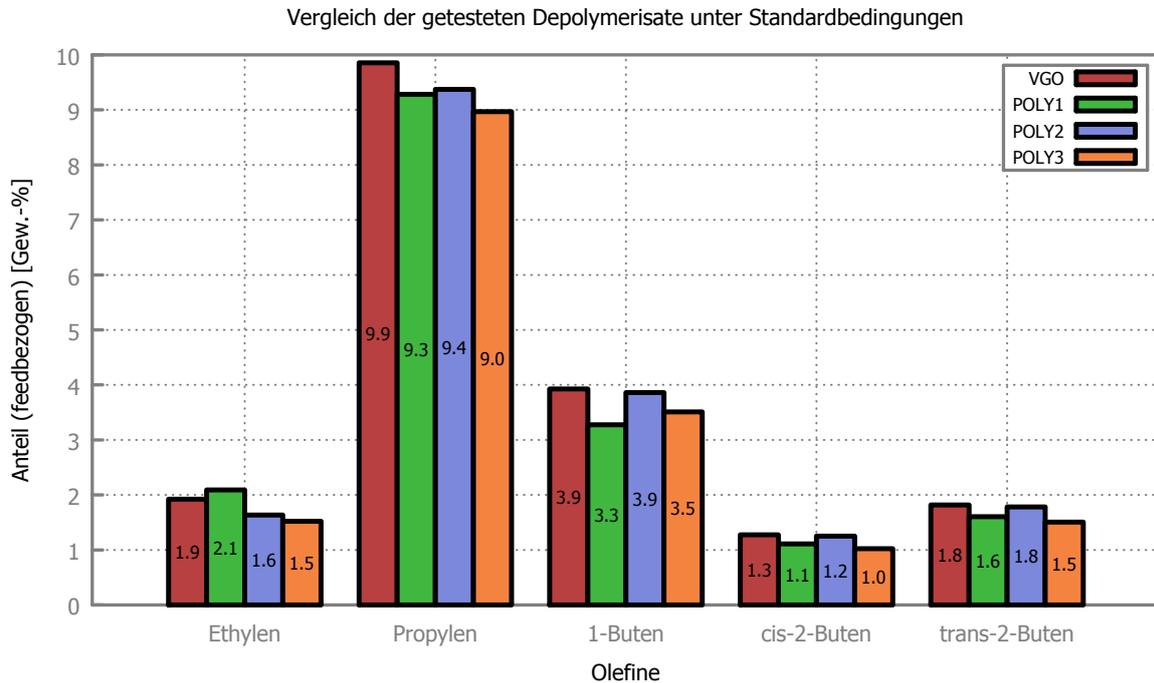


Abbildung 5.62: Die wichtigsten Olefine der drei getesteten Depolymerisate (POLY₁, POLY₂ und POLY₃) im Vergleich mit Vakuumgasöl. Die Reaktionsbedingungen waren wie folgt: $T_{\text{Riser,m}} = 550 \text{ }^\circ\text{C}$, Feedrate 2 kg/h, Depolymerisate 50 % in VGO, Katalysator Space.

Abb. 5.62 stellt die entstandenen Olefine der Depolymerisate einander und denen von Vakuumgasöl gegenüber. Die Anteile sind in der gewählten Darstellung auf den Feedmassenstrom bezogen, um die Unterschiede zwischen den Einsätzen deutlicher sichtbar zu machen.

Das meiste Ethylen entsteht bei der Verwendung von POLY₁, gefolgt von VGO. POLY₂ und POLY₃ produzieren eine ähnliche Menge an Ethylen.

Propylen fällt bei Verwendung von VGO in den größten Mengen an. Die Depolymerisate produzieren annähernd gleich viel Propylen.

Die Butene zeigen im Vergleich miteinander ähnliche Tendenzen auf unterschiedlichem Niveau. Am meisten wird jeweils von VGO produziert, dicht gefolgt von POLY₂. POLY₁ und POLY₃ erzeugen vergleichbare Mengen der jeweiligen Butene. Das bevorzugte Entstehen sowohl von 1-Buten gegenüber 2-Buten als auch von der trans- gegenüber der cis-Form von 2-Buten ist auf die Formselektivität des Katalysators zurückzuführen. Das heißt, dass räumlich ausladende Moleküle am Verlassen des Katalysators sterisch gehindert werden.

Bei der Verarbeitung von depolymerisierten Kunststoffen in der FCC zeigte sich, dass die Einsatzstoffe sehr gut zu verarbeiten waren. Ein grundsätzliches Problem bei der Bewertung der Crackergebnisse stellt jedoch die Unterschiedlichkeit der Depolymerisate dar. So schwankt der Anteil im Siedebereich von Benzin abhängig vom Feed zwischen 16 % und 45 %. Da dieser Anteil – gemäß der üblichen Definition – zur Konversion beiträgt, können die einzelnen Einsatzstoffe nur mit Vorbehalt miteinander verglichen werden.

Diese Unterschiede sind durch die verschiedenen Herstellungsprozesse bedingt. Leider konnte im Rahmen der Untersuchung keine vollständige Massenbilanz der Depolymerisate erhalten werden. Nur auf diese Art wäre eine genaue Bewertung (v. a. wieviel Kunststoffdepolymerisat enthält jeder Feed) der Ergebnisse möglich.

Dennoch lässt sich sagen, dass dieses Verfahren einer rohstofflichen Wiederverwertung ein sehr interessanter Ansatz ist. Es konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass alle getesteten Einsatzstoffe nur sehr geringe Koksbildungsraten aufweisen. Das ist eine wesentliche Voraussetzung zur erfolgreichen Nutzung als FCC-Einsatzstoff.

Bei der Betrachtung der entstandenen Olefine zeigt sich darüber hinaus, dass alle Depolymerisate ein (zumindest annäherndes) ähnliches Verhalten wie VGO zeigten.

Für zukünftige Versuchsreihen wäre es interessant, eine sortenreines Depolymerisat zu erhalten (z. B. also nur PE oder PP als Einsatz für die Verölung heranzuziehen). Dann könnten die Auswirkungen auf die Olefinverteilung im Produktgas näher untersucht werden. Gleichzeitig wäre es absolut notwendig, eine geschlossene Massenbilanz des Verölungsschrittes zu erhalten. Es muss jedoch angemerkt werden, dass diese aufgrund des frühen Stadiums der Versuche zum damaligen Zeitpunkt vom Projektpartner noch nicht erstellt werden konnte.

5.5 iC₅

Die Absicht hinter diesen Versuchen ist, einen leichten und praktisch inerten Einsatzstoff ausfindig zu machen. Dieser könnte dann in späterer Folge einem schwereren Feed beigemischt werden, um z. B. seine Viskosität oder Koksbildungsneigung zu reduzieren und ihn so verarbeiten zu können.

Darüber hinaus wäre es möglich, durch Beimischung zu einem Einsatzstoff, der beispielsweise nur begrenzt verfügbar ist, den Feedvolumenstrom auf gut handhabbare Mengen zu erhöhen. Dabei sollte jedoch das Produktspektrum des jeweiligen Einsatzstoffes so wenig wie möglich verändert werden. Dies kann nur gewährleistet werden, wenn das Verdünnungsmittel in der FCC nicht gecrackt wird, also quasi inert ist.

Die konkrete Fragestellung dieser Experimente ist, ob *iso*-Pentan (iC₅) unter FCC-Standardbedingungen von einem Zeolith-Katalysator gecrackt werden könne. Da der Einsatz selbst schon sehr niedermolekular ist, wurde davon ausgegangen, dass es bei den Standard-Crack-Temperaturen zu praktisch keinen Reaktionen kommen würde.

Die Versuche mit iC₅ als Einsatz stellten einen Sonderfall dar, da üblicherweise Feeds in dieser Siedelage bei sehr hohen Temperaturen gecrackt werden („Naphtha-Cracken“ bei ca. 800 °C).

Das Versuchsprogramm umfasste Crackversuche mit iC₅/VGO-Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung (0 %, 30 %, 50 % und 100 % Anteil iC₅ in VGO).

In der Handhabung erwiesen sich Konzentrationen von iC₅ ab ca. 50 % als eher problematisch. Der hohe Dampfdruck gestattete es nicht, die experimentelle Anordnung wie üblich zu gestalten, da die Verwendung einer Feedpumpe nicht ohne Weiteres möglich war. Der saugseitig erzeugte Unterdruck war groß genug, dass die Flüssigkeit zu sieden begann und die Zahnradpumpe nicht fördern konnte. Dieses Problem konnte durch eine Beaufschlagung des Vorratsgefäßes mit Druck (Stickstoff) gelöst werden.

Die Versuche wurden mit einem Gleichgewichtskatalysator der OMV Refining & Marketing GmbH durchgeführt. Der Katalysator wurde aus der FCC-Großanlage in Schwechat abgezogen. Der Katalysator ist kommerziell unter dem Namen *Space* (von W.R. Grace & Company) erhältlich (siehe auch Abschnitt 3.6).

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

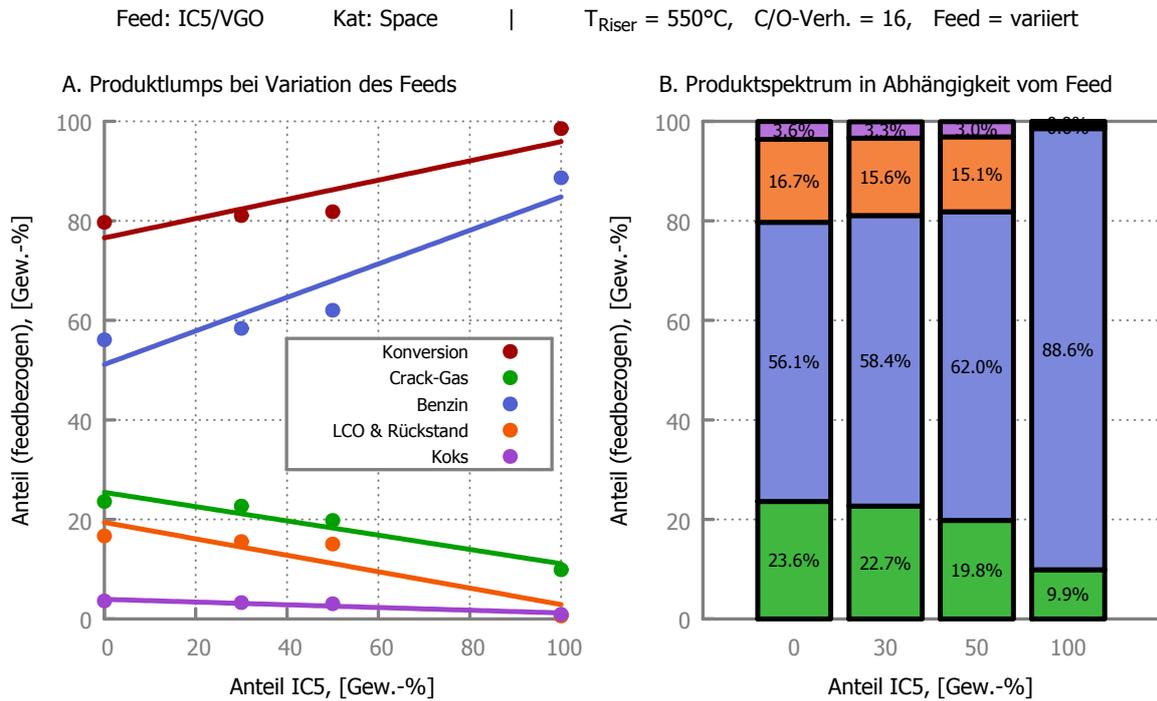


Abbildung 5.63: **A.** Die Konversion und die Produktlumps als Funktion der Feed-Zusammensetzung (dem Anteil an iC_5 gelöst in VGO). **B.** Vergleich des Produktspektrums in Abhängigkeit von der Feed-Zusammensetzung.

In Abb. 5.63 fällt auf, dass die Konversion mit steigendem iC_5 -Anteil ebenfalls stark ansteigt (auf 98,5 %). Der Grund dafür liegt hauptsächlich im starken Anstieg der Benzinfraktion (von 56,1 % auf 88,6 %). Bei der Bewertung dieses Anstiegs muss jedoch beachtet werden, dass das Konzept der Konversion nicht direkt für so leichte Einsatzstoffe verwendet werden kann (siehe Abschnitt 4.2.2).

Gleichzeitig zeigen Gas und die schwereren Lumps (LCO & Rückstand, Koks) ein gegengleiches Verhalten: der Gas-Anteil an der Produktzusammensetzung sinkt auf 9,9 %, LCO & Rückstand auf 0,6 % und Koks auf 0,9 %. Ein Koks-Anteil in dieser Größenordnung kann jedoch nicht eindeutig auf eine Koksbildung während einer Crackreaktion zurückgeführt werden. Viel wahrscheinlicher ist es jedoch, dass der gemessene Koks durch „Leckage“ (verursacht durch Adsorption an Katalysatorpartikeln) hervorgerufen wird.

Dies lässt den Schluss zu, dass der hier verwendete Einsatzstoff (fast) nicht crackt. Es entstehen weder Koks noch Gas. Der Grund, warum das Gas nicht (wie Koks oder LCO & Rückstand) auf 0 % zurückgeht, ist der, dass der Einsatzstoff selbst bereits ca. 30 % gelöste gasförmige (C_4 -) Bestandteile enthält (siehe auch Abb. 2.12).

5 Durchgeführte Experimente und Ergebnisse

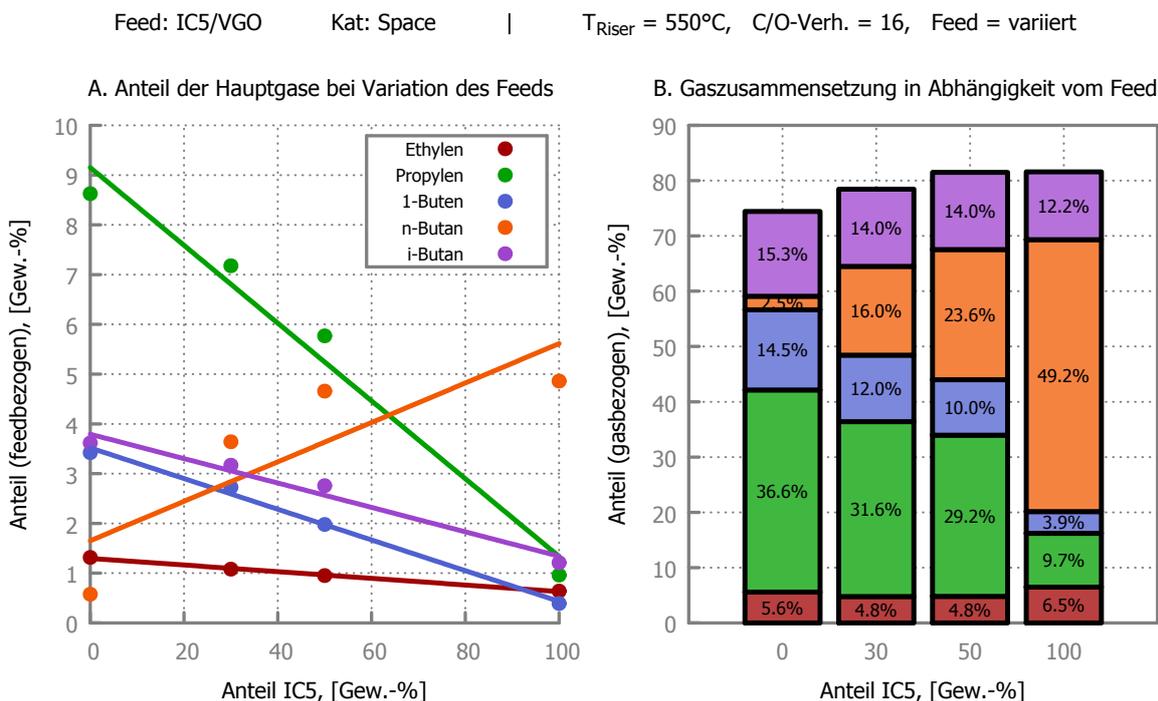


Abbildung 5.64: **A.** Die Anteile (bezogen auf die Einsatzmenge) der Hauptgaskomponenten (Paraffine und Olefine) als Funktion der Feed-Zusammensetzung (dem Anteil an iC₅ gelöst in VGO). **B.** Darstellung der Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Feed-Zusammensetzung.

Abb. 5.64 zeigt die gemittelten Ergebnisse der Crackversuche mit iC₅ in Bezug auf die Gaszusammensetzung.

Es fällt auf, dass die Anteile aller betrachteten Gaskomponenten (mit Ausnahme von n-Butan) stark zurückgehen (< 1,5 %). Ein Hauptgrund dafür ist, dass – wie zuvor besprochen – die Gasmenge drastisch abnimmt (siehe Abb. 5.63). Gleichzeitig steigt der Anteil an n-Butan im Produktgas signifikant an (von 0,6 % auf 4,9 %).

Auf die Zusammensetzung des Produktgases hat dies einen umso stärkeren Einfluss. Beinahe die Hälfte des Produktgases besteht aus n-Butan.

Der Grund dafür liegt darin, dass der Einsatzstoff bereits große Mengen an n-Butan in gelöster Form enthielt. Diese Komponente wird dann im Produktgas nachgewiesen. Die C₅-Anteile des Produkts hingegen wird jedoch nicht gesondert erfasst, sondern – aufsummiert – dem Benzin-Lump zugerechnet.

Insgesamt stützen die Ergebnisse die zuvor genannte Schlussfolgerung, dass es zu (fast) keinem Cracken kam.

Interessant ist jedoch, dass im Produktgas dennoch Olefine nachgewiesen werden konnten (1,6 % feedbezogen bzw. 16,2 % gasbezogen). Dies deutet darauf hin, dass dennoch ein geringer Anteil des Feeds vom Katalysator gespalten werden konnte.

Anhand der erhaltenen Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass iC_5 bei Standardbedingungen (550 °C) in der FCC praktisch nicht crackt. Eine Beimischung, um den Feedvolumenstrom zu erhöhen, ist daher im Sinne der Fragestellung möglich.

Als nachteilig bleibt einzig der hohe Dampfdruck von iC_5 anzumerken, der eventuell – je nach experimentellen Aufbau – bei der Handhabung Schwierigkeiten bereiten kann.

In Zukunft sollten weitere Experimente durchgeführt werden, die iC_5 als „Verdünnungsmittel“ für schwerere Einsatzstoffe verwenden. Da gezeigt werden konnte, dass ein Einsatz prinzipiell möglich ist, sollte geprüft werden, ob die praktische Relevanz gegeben ist. Im Idealfall könnten mit iC_5 auch schwere, biogene Rückstände (etwa aus Verölungsprozessen) in der FCC verarbeitet werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Der zentrale Punkt dieser Arbeit ist, verschiedene Möglichkeiten einer nachhaltigeren Prozessführung des katalytischen Crackens in der Wirbelschicht (FCC) zu beleuchten. Dabei wurden verschiedene Teilaspekte dieses Prozesses näher untersucht.

6.1.1 Eine nachhaltige Produktion von Treibstoffen und Petrochemikalien

Das Kernthema dieser Arbeit ist die Nutzung nicht-fossiler Rohstoffe im Bereich des FCC-Prozesses. Dabei wurden verschiedene Ansätze verfolgt.

Katalytisches Cracken von Biodiesel

Aufgrund verschiedener Inhaltsstoffe in pflanzlichen Rohölen bestehen möglicherweise Bedenken beim Einsatz von Bioölen in der FCC. Da eine Raffination ähnliche Nachteile bei gleichzeitig weniger Vorteilen gegenüber einer Umesterung hätte, wurde die Möglichkeit des Einsatzes von FAME in der FCC getestet.

Das Versuchsprogramm umfasste dabei neben einer Variation der Feedzusammensetzung (bei steigendem Anteil FAME in Mischung mit Vakuumgasöl (VGO)) auch eine Variation der mittleren Risertemperatur.

Es konnte gezeigt werden, dass FAME in der FCC ein ähnliches Verhalten wie Bioöle zeigen. Das heißt, dass bei steigendem Anteil FAME die Konversion zurückgeht. Dies hängt in erster Linie mit dem entstehenden Wasser zusammen. Das Wasser wird in einer Decarboxylierungsreaktion während des Crackens gebildet. Hauptgrund ist das Vorhandensein von Sauerstoffverbindungen (Ester) im Feed. Der positive Nebeneffekt dabei ist, dass der – über den FCC-Prozess erhaltene – Bio-Kraftstoff praktisch vollständig sauerstofffrei ist.

Des Weiteren wurde gezeigt, dass der Einfluss der Reaktionstemperatur auf das Produktspektrum deutlich messbar ist. So steigen bei einer Temperaturerhöhung von 30 °C die Produktlumps deutlich an. Benzin steigt um 2 %, Crack-Gas hingegen sogar um 5 %. Das geht zulasten der schwereren Produktfraktionen LCO & Rückstand. So zeigt sich, dass ein höheres Temperaturniveau klar von Vorteil ist. Letztendlich ist die optimale Reaktionstemperatur jedoch einzig eine Frage der Optimierung: rechtfertigt der Zuwachs von Crack-Gas (und damit von Olefinen wie Propylen und Ethylen) den erhöhten Energieaufwand, bzw. kann diese Energie günstig bereitgestellt werden?

Die Beantwortung dieser Frage ist jedoch stark von den jeweiligen Gegebenheiten der Raffinerie abhängig, und kann daher nicht pauschal beantwortet werden.

Test von Katalysatoren mit hoher Olefin-Selektivität unter Berücksichtigung nicht-fossiler Einsatzstoffe

Wie bereits angedeutet machen die beim FCC-Prozess gewonnenen Olefine (allen voran Ethylen und Propylen) einen erheblichen Teil der Wertschöpfung aus. Sofern eine Raffinerie (oder jeder andere FCC-Betreiber) über einen genügend großen Abnehmer dieser Olefine verfügt, und auch die Kapazitäten in der Gasnachverarbeitung besitzt, ist es durchaus ökonomisch sinnvoll, das Produktspektrum zu den Gasen (und damit Olefinen) hin zu verlagern.

Eine Möglichkeit ist (wie bereits oben angesprochen), die Erhöhung des Temperaturniveaus innerhalb des FCC-Reaktors (dem Riser). Das kann jedoch unter Umständen andere Probleme mit sich führen (etwa falls die verwendeten Materialien wie Stähle oder Keramikauskleidungen nicht für diese Temperaturen ausgelegt sind).

Eine bessere Methode (mit nur geringer direkter Einflussnahmemöglichkeit) ist die Wahl eines anderen FCC-Katalysators. Da natürlich jeder Hersteller davon überzeugt ist, dass sein Produkt das beste sei, ist ein Test unumgänglich. In der Branche sind sog. MATs (*microactivity test*) üblich. Da diese jedoch nur auf einem Batch-Verfahren basieren, sind die Ergebnisse nur bedingt auf einen kontinuierlichen Prozess übertragbar.

Aus diesem Grund wurden in der vollkontinuierlichen FCC-Technikumsanlage an der TU Wien Tests mit vier verschiedenen Katalysatoren (drei mit hoher Olefin-Selektivität, ein Referenzkatalysator) durchgeführt. Das Versuchsprogramm umfasste dabei nicht nur die Variation der mittleren Risertemperatur, sondern auch den Einsatz von einem Pflanzenöl (hier wurde Rapsöl verwendet).

Es wurde gezeigt, dass die zu testenden Katalysatoren eine durchwegs höhere Gas-Selektivität aufweisen. Dabei sticht besonders der als KAT₁ bezeichnete Katalysator hervor. Bei Verwendung von KAT₁ wird das meiste Crack-Gas im Betrieb mit VGO erhalten. Damit ist auch die Olefinausbeute am höchsten.

Bei Verwendung von Rapsöl als Einsatzstoff zeigte sich, dass das erhaltene Produktspektrum der Katalysatoren ein anderes war als zuvor. Die Ergebnisse von VGO-Versuchen lassen sich also nicht vollständig auf Bioöle übertragen. Das ist insofern eine wichtige Erkenntnis, als damit gezeigt ist, dass das Cracken von Bioölen nach einem anderen Mechanismus als das Cracken von VGO ablaufen muss.

Wie bereits zuvor beschrieben fällt bei der Verwendung von Rapsöl Wasser im Produkt an. Dadurch sinkt die massenbezogene Konversionsrate deutlich ab (verglichen

mit VGO). Diese ist bei KAT₁ und KATbase am höchsten, und bei KAT₂ und KAT₃ am niedrigsten.

Das ist darauf zurückzuführen, dass KAT₃ sehr wenig Crack-Gas und KAT₂ sehr wenig Benzin produziert. Es scheint, als kämen beide Katalysatoren weniger gut mit dem biogenen Einsatzstoff zurecht als KAT₁ bzw. KATbase.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass KAT₁ – unabhängig von der Wahl des Einsatzstoffes – immer die meisten Olefine produziert. Die einzige Ausnahme ist die Bildung von Ethylen beim Einsatz von Rapsöl als Feed, da schneidet KAT₂ besser ab.

Verarbeitung von schweren biogenen Einsatzstoffen

Im Zuge der Forschungsarbeit an der beschriebenen FCC-Technikumsanlage wurde ebenfalls veröltes Lignin als Feed getestet. Aufgrund der Beschaffenheit (teilweise feste Partikel, sehr hohe Siedelage) gelang es nicht, diesen Einsatzstoff zu verarbeiten. Die Feedzuleitung der FCC-Anlage verkokte bei mehreren Versuchen jedes Mal innerhalb weniger Minuten – zuwenig, als dass das gewonnene Produkt mit Sicherheit auf den Einsatzstoff zurückgeführt werden konnte. Eine korrekte Auswertung und Bilanzierung war ebenfalls nicht möglich.

Ein gänzlich anderer Einsatzstoff könnte bei diesen Problemen möglicherweise hilfreich sein: *iso*-Pentan (*iC*₅).

Die Fragestellung lautete ursprünglich, ob sich *iC*₅ zu einer Beimischung zum FCC-Feedstrom eignet, mit der Absicht, den Volumenstrom zu erhöhen (etwa aus logistischen Gründen). Dabei sollte der *iC*₅-Anteil quasi nur im „Kreis geführt“ werden.

Dieser Feed ist ungewöhnlich leicht (Siedepunkt unter 28 °C) und bereitete dadurch gewisse Probleme in der Handhabung (z. B. beim Versuch den Feed mit einer Pumpe zu fördern). Gleichzeitig bewirkt die geringe Molekülgröße, dass *iC*₅ unter normalen FCC-Bedingungen (also einer mittleren Risertemperatur von ungefähr 550 °C) nicht gecrackt wird.

Es konnte folglich demonstriert werden, dass *iC*₅ zur Erhöhung eines FCC-Feedvolumenstroms geeignet ist. Aufgrund seiner geringen Viskosität besteht die Möglichkeit, dass – durch eine Beimischung zu schwereren Einsatzstoffen – diese verarbeitbar gemacht werden können. Auf diese Art könnte man einen zu starker Koksbildung neigenden Einsatzstoff in einem sehr geringem *effektiven* Feedmassenstrom verarbeiten, während der minimal nötige Volumenstrom nicht unterschritten würde.

6.1.2 Untersuchung von Katalysatoren mit reduziertem Seltenerd-Anteil

Ein anderes Kernthema dieser Dissertation ist die Evaluierung der Möglichkeiten zur Reduktion des Anteils an Seltenerd-Metallen bei der Herstellung von FCC-Katalysatoren.

Die Gewinnung von Seltenerd-Metallen ist, wie bereits erwähnt, ein sehr kostspieliges und umweltproblematisches Unterfangen. Darüber hinaus befördert es Raffinerien in westlichen Ländern in eine zweite Abhängigkeitssituation: neben der Abhängigkeit von erdölproduzierenden Ländern (die häufig eher politisch instabil sind) bei der Gewinnung von Rohöl, schafft die Notwendigkeit von Seltenerd-Metallen eine Abhängigkeit von dem Quasi-Monopolisten China.

Es konnte ein Projekt in Kooperation mit dem Katalysatorhersteller *W.R. Grace & Company* durchgeführt werden (unter der Leitung der OMV Refining & Marketing GmbH), welches die Leistung von Katalysatoren mit stark reduziertem Seltenerd-Metall-Anteil im FCC-Prozess untersuchen sollte. Der Gehalt an Seltenerd-Metallen im Katalysator dient – kurz gesagt – dazu, das Aluminium (Al^+) im Kristallgitter zu stabilisieren. Wenn es nicht ausreichend stabilisiert wird, so kann das Aluminium durch Wasserdampf bei hohen Temperaturen (also Bedingungen, wie sie im Regenerator vorkommen) aus dem Gitter herausgelöst werden. Man spricht hierbei von einer hydrothermalen Deaktivierung (bzw. der Hydrothermal-Stabilität im umgekehrten Fall).

Es wurden dabei zwei Katalysatoren (REF₁ und REF₂) mit einem ähnlichen – jedoch konventionell hergestellten – Katalysator getestet. Da die getesteten Katalysatoren Prototypen waren, konnten nur sehr geringe Mengen erhalten werden. Im Rahmen des Versuchsprogrammes wurden Experimente bei verschiedenen Risermitteltemperaturen durchgeführt. Es muss jedoch erwähnt werden, dass keiner der Katalysatoren lange genug getestet werden konnte, um eine etwaige Langzeitdeaktivierung beurteilen zu können.

Es zeigte sich, dass REF₁ (bei einem Seltenerd-Anteil von 0,1 %) eine sehr hohe Gas-Selektivität aufweist. Das bedeutet, dass er um ca. 3 % mehr Crack-Gas produziert als die beiden anderen Katalysatoren. Diese Optimierung führt jedoch zu einer deutlich geringeren Benzinausbeute (–6 %). Es ist anzunehmen, dass dies durch eine veränderte Matrixzusammensetzung bedingt wird (da die Matrix ja für die Umwandlung von LCO & Rückstand zu Benzin verantwortlich ist).

Die beiden anderen Katalysatoren, REF₂ (mit einem Seltenerd-Anteil von ebenfalls 0,1 %) und REFbase (der Referenzkatalysator mit einem Seltenerd-Anteil von 1,6 %) waren hinsichtlich ihres Produktspektrums sehr ähnlich. So zeigte der konventionell

hergestellte REFbase eine geringfügig höhere Konversionsrate (1 % höher), was jedoch nur auf eine höhere Umwandlung von LCO & Rückstand zu Benzin zurückzuführen ist.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse kann gesagt werden, dass die Verwendung von Seltenerd-Metallen bei der Herstellung von FCC-Katalysatoren nicht unbedingt notwendig ist. Die erhaltenen Konversionsraten sind in derselben Größenordnung wie die bei der Verwendung des Referenzkatalysators. Auch die Optimierung eines Katalysators (bei gleichzeitiger Reduktion des Anteils an Seltenerd-Metallen) hinsichtlich der Gasausbeute ist ohne Probleme möglich.

6.1.3 Rohstoffliches Recycling von Kunststoffen

Das dritte Kernthema dieser Dissertation ist die rohstoffliche Verwertung von Kunststoffen.

Die Verwertung von Kunststoffen erfolgt heutzutage meist in Form von stofflichem Recycling (Sortieren bzw. Trennen der Kunststofffraktionen aus dem gesammelten Abfall und anschließendes Einschmelzen und Neuverarbeiten) bzw. thermischer Verwertung (Verbrennung in einer Abfallbehandlungsanlage). Die dritte Möglichkeit beinhaltet die Deponierung, und ist daher nicht als Verwertung anzusehen.

Der hier verfolgte Ansatz stellt eine Form von rohstofflichem Recycling dar. Die (auch nur ungenau vorsortieren) Kunststoffabfälle werden dazu in einem ersten Schritt depolymerisiert. Dazu wird der Kunststoff – je nach Verfahren – mit oder ohne einem Katalysator in einem Lösungsmittel aufgelöst und erhitzt. Verfahren ohne benötigen üblicherweise höhere Temperaturen als jene mit Katalysator.

Im konkreten Fall wurden drei Proben zur Verfügung gestellt. Diese waren nach zwei verschiedenen Verfahren hergestellt worden: das erste Verfahren (patentiert von der OMV Refining & Marketing GmbH) ist ein nicht-katalytisches, das zweite Verfahren (von der Fa. Logmed Cooperation) hingegen verwendet einen Katalysator.

Die drei zur Verfügung gestellten Proben wurden in der FCC-Technikumsanlage verarbeitet. POLY₁ ist die Probe, die nach dem Herstellungsprozess der OMV Refining & Marketing GmbH gewonnen wurde, POLY₂ und POLY₃ nach dem Verfahren der Fa. Logmed Cooperation. Da von allen Depolymerisaten nur Testmuster (ca. 10 L) geliefert werden konnten, musste besondere Rücksicht auf einen sparsamen Einsatz genommen werden.

Das Versuchsprogramm inkludierte umfangreiche Testserien, bei denen der Einfluss der mittleren Risertemperatur genauso wie der Einfluss der Zusammensetzung des Feeds oder des Katalysator/Öl-Verhältnisses näher untersucht wurden.

Das Verhalten der Einsatzstoffe ist mit steigender Risermitteltemperatur sehr unterschiedlich. POLY₁ und POLY₂ zeigen eine starke Zunahme von Crack-Gas bei gleichzeitiger Abnahme von Benzin und LCO & Rückstand. Dadurch steigt die Konversionsrate ebenfalls an. Bei POLY₃ hingegen heben sich die Zu- bzw. Abnahme von Crack-Gas und Benzin gerade auf. Es kommt daher zu keinen (nennenswerten) Änderungen bei LCO & Rückstand und der Konversionsrate.

Es ist bemerkenswert, dass bei allen Einsatzstoffen Kokswerte in der Größenordnung, wie sie auch beim Einsatz von VGO auftreten, gemessen wurden. Das ist eine wichtige Voraussetzung für die Verwendung als FCC-Einsatzstoff. Darüber hinaus weisen die Depolymerisate eine ähnliche Olefinbildung wie VGO auf.

Es muss jedoch angemerkt werden, dass von keinem Depolymerisat eine Massenbilanz des Verölungsschrittes erhalten werden konnte. Dies mag auch mit dem frühen Stadium der Untersuchungen zu tun haben.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass diese Art, Kunststoffe (v. a. Polyolefine) zu verwerten, einen chemisch sehr interessanten Ansatz verfolgt. Man kann davon ausgehen, dass auf diesem Gebiet noch einige spannende Lösungen präsentiert werden.

6.2 Ausblick

Im Rahmen der Arbeit an dieser Dissertation konnte ein Großteil der aufgeworfenen Fragen auch beantwortet werden.

Interessante Anknüpfungspunkte zeigen sich v. a. beim Einsatz von schweren biogenen Feeds. Dazu zählt nicht nur verölte Biomasse, sondern etwa auch Pyrolyseöle oder Einsatzstoffe wie Tallpech (ein Rückstand aus der Papierindustrie). Da diese häufig zu (auch starken) Verkokungen neigen, ist es denkbar, dass die Verdünnung mit einem (idealerweise inerten) leichten Feed zu einer besseren Verarbeitbarkeit führt.

Den nächsten offenen Punkt stellt die Verarbeitung von depolymerisierten Kunststoffen dar. Während es bei der Bilanzierung aufseiten des FCC-Prozesses keine offenen Fragen gibt, kann eine seriöse Abschlussbewertung nur unter Berücksichtigung einer Massenbilanz des Verölungsprozesses erfolgen. Zum Zeitpunkt der Auswertung dieser Versuchsreihen konnte eine solche jedoch leider nicht erhalten werden. Dies hängt auch damit zusammen, dass das Verfahren – und alle Schritte und Informationen, die damit im Weiteren zu tun haben – geheim gehalten wurden.

Natürlich ist nicht nur die Gesamtbewertung dieses Prozesses offen. Es gibt auch einige Fragen hinsichtlich des Crackverhaltens der Depolymerisate. So kann anhand der Ergebnisse keine Aussage getroffen, ob (falls ja, welche) Unterschiede im Crackverhalten von Polyethylen und Polypropylen existieren. Untersuchungen mit Reinsubstanzen könnten z. B. Hinweise auf Unterschiede im Crackmechanismus liefern.

Die größte Aufgabe für die Zukunft stellt jedoch die Optimierung der weiterentwickelten FCC-Pilotanlage dar. Auch wenn hier bereits einiges an Vorarbeit geleistet wurde, so kann man doch davon ausgehen, dass noch einige Dinge zu erledigen sind.

Sobald die ersten Heißversuche durchgeführt und ausgewertet sein werden, kann dazu übergegangen werden, die Weiterentwicklungen der Komponenten der Anlage zu testen. Dabei ist v. a. das Katalysatorenentnahmesystem zu nennen. Dieses ermöglicht es, während des Betriebes eine Katalysatorprobe unter inerten Bedingungen zu erhalten. Der so gewonnene Katalysator kann dann auf Art und Menge der Beladung (etwa mittels einer thermogravimetrischen Analyse) hin untersucht werden. Dabei sind auch die Unterschiede in der Katalysatorbeladung interessant. Da die Anlage über zwei Entnahmestellen (vor dem Riser der regenerierte Katalysator und nach dem Riser der beladene) verfügt, können hier wertvolle Einblicke gewonnen werden.

Darüber hinaus verfügt die weiterentwickelte FCC-Anlage über einen dreistufigen Katalysatorkühler. Dieser kann dazu verwendet werden, um eine größere Temperaturdifferenz zwischen Regenerator und Riser zu schaffen (die Risermitteltemperatur hängt in großem Maße davon ab, mit welcher Temperatur der Katalysator eingezogen wird). Das kann dazu ausgenutzt werden, um ein Cracken bei niedrigen Temperaturen zu realisieren (bei gleichzeitig guter Katalysatorregeneration).

Daran anknüpfend bietet sich die Möglichkeit, den Zeolith-Katalysator durch ein inertes Bettmaterial zu ersetzen (z. B. Quarzsand). Dieses Material hätte dann nur die Funktion eines Wärmespeichers. So könnte in der FCC-Anlage ein thermisches Cracken (ohne tiefgreifende Umbaumaßnahmen) experimentell durchgeführt werden.

Vor allem der letzte Vorschlag zielt in die Richtung, aus Bioölen Diesel zu erhalten. Es bleibt abzuwarten, wie die Qualitäten eines so erhaltenen Kraftstoffes sind, bzw. wie die Analysen hinsichtlich der Sauerstofffreiheit ausfallen.

Appendix

Literaturdaten

Tabelle A1: Die Siedepunkte der – für Ottokraftstoffe – wichtigsten, nicht-heterozyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffe (Brown und Stein, 2012).

Klassifikation	Verbindung	Siedepunkt, T_S	
Monoaromaten	Benzol	$353,3 \pm 0,1$ K	$80,2$ °C
	Toluol	$383,8 \pm 0,2$ K	$110,7$ °C
	o-Xylol	$417,0 \pm 2,0$ K	$143,9$ °C
	m-Xylol	$412,3 \pm 0,3$ K	$139,2$ °C
	p-Xylol	$411,4 \pm 0,5$ K	$138,3$ °C
Diaromaten	Naphthalin	$490,0 \pm 5,0$ K	$216,9$ °C
Triaromaten	Anthracen	$613,1 \pm 0,3$ K	$340,0$ °C
	Phenanthren	$613,2 \pm 2,0$ K	$340,1$ °C

Tabelle A2: Die Siedepunkte der – für die Kalibration des SimDest-GCs relevanten – paraffinischen Kohlenwasserstoffe (Brown und Stein, 2012).

IUPAC-Name	Summenformel	Siedepunkt, T _S	
Pentan	C ₅ H ₁₂	309,2 K	36,1 °C
Hexan	C ₆ H ₁₄	341,9 K	68,8 °C
Heptan	C ₇ H ₁₆	371,5 K	98,4 °C
Octan	C ₈ H ₁₈	398,7 K	125,6 °C
Nonan	C ₉ H ₂₀	423,8 K	150,7 °C
Decan	C ₁₀ H ₂₂	447,2 K	174,1 °C
Undecan	C ₁₁ H ₂₄	468,0 K	194,9 °C
Dodecan	C ₁₂ H ₂₆	489,0 K	215,9 °C
Tridecan	C ₁₃ H ₂₈	507,0 K	233,9 °C
Tetradecan	C ₁₄ H ₃₀	523,0 K	249,9 °C
Pentadecan	C ₁₅ H ₃₂	540,0 K	266,9 °C
Hexadecan	C ₁₆ H ₃₄	554,0 K	280,9 °C
Heptadecan	C ₁₇ H ₃₆	575,0 K	301,9 °C
Octadecan	C ₁₈ H ₃₈	589,3 K	316,2 °C
Nonadecan	C ₁₉ H ₄₀	602,9 K	329,8 °C
Icosan	C ₂₀ H ₄₂	616,2 K	343,1 °C
Henicosan	C ₂₁ H ₄₄	629,7 K	356,6 °C
Docosan	C ₂₂ H ₄₆	641,8 K	368,7 °C
Tricosan	C ₂₃ H ₄₈	653,2 K	380,1 °C
Tetracosan	C ₂₄ H ₅₀	664,5 K	391,4 °C
Pentacosan	C ₂₅ H ₅₂	675,1 K	402,0 °C
Triacontan	C ₃₀ H ₆₂	722,9 K	449,8 °C
Pentatriacontan	C ₃₅ H ₇₂	763,2 K	490,1 °C
Tetracontan	C ₄₀ H ₈₂	798,2 K	525,0 °C

Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol
C/O	Katalysator/Öl-Verhältnis, <i>catalyst/oil-ratio</i>
CERTH	Centre for Research & Technology Hellas
CPERI	Chemical Process and Energy Resources Institute
CPS₃	zyklisches Steamen mit Propylen, <i>cyclic propylene steaming</i>
EZ	Esterzahl [mg KOH/g Fett]
FAME	Fettsäuremethylester, <i>fatty acid methyl esters</i>
FCC	Katalytisches Spalten im Wirbelbett, <i>fluid catalytic cracking</i>
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gas-Chromatograph
GSO	Geklärtes Sumpföl
HDPE	schwach verzweigtes Polyethylen (hoher Dichte), <i>high density polyethylene</i>
HDS	Hydrodesulfurierung
iC₅	<i>iso</i> -Pentan
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IZ	Iodzahl [g I ₂ /100 g Fett]
LCO	Leichtes Kreislauföl, <i>light cycle oil</i>
LDPE	stark verzweigtes Polyethylen (geringer Dichte), <i>low density polyethylene</i>
LLDPE	lineares Polyethylen (geringer Dichte), <i>linear low density polyethylene</i>
MEK	Methyl-Ethyl-Keton
MON	Motor-Oktananzahl, <i>motor octane number</i>
NDIR	nicht-dispersive Infrarotmessung
PAN	Polyacrylnitril

Abkürzungsverzeichnis

PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PIB	Polyisobutylen, auch als Butylkautschuk bekannt
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PU	Polyurethan
PVC	Polyvinylchlorid
POZ	Peroxidzahl [mval O ₂ /kg Fett]
RE	Seltene Erden, <i>rare earth</i>
REUSY	ultra-stabiler Y-Zeolith mit Seltenerden-Anteil, <i>rare-earth ultra-stable Y-type zeolite</i>
RME	Rapsmethylester, <i>rape seed oil methyl esters</i>
RON	erforschte Oktanzahl, <i>researched octane number</i>
SAM	selektive Aktivmatrix, <i>selective active matrix</i>
SPS	speicherprogrammierbare Steuerung
SZ	Säurezahl [mg KOH/g Fett]
TAG	Triglycerid (korrekt: Triacylglycerol)
UCS	Größe der Elementarzelle, <i>unit cell size</i>
VGO	Vakuumgasöl, <i>vacuum gas oil</i>
VOCs	Flüchtige organische Verbindungen, <i>volatile organic compounds</i>
VPS	verbindungsprogrammierte Steuerung
VZ	Verseifungszahl [mg KOH/g Fett]
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WTO	Welthandelsorganisation, <i>World Trade Organization</i>
XRD	Röntgenbeugung, <i>X-ray diffraction</i>
Z/M	Zeolith/Matrix-Verhältnis
ZSA	innere Katalysatoroberfläche, <i>zeolite surface area</i>
ZSM-5	formselektiver Zeolith, <i>Zeolite Socony Mobil – 5</i>

Symbolverzeichnis

A	Querschnittsfläche der Wirbelschicht, [m ²]
A_0	Größe der Elementarzelle, [Å]
C/O	Katalysator/Öl-Verhältnis, [-]
g	Erdbeschleunigung, $g = 9,81$ [m/s ²]
H	Höhe der Wirbelschicht, [m]
K	massenbezogene Konversionsrate, [-]
\dot{m}_{Benzin}	Massenstrom an (Produkt-) Benzin, [kg/s]
\dot{m}_{Feed}	Feedmassenstrom, [kg/s]
\dot{m}_{Gas}	Massenstrom an (Crack-) Gas, [kg/s]
m_{Kat}	Masse des Katalysators, [kg]
\dot{m}_{Kat}	Katalysator-Umlauftrate, [kg/s]
N_{Al}	Anzahl der Al-Atome in der Elementarzelle, [-]
N_{Si}	Anzahl der Si-Atome in der Elementarzelle, [-]
$T_{Riser,m}$	mittlere Risertemperatur, [°C]
T_S	Siedetemperatur, [°C]
V	Volumen der Wirbelschicht, [m ³]
x_{Fl}	Volumsanteil in der flüssigen Phase, [Vol.-%]
Δp	Druckverlust in der Wirbelschicht, [mbar]
Δp_{Reg}	Regeneratordruck (Überdruck gegen Atmosphäre), [mbar]
Δt_U	Zeitdauer der Umlaufratenmessung, [s]
ϵ	Porosität, [-]
ρ_{Gas}	Dichte des Fluidisierungsgases, [kg/m ³]
ρ_{Kat}	Dichte des Katalysators, [kg/m ³]

Abbildungsverzeichnis

1.1	Weltweite Produktion an Seltenerd-Metallen (1950 – 2006)	4
2.1	Siedekurve von Vakuumgasöl	10
2.2	Exemplarische Strukturen der wichtigsten Komponenten von VGO . .	10
2.3	Siedekurve von LCO	13
2.4	Weltweite Kunststoffherzeugung (1950 – 2011)	15
2.5	Lebenszyklus von Kunststoff in Europa (2011)	16
2.6	Gesamteuropäische Post-Consumer-Kunststoffabfälle (2006 – 2011) . .	17
2.7	Europäische Kunststoff-Verwertungsraten (2011)	18
2.8	Siedekurve von POLY ₁	20
2.9	Siedekurve von POLY ₂	22
2.10	Siedekurve von POLY ₃	23
2.11	Strukturformel von iC ₅	25
2.12	Zusammensetzung von <i>iso</i> -Pentan	25
2.13	Strukturformel eines Triglycerides	26
2.14	Veränderungen von Öl-Inhaltsstoffen während der Raffination	31
2.15	Preisentwicklung von Crude Glycerin (1995 – 2005)	37
2.16	Strukturformel von FAME	38
2.17	Zusammensetzung von FAME	39
3.1	Verlauf der Aktivierungsenergie bei katalysierter bzw. unkatalysierter Reaktion	42
3.2	Bedeutung von Katalysatoren für die chemische Industrie	44
3.3	Katalysatorstandzeiten einiger wichtiger Verfahren	52
3.4	Kristallgitter und REM-Aufnahme eines Y-Zeolithen	57
3.5	Prinzip der Formselektivität von Zeolithen	58
3.6	Darstellung der kubischen Elementarzelle eines Y-Zeolithen	58
3.7	Einfluss der Größe der Elementarzelle eines Zeolithen auf seine Koks- bildungsneigung	59
3.8	Synthese von Y-Zeolithen	61
3.9	Der Einfluss des Z/M-Verhältnisses auf die Produktverteilung	64
4.1	Zuordnung der Produkte zu den Lumps	76
4.2	Schema der Umlaufratenmessung	79

Abbildungsverzeichnis

4.3	Schema der ersten FCC-Technikumsanlage	81
4.4	R&I-Fließschema des ersten FCC-Prototyps	84
4.5	Schema der zweiten FCC-Pilotanlage	85
4.6	R&I-Fließschema des zweiten FCC-Prototyps	88
5.1	Lumps bei Variation der Zusammensetzung des Feeds (bei Verwendung von FAME)	92
5.2	Olefine bei Variation der Zusammensetzung des Feeds (bei Verwendung von FAME)	93
5.3	Lumps bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von FAME)	94
5.4	Olefine bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von FAME)	95
5.5	Partikelspektrum von KATbase	99
5.6	Lumps bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von KATbase)	100
5.7	Olefine bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von KATbase)	101
5.8	Lumps bei Variation der Zusammensetzung des Feeds (bei Verwendung von KATbase)	102
5.9	Olefine bei Variation der Zusammensetzung des Feeds (bei Verwendung von KATbase)	103
5.10	Partikelspektrum von KAT ₁	104
5.11	Lumps bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von KAT ₁)	105
5.12	Olefine bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von KAT ₁)	106
5.13	Lumps bei Variation der Zusammensetzung des Feeds (bei Verwendung von KAT ₁)	107
5.14	Olefine bei Variation der Zusammensetzung des Feeds (bei Verwendung von KAT ₁)	108
5.15	Partikelspektrum von KAT ₂	109
5.16	Lumps bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von KAT ₂)	110
5.17	Olefine bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von KAT ₂)	111
5.18	Lumps bei Variation der Zusammensetzung des Feeds (bei Verwendung von KAT ₂)	112
5.19	Olefine bei Variation der Zusammensetzung des Feeds (bei Verwendung von KAT ₂)	113
5.20	Partikelspektrum von KAT ₃	114
5.21	Lumps bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von KAT ₃)	115
5.22	Olefine bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von KAT ₃)	116
5.23	Lumps bei Variation der Zusammensetzung des Feeds (bei Verwendung von KAT ₃)	117
5.24	Olefine bei Variation der Zusammensetzung des Feeds (bei Verwendung von KAT ₃)	118
5.25	Lumps der Katalysatorstudie im Vergleich	119

5.26	Olefine der Katalysatorstudie im Vergleich	121
5.27	Lumps der Katalysatorstudie mit Bioöl als Feed im Vergleich	122
5.28	Olefine der Katalysatorstudie mit Bioöl als Feed im Vergleich	124
5.29	Partikelspektrum von REFbase	128
5.30	Lumps bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von REFbase)	129
5.31	Olefine bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von REFbase)	130
5.32	Partikelspektrum von REF ₁	131
5.33	Lumps bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von REF ₁)	132
5.34	Olefine bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von REF ₁)	133
5.35	Partikelspektrum von REF ₂	134
5.36	Lumps bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von REF ₂)	135
5.37	Olefine bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von REF ₂)	136
5.38	Lumps der Katalysatorstudie 2 im Vergleich	137
5.39	Olefine der Katalysatorstudie 2 im Vergleich	139
5.40	Siedekurve von POLY ₁	142
5.41	Lumps bei Variation der Zusammensetzung des Feeds (bei Verwendung von POLY ₁)	143
5.42	Olefine bei Variation der Zusammensetzung des Feeds (bei Verwendung von POLY ₁)	144
5.43	Lumps bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von POLY ₁)	145
5.44	Olefine bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von POLY ₁)	146
5.45	Lumps bei Variation des C/O-Verhältnisses (bei Verwendung von POLY ₁)	147
5.46	Olefine bei Variation der Zusammensetzung des Feeds (bei Verwendung von POLY ₁)	148
5.47	Siedekurve von POLY ₂	149
5.48	Lumps bei Variation der Zusammensetzung des Feeds (bei Verwendung von POLY ₂)	150
5.49	Olefine bei Variation der Zusammensetzung des Feeds (bei Verwendung von POLY ₂)	151
5.50	Lumps bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von POLY ₂)	152
5.51	Olefine bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von POLY ₂)	153
5.52	Lumps bei Variation des C/O-Verhältnisses (bei Verwendung von POLY ₂)	154
5.53	Olefine bei Variation der Zusammensetzung des Feeds (bei Verwendung von POLY ₂)	155
5.54	Siedekurve von POLY ₂	156
5.55	Lumps bei Variation der Zusammensetzung des Feeds (bei Verwendung von POLY ₃)	157

5.56	Olefine bei Variation der Zusammensetzung des Feeds (bei Verwendung von POLY ₃)	158
5.57	Lumps bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von POLY ₃)	159
5.58	Olefine bei Variation der Risertemperatur (bei Verwendung von POLY ₃)	160
5.59	Lumps bei Variation des C/O-Verhältnisses (bei Verwendung von POLY ₃)	161
5.60	Olefine bei Variation der Zusammensetzung des Feeds (bei Verwendung von POLY ₃)	162
5.61	Lumps der Depolymerisate im Vergleich	163
5.62	Olefine der Depolymerisate im Vergleich	164
5.63	Lumps bei Variation der Zusammensetzung des Feeds (bei Verwendung von iC ₅)	167
5.64	Olefine & Hauptgaskomponenten bei Variation der Zusammensetzung des Feeds (bei Verwendung von iC ₅)	168

Tabellenverzeichnis

1.1	Die Häufigkeit der Metalle der Seltenen Erden in der Erdkruste	5
2.1	Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des verwendeten Vakuumgasöls	11
2.2	Die chemische Zusammensetzung von LCO	13
2.3	Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von POLY ₁	21
2.4	Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von POLY ₂	22
2.5	Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von POLY ₃	24
4.1	Die Daten und Betriebsparameter des Gas-GCs	77
4.2	Die Daten und Betriebsparameter des SimDest-GCs	77
4.3	Die Eckdaten der ersten FCC-Technikumsanlage	82
4.4	Die Eckdaten der zweiten FCC-Pilotanlage	86
5.1	Die wichtigsten Eigenschaften der Seltenerd-reduzierten Katalysatoren	127
A1	Siedepunkte wichtiger Aromaten	180
A2	Siedepunkte wichtiger Paraffine	181

Literatur

- Achten, W., L. Verchot, Y. Franken, E. Mathijs, V. Singh, R. Aerts und B. Muys (2008). „Jatropha bio-diesel production and use“. In: *Biomass and Bioenergy* 32.12, S. 1063–1084. ISSN: 0961-9534. DOI: 10.1016/j.biombioe.2008.03.003.
- Acmite Market Intelligence (2011). *Market Report: Global Catalyst Market*. Techn. Ber. Acmite Market Intelligence.
- Adewuyi, Y., D. Klocke und J. Buchanan (1995). „Effects of high-level additions of ZSM-5 to a fluid catalytic cracking (FCC) RE-USY catalyst“. In: *Applied Catalysis A: General* 131.1, S. 121–133. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/0926-860X(95)00124-7.
- Agarwal, A. K. (2007). „Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines“. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 33.3, S. 233–271. ISSN: 0360-1285. DOI: 10.1016/j.pecs.2006.08.003.
- Alkemade, U. und S. Paloumbis (Apr. 1995). „Novel FCC Catalyst Systems for Resid Processing“. In: *Catalysts in Petroleum Refining and Petrochemical Industries, 1995: Proceedings of the 2nd International Conference on Catalysts in Petroleum Refining and Petrochemical Industries*. Hrsg. von M. Absi-Halabi, J. Beshara, H. Qabazard und A. Stanislaus. Bd. 100. Kuwait: Elsevier, Amsterdam, NED.
- Angyal, A., N. Miskolczi, L. Bartha und I. Valkai (2009). „Catalytic cracking of polyethylene waste in horizontal tube reactor“. In: *Polymer Degradation and Stability* 94.10, S. 1678–1683. ISSN: 0141-3910. DOI: 10.1016/j.polymdgradstab.2009.06.024.
- APME, A. (2012). *Plastics – the Facts 2012*. Techn. Ber. Association of Plastics Manufacturers in Europe (APME), Belgium.
- Atabani, A., A. Silitonga, I. Badruddin, T. Mahlia, H. Masjuki und S. Mekhilef (2012). „A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16.4, S. 2070–2093. ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2012.01.003.
- Atabani, A., A. Silitonga, H. Ong, T. Mahlia, H. Masjuki, I. Badruddin und H. Fayaz (2013). „Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18, S. 211–245. ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2012.10.013.

- Bagri, R. und P. T. Williams (2002). „Catalytic pyrolysis of polyethylene“. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 63.1, S. 29–41. ISSN: 0165-2370. DOI: 10.1016/S0165-2370(01)00139-5.
- Baillie, C. (Mai 2011). „Development of RE-Free and Low RE Catalysts“. In: *Middle East Downstream Week 2011*. World Refining Association. Abu Dhabi, UAE.
- Beyer, H., W. Walter und W. Francke (2004). *Lehrbuch der organischen Chemie*. 24. Aufl. S. Hirzel Verlag, Stuttgart. ISBN: 3-7776-1221-9.
- Bielansky, P. (2012). „Alternative Feedstocks in Fluid Catalytic Cracking“. Dissertation. TU Wien.
- Bielansky, P., A. Reichhold und C. Schönberger (2010). „Catalytic cracking of rapeseed oil to high octane gasoline and olefins“. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 49, S. 873–880. ISSN: 0255-2701. DOI: DOI:10.1016/j.cep.2010.04.012.
- Bielansky, P., A. Reichhold und A. Weinert (Mai 2011). „Production of Gasoline and Gaseous Olefins : Catalytic Co-Cracking of Pyrolysis Oil Residue“. In: *Proceedings of the Tenth Int. Conference on Circulating Fluidized Beds and Fluidization Technology - CFB -10*. Hrsg. von T. M. Knowlton. Sunriver, Oregon, USA: ECI, New York, S. 233–240. ISBN: 978-1-4507-7082-5.
- Bielansky, P., A. Weinert, C. Schönberger und A. Reichhold (2011). „Catalytic conversion of vegetable oils in a continuous FCC pilot plant“. In: *Fuel Processing Technology* 92.12, S. 2305–2311. ISSN: 0378-3820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.07.021.
- Bielansky, P., A. Weinert, C. Schönberger und A. Reichhold (2012). „Gasoline and gaseous hydrocarbons from fatty acids via catalytic cracking“. In: *Biomass Conversion and Biorefinery* 2.1, S. 53–61. ISSN: 2190-6815. DOI: DOI:10.1007/s13399-011-0027-x.
- Brown, R. L. und S. E. Stein (2012). „Boiling Point Data“. In: *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. Hrsg. von P. J. Linstrom und W. G. Mallard. National Institute of Standards und Technology, Gaithersburg MD.
- Büchel, K. H., H.-H. Moretto und P. Woditsch (1999). *Industrielle Anorganische Chemie*. 3. Aufl. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 3-527-28858-9.
- Buchmeiser, M. R. (2003). *Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 3-527-30630-7.
- Campanati, M., G. Fornasari und A. Vaccari (2003). „Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts“. In: *Catalysis Today* 77.4, S. 299–314. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00375-9.
- Cardona, S. C. und A. Corma (2000). „Tertiary recycling of polypropylene by catalytic cracking in a semibatch stirred reactor: Use of spent equilibrium FCC commercial catalyst“. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 25.2-3, S. 151–162. ISSN: 0926-3373. DOI: 10.1016/S0926-3373(99)00127-7.
- Carle, R. und M. Gänzle (Nov. 2008). „Fettgewinnung“. In: *Römpp Online*. Hrsg. von G. Eisenbrand und P. Schreier. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

- Cerqueira, H., G. Caeiro, L. Costa und F. Ramôa Ribeiro (2008). „Deactivation of FCC catalysts“. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 292.1-2, S. 1–13. ISSN: 1381-1169. DOI: 10.1016/j.molcata.2008.06.014.
- Demirbas, A. (2007). „Importance of biodiesel as transportation fuel“. In: *Energy Policy* 35.9, S. 4661–4670. ISSN: 0301-4215. DOI: 10.1016/j.enpol.2007.04.003.
- Demirbas, A. (2009). „Progress and recent trends in biodiesel fuels“. In: *Energy Conversion and Management* 50.1, S. 14–34. ISSN: 0196-8904. DOI: 10.1016/j.enconman.2008.09.001.
- Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft (2011). *Fettsäurezusammensetzung wichtiger pflanzlicher und tierischer Speisefette und -öle*. URL: <http://www.dgfett.de/material/fszus.php> (besucht am 28.11.2012).
- Dupain, X., D. J. Costa, C. J. Schaverien, M. Makkee und J. A. Moulijn (März 2007). „Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions“. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 72.1-2, S. 44–61.
- Ergonul, N. (März 2012). „Grace FCC Catalyst Technology for Heavy Feedstock Processing“. In: *Presentation*. W.R. Grace & Company.
- Ernst, S. (Aug. 2006). „Reformieren“. In: *Römpp Online*. Hrsg. von B. Dill, F. R. Heiker, A. Kirschning und F. Faupel. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Ertl, G. und T. Gloyna (2003). „Katalyse: Vom Stein der Weisen zu Wilhelm Ostwald“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 217, S. 1207–1220. DOI: 10.1524/zpch.217.10.1207.20496.
- Escobar, A. S., M. M. Pereira und H. S. Cerqueira (2008). „Effect of iron and calcium over USY coke formation“. In: *Applied Catalysis A: General* 339.1, S. 61–67. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.01.008.
- Eurostat (2012a). *Bevölkerung am 1. Januar (2012)*. URL: <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/tgm/table.do?tab=table&language=de&pcode=tps00001> (besucht am 24.11.2012).
- Eurostat (2012b). *Erwerbstätigenquote (2011)*. URL: <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/tgm/table.do?tab=table&language=de&pcode=tsdec420&tableSelection=3> (besucht am 24.11.2012).
- FAZ (13. März 2012). „EU und Vereinigte Staaten verklagen China“. In: *Frankfurter Allgemeine Zeitung*.
- Fechete, I., Y. Wang und J. C. Védrine (2012). „The past, present and future of heterogeneous catalysis“. In: *Catalysis Today* 189.1, S. 2–27. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.04.003.
- Franzke, C., Hrsg. (1996). *Allgemeines Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. 3. Aufl. B. Behr's Verlag GmbH & Co.KG, Hamburg. ISBN: 978-3-86022-234-8.
- Froment, G. (1980). „A Quantitative Approach of Catalyst Deactivation by Coke Formation“. In: *Catalyst Deactivation*. Hrsg. von B. Delmon und G. Froment. Bd. 6. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, S. 1–19. DOI: 10.1016/S0167-2991(08)65215-5.

- Gary, J. H., G. E. Handwerk und M. J. Kaiser (2007). *Petroleum Refining: Technology and Economics*. 5. Aufl. CRC Press.
- Geldsetzer, F. (März 2006). „Dreiwegekatalysator“. In: *Römpp Online*. Hrsg. von T. Gamse und U. Dingerdissen. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Glassl, B. (Dez. 2009). „Zeolithe“. In: *Römpp Online*. Hrsg. von T. Gamse und U. Dingerdissen. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Golesworthy, T. (1999). „A review of industrial flue gas cleaning“. In: *Filtration & Separation* 36.6, S. 16–19. ISSN: 0015-1882. DOI: 10.1016/S0015-1882(99)80139-6.
- Gutiérrez, A., J. M. Arandes, P. Castaño, M. Olazar und J. Bilbao (2012). „Enhancement of aromatic hydro-upgrading on a Pt catalyst by promotion with Pd and shape-selective supports“. In: *Fuel Processing Technology* 101, S. 64–72. ISSN: 0378-3820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.03.014.
- Haxel, G. B., J. B. Hedrick und G. J. Orris (Nov. 2002). *Rare Earth Elements – Critical Resources for High Technology*. U.S. Geological Survey (USGS). URL: <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/fs087-02.pdf>.
- Hay, D., H. Jaeger und G. West (März 1985). „Examination of the monoclinic/orthorhombic transition in silicalite using XRD and silicon NMR“. In: *Journal of Physical Chemistry* 89.7, S. 1070–1072. DOI: 10.1021/j100253a005.
- Hofbauer, H. (2007). *Wirbelschichttechnik – Grundlagen*. Vorlesungsskript. TU Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften.
- Hofer, W. (2012). „Verfahren und Vorrichtung zur energieeffizienten Aufbereitung sekundärer Lagerstätten“. DE. WO 2012/149590 A1 (Trabrennstrasse 6-8, 1020 Wien).
- Jeon, H. J., S. K. Park und S. I. Woo (2006). „Evaluation of vanadium traps occluded in resid fluidized catalytic cracking (RFCC) catalyst for high gasoline yield“. In: *Applied Catalysis A: General* 306, S. 1–7. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.02.048.
- Kaminsky, W., M. Predel und A. Sadiki (2004). „Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed“. In: *Polymer Degradation and Stability* 85.3. The 42nd IUPAC Microsymposium on Degradation, Stabilisation and Recycling of Polymers, and The 2nd International Conference on Modification, Degradation and Stabilisation of polymers (MoDeSt)., S. 1045–1050. ISSN: 0141-3910. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2003.05.002.
- Kammerer, D. R., T. Kolter und H. Heydt (Nov. 2010). „Fette und Öle“. In: *Römpp Online*. Hrsg. von G. Eisenbrand und P. Schreier. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Karagöz, S., T. Karayildirim, S. Uçar, M. Yuksel und J. Yanik (2003). „Liquefaction of municipal waste plastics in VGO over acidic and non-acidic catalysts“. In: *Fuel* 82.4, S. 415–423. ISSN: 0016-2361. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00250-8.

- Koh, M. Y. und T. I. M. Ghazi (2011). „A review of biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15.5, S. 2240–2251. ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2011.02.013.
- Kolter, T. und J. Hartmann-Schreier (Aug. 2008). „Triacylglycerole“. In: *Römpf Online*. Hrsg. von B. Dill, F. R. Heiker, A. Kirschning und F. Faupel. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Lide, D. R., Hrsg. (2005). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 85. Aufl. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA. Kap. 14.
- Liedtke, M. und H. Elsner (Nov. 2009). *Seltene Erden*. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. URL: http://www.bgr.bund.de/DE/Gemeinsames/Produkte/Downloads/Commodity_Top_News/Rohstoffwirtschaft/31_erden.pdf?__blob=publicationFile&v=2.
- Löffler, G. (2005). *Basiswissen Biochemie*. 6. Aufl. Springer Medizin Verlag, Heidelberg. ISBN: 3-540-23885-9.
- Logmed Cooperation GmbH (2011). *Logoil*® - Technik. URL: <http://www.logmed-coop.de/produkte/logoil/index.html> (besucht am 21.11.2012).
- Ma, F. und M. A. Hanna (1999). „Biodiesel production: a review“. In: *Bioresource Technology* 70.1, S. 1–15. ISSN: 0960-8524. DOI: 10.1016/S0960-8524(99)00025-5.
- Mahanta, P. und A. Shrivastava (2011). *Technology development of bio-diesel as an energy alternative*.
- Manecke, G. und W. Storck (1978). „Polymere Katalysatoren“. In: *Angewandte Chemie* 90, S. 691–704.
- Marcilla, A., A. Gómez-Siurana und D. Berenguer (2008). „Study of the decomposition of low density polyethylene blends with vacuum gas oils: Evolution of the gases“. In: *Polymer Degradation and Stability* 93.12, S. 2204–2213. ISSN: 0141-3910. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2008.07.019.
- Martínez, C. und A. Corma (2011). „Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes“. In: *Coordination Chemistry Reviews* 255.13-14, S. 1558–1580. ISSN: 0010-8545. DOI: 10.1016/j.ccr.2011.03.014.
- Matissek, R., G. Steiner und M. Fischer (2009). *Lebensmittelanalytik*. 4. Aufl. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. ISBN: 9783540922049.
- Miskolczi, N., L. Bartha, G. Deák und B. Jóver (2004). „Thermal degradation of municipal plastic waste for production of fuel-like hydrocarbons“. In: *Polymer Degradation and Stability* 86.2, S. 357–366. ISSN: 0141-3910. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2004.04.025.
- Mittasch, A. und E. Theis (1932). *Von Davy bis Deacon. Ein halbes Jahrhundert Grenzflächenkatalyse*. Verlag Chemie, G.m.b.H., Weinheim.
- Neuma de Castro Dantas, T., A. d. Silva und A. Neto (2001). „New microemulsion systems using diesel and vegetable oils“. In: *Fuel* 80.1, S. 75–81. ISSN: 0016-2361. DOI: 10.1016/S0016-2361(00)00068-5.

- Noyori, R. (Dez. 2001). „Asymmetric Catalysis: Science and Opportunities“. Nobel Laureate Lecture, Stockholm, Schweden.
- Ostwald, W. (1894). „Referate“. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 15, S. 706.
- Ramakrishnan, C. (2004). „Umfassende Untersuchungen zur katalytischen Konversion von Bioölen in einer vollkontinuierlichen FCC-Technikumsanlage“. Dissertation. TU Wien.
- Reichhold, A. (1996). „Entwicklung von Reaktions/Regenerationssystemen für Adsorptions/Desorptionsprozesse und für katalytisches Cracken auf Basis von intern zirkulierenden Wirbelschichten“. Dissertation. TU Wien.
- Reichhold, A., C. Ramakrishnan und P. Wlaschitz (2004). „Alternative FCC-Feedstocks: Recycling of used frying oils“. In: *Proceedings of the 11th Conference of Fluidization*, S. 571–578.
- Reichhold, A., T. Strauss und C. Ramakrishnan (2002). „Oils from biological sources as possible feedstocks for FCC-processes“. In: *Proceedings of the 7th Circulating Fluidized Bed Technology Conference*, S. 913–920.
- Reinicke, K. M., N. Liermann, R. Remer und G. Alfke (2005). „Aufsuchung, Gewinnung und Verarbeitung von Kohlenwasserstoffen“. In: *Winnacker-Küchler: Chemische Technik*. Hrsg. von R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa und A. Oberholz. 5. Aufl. Bd. 4. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Kap. 1.
- Römpp (März 2002a). „Fischer-Tropsch-Synthese“. In: *Römpp Online*. Hrsg. von B. Dill, F. R. Heiker, A. Kirschning und F. Faupel. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Römpp (März 2002b). „Katalyse“. In: *Römpp Online*. Hrsg. von T. Gamse und U. Dingerdissen. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Römpp (März 2002c). „Kracken“. In: *Römpp Online*. Hrsg. von B. Dill, F. R. Heiker, A. Kirschning und F. Faupel. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Römpp (März 2002d). „Pyrolyse“. In: *Römpp Online*. Hrsg. von T. Gamse und U. Dingerdissen. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Sarı, A. und K. Kaygusuz (2003). „Some fatty acids used for latent heat storage: thermal stability and corrosion of metals with respect to thermal cycling“. In: *Renewable Energy* 28.6, S. 939–948. ISSN: 0960-1481. DOI: 10.1016/S0960-1481(02)00110-6.
- Schablitzky, H. (2008). „Katalytische Konversion pflanzlicher Öle in Kohlenwasserstoffe mittels vollkontinuierlicher FCC-Pilotanlage“. Dissertation. TU Wien.
- Schiff, J., Hrsg. (1914). *Briefwechsel zwischen Goethe und Johann Wolfgang Döbereiner (1810-1830)*.
- Schönberger, C. (2010). „Fischer-Tropsch und Fluid Catalytic Cracking: Zwei alternative Technologien zur Herstellung von flüssigen Treibstoffen aus Biomasse“. Dissertation. TU Wien.
- Schreier, P., R. Carle und M. Gänzle (Jan. 2012). „Fettraffination“. In: *Römpp Online*. Hrsg. von G. Eisenbrand und P. Schreier. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Shah, S., A. Sharma und M. Gupta (2004). „Extraction of oil from *Jatropha curcas* L. seed kernels by enzyme assisted three phase partitioning“. In: *Industrial Crops*

- and Products* 20.3, S. 275–279. ISSN: 0926-6690. DOI: 10.1016/j.indcrop.2003.10.010.
- Shah, S., A. Sharma und M. Gupta (2005). „Extraction of oil from *Jatropha curcas* L. seed kernels by combination of ultrasonication and aqueous enzymatic oil extraction“. In: *Bioresource Technology* 96.1, S. 121–123. ISSN: 0960-8524. DOI: 10.1016/j.biortech.2004.02.026.
- Singh, S. und D. Singh (2010). „Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review“. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14.1, S. 200–216. ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/j.rser.2009.07.017.
- Singhabhandhu, A. und T. Tezuka (2010). „A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock“. In: *Energy* 35.6. 7th International Conference on Sustainable Energy Technologies, S. 2493–2504. ISSN: 0360-5442. DOI: 10.1016/j.energy.2010.02.047.
- Spiegel (9. Apr. 2012). „China verstärkt Kontrolle über Hightech-Metalle“. In: *Der Spiegel*.
- Srivastava, A. und R. Prasad (2000). „Triglycerides-based diesel fuels“. In: *Renewable & sustainable energy reviews* 4.2, S. 111–133. ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/S1364-0321(99)00013-1.
- Starks, C. M., C. L. Liotta und M. Halpern (1994). *Phase-transfer catalysis: fundamentals, applications & industrial perspectives*. Chapman & Hall, New York, USA. ISBN: 0-412-04071-9.
- Uçar, S., S. Karagöz, T. Karayildirim und J. Yanik (2002). „Conversion of polymers to fuels in a refinery stream“. In: *Polymer Degradation and Stability* 75.1, S. 161–171. ISSN: 0141-3910. DOI: 10.1016/S0141-3910(01)00215-4.
- Varga, C., S. Koppatz, C. Pfeifer und H. Hofbauer (2010). „Hot Gas Cleaning of Biomass Derived Syngas by Catalytic Filter Candles“. In: *Proceedings of the 18th European Biomass Conference and Exhibition - Lyon 2010*. ISBN: 8-889-40756-5.
- Weinert, A. (2009). „Katalytisches Cracken Alternativer Einsatzstoffe aus Erneuerbaren Ressourcen“. Diplomarbeit. TU Wien.
- Weinert, A., P. Bielansky und A. Reichhold (2012). „Upgrading Biodiesel into Oxygen-Free Gasoline: New Applications for the FCC-Process“. In: *APCBEE Procedia* 1. International Conference on Environmental Science and Development (ICESD 2012), 5-7 January 2012, Hong Kong, S. 147–152. ISSN: 2212-6708. DOI: 10.1016/j.apcbee.2012.03.024.
- Weinert, A., A. Reichhold, P. Bielansky, C. Schönberger und B. Schumi (Mai 2011). „Bio-Gasoline from *Jatropha* Oil : New Applications for the FCC-Process“. In: *Proceedings of the Tenth Int. Conference on Circulating Fluidized Beds and Fluidization Technology - CFB -10*. Hrsg. von T. M. Knowlton. Sunriver, Oregon, USA: ECI, New York, S. 201–208. ISBN: 978-1-4507-7082-5.
- Weinhold, B. (März 2006). „Acetyl-CoA“. In: *Römpp Online*. Hrsg. von B. Dill, F. R. Heiker, A. Kirschning und F. Faupel. Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

- Weitkamp, J. und R. Gläser (2004). „Katalyse“. In: *Winnacker-Küchler: Chemische Technik*. Hrsg. von R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa und A. Oberholz. 5. Aufl. Bd. 1. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Kap. 5.
- Weitkamp, J. und L. Puppe, Hrsg. (1999). *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*. Springer-Verlag, Berlin. ISBN: 3540636501.
- W.R. Grace & Company (Sep. 2010). „FCC Technology Workshop“. Worms.
- Xu, M., X. Liu und R. J. Madon (2002). „Pathways for Y Zeolite Destruction: The Role of Sodium and Vanadium“. In: *Journal of Catalysis* 207.2, S. 237–246. ISSN: 0021-9517. DOI: 10.1006/jcat.2002.3517.
- Ziejewski, M., H. Goettler und G. Pratt (1986). „Comparative Analysis of the Long-Term Performance of a Diesel Engine on Vegetable Oil Based Alternate Fuels“. In: *International Congress and Exposition - Society of Automotive Engineers*. Detroit, MI, USA: SAE, Warrendale, PA, USA.

Curriculum Vitæ

Persönliche Daten

NAME	DI Alexander Weinert
GEBURTSDATEN	18. Dezember 1981 in Wien
STAATSBÜRGERSCHAFT	Österreichisch

Ausbildung

01/2010 – 01/2013	Doktoratsstudium der Verfahrenstechnik, TU Wien Fachbereich: Chemische Verfahrenstechnik Forschungsgruppe: Wirbelschichtsysteme und Raffinerietechnik Titel der Dissertation: „ Durchführung von Crackversuchen an einer Technikumsanlage im Rahmen der Entwicklung eines FCC-Konzepts mit Aspekten der Nachhaltigkeit “
10/2001 – 01/2010	Diplomstudium der Technischen Chemie, TU Wien Schwerpunkt: Chemische Prozess- und Umwelttechnik Spezialisierung: Prozesstechnik Titel der Diplomarbeit: „Katalytisches Cracken Alternativer Einsatzstoffe aus Erneuerbaren Ressourcen“
09/1992 – 06/2000	Gymnasium, BG & BRG XII Rosasgasse Schwerpunkt: Neusprachlicher Zweig
09/1988 – 06/1992	Volksschule, Volksschule der Erzdiözese Wien

Publikationen

Im Rahmen dieser Dissertationsarbeit entstanden folgende Publikationen:

Zeitschriftenartikel

- Bielansky, P., A. Weinert, C. Schönberger und A. Reichhold (2011). „Catalytic conversion of vegetable oils in a continuous FCC pilot plant“. In: *Fuel Processing Technology* 92.12, S. 2305–2311. ISSN: 0378-3820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.07.021.
- Bielansky, P., A. Weinert, C. Schönberger und A. Reichhold (2012). „Gasoline and gaseous hydrocarbons from fatty acids via catalytic cracking“. In: *Biomass Conversion and Biorefinery* 2.1, S. 53–61. ISSN: 2190-6815. DOI: DOI: 10.1007/s13399-011-0027-x.

Vorträge und Posterpräsentationen

- Weinert, A., P. Bielansky und A. Reichhold (2012). „Upgrading Biodiesel into Oxygen-Free Gasoline: New Applications for the FCC-Process“. In: *APCBEE Procedia* 1. International Conference on Environmental Science and Development (ICESD 2012), 5-7 January 2012, Hong Kong, S. 147–152. ISSN: 2212-6708. DOI: 10.1016/j.apcbee.2012.03.024.
- Weinert, A., A. Reichhold und P. Bielansky (Mai 2011). „Catalytic Cracking of Biodiesel: Using the FCC-Process to Convert FAME into Oxygen-Free Gasoline“. In: *Proceedings of Bioenergy III : Present and New Perspectives on Biorefineries*. Hrsg. von F. Berruti. Lanzarote, Spanien: ECI, New York.
- Weinert, A., A. Reichhold, P. Bielansky, C. Schönberger und B. Schumi (Mai 2011). „Bio-Gasoline from Jatropha Oil : New Applications for the FCC-Process“. In: *Proceedings of the Tenth Int. Conference on Circulating Fluidized Beds and Fluidization Technology - CFB -10*. Hrsg. von T. M. Knowlton. Sunriver, Oregon, USA: ECI, New York, S. 201–208. ISBN: 978-1-4507-7082-5.

BIO-GASOLINE FROM JATROPHA OIL: NEW APPLICATIONS FOR THE FCC-PROCESS

by Alexander Weinert^{1,2}, Alexander Reichhold¹, Peter Bielansky¹,
Christoph Schönberger¹, Bettina Schumi¹

¹ Vienna University of Technology, Institute of Chemical Engineering
Getreidemarkt 9/166, 1060 Vienna, Austria

² alexander.weinert@tuwien.ac.at

ABSTRACT

Jatropha curcas L. is a very drought-resistant plant, and jatropha oil can be extracted from its seeds. Whilst not suitable for human consumption, we found that it is a promising feedstock for producing (bio)-gasoline. The oil was cracked in an internally circulating FCC-reactor using a Grace Davison Ultima® catalyst. The total conversion was around 65%, with ca. 40% gasoline and ca. 25% crack gas (exact numbers varied with reactor temperature). The gasoline has a RON > 95 and oxygen < 0.3% m. The crack-gas consisted of ca. 35% propylene, ca. 13% 1-butene and ca. 6% ethylene.

THE FEEDSTOCK

Jatropha curcas L. (JCL) belongs to the family Euphorbiaceae. *Jatropha* originated in Mexico, Central America and northern South America, but today it grows in many tropical and subtropical countries. In 2008, the worldwide area under cultivation was 900,000 hectares, with Asia (85%), Africa (13%) and South America (2%) being the main producing areas. Estimations suggest that the area of cultivation will increase to a total of 13,000,000 hectares by 2015 (1).

The Plant

Jatropha curcas grows as small tree or bush, with a maximum height of 5-7 m. Its life expectancy is 50 years and the crop yield increases with age. Under normal conditions jatropha seeds are only harvested once a year, but when watered sufficiently or when grown in humid regions, the fruits ripen throughout the entire year (2). As JCL is a tropical to semi-arid climate well-adapted succulent, it can survive three consecutive years of drought by dropping its leaves (3).

Jatropha plants grown from seed develop a strong tap root (up to 5 m long) that can help stabilize the soil and prevent landslides. If propagated vegetatively by cuttings, JCL forms a dense root carpet that can prevent erosion and accumulate humus (4).

Jatropha curcas grows on a wide variety of soils, except clay-rich soil. Accordingly, well-drained sandy soils with good aeration are preferred (5). *Jatropha* has very low nutrient requirements, but for optimal crop yield fertilization is necessary (6).

Because its leaves are inedible to animals, jatropha is often used as a hedge plant to protect fields from animals. Because of a greater interest in non-fossil sources for fuel, there is an increase in large-scale plantations (1).

The Oil

The most valuable product of JCL is jatropha oil. The quantity of seeds harvested, the oil content in the seeds and thus the total oil yield vary greatly with the climatic region and cultivation conditions. With optimal watering conditions (ca. 1200 mm precipitation per year) and a high soil fertility of around 6000 kg/ha/a, seed can be harvested (7).

There are two main ways to obtain the oil: mechanical and solvent extraction. Up to 60% of the total oil can be obtained by using a manually operated oil press. If the press is motorized, jatropha seeds can yield up to 75% oil (8). A more efficient way of obtaining the oil is solvent extraction: when using organic solvents (hexane is most frequently used) practically 100% can be extracted, whereas with water-based solvents these values vary from 65% to 100% (depending on temperature and pH-value, amongst others). Since solvent extraction is energetically more demanding, it is only economically practical on a larger scale (4).

Jatropha oil mainly consists of fatty acids. We determined the exact composition by transesterification followed by GC-analysis (according to EN ISO 5509:2000). The oil was found to contain high amounts of unsaturated fatty acids (76.8%) and 23.2% saturated fatty acids. The details are shown in Figure 1.

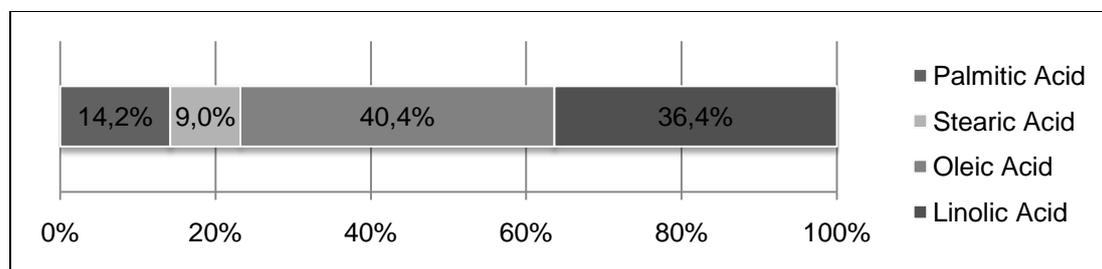


Figure 1: Fatty acid composition of the jatropha oil analyzed

Jatropha oil is unsuitable for human consumption as it contains relatively high amounts of phorbolic esters and lecithins (2). Therefore, unlike conventional biofuel feedstocks (i.e. corn or palm oil), it is not part of the food vs. fuel dilemma.

EXPERIMENTAL SETUP

The Pilot Plant

A continuously working fluid catalytic cracking (FCC)-pilot plant (see Figure 2) was used for the experiments. The different areas in the plant consist of the *feed pre-heater*, the *riser* (where the catalyst comes into contact with the feed and where the cracking takes place), the *regenerator* (where the spent catalyst is regenerated) and the *product gas condensation area*. All sections are kept under an inert gas atmosphere (nitrogen), except for the regenerator (this needs oxygen to burn off the coke) (9).

The plant has an internal circulating design, thus the riser is inside the regenerator. This is a major difference from most other FCC-plants, which have external circulation. The main advantages of internal vs. external circulation are:

- compact design
- simplified architecture (i.e. no slide valve for catalyst recirculation or cyclones needed)
- desired heat coupling regenerator (exothermic combustion of coke) – riser (endothermic crack-reaction)

The feed pre-heater is an electrically heated tubular oven. The oil is heated to 300°C. The length of the oven (9 m) helps to level out any peaks in flow rate and thus assures a constant transport of the feed into the reactor.

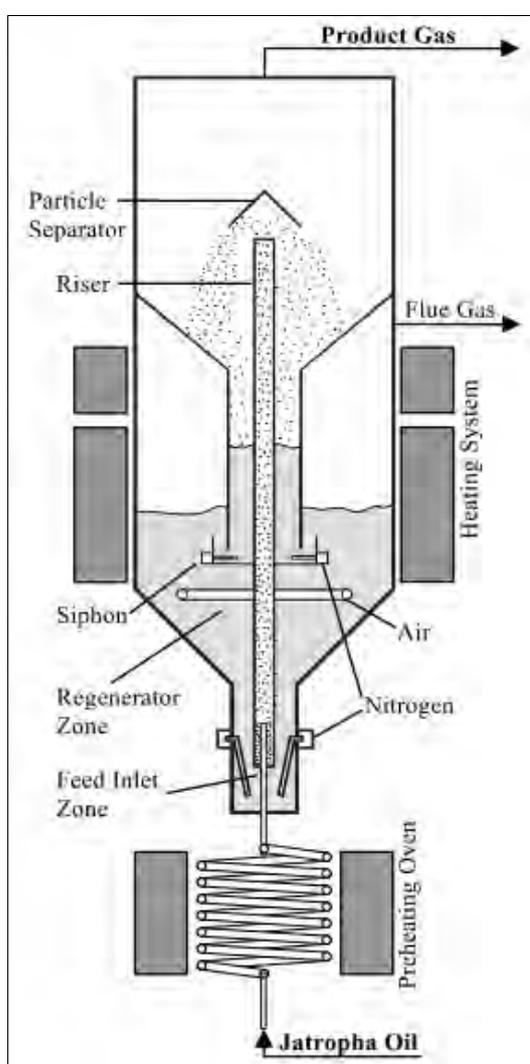


Figure 2: Schematic of the used FCC pilot plant

Inside the reactor, the pre-heated oil comes into contact with the hot catalyst. This leads to vaporization of the oil. The gaseous feed-molecules can then react with the catalyst particles. The cracking reactions produce many gaseous molecules, which in turn are responsible for the increase in volume. This effect causes an upward movement inside the riser. The flow created conveys the catalyst upwards to the particle separator that diverts the catalyst-flow to the regenerator. The product gas, on the other hand, leaves the reactor and is transported to the product gas condensation area, from where samples are taken for analysis.

The spent catalyst circulates internally to the regenerator. Since this area of the reactor is fluidized with air, a siphon (fluidized with nitrogen) is used to strip the catalyst and prevent the air from entering the product gas side. The siphon also enables us to measure the catalyst circulation rate: when the siphon fluidization is turned off, no further spent catalyst can enter the regenerator. As some of the catalyst is still being transported through the riser, the level of catalyst in the regenerator drops. This is measured as a drop in pressure, which is converted into the catalyst circulation rate.

The regenerator is a stationary fluidized bed. Air is used as a fluidizing agent in order to burn off the coke that becomes deposited on the catalyst during the cracking reaction. The average residence time in the regenerator is around 10 minutes.

The bottom section is also built with a fluidization system. Like the siphon, this is used to strip the catalyst coming in from the regenerator and to prevent the catalyst flow from stopping.

The Catalyst

A standard zeolite FCC-catalyst was used for cracking of the oil. The catalyst was an equilibrium catalyst (e-cat) by Grace Davison (E-Ultima®). For more details, please see Table 1 below.

Table 1: Specifications of the catalyst used

Name of catalyst	Grace Davison E-Ultima®
Type of catalyst	shape-selective zeolite
Particle size range	20 – 200 µm
Mean particle size	75 µm

ANALYSIS

There were three main components that needed to be analyzed: the flue gas, the gaseous product and the liquid product. Figure 3 shows a schematic of the sampling and analytics.

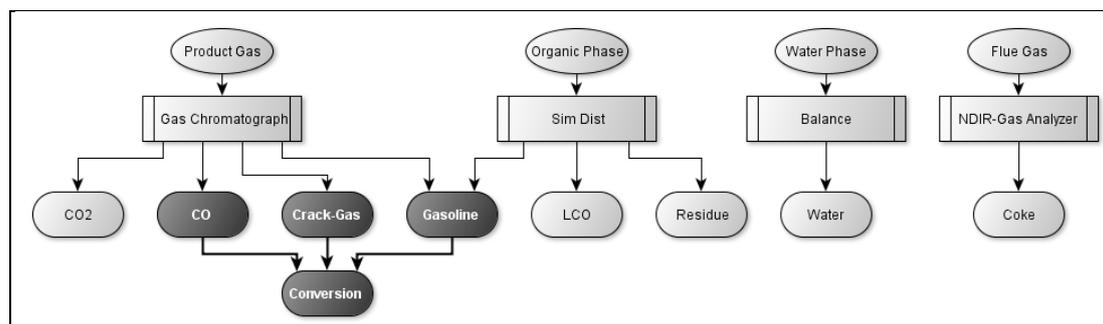


Figure 3: Schematic of the sampling and analytics and assignment to the product lumps

A side-stream of the product gas was sucked away for 15 minutes. The hot gas was run through coolers (first and second stage at 4°C and a third cooler at -20°C) and partially condensed. The still gaseous fraction was collected in a gas-sampling bulb and analyzed immediately. The liquid fraction was stored in a glass bottle for subsequent phase separation.

Gaseous Phase

The gaseous phase mainly contained crack gas: olefins (propylene, 1-butene and ethylene) and paraffins (linear and iso-paraffins). Another part contained uncondensed paraffins (mainly C₅ and C₆). This group was added to the gasoline lump (see Figure 3).

Other components in the gas were CO and CO₂, both of which are only formed in the presence of oxygen contained in the biomass.

Liquid Phase

The liquid phase was separated into an aqueous and an organic phase. The water formed contained most of the oxygen from the biomass. The rest was found as CO or CO₂ (see the section above). This left the organic phase (gasoline, LCO and residue) practically free from oxygen compounds (total oxygen < 0.3% m.).

The resulting boiling range of the organic phase was measured by a SimDist so that the contents of the gasoline in the product could be determined.

Flue Gas

The flue gas provides information about the coke formed during cracking. It was analyzed online with two Rosemount® NDIR-gas analyzers. The detected components were CO, CO₂ and O₂. The amount and composition of the coke formed was determined from this data.

RESULTS

First, experiments with varying riser temperatures were conducted. Each data point is an averaged from three single values in order to improve statistical significance.

Figure 4 shows the influence of varying riser temperature (averaged along the height of the riser) on the valuable products of gasoline, crack gas and CO. The total fuel yield (TFY) shown was defined as shown in (1) below:

$$TFY [\%] = \frac{m_{gasoline} + m_{gas}}{m_{feed}} \cdot 100 \quad (1)$$

With increasing temperature in the reactor, there was a tendency for smaller molecules to form in the cracking process; this led to an increased production of gasoline (+3% / 100 K) and gas (+9% / 100 K). This was mainly at the expense of light cycle oil (LCO) and residue (-11% / 100 K), and coke, to a lesser extent (-2% / 100 K) (see Figure 5).

The formation of the oxygen-containing products CO (in Figure 4), CO₂ and H₂O (both in Figure 5) was barely influenced by the increasing average riser temperature. There was no change in CO₂ yield or a redistribution between CO (-1% / 100 K) and water (+1% / 100 K).

Further experiments were carried out in order to compare jatropha oil with vacuum gas oil (VGO, the regular feed for FCC units). These were performed at a mean riser temperature of 550°C, which corresponds to the average FCC operating conditions in refineries.

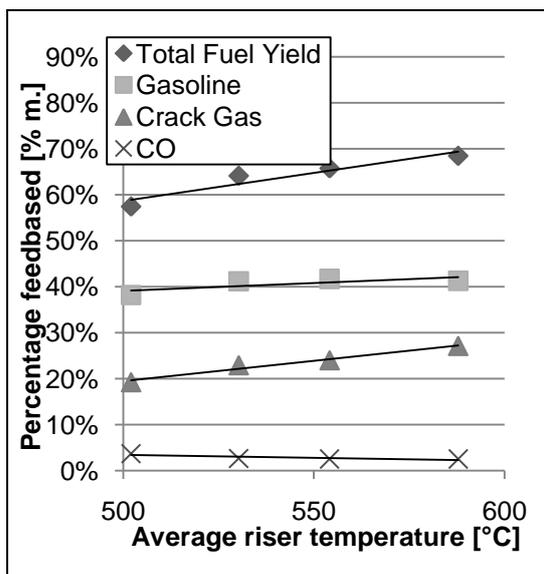


Figure 4: Influence of riser temperature on the formation of gasoline, crack gas and CO

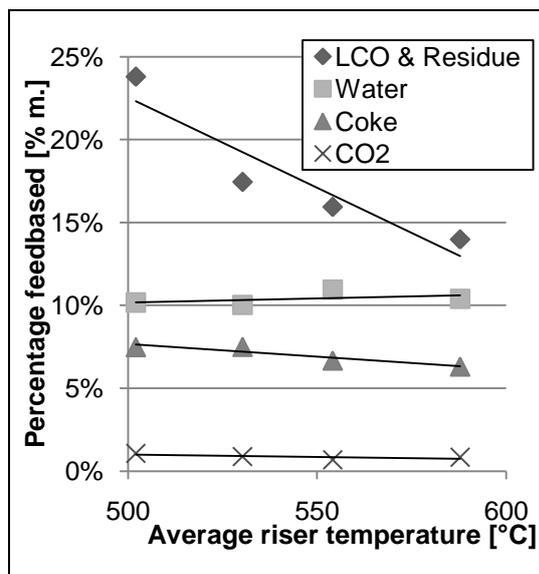


Figure 5: Influence of riser temperature on the formation of LCO & residue, water, coke and CO₂

Figure 6 shows the products of jatropha oil compared to VGO when used as feedstock. Jatropha oil yielded less gasoline (-9%) and crack gas (-6%) per kilogram feed than vacuum gas oil. This was mainly due to the formation of water (+11%) and CO₂ (+1%). The oxygen contained in the triglyceride converted into these components.

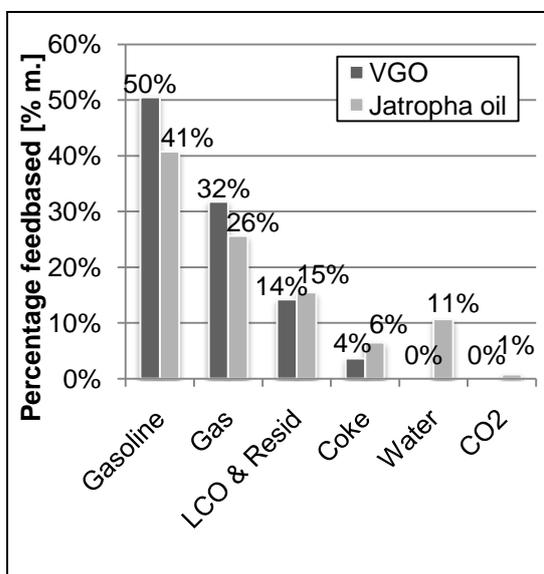


Figure 6: Products lumps of jatropha oil as feed compared to VGO (at 550°C riser temperature)

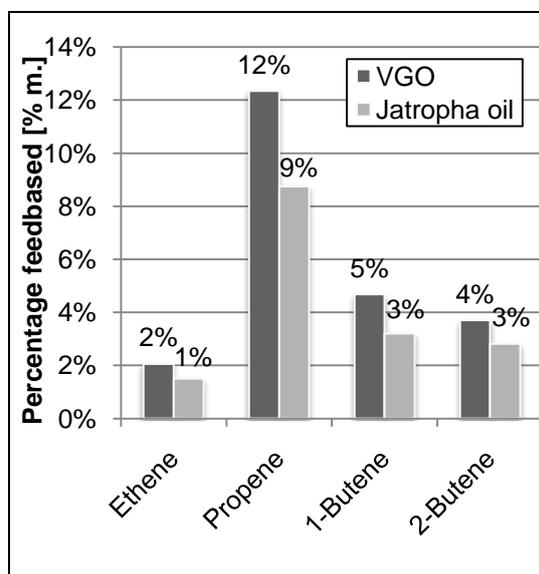


Figure 7: Olefins contained in the crack gas of jatropha oil as feed compared to VGO (at 550°C)

Figure 7 depicts the olefin contents of the crack gas. Compared to VGO, the jatropha oil showed a similar distribution of the olefins. The composition of crack gas was about the same for both feeds. The decrease shown above was due to the aforementioned formation of water (and the subsequent reduction in gas yields).

Figure 8 shows the results of a PIONA analysis: paraffins, iso-paraffins, olefins, naphthenes and aromatics. It was performed using two-dimensional GC-analysis (GC x GC).

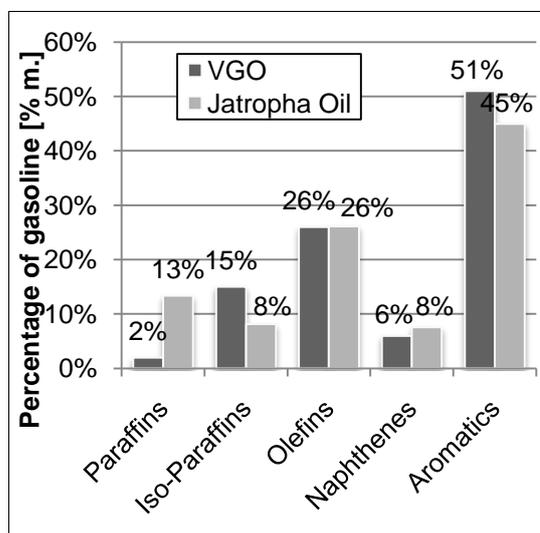


Figure 8: PIONA results of gasoline produced

Jatropha oil produced fewer aromatics (-6%) and iso-paraffins (-7%). The increase in paraffins (+11%) and naphthenes (+2%) compensated for this.

Table 2 compares the gasoline properties with the current legal specifications. The research octane number (RON) and the motor octane number (MON) were comparable to regular FCC gasoline (from VGO). This was mainly due to the very high amounts of aromatics and i-paraffins still present.

The gasoline from the jatropha oil contained virtually no lead. The sulfur contents was also considerably lower than with regular FCC gasoline from VGO. As mentioned before, almost all of the oxygen contained in the biomass was removed: only 0.3% was found in the liquid product.

The gasoline from the jatropha oil contained virtually no lead. The sulfur contents was also considerably lower

Table 2: Comparison of gasoline properties with current legal specifications

Property	Unit	Legal min	Legal max	Jatropha gasoline	Common FCC-gasoline
RON	-	95		95	91 – 96
MON	-	85		81	78 – 84
Density	kg/m ³	720.0	775.0	801.1	
Pb-contents	mg/L		5	< 0.1	
S-contents	mg/kg		10	2	100 – 2000
O-contents	% m.		2.7	0.3	

ACKNOWLEDGEMENT

This work was funded by OMV Holding.

NOTATION

CO	Carbon monoxide
FCC	Fluid catalytic cracking
GC	Gas chromatography
JCL	<i>Jatropha curcas L.</i> , botanical name of the jatropha plant
LCO	Light cycle oil
MON	Motor octane number
PIONA	Acronym for paraffins, iso-paraffins, olefins, naphthenes, aromatics
RON	Research octane number
TFY	Total fuel yield
VGO	Vacuum gas oil

REFERENCES

1. The Global Exchange for Social Investment LLP. (GEXSI LLP) (2008). Global Market Study on Jatropha. London/Berlin.
2. Achten W.M.J., Verchot L., Franken Y.J., Mathijs E., Singh V.P., Aerts R., Muys B. (2008). Jatropha bio-diesel production and use. *Biomass and Bioenergy*, 32(12), 1063-1084.
3. Macintyre, B. (2007). Poison plant could help to cure the planet. *The Times*, UK (28.07.2007).
4. Achten, W.M.J., Mathijs E., Verchot L., Singh V.P., Aerts R., Muys B. (2007). Jatropha biodiesel fueling sustainability? *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1(4), 283-291.
5. Heller, J. (1996). *Jatropha curcas L.* Promoting the conservation and use of underutilized and neglected crops. PhD thesis, Institute of Plant Genetic and Crop Plant Research, Gatersleben, Germany, and International Plant Genetic Resource Institute, Rome, Italy.
6. Foidl, N., Foidl G., Sanchez M., Mittelbach M., Hackel S. (1996). *Jatropha curcas L.* as a source for the production of biofuel in Nicaragua. *Bioresource Technology*, 58(1), 77-82.
7. FACT Foundation (2010). The Jatropha Handbook – From Cultivation to Application. *Fact Foundation*, Eindhoven, Netherlands.
8. Jongschaap, R.E.E., Corré, W.J., Bindraban, P.S., Brandenburg, W.A. (2007). Claims and Facts on *Jatropha curcas L.* Global *Jatropha curcas* evaluation, breeding and propagation programme. *Plant Research International B.V.*, Wageningen, Netherlands, 158.
9. Reichhold, Al., Hofbauer, H. (1996). Internally Circulating Fluidized Bed as a Reaction/ Regeneration System for Catalytic Cracking. in: *5th International Conference on Circulating Fluidized Beds, Proceedings*, Beijing, China.

CATALYTIC CRACKING OF BIODIESEL: USING THE FCC PROCESS TO CONVERT FAME INTO OXYGEN- FREE GASOLINE

by Alexander Weinert^{1,2}, Alexander Reichhold¹, Peter Bielansky¹

¹ Vienna University of Technology, Institute of Chemical Engineering
Getreidemarkt 9/166, 1060 Vienna, Austria

² Author's Contact Information: alexander.weinert@tuwien.ac.at

ABSTRACT

Using vegetable oils as feedstock for fluid catalytic cracking is a promising and sustainable alternative to oils of fossil origin. Depending on the framework conditions, it may be more reasonable to use fatty acid methyl ester (FAME). For this work, different blends of FAME with vacuum gas oil (VGO) were mixed. At a mean riser temperature of 550°C, pure FAME yielded gasoline (45.7%), crack-gas (18.0%), light cycle oil (LCO) and residue (17.4%) and coke (4.6%). The oxygen contained in the biomass was converted to water (11.9%), CO (2.0%) and CO₂ (0.5%). This conversion is one of the key features when using the FCC technology with biomass. The obtained products are therefore free from oxygenates.

INTRODUCTION

Carbon dioxide appears to be the most important anthropogenic greenhouse gas. Since the primary sources of CO₂ are the use of fossil fuels [IPCC, 2007 (1)], one possible way to reduce emissions would be using fuels from renewable sources. Accordingly, the European Council passed a directive that endorses a mandatory target of a 20% share of energy from renewable sources overall and a mandatory 10% share of biofuels in transportation sector by 2020 [EC, 2009 (2)].

Previous research has shown that vegetable oils are a promising feedstock for fluid catalytic cracking [(3), (4), (5) and (6)]. One problem with raw vegetable oils is that they contain relatively high amounts of phospholipids (i.e. lecithin) and free fatty acids. Depending on the catalyst used and the operating conditions, the phosphorus contained in the phospholipids may promote catalyst deactivation [Cerqueira, 2008 (7)]. Free fatty acids, on the other hand, can cause corrosion inside the FCC plant or the related periphery [Sari, 2003 (8)].

Two feasible options to avoid problems are to maintain either a refinery for edible oils (at least capable of handling the steps of degumming and neutralizing), or a reactor for transesterification (to produce fatty acid methyl ester, FAME [Andrade, 2011 (9)]). The process via FAME seems favorable, since the costs for the chemicals involved in both methods are comparable [Ramadhas, 2004(10)], whereas the glycerin that accrues during transesterification is a valuable by-product. Another advantage is the possibility of selling any excess FAME as biodiesel.

EXPERIMENTAL SETUP

The Feed

A commercially available FAME was used for the experiments. Figure 1 shows the fatty acid composition. The pure FAME was blended with vacuum gas oil (VGO), the standard FCC feed, and mixtures of 0% (pure VGO), 20%, 50% and 100% (pure FAME) were prepared and processed.

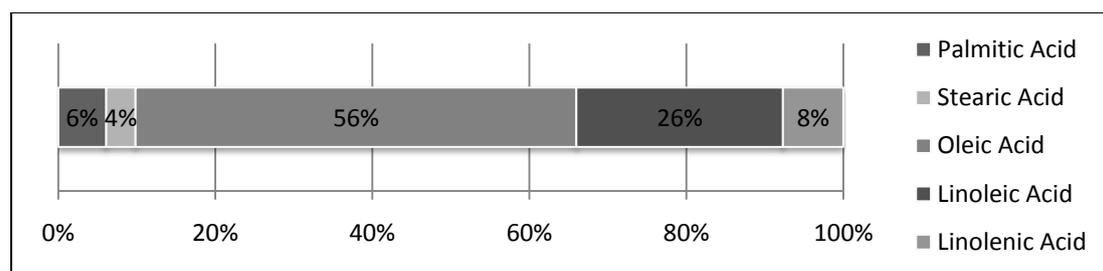


Figure 1: Fatty acid distribution of the FAME used for catalytic cracking

The Pilot Plant

For the experiments, a continuously working FCC pilot plant (see Figure 2) was used. The different sections in the plant are the *feed pre-heater*, the *riser* (where the catalyst comes in contact with the feed and the cracking takes place), the *regenerator* (where the spent catalyst is regenerated) and the *product gas condensation*. All areas are kept under an inert gas atmosphere (nitrogen), except the regenerator (which needs oxygen to burn off the coke) [Reichhold et al., 1996 (11)].

The plant is constructed in an internal circulating design, thus the riser is inside the regenerator. This is a major difference to most other FCC plants, which have external circulation. The main advantages of internal vs. external circulation are:

- compact design
- simplified architecture (i.e. no slide valve for catalyst recirculation or cyclones)
- desired heat coupling regenerator (exothermic combustion of coke) – riser (endothermic crack-reaction)

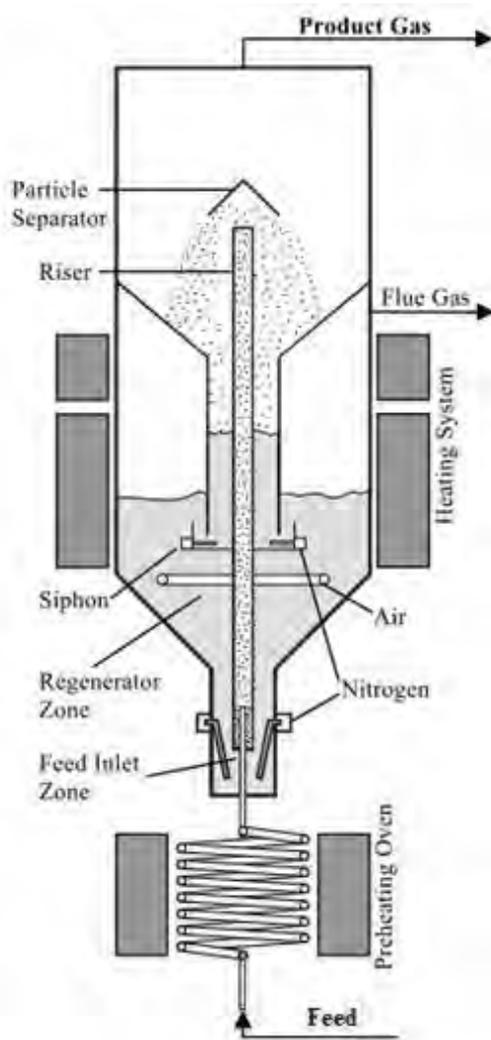


Figure 2: Schematic of the used FCC pilot plant

The feed pre-heater is an electrically heated tubular oven. The feed is heated up to 300°C. The pressure drop caused by the length of the oven (9 m) helps to level any peaks in flow rate and thus assures a constant transport of the feed into the reactor.

Inside the reactor, the pre-heated oil comes in contact with the hot catalyst. This leads to vaporization of the oil. The gaseous feed molecules can then react with the catalyst particles. The cracking reactions produce many gaseous molecules, which in turn are responsible for the increase in volume. This effect causes an upward movement inside the riser. The thus created flow conveys the catalyst to the top. Here, the particle separator diverts the cat-flow to the regenerator. The product gas, on the other hand, leaves the reactor and is transported to the product gas condensation, where samples for analysis are taken.

The spent catalyst circulates internally to the regenerator. Since this area of the reactor is fluidized with air, a siphon (fluidized with nitrogen) is used to strip the cat on the one hand, and prevent

the air from entering the product gas side on the other hand. The siphon also enables us to measure the catalyst circulation rate: when siphon fluidization is turned off, no further spent cat can enter the regenerator. Since there is still catalyst transported through the riser, the cat level in the regenerator drops. This is measured as a pressure drop, which in turn is converted into a circulation rate.

The regenerator is constructed as a stationary fluidized bed. Air is used as a fluidizing agent in order to burn off the coke which deposits on the catalyst during the cracking reaction. The average residence time in the regenerator is around 10 minutes.

The bottom section is built with a fluidization system as well. Like the siphon, this is used to strip the catalyst coming from the regenerator and to prevent the cat-flow from stopping.

The Catalyst

For cracking the oil, a standard zeolite FCC catalyst was used. The catalyst was an equilibrium catalyst (e-cat) by Grace Davison (E-Space®). For more details, refer to Table 1 below.

Table 1: Specifications of the catalyst used

Name of catalyst	Grace Davison E-Space®
Type of catalyst	shape-selective zeolite
Particle size range	20 – 200µm
Mean particle size	75 µm

ANALYSIS

There are three main components that need to be analyzed: the flue gas, the gaseous and the liquid product. Figure 3 shows a schematic of sampling and analytics.

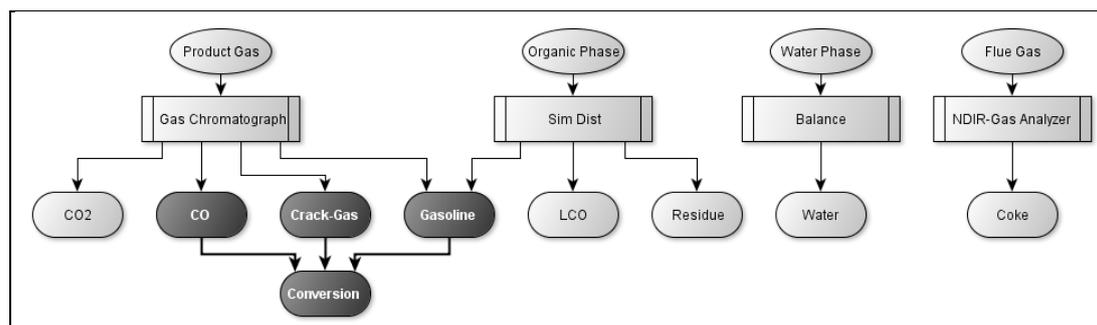


Figure 3: Schematic of sampling and analytics and assignment to the lumps

For 15 minutes, a side-stream of product gas is sucked off. The hot gas runs through coolers (first and second stage at 4°C and third cooler at -20°C) and partially condenses. The still gaseous fraction is collected in a gas-sampling bulb and analyzed immediately. The liquid fraction is stored in a glass bottle for subsequent phase separation.

Gaseous Phase

The gaseous phase contains mainly crack-gas: olefins (propylene, 1-butene and ethylene) but paraffins (linear and iso-paraffins) as well. Another part contains still uncondensed paraffins (mainly C₅ and C₆). This group is added to the gasoline lump (see Figure 3).

Other components in the gas are CO and CO₂, both of which are formed solely in the presence of oxygen contained in the biomass.

Liquid Phase

The liquid phase is separated into an aqueous and an organic phase. The water formed contains most of the oxygen from the biomass. The rest is found as CO or CO₂ (see section above). This leaves the organic phase (gasoline, LCO and residue) practically free from oxygen compounds (total oxygen < 0.3% m.). A SimDist-GC then gives the boiling range of the organic phase. Thus, the contents of gasoline in the product can be determined.

Flue Gas

The flue gas gives information about coke formation in the reactor. It is analyzed online with two Rosemount® NDIR-gas analyzers. The detected components are CO, CO₂ and O₂. From these data, the amount and composition of the coke formed is determined.

RESULTS

Each data point comprises of at least three single values which were averaged to improve statistical significance. Unless stated otherwise, all experiments were conducted at a mean riser temperature (average of $T_{Riser,IN}$ and $T_{Riser,OUT}$) of $T_{Riser,avg} = 550^{\circ}C$.

Figure 4 shows an overview of the cracking results with FAME compared to VGO. The decrease in gasoline (-11%) and crack-gas (-5%) is mainly due to the formation of oxygen-compounds (+15%). All oxygen contained in the biomass is converted to either water (usually around 12%), which can easily separated, or CO and CO₂ (together around 3%). The data also shows an increase in heavier products (light cycle oil (LCO), residue and coke).

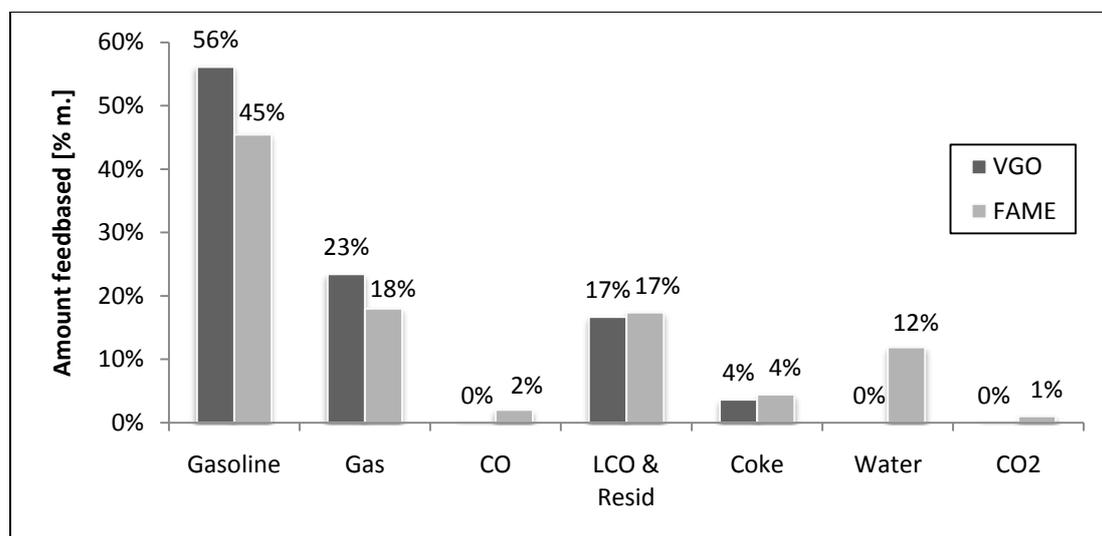


Figure 4: Comparison of pure VGO and pure FAME as an FCC feedstock

For a better comparison, Figure 5 shows the above data corrected by the amount of oxygen compounds. The figure depicts a shift to heavier (higher boiling point) products (+4% in LCO

& Residue, +1% in Coke). Since a VGO-optimized catalyst was used, this trend may change when adapted catalysts become available.

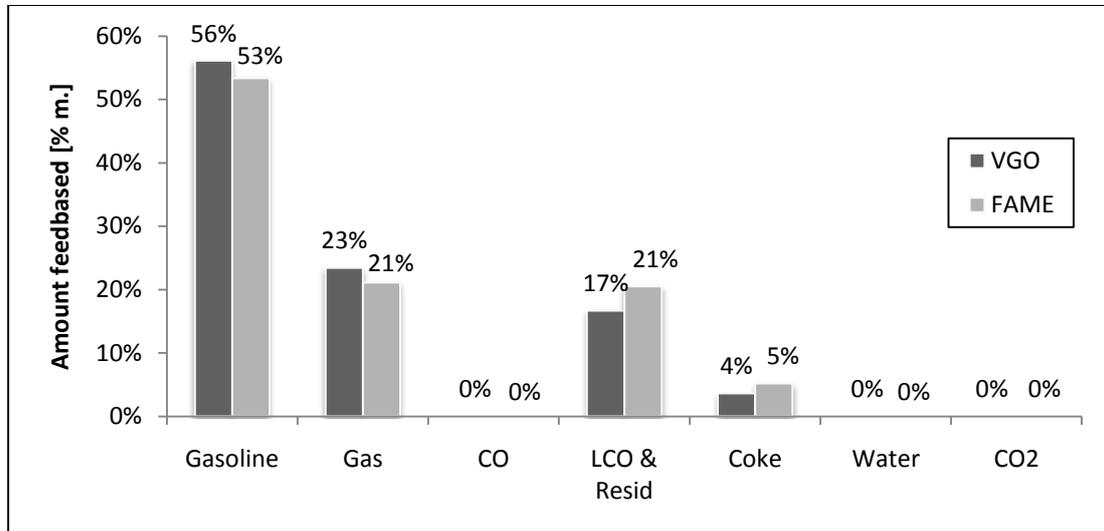


Figure 5: Comparison of pure VGO and pure FAME as an FCC feedstock, corrected by water, CO₂ and CO

Figure 6 depicts in detail the change in lumps with variation to the feed composition. The total fuel yield (TFY) is the sum of all valuable products. As mentioned before, the decrease in total fuel yield is mainly due to the formation of water. Figure 7 shows this rise as well as the increase in heavier products.

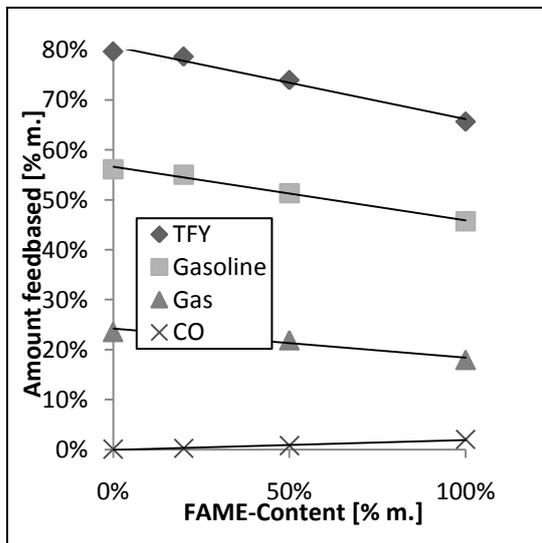


Figure 6: Influence of FAME content of the feed on the valuable products

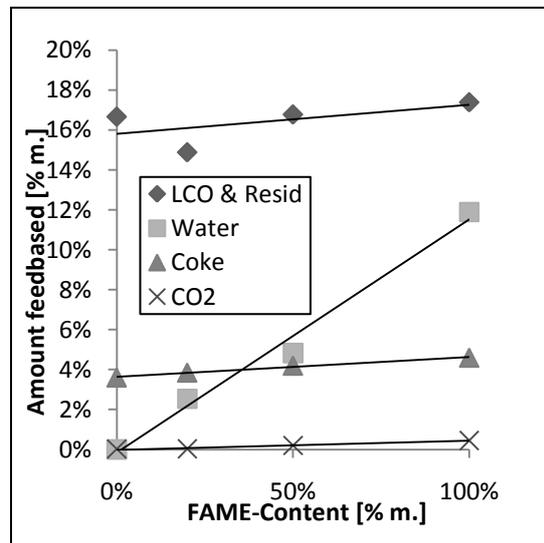


Figure 7: Influence of FAME content of the feed on the side products

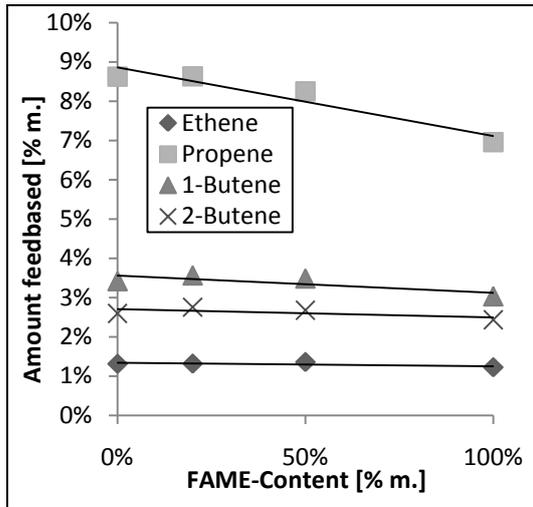


Figure 8: Olefins obtained with the Crack-Gas depending on FAME content of the feed

Figure 8 shows the amount of olefins contained in the crack-gas. Interestingly, only propene is formed less (-2%). Regarding the other olefins, there is almost no change to observe. Considering the formation of water and other oxygen compounds (ca. 15% for pure FAME), these data actually correspond to an increased formation of olefins.

Figure 9 shows the influence of a higher mean riser temperature on the product composition. As expected, there is an increase in gasoline (+2%) and crack-gas (+4%), and a decrease in heavier products (-4% for LCO & Residue, -2% for Coke). This shift towards lighter products is due to the kinetics of the cracking reaction.

Figure 10 shows that the olefins follow this general trend: since more gas is formed, more olefins are produced.

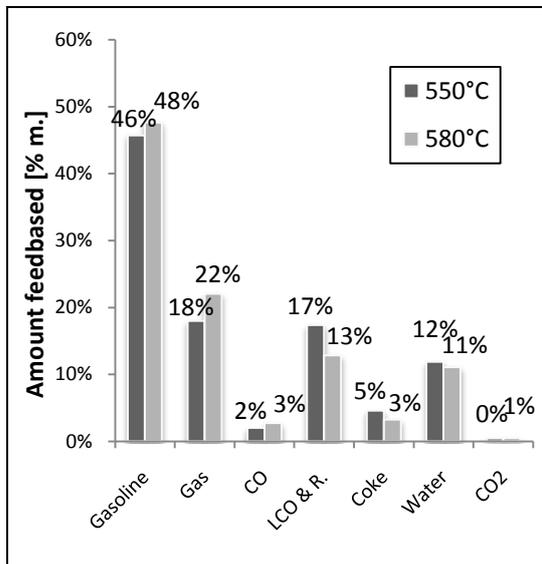


Figure 9: Effect of an increased $T_{Riser,avg}$ on the product composition

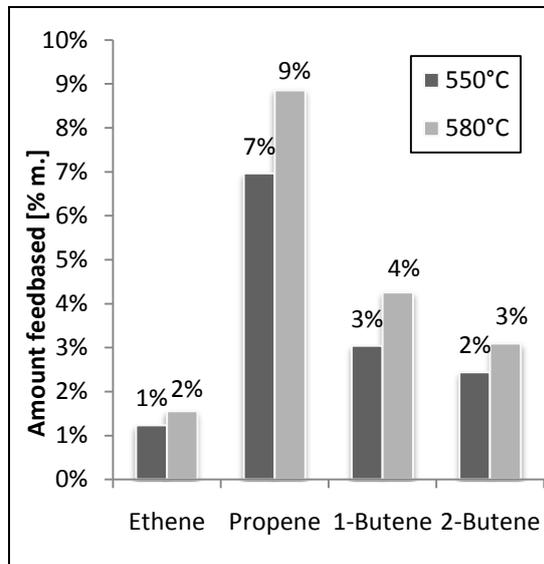


Figure 10: Effect of an increased $T_{Riser,avg}$ on the olefins contained in the Crack-Gas

CONCLUSIONS

Cracking FAME is an interesting option to produce gasoline (and more importantly olefins for the plastics industry) in a sustainable way. Even though the FCC technology converts one type fuel (diesel) into another (gasoline), the resulting fuel is completely oxygen-free. This means that the obtained bio-gasoline is neither hygroscopic (can be stored in containers without a special seal) nor has solvent-like properties (which might damage gaskets or seals used especially in older cars).

REFERENCES

- (1) IPCC. (2007). *Climate Change 2007: The Physical Science Basis - Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, USA.
- (2) The European Parliament and The Council of the European Union. (2009). *Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council*. 47.
- (3) Idem, R. O., Katikaneni, S. P. R., and Bakhshi, N. N. (1997). "Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution." *Fuel Processing Technology*, 51(1-2), 101-125.
- (4) Dupain, X., Costa, D. J., Schaverien, C. J., Makkee, M., and Moulijn, J. A. (2007). "Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions." *Applied Catalysis B: Environmental*, 72(1-2), 44-61.
- (5) Tamunaidu, P., and Bhatia, S. (2007). "Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: Optimization studies." *Bioresource Technology*, 98(18), 3593-3601.
- (6) Bielansky, P., Reichhold, A., and Schönberger, C. (2010). "Catalytic cracking of rapeseed oil to high octane gasoline and olefins." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49(8), 873-880.
- (7) Cerqueira, H., Caeiro, G., Costa, L., and Ramôa Ribeiro, F. (2008). "Deactivation of FCC catalysts." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 292(1-2), 1-13.
- (8) Sari, A., and Kaygusuz, K. (2003). "Some fatty acids used for latent heat storage: thermal stability and corrosion of metals with respect to thermal cycling." *Renewable Energy*, 28(6), 939-948.
- (9) Andrade, J., Pérez, A., Sebastian, P., and Eapen, D. (2011). "A review of bio-diesel production processes." *Biomass and Bioenergy*, In Press, Corrected Proof.
- (10) Ramadhas, A. S., Jayaraj, S., and Muraleedharan, C. (2004). "Use of vegetable oils as I.C. engine fuels--A review." *Renewable Energy*, 29(5), 727-742.
- (11) Reichhold, A., and Hofbauer, H. (1996). "Internally Circulating Fluidized Bed as a Reaction/Regeneration System for Catalytic Cracking". *Proc., CFB*, Beijing, China.



ICESD 2012: 5-7 January 2012, Hong Kong

Upgrading Biodiesel into Oxygen-Free Gasoline: New Applications for the FCC-Process

Alexander Weinert^{a,*}, Peter Bielansky^a, Alexander Reichhold^a

^a *Institute of Chemical Engineering, Vienna University of Technology, A-1060 Vienna, Austria*

Abstract

Using vegetable oils as feedstock for fluid catalytic cracking is a promising and sustainable alternative to oils of fossil origin. Depending on the framework conditions, it may be more reasonable to use fatty acid methyl ester (FAME). For this work, different blends of FAME with vacuum gas oil (VGO) were mixed. At a mean riser temperature of 550°C, pure FAME yielded gasoline (45.7%), crack-gas (18.0%), light cycle oil (LCO) and residue (17.4%) and coke (4.6%). The oxygen contained in the biomass was converted to water (11.9%), CO (2.0%) and CO₂ (0.5%). This conversion is one of the key features when using the FCC technology with biomass. The obtained products are therefore free from oxygenates.

© 2012 The Authors. Published by Elsevier B.V.

Selection and/or peer review under responsibility of Asia-Pacific Chemical, Biological & Environmental Engineering Society

Keywords: gasoline; biodiesel; bio gasoline; FAME; fatty acid methyl ester; catalytic cracking; FCC; circulating fluidized bed

1. Introduction

Carbon dioxide appears to be the most important anthropogenic greenhouse gas. Since the primary sources of CO₂ are the use of fossil fuels [1], one possible way to reduce emissions would be using fuels from renewable sources. Accordingly, the European Council passed a directive that endorses a mandatory target of a 20% share of energy from renewable sources overall and a mandatory 10% share of biofuels in transportation sector by 2020 [2].

Previous research has shown that vegetable oils are a promising feedstock for fluid catalytic cracking [3], [4], [5], [6]. One problem with raw vegetable oils is that they contain relatively high amounts of phospholipids (i.e. lecithin) and free fatty acids. Depending on the catalyst used and the operating

* Corresponding author. Tel.: +43 1 58801 166328; fax: +43 1 58801 15999.
E-mail address: alexander.weinert@tuwien.ac.at (A. Weinert).

conditions, the phosphorus contained in the phospholipids may promote catalyst deactivation [7]. Free fatty acids, on the other hand, can cause corrosion inside the FCC plant or the related periphery [8].

Two feasible options to avoid problems are to maintain either a refinery for edible oils (at least capable of handling the steps of degumming and neutralizing), or a reactor for transesterification (to produce fatty acid methyl ester, FAME [9]). The process via FAME seems favorable, since the costs for the chemicals involved in both methods are comparable [10], whereas the glycerin that accrues during transesterification is a valuable by-product. Another advantage is the possibility of selling any excess FAME as biodiesel.

2. Experimental Setup

2.1. The Catalyst

For the cracking of the oil, a standard zeolite FCC catalyst was used. The catalyst was an equilibrium catalyst (e-cat) by Grace Davison (E-Space®). For more details, refer to Table 1 below.

Table 1. Specifications of the catalyst used

Catalyst Manufacturer	Grace Davison
Trade name	E-Space®
Type of catalyst	shape-selective zeolite
Particle size distribution	20 – 200 µm
Mean particle size	75 µm

2.2. The Feed

A commercially available FAME was used for the experiments. Fig. 1a shows the fatty acid composition. The pure FAME was blended with vacuum gas oil (VGO), the standard FCC feed, and mixtures of 0% (pure VGO), 20%, 50% and 100% (pure FAME) were prepared and processed.

2.3. The Pilot Plant

For the experiments, a continuously working FCC pilot plant (see Fig. 1b) was used. The different sections in the plant are the *feed pre-heater*, the *riser* (where the catalyst comes in contact with the feed and the cracking takes place), the *regenerator* (where the spent catalyst is regenerated) and the *product gas condensation*. All areas are kept under an inert gas atmosphere (nitrogen), except the regenerator (which needs oxygen to burn off the coke) [11].

The plant is constructed in an internal circulating design, thus the riser is inside the regenerator. This is a major difference to most other FCC plants, which have external circulation. The main advantages of internal vs. external circulation are:

- the compact design
- a simpler architecture (i.e. no slide valve for catalyst recirculation or cyclones are needed)
- desired heat coupling regenerator (exothermic combustion of coke) – riser (endothermic crack-reaction)
- the use of electric heating shells allows to set and control the cracking temperature precisely

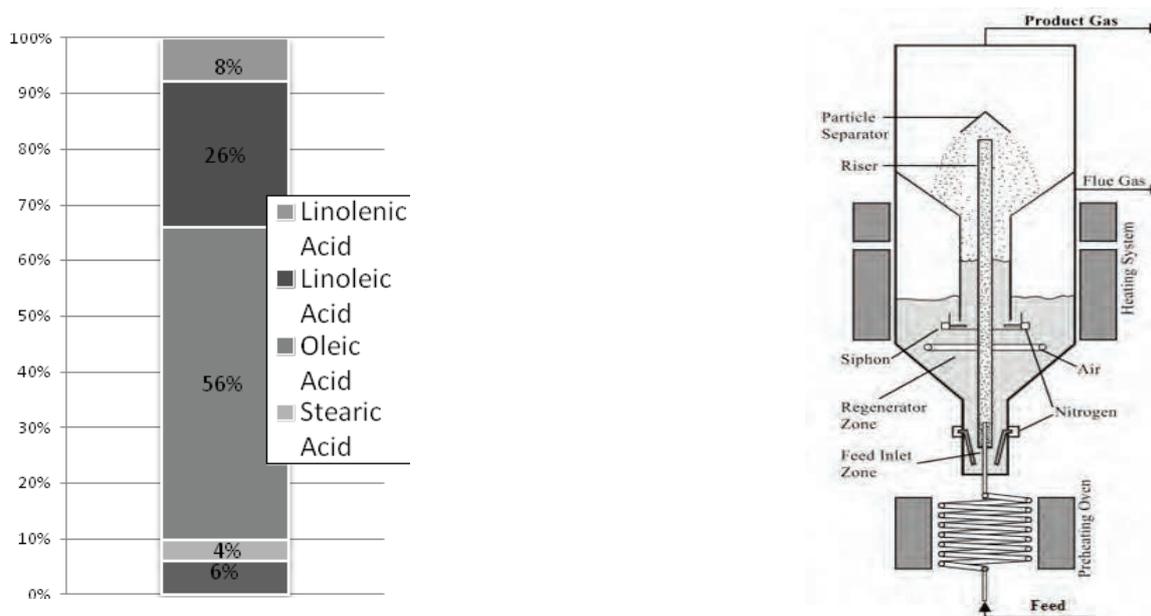


Fig. 1.(a) Fatty acid distribution of the FAME used for catalytic cracking, (b) schematic of the used FCC pilot plant

The feed pre-heater is an electrically heated tubular oven. The feed is heated up to 300°C. The pressure drop caused by the length of the oven (9 m) helps to level any peaks in flow rate and thus assures a constant transport of the feed into the reactor.

Inside the reactor, the pre-heated oil comes in contact with the hot catalyst. This leads to vaporization of the oil. The gaseous feed molecules can then react with the catalyst particles. The cracking reactions produce many gaseous molecules, which in turn are responsible for the increase in volume. This effect causes an upward movement inside the riser. The thus created flow conveys the catalyst to the top. Here, the particle separator diverts the cat-flow to the regenerator. The product gas, on the other hand, leaves the reactor and is transported to the product gas condensation, where samples for analysis are taken.

The spent catalyst circulates internally to the regenerator. Since this area of the reactor is fluidized with air, a siphon (fluidized with nitrogen) is used to strip the catalyst on the one hand, and prevent the air from entering the product gas side on the other hand. The siphon also enables us to measure the catalyst circulation rate: when siphon fluidization is turned off, no further spent catalyst can enter the regenerator. Since there is still catalyst transported through the riser, the catalyst level in the regenerator drops. This is measured as a pressure drop, which in turn is converted into a circulation rate.

The regenerator is constructed as a stationary fluidized bed. Air is used as a fluidizing agent in order to burn off the coke which deposits on the catalyst during the cracking reaction. The average residence time in the regenerator is around 10 minutes.

The bottom section is built with a fluidization system as well. Like the siphon, this is used to strip the catalyst coming from the regenerator and to prevent the catalyst-flow from stopping.

3. Results

Each data point comprises of at least three single values which were averaged to improve statistical significance. Unless stated otherwise, all experiments were conducted at a mean riser temperature (average of $T_{\text{Riser,IN}}$ and $T_{\text{Riser,OUT}}$) of $T_{\text{Riser,avg}} = 550^{\circ}\text{C}$.

Fig. 2a shows an overview of the cracking results with FAME compared to VGO. The decrease in gasoline (-11%) and crack-gas (-5%) is mainly due to the formation of oxygen-compounds (+15%). All oxygen contained in the biomass is converted to either water (usually around 12%), which can easily separated, or CO and CO₂ (together around 3%). The data also shows an increase in heavier products (light cycle oil (LCO), residue and coke).

For a better comparison, Fig. 2b shows the above data corrected by the amount of oxygen compounds. The figure depicts a shift to heavier (higher boiling point) products (+4% in LCO & Residue, +1% in Coke). Since a VGO-optimized catalyst was used, this trend may change when adapted catalysts become available.

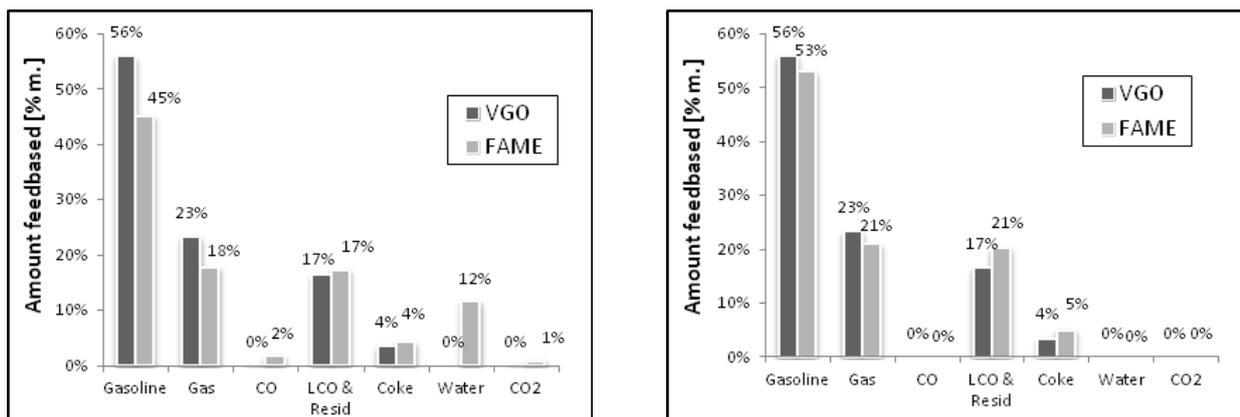


Fig. 2. (a) Comparison of 100% VGO to 100% FAME as an FCC feedstock, (b) data corrected by water, CO₂ and CO

Fig. 3a depicts in detail the change in lumps with variation to the feed composition. The total fuel yield (TFY) is the sum of all valuable products. As mentioned before, the decrease in total fuel yield is mainly due to the formation of water. Fig. 3b shows this rise as well as the increase in heavier products.

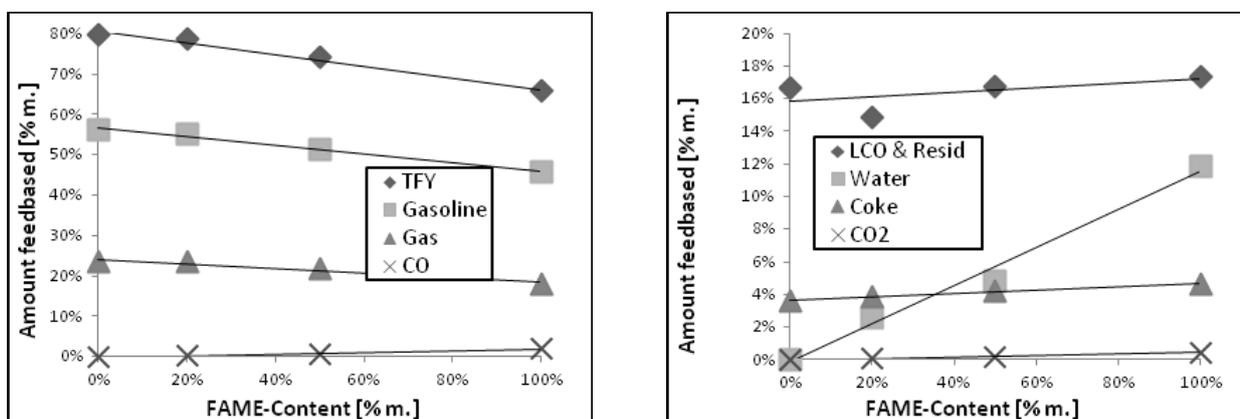


Fig. 3. Influence of FAME content of the feed on the (a) valuable products, (b) and on the side products

Fig. 4a shows the amount of olefins contained in the crack-gas. Interestingly, only propene is formed less (-2%). Regarding the other olefins, there is almost no change to observe. Considering the formation of water and other oxygen compounds (ca. 15% for pure FAME), these data actually correspond to an

increased formation of olefins. Fig. 4b shows the concentrations of the olefins in the crack-gas. The high concentration of olefins in the gas (68-76%) is a main advantage of the FCC technology.

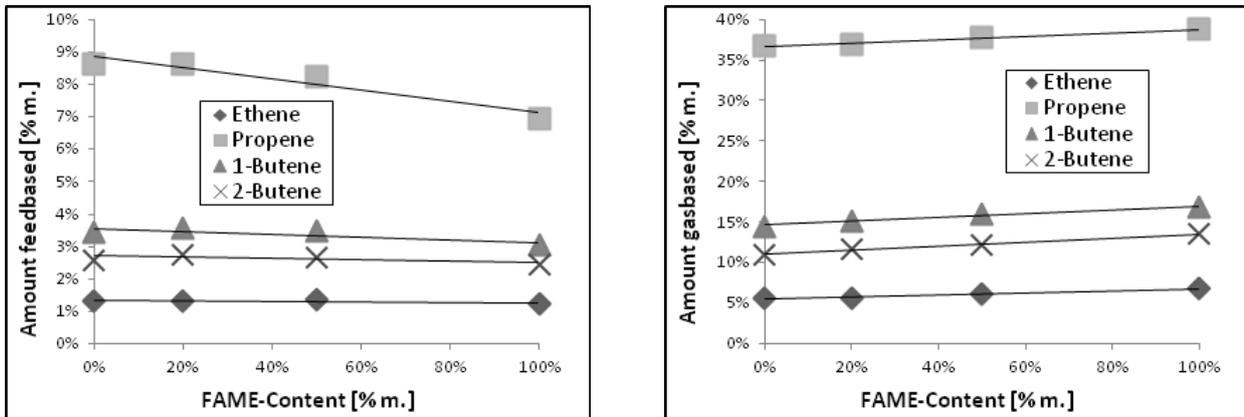


Fig. 4. Olefins obtained with the Crack-Gas depending on FAME content of the feed, (a) feedbased and (b) gasbased

Fig. 5a shows the influence of a higher mean riser temperature on the product composition. As expected, there is an increase in gasoline (+2%) and crack-gas (+4%), and a decrease in heavier products (-4% for LCO & Residue, -2% for Coke). This shift towards lighter products is due to the kinetics of the cracking reaction. Fig. 5b shows that the olefins follow this general trend. The increased formation is seen best with propene (+1.9%) and 1-butene (+1.3%), less with 2-Butene (+0.7%) and ethane (+0.4%).

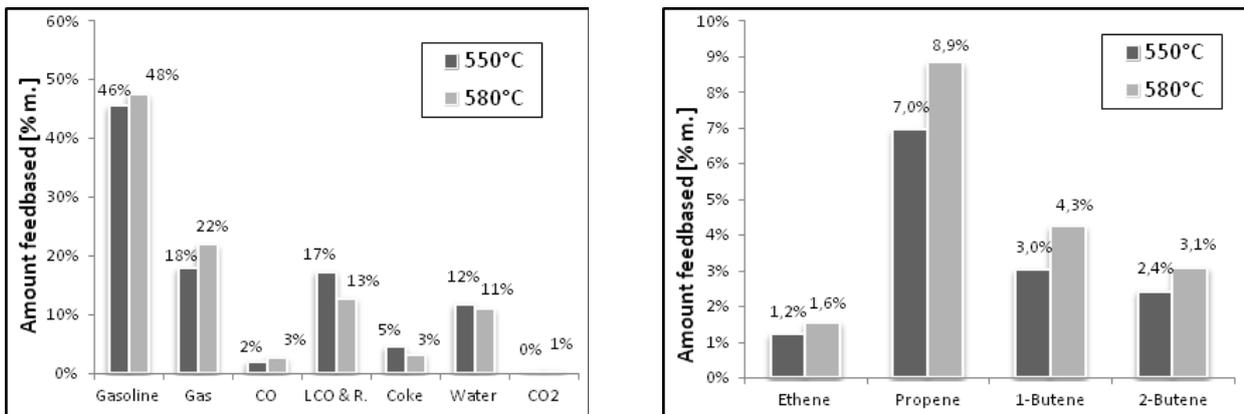


Fig. 5. Effect of an increased $T_{Riser,avg}$ on (a) the product composition, (b) the olefins contained in the Crack-Gas

4. Conclusions

Cracking FAME is an interesting option to produce gasoline (and economically even more important olefins for the polymers-industry) in a sustainable way.

The main advantages when using the FCC technology are the high amounts of olefins in the crack-gas and the high octane number of the gasoline (in these FAME experiments, a RON of 100-105 was measured). But the main benefit of this catalytic conversion is the production of a fuel that is completely oxygen-free.

This means that the obtained bio-gasoline is neither hygroscopic (it thus can be stored in containers without a special seal) nor has solvent-like properties (which might damage gaskets or seals used especially in older cars).

Acknowledgements

This work was funded by OMV Austria.

References

- [1]. IPCC. Climate Change 2007: The Physical Science Basis - Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, USA; 2007.
- [2]. The European Parliament and The Council of the European Union. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council; 2009.
- [3]. Idem RO, Katikaneni SPR, Bakhshi NN. Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution. *Fuel Processing Technology* 1997;**51**:1–2, p. 101–125.
- [4]. Dupain X, Costa DJ, Schaverien CJ, Makkee M, Moulijn JA. Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007;**72**:1–2, p. 44–61.
- [5]. Tamunaidu P, Bhatia S. Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: Optimization studies. *Bioresource Technology* 2007;**98**:18, p. 3593–3601.
- [6]. Bielansky P, Reichhold A, Schönberger C. Catalytic cracking of rapeseed oil to high octane gasoline and olefins. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2010;**49**:8, p. 873–880.
- [7]. Cerqueira H, Caeiro G, Costa L, Ramôa Ribeiro F. Deactivation of FCC catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2008;**292**:1–2, p. 1–13.
- [8]. Sari A, Kaygusuz K. Some fatty acids used for latent heat storage: thermal stability and corrosion of metals with respect to thermal cycling. *Renewable Energy* 2008;**28**:6, p. 939948.
- [9]. Vyas AP, Verma JL, Subrahmanyam N. A review on FAME production processes, *Fuel* 2010;**89**–1, p. 1–9.
- [10]. Ramadhas AS, Jayaraj S, Muraleedharan C. Use of vegetable oils as I.C. engine fuels--A review. *Renewable Energy* 2004;**29**:5, p. 727-742.
- [11]. Reichhold A, Hofbauer H. Internally Circulating Fluidized Bed as a Reaction/ Regeneration System for Catalytic Cracking. Proc. CFB; 2011, Beijing, China.