



ICEBE
IMAGINEERING
NATURE

Diplomarbeit

Konversion von stabilisierten Pyrolyseölen in einer Fluid-Catalytic-Cracking-Pilotanlage

ausgeführt zum Zweck der Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs
am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften

unter der Leitung von

Ass.Prof. DI Dr.techn. Alexander Reichhold

Eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Technische Chemie

von

Stefan Janković

Matrikelnummer: 01526115

Wurzingergasse 5/8

1180 Wien

Wien, Jänner 2021

Stefan Janković

Danksagung

Es ist mir ein Vergnügen allen jenen zu danken, die diese Arbeit möglich gemacht haben und mich durch schwierige wie erfreuliche Zeiten im letzten Jahr begleitet haben.

Zunächst möchte ich mich bei meinem Laborpartner Bernd Weber, BSc für die ausgezeichnete Zusammenarbeit bei der Durchführung der Versuche bedanken. Dank seinem Einsatz und seiner entspannten Art ließen sich auch die längsten Versuchstage stressfrei und erfolgreich absolvieren.

Mein Dank gilt außerdem Dipl.-Ing. Marco Büchele und Dipl.-Ing. Helene Lutz sowie Dipl.-Ing. Florian Knaus für ihre tatkräftige Unterstützung. Mit ihrer freundlichen, unkomplizierten Hilfsbereitschaft waren die meisten Probleme gelöst, bevor sie überhaupt zu werden wurden. Das offene, herzliche Klima in der Arbeitsgruppe wird mir in besonders guter Erinnerung bleiben.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei meinem Betreuer Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Alexander Reichhold. Seine Verbundenheit zu seinem Team sowie sein ehrliches Interesse an seinen Studenten waren einzigartig und machten die Mitarbeit an diesem Projekt zu einer wahren Freude.

Besonderer Dank gilt zuletzt meiner Schwester N. sowie meinen guten Freunden J., G. und M., die mich in dieser außerordentlichen Situation unterstützt haben, mich immer wieder motivierten und den Lockdown um einiges erträglicher gemacht haben.

Funding Acknowledgement



This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No. 818120.



I. Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluss von Einsatzstoffen und Reaktionsbedingungen auf die Produktverteilung einer intern zirkulierenden katalytischen Crackanlage untersucht.

Diese Arbeit teilt sich in zwei Versuchsreihen. Die erste Versuchsreihe ist Teil des EU-Projekts WASTE2ROAD, welches sich mit der Herstellung von Biokraftstoffen aus biogenen Rückständen und Abfallfraktionen beschäftigt. Für dieses Projekt wurde untersucht, ob der teilweise Ersatz von konventionellen Einsatzstoffen durch hydriertes Pyrolyseöl aus Kiefernholz technisch und wirtschaftlich möglich ist.

Die zweite Versuchsreihe untersuchte den Einfluss des Zusatzes von Stickstoff in den Reaktionsraum. Dadurch erhöht sich das Verhältnis von Katalysator zu Einsatzstoff, außerdem werden die Edukte und Produkte im Reaktionsraum verdünnt. Ziel ist es die gewonnenen Erkenntnisse so einzusetzen, dass Feeds, die zur Anlagerung von Koks sowie zu Polymerisierungserscheinungen in den Leitungen neigen, in die Anlage eingebracht und hinsichtlich ihrer Produktverteilung untersucht werden können. Ohne diese sogenannte Stützfluidisierung können entstehende Feststoffe die Anlage verstopfen bzw. keinen stabilen Anlagenbetrieb zulassen.

Die technische Durchführbarkeit des Crackens von Feeds mit bis zu 10 wt% hydriertem Pyrolyseöl wurde bestätigt. Im Vergleich zu rein fossilen Einsatzstoffen wurden erhöhte Gasgehalte (vor allem Olefine) sowie ein Anstieg der Koksproduktion gemessen, die Anteile an Benzin sowie schwereren Heizölen und Rückständen sank leicht. Aufgrund des Wassergehalts des hydrierten Pyrolyseöls sowie des Sauerstoffgehalts der im Pyrolyseöl enthaltenen organischen Verbindungen entstand beim Cracken eine wässrige Phase. Aufgrund der positiven Ergebnisse scheint eine wirtschaftliche Durchführung des Prozesses möglich. Um genauere Aussagen treffen zu können, werden Analysen der Flüssigprodukte durch einen Projektpartner durchgeführt, die die Qualität des FCC-Benzins als Blendingkomponente für die Benzinherstellung und dadurch die erzielbare Wertschöpfung eruieren.

Die Zusatzfluidisierung mit Stickstoff blieb bis zu einem Wert von 30 NI/kg Feed ohne Einfluss auf die Produktpalette, bei höheren Volumenströmen stiegen die Gasanteile (vor allem Olefine), während die flüssigen Anteile zurückgingen, was vor allem auf ein höheres Katalysator-zu-Feed-Verhältnis zurückzuführen ist. Geringe Stützfluidisierungen sind somit für Versuche einsetzbar, ohne die Ergebnisse maßgeblich zu verfälschen. Bei höheren Stützfluidisierungen müssen Vergleichsversuche bei gleichen Bedingungen durchgeführt werden, damit Einflüsse der Temperaturänderungen oder Änderungen im Einsatzstoff richtig gedeutet werden können. Höhere Stützfluidisierungen sind im Hinblick auf die gesteigerte Ausbeute an Olefinen interessant, wobei hier die Umlegung der gewonnenen Informationen auf Großanlagen Schwierigkeiten bereitet. In diesen wird nämlich Wasserdampf statt Stickstoff als Fluidisierungsmedium eingesetzt, sodass nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, ob die Verschiebung der Produktverteilung ebenso auftritt.

II. Abstract

The aim of this work was to determine the influence of various feeds and reaction conditions on the product composition of an internally circulating fluid catalytic cracking reactor.

Two test series were conducted. The first is part of the “WASTE2ROAD” EU-Project, which examines the possibility of producing biofuel from biogenic residue and waste fractions. It was investigated whether conventional fossil feeds could be partially replaced by hydrated pyrolysis oil obtained from pine wood and whether this process could be profitable.

The second series examined the influence of adding nitrogen into the reaction chamber, thereby increasing the ratio of catalyst to feed, and decreasing the concentration of hydrocarbons in the reaction chamber. The goal was to use the knowledge gained in this test series to allow various biogenic feeds to be analysed in the FCC plant, which would have otherwise posed problems because of their propensity to accumulate coke and polymerise in the pipes leading up to the reactor. These phenomena can cause blockage of the pipes and thereby contribute significantly to the downtime of the pilot plant.

The technical feasibility of co-feeding conventional feeds with up to 10 wt% hydrated pyrolysis oil was confirmed. Compared to pure fossil feeds, the hybrid feeds produced higher contents of gaseous products (especially olefins) and coke, while the concentrations of gasoline, heavy fuel oils and residues fell. Additionally, a watery phase was gained as a result of the water content of the pyrolysis oil and the oxygen content in the organic compounds of the pyrolysis oil. Due to these positive results an economically advantageous realization of the process seems to be possible. In order to be able to make more accurate statements, a project partner will analyse the liquid product with regards to the quality of the gasoline fraction as a blending component for the gasoline production.

Adding additional fluidization gases in the form of nitrogen up to a value of 30 NI/kg feed had virtually no impact on the product distribution. With higher support fluidisations the gas concentration rose (especially olefins), while the concentration of liquid products was reduced. This can probably be attributed to an increase in the catalyst-to-feed-ratio. Low support fluidisations can therefore be used for experiments using pyrolysis oil without the risk of distorting the results. When using higher support fluidisations, comparative experiments at the same reaction conditions must be conducted. This allows the effects from the change of temperature or feed to be separated from changes in the product that are caused by the additional fluidisation. High support fluidisations seem to be interesting with regard to the heightened olefin yields. The problem of applying this information to a larger plant still poses a challenge because of differences in geometry, fluidisation fluid (large refineries use steam instead of nitrogen), etc.

Inhaltsverzeichnis

I.	Kurzfassung	iv
II.	Abstract	v
1	Einleitung	1
2	Grundlagen.....	5
2.1	Wirbelschichtsysteme	5
2.2	Cracken	11
2.3	FCC	15
2.4	Integration des FCC-Prozesses in eine Raffinerie	21
2.5	Biokraftstoffe	22
2.6	Pyrolyse	24
3	Experimenteller Aufbau	29
3.1	Aufbau der Versuchsanlage	29
3.2	Strömungszustände	32
3.3	Messung von Prozessgrößen	35
3.4	Anlagenbetrieb.....	37
3.5	Produktentnahme	37
3.6	Produktanalyse und Auswertung.....	39
4	Einsatzstoffe.....	42
4.1	Feeds	42
4.2	Katalysatoren	45
5	Ergebnisse	46
5.1	Versuche mit SPO.....	46
5.2	Versuche mit Riserstützfluidisierung	54
5.3	Aufgetretene Probleme	58
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	60
7	Anhang	62
7.1	Versuche mit SPO.....	62
7.2	Versuche mit Riserstützfluidisierung	63
7.3	Bestimmung der Strömungszustände im Grace-Diagramm	64
7.4	Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit: Messergebnisse.....	66
7.5	Partikelgrößenverteilung des Katalysators.....	67

1 Einleitung

Mit dem Bestreben der Europäischen Union bis 2050 Klimaneutralität zu erreichen gehen viele Herausforderungen einher. Der Energiesektor ist für mehr als 75 % der Treibhausgasemissionen der EU verantwortlich. Folglich würden selbst geringe Änderungen in diesem Sektor große Verbesserungen in Richtung dieses Ziels bedeuten. Um einen Schritt in diese Richtung zu unternehmen, sehen die Richtlinien 2009/28/EG sowie 2018/2001/EU „zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen“ einen Anteil von mindestens 10 % Treibstoff aus erneuerbaren Quellen bis 2020 bzw. 14 % bis 2030 vor. [1]

Mit dieser Problematik beschäftigt sich das EU-Projekt „WASTE2ROAD“, welches Teil des EU-Programmes „Horizon 2020“, das größte Forschungs- und Innovationsprogramm der EU, ist. Ziel des WASTE2ROAD-Projektes ist es Biokraftstoffe aus günstigen und in großer Menge vorhandenen biogenen Rückständen und Abfallprodukten herzustellen. Das Projekt untersucht die gesamte Wertschöpfungskette, von der Sammlung und Vorbehandlung der Edukte, über die Umwandlung zu Pyrolyseölen und ihrer anschließenden Raffination, bis zur Bewertung der Einsatzmöglichkeiten der erhaltenen Produkte, vor allem in Hinblick auf den Einsatz im Straßenverkehr. Das Projektkonzept ist in Abbildung 1 zu sehen, der diese Arbeit betreffende Teil des Projektes ist in Rot markiert.

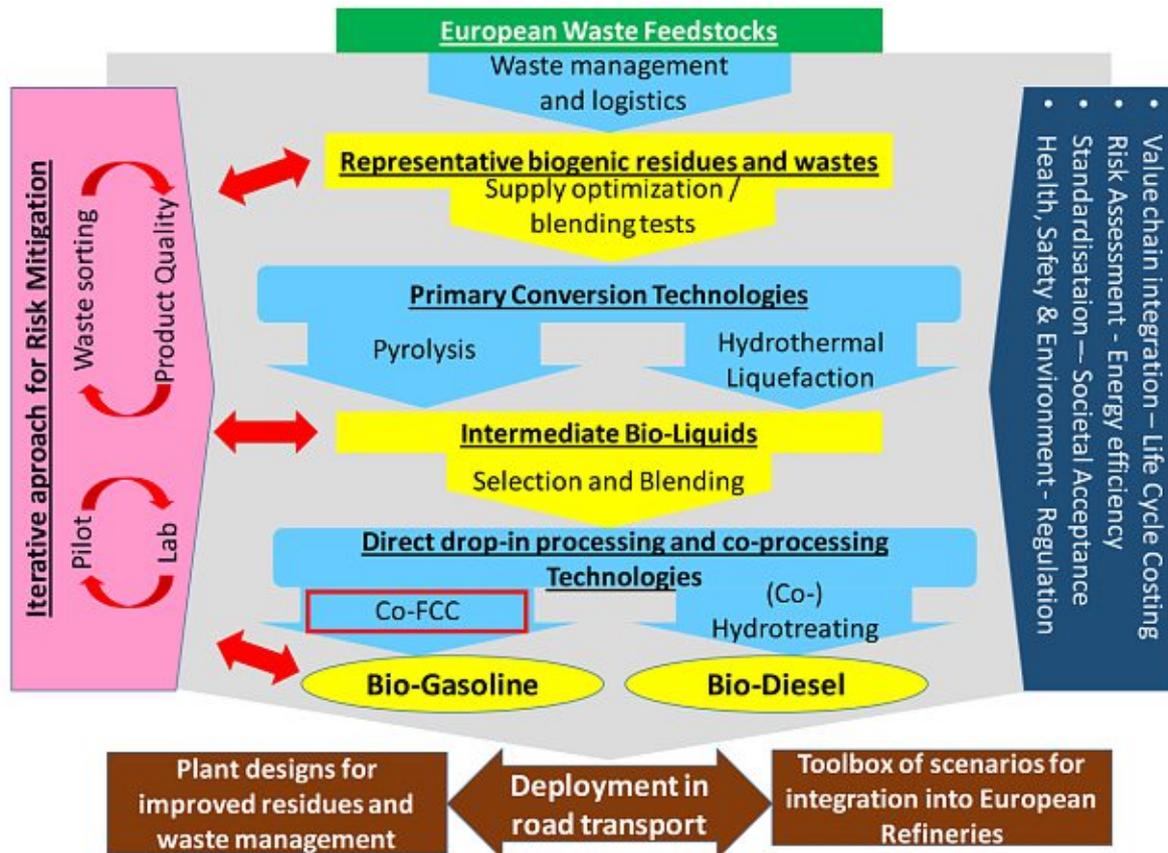


Abbildung 1: WASTE2ROAD Projektkonzept [2]

Ein Teil des Projektes befasst sich damit, ob die Beimischung von hydrierten Pyrolyseölen zu konventionellen Einsatzstoffen in einer FCC-Anlage technisch und wirtschaftlich machbar ist, daher auch der Begriff „Co-FCC“. Das Hauptziel des FCC-Arbeitspaketes ist die optimalen Vorbehandlungsverfahren für Pyrolyseöle zu bestimmen, indem unterschiedlich vorbehandelte Öle eingesetzt werden und ihre Produkte miteinander verglichen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hierfür Benchmarkversuche durchgeführt, um eine Vergleichsbasis für zukünftige Versuche

mit Pyrolyseölen aus dem WASTE2ROAD-Projekt zu schaffen. Da das Projekt zum Ziel hat Produkte für den Straßenverkehr herzustellen, sind vor allem flüssige Treibstoffe gewünscht. Um die Profitabilität zu erhöhen, wird jedoch auch versucht die Produktion von Ethen sowie C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen zu fördern, während Methan, Ethan und schwere Rückstände vermieden werden sollten.

Der FCC-Prozess ist einer der wichtigsten Konversionsprozesse in einer Rohölraffinerie. Bis zu einem Drittel der schweren Einsatzstoffe durchläuft den Prozess, in dem langkettige Kohlenwasserstoffe aus der Rohölestillation hauptsächlich zu Benzin und Gasen (erwünscht sind vor allem Olefine) umgewandelt werden. Der Prozess bietet eine erprobte Plattform für die Co-Raffination von biogenen und fossilen Einsatzstoffen, da er im Hinblick auf mögliche Einsatzstoffe sehr flexibel ist. Außerdem müssten an bestehenden Anlagen bei geringen Pyrolyseölbeimischungen kaum Umbauten durchgeführt werden, was bei einer Expansion der Produktionskapazitäten einiges an Investitionskosten sparen würde. Weiters könnte das Co-Raffinationskonzept freiwerdende Kapazitäten in europäischen Raffinerien bzw. die Infrastruktur von kürzlich stillgelegten Anlagen nutzen. Außerdem könnten durch Verschiebungen in den Mischungsverhältnissen der Einsatzstoffe Probleme mit der saisonalen Verfügbarkeit der biogenen Rohstoffe umgangen werden. Durch die Rückgewinnung von Wertstoffen könnte zudem die Herstellung von Petrochemikalien nachhaltiger im Sinne der Kreislaufwirtschaft werden.

Der Zusatz von biogenen Einsatzstoffen in eine FCC-Anlage wurde bereits mehrfach in Industrie- sowie in EU-Projekten erfolgreich durchgeführt. [2] Wie Abbildung 2 entnommen werden kann, hatte die Beimischung von 5 % Pyrolyseöl aus Pinienholz-Hackschnitzel positive Einflüsse auf die Wirtschaftlichkeit des Prozesses, während eine höhere Beimischung von 10 % einen leicht negativen Einfluss hatte. Die Betriebskosten bzw. zusätzliche Kosten änderten sich nicht in relevantem Ausmaß. Die Haupteinsparungen kamen aus dem geringeren Verbrauch an fossilem Einsatzstoff, ein Teil davon musste jedoch für den Ankauf des Bio-Öls aufgebracht werden. Im WASTE2ROAD Projekt gilt es diese Daten zu verifizieren und vor allem in Hinblick auf die unterschiedlichen Qualitäten der Feeds (da die Zusammensetzung der Abfallströme stark variiert) auf den europäischen Markt umzulegen.

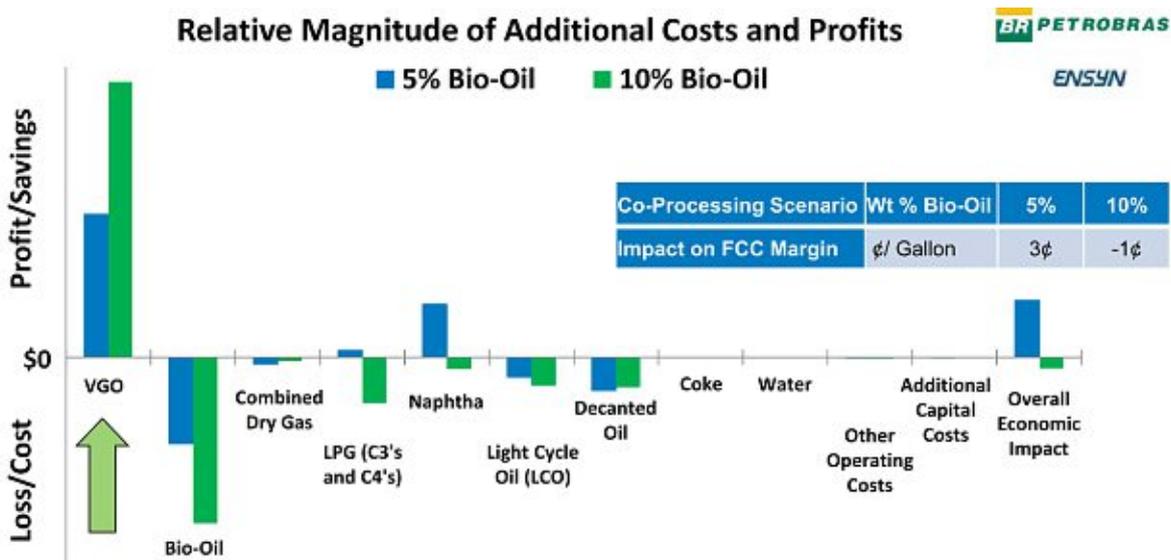


Abbildung 2: Einfluss des Zusatzes von Bio-Öl in eine FCC-Anlage auf die Rentabilität des Prozesses [3]

Die Hauptprobleme, die zu beachten sind, haben vor allem mit der Zusammensetzung des Bio-Öls zu tun. Hoher Sauerstoffgehalt beeinträchtigt die Qualität des entstehenden Treibstoffes, während

aromatische Verbindungen zu einer hohen Koksbildung führen können, zusätzlich dazu kann der niedrige pH-Wert der Öle Korrosion hervorrufen. Diese Probleme können durch Vorbehandlung mit Wasserstoff gemildert werden, wobei ein Kompromiss zwischen Wasserstoffverbrauch und Produktqualität gefunden werden muss (siehe Abbildung 3). Zudem können Katalysatorvergiftungserscheinungen (siehe 2.3.5.1) auftreten, hervorgerufen durch Verunreinigungen in den Bio-Ölen.

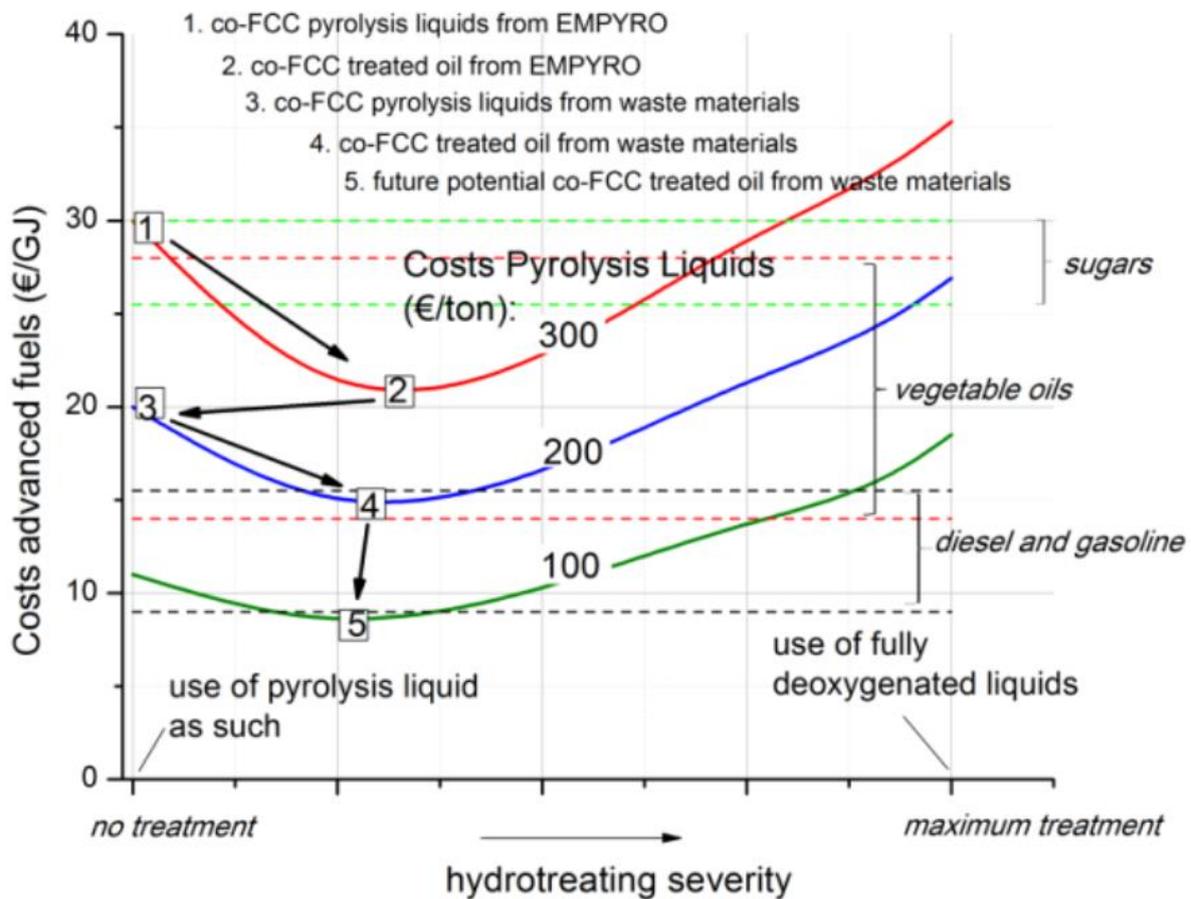


Abbildung 3: Einfluss der Vorbehandlung auf die Treibstoffkosten [2]

Das Ziel dieses Projektes ist es Daten zur Produktzusammensetzung bei Einsatz von verschiedenen Bio-Ölen in variablen Beimischungsverhältnissen und unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zu generieren, um einen möglichst umfangreichen Überblick auf den Einfluss dieser Parameter auf die Ökologie und Ökonomie des Prozesses zu gewinnen. Daraus könnten ebenfalls Erkenntnisse zur Skalierbarkeit des Prozesses erhalten werden. Die wichtigsten Kenndaten, die dabei eingehalten werden sollten, sind folgende: [2]

- Die Reduktion der Treibhausgasemissionen der Biokraftstoffe im Vergleich zu fossilen Treibstoffen soll über 90 % betragen.
- Der Anteil an Biokraftstoffen im Produkt soll zwischen 5 und 20 wt% liegen.
- Die Katalysatorauschrate soll weniger als 5 % pro Tag betragen.
- Es sollen mindestens 60 % des Bio-Öls in verwertbare Produkte umgewandelt werden.
- Der Rückstandsgehalt darf im Vergleich zum reinen fossilen Einsatzstoff nicht stark steigen, um die Wirtschaftlichkeit des Prozesses zu sichern.
- Der Sauerstoffgehalt im Produkt muss unter 0,5 wt% liegen.

- Die Mischung des Bio-Öls und des restlichen Einsatzstoffes muss durch bereits vorhandene oder nur leicht angepasste Düsen machbar sein.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. In der ersten wurden direkt Daten zur Zusammensetzung der Crackprodukte eines bestimmten Pyrolyseöls gesammelt. Die zweite war als Vorbereitung für Crackversuche gedacht, die aufgrund von Verstopfungsproblemen unter normalen Umständen nicht durchführbar wären. Hierbei wurde zusätzlich zu dem Feed Stickstoff in den Reaktionsraum geführt, in der Hoffnung einen stabileren Anlagenbetrieb, bei dem die Koksbildung nicht zu Verstopfungen führt, zu ermöglichen.

2 Grundlagen

In den folgenden Unterkapiteln werden die physikalischen und chemischen Vorgänge des FCC-Prozesses erklärt. Zunächst werden die fluidmechanischen Grundlagen von Wirbelschichten zusammengefasst sowie relevante Diagramme und dimensionslose Kennzahlen genannt. Im zweiten Teil wird ein Überblick über das Cracken allgemein gegeben, thermisches und katalytisches Cracken verglichen, sowie genauer auf die Mechanismen, Reaktionen und Katalysatoren des katalytischen Crackens eingegangen. Der eigentliche FCC-Prozess sowie seine Eingliederung in die Raffinerie werden im dritten Unterpunkt vorgestellt. Viertens gibt es einen Überblick zu Biokraftstoffen, inklusive Begriffsbestimmung wichtiger Schlagwörter. Den Abschluss bildet eine Beschreibung von Pyrolyseverfahren, mit besonderem Hinblick auf die schnelle Pyrolyse, das Verfahren, welches zur Herstellung einiger, im Rahmen dieser Arbeit verwendeten, Feeds angewandt wurde.

2.1 Wirbelschichtsysteme

In einer Wirbelschicht wird eine Schüttung aus Feststoffpartikeln von einem Fluid (meistens ein Gas, selten eine Flüssigkeit) durchströmt. Die Fluidgeschwindigkeit muss für den Wirbelschichtbetrieb zwischen der sogenannten Lockerungsgeschwindigkeit (Abgrenzung zum Festbettbetrieb) und der Schwebegeschwindigkeit (Abgrenzung zum pneumatischen Transport) liegen. Im Bereich der Wirbelschicht wird das Bett soweit aufgelockert, auch „fluidisiert“ genannt, dass das Fluid-/Feststoff-Gemisch Eigenschaften eines Fluids aufweist. [4]

2.1.1 Fluidmechanische Größen und dimensionslose Kennzahlen

Einige relevante physikalische Größen für Wirbelschichten sind: [5]

- die geometrischen Abmessungen des Reaktors, bei zylindrischen Reaktoren ist das der Durchmesser des Reaktors D und der daraus berechnete Querschnitt A .

$$A = \frac{D^2 * \pi}{4} \quad (1)$$

- die physikalischen Eigenschaften des Fluids, allen voran
 - die Dichte ρ_g des Fluids.
 - die dynamische bzw. kinematische Viskosität μ bzw. ν des Fluids.
- die physikalischen Eigenschaften der Schüttung, nämlich
 - der Sauter-Durchmesser d_{sv} , der die reale Schüttung durch eine Schüttung kugelförmiger Partikel mit dem Durchmesser d_{sv} mit demselben Oberflächen/Volumen-Verhältnis wie die reale Schüttung ersetzt. Berechnet wird er über das Volumen der Schüttung V_S und ihre Oberfläche O_S .

$$d_{sv} = d_{3,2} = \frac{6 * V_S}{O_S} \quad (2)$$

- die Dichte der Einzelpartikel ρ_p
- die Schüttdichte ρ_b
- die Porosität ϵ der Schüttung, die definiert ist als Verhältnis des Zwischenkornvolumens (Gesamtvolumen des Bettes V_B abzüglich des Partikelvolumens V_p) zum Gesamtvolumen einer Schüttung, bzw. über die Dichten des Bettes ρ_b und der Partikel ρ_p ausgedrückt werden kann

$$\epsilon = \frac{V_B - V_P}{V_B} = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \quad (3)$$

- die Fluidgeschwindigkeit U (auch Leerrohrgeschwindigkeit genannt), die der Quotient aus dem Volumenstrom \dot{V} und der freien Querschnittsfläche A des Wirbelschichtreaktors ist.

$$U = \frac{\dot{V}}{A} \quad (4)$$

- der Druckabfall Δp über das Festbett, der über die Differenz der Drücke direkt über und unter dem Bett gemessen wird. Er kann über folgende Gleichungen abgeschätzt werden. Zu beachten ist der Bereich der Reynolds-Zahl, in der die jeweilige Gleichung gilt. H bezeichnet hierbei die Höhe des Bettes.

- Carman-Kozeny-Gleichung für laminare Strömungen, also geringe Reynolds-Zahlen ($Re < 1$)

$$\frac{\Delta p}{H} = 180 * \frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3} * \frac{\mu * U}{d_{sv}^2} \quad (5)$$

- Ergun-Gleichung für höhere Reynolds-Zahlen, bei denen nicht mehr Laminarität vorausgesetzt werden kann, sondern ein turbulenter Term berücksichtigt werden muss

$$\frac{\Delta p}{H} = 150 * \frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3} * \frac{\mu * U}{d_{sv}^2} + 1,75 * \frac{1 - \epsilon}{\epsilon^3} * \frac{\rho_g * U^2}{d_{sv}} \quad (6)$$

- der Druckabfall über die Wirbelschicht, der aus dem Kräftegleichgewicht der Widerstandskraft, der Gewichtskraft und der Auftriebskraft auf die Schüttung berechnet werden kann. Der Druckverlust ist von der Leerrohrgeschwindigkeit unabhängig und ist im Wirbelschichtgebiet konstant. Mit der Erdbeschleunigung g berechnet man den Druckabfall folgendermaßen:

$$\Delta p = (1 - \epsilon) * (\rho_p - \rho_g) * g * H \quad (7)$$

- die Lockerungsgeschwindigkeit U_L der Wirbelschicht, die die Abgrenzung nach unten zum Festbettbetrieb darstellt. Wird die Lockerungsgeschwindigkeit überschritten, bleibt der Druckverlust über die Wirbelschicht annähernd konstant, das Bett dehnt sich jedoch aus, woraufhin die Porosität steigt. Die Lockerungsgeschwindigkeit ist nur bei engen Partikelgrößenverteilungen genau bestimmbar, liegt eine breite Kornverteilung oder ein zusammengepacktes Bett vor, erfolgt der Übergang allmählich, wie in Abbildung 5 zu sehen ist. Die Lockerungsgeschwindigkeit kann rechnerisch durch Gleichsetzen der Gleichungen (6) und (7) berechnet werden. Da die erhaltene Gleichung recht unhandlich ist, werden empirische Werte für die Porosität am Lockerungspunkt ϵ_L angenommen, sowie die quadratische Gleichung nach U_L aufgelöst. Mit Ar als dimensionsloser Archimedes-Zahl (siehe Gleichung (14)) erhält man als Ergebnis:

$$U_L = 33,7 * \frac{\mu}{\rho_g * d_{sv}} * (\sqrt{1 + 3,6 * 10^{-5} * Ar} - 1) \quad (8)$$

- die Schwebegeschwindigkeit U_S der Wirbelschicht, die die Abgrenzung nach oben zum Bereich des pneumatischen Transportes ist. Sie ist gleich der Sinkgeschwindigkeit des Einzelkorns und wird über ein Kräftegleichgewicht über das Einzelkorn berechnet, indem

Gewichtskraft, Auftriebskraft und Widerstandskraft gleichgesetzt werden und nach der Sinkgeschwindigkeit aufgelöst werden. Der Widerstandsbeiwert c_w ist von den vorherrschenden Strömungsbedingungen, also von der Reynolds-Zahl, abhängig.

$$U_S = \sqrt{\frac{4}{3} * \frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g} * \frac{d_{sv} * g}{c_w}} \quad (9)$$

$$c_w = \frac{24}{Re} \text{ für } Re < 0,2 \quad (10)$$

$$c_w = 0,43 \text{ für } Re > 1000 \quad (11)$$

$$c_w = \frac{24}{Re} + \frac{4}{\sqrt{Re}} + 0,4 \quad (12)$$

Wichtige dimensionslose Kennzahlen sind unter anderem:

- die Reynolds-Zahl, die die Trägheits- zu den viskosen Kräften ins Verhältnis stellt. Durch ihren Wert kann die vorherrschende Strömungsform (laminar, turbulent oder ein Zwischenbereich) bestimmt werden. Sie ist in der Wirbelschichttechnik definiert als:

$$Re = \frac{\rho_g * U * d_{sv}}{\mu} \quad (13)$$

- die Archimedes-Zahl. Sie ist der Quotient aus Auftriebskraft und Reibungskraft eines Partikels. Die Besonderheit der Archimedes-Zahl besteht darin, dass sie von der Strömung unabhängig ist und nur Stoffgrößen enthält. Sie ist definiert als:

$$Ar = \frac{\rho_g * d_{sv}^3 * (\rho_p - \rho_g) * g}{\mu^2} \quad (14)$$

2.1.2 Druck-/Geschwindigkeitsverlauf

Der von der Leerrohrgeschwindigkeit abhängige Druckabfall über einer Schüttung ist in Abbildung 4 dargestellt. Wie zuvor bereits erwähnt steigt die Druckdifferenz im Festbettbetrieb mit steigender Leerrohrgeschwindigkeit. Die beiden Berechnungsmethoden aus Gleichungen (5) und (6) sind hier auch graphisch dargestellt. Im Wirbelschichtbetrieb, zwischen der Lockerungs- und der Schwebegeschwindigkeit, bleibt der Druckabfall im idealen Fall konstant. Überschreitet man die Schwebegeschwindigkeit kommt man in den Bereich des pneumatischen Transportes, in dem der Druckverlust wieder mit dem Volumenstrom ansteigt.

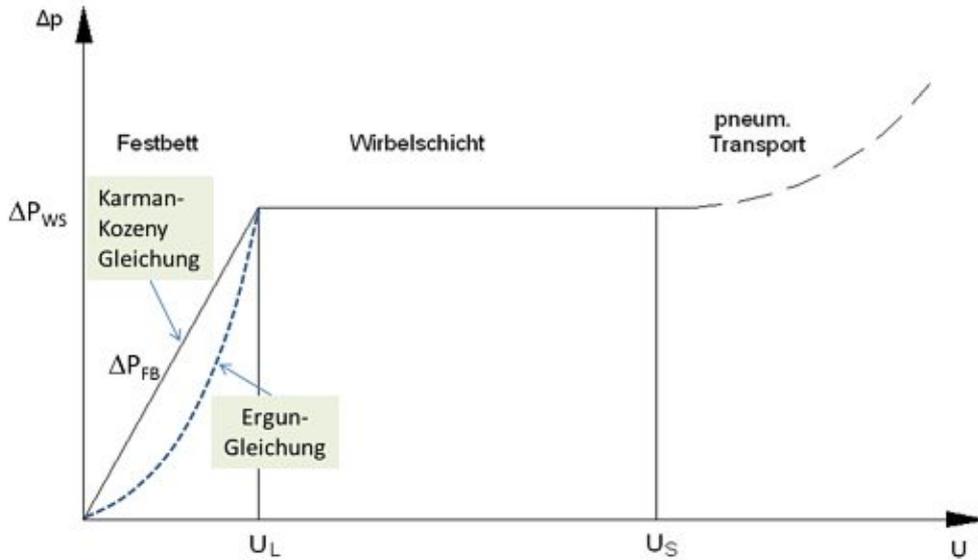


Abbildung 4: Druck-/Geschwindigkeitsverlauf [5]

2.1.2.1 Experimentelle Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit

Die Lockerungsgeschwindigkeit kann zwar über Gleichung (8) abgeschätzt werden, für ein genaues Ergebnis muss sie jedoch experimentell bestimmt werden. Um die kohäsiven Kräfte, die im Festbett zwischen den Einzelpartikeln auftreten, zu überbrücken, wird die Leerrohrgeschwindigkeit meistens auf einen Wert oberhalb der Lockerungsgeschwindigkeit gesetzt. Sobald das Bett fluidisiert ist, wird durch allmähliche Verringerung der Leerrohrgeschwindigkeit der Verlauf der Druckdifferenz aufgezeichnet, wie in Abbildung 5 ersichtlich ist. Im Falle einer breiten Kornverteilung lässt sich keine exakte Lockerungsgeschwindigkeit bestimmen, da die kleineren Partikel bei geringeren Fluidvolumenströmen fluidisiert werden als die größeren. Hier werden die linearen Anteile der Kurven vor und nach dem Übergang zum Wirbelschichtbetrieb verlängert, der Schnittpunkt wird dann als Lockerungsgeschwindigkeit definiert.

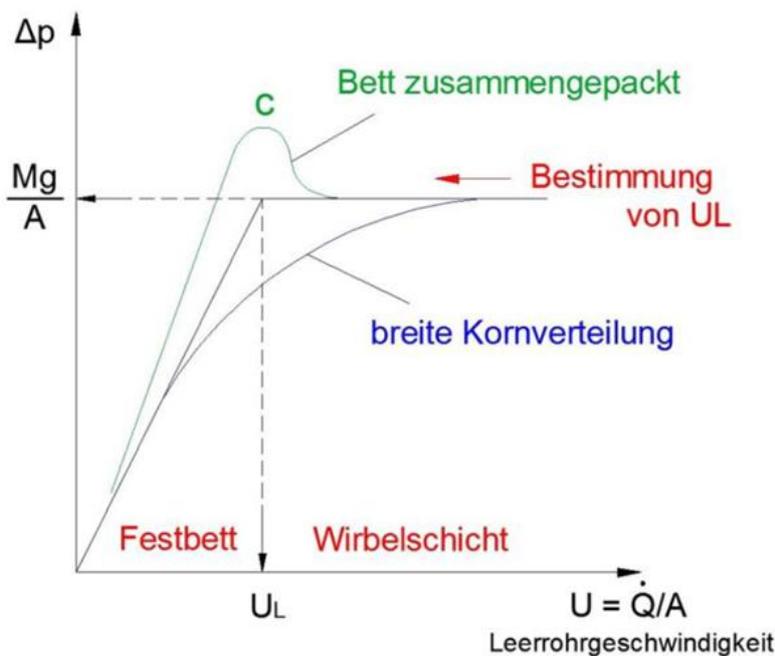


Abbildung 5: Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit [5]

2.1.3 Klassifikation von Wirbelschichten

Wirbelschichten treten in Abhängigkeit des verwendeten Schüttguts und der Fluidisierungsgeschwindigkeit in unterschiedlichen Ausprägungsarten auf (siehe Abbildung 6). Abhängig von dem zu fluidisierenden Medium expandiert die Wirbelschicht über der Lockerungsgeschwindigkeit entweder homogen (Zustand (c)) oder es bilden sich Bereiche innerhalb des Wirbelbettes mit einer geringeren Feststoffbeladung (sogenannte Blasen) als im umliegenden Bett (Zustände (d)-(f)). Wird die Fluidgeschwindigkeit weiter erhöht, erreicht man zunächst den Bereich der turbulenten oder schnellen Fluidisierung (Zustand (g)), in dem die Partikel durch eine nachgeschaltete Apparatur (zumeist Zyklone) von dem Fluidisierungsmedium getrennt werden, da sie sonst ausgetragen werden, und gelangt zuletzt zum pneumatischen Transport (Zustand (h)).

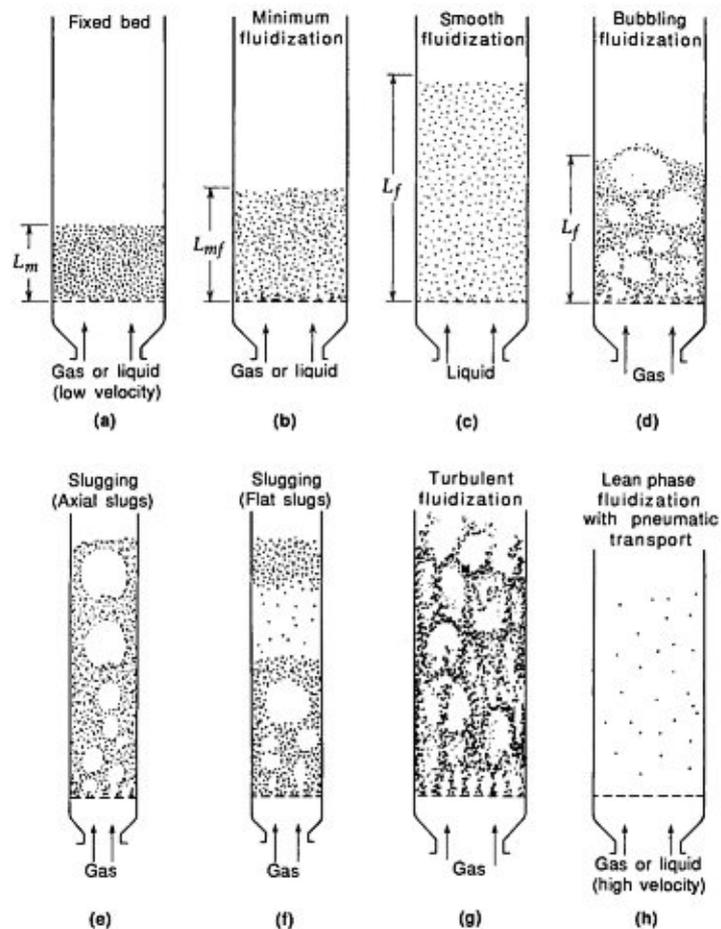


Abbildung 6: Wirbelschichtzustände [6]

2.1.4 Geldart-Klassifikation

Um Partikel bezüglich ihrer Fluidisierbarkeit besser einteilen zu können wurde von Geldart die nach ihm benannte Klassifikation eingeführt. [7] Als relevante Merkmale wurden hierfür Partikelgröße und Dichtedifferenz zwischen Partikel und Fluid gewählt, die als Achsen im Diagramm in Abbildung 7 aufscheinen.

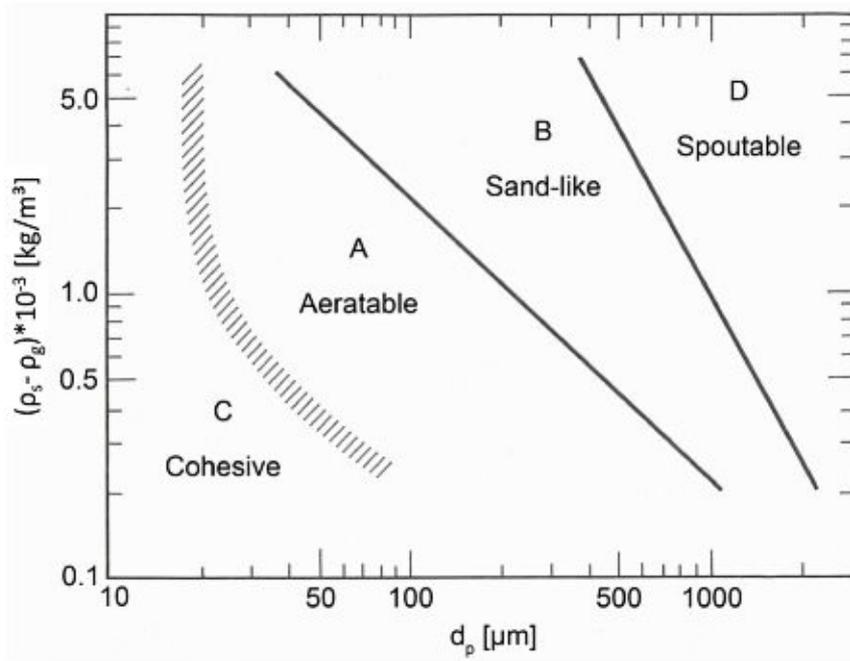


Abbildung 7: Geldart-Klassifikation [8]

Die 4 Gruppen, von kleiner zu großer Korngröße geordnet, weisen folgende Eigenschaften auf: [4–6]

- Gruppe C (engl.: „cohesive“):
 - Schüttgüter, deren kohäsive Kräfte die vom Fluidisierungsmedium ausgeübte Strömungskraft übersteigen
 - sehr kleine, feuchte oder sehr unregelmäßig geformte Partikel
 - Fluidisierung ist schwierig, da die Materialien zu Pfropfen- oder Kanalbildung neigen (sogenannte „stoßende Wirbelschichten“)
 - haben für praktische Anwendungen keine große Bedeutung
 - ist Fluidisierung erforderlich kann eine solche durch mechanisches Rühren, Vibrieren oder durch Verwendung von Fließhilfsmitteln erfolgen
 - Beispiele: Mehl, Stärke
- Gruppe A (engl.: „aeratable“):
 - kohäsive Kräfte sind noch zu beachten
 - Wirbelschicht expandiert homogen nach Überschreiten der Lockerungsgeschwindigkeit, erst bei höheren Geschwindigkeiten bilden sich Blasen
 - Blasen steigen schneller auf als das Restgas
 - gut für stark expandierte, zirkulierende Wirbelschichten geeignet
 - Beispiel: FCC-Katalysator
- Gruppe B (engl.: „bubbling“):
 - kohäsive Kräfte vernachlässigbar
 - Blasen bilden sich sofort nach Eintritt in den Wirbelschichtbetrieb, Bettausdehnung bleibt aus
 - Blasen steigen schneller auf als das Restgas
 - Beispiel: Sand
- Gruppe D:
 - große und/oder sehr dichte Partikel
 - gebildete Blasen verbinden sich schnell und wachsen

- Blasen steigen langsamer auf als das Restgas
- meistens wird keine klassische Fluidisierung angewandt, stattdessen wird das Gas durch eine zentrale Bohrung zugeführt, es stellt sich eine sogenannte Strahlschicht/Sprudelschicht (engl.: „spouted bed“) ein
- Beispiele: Getreide, Kaffeebohnen

In Abbildung 8 werden die verschiedenen erreichbaren Fluidisierungszustände in Abhängigkeit von der Geldart-Klasse und der Leerrohrgeschwindigkeit dargestellt.

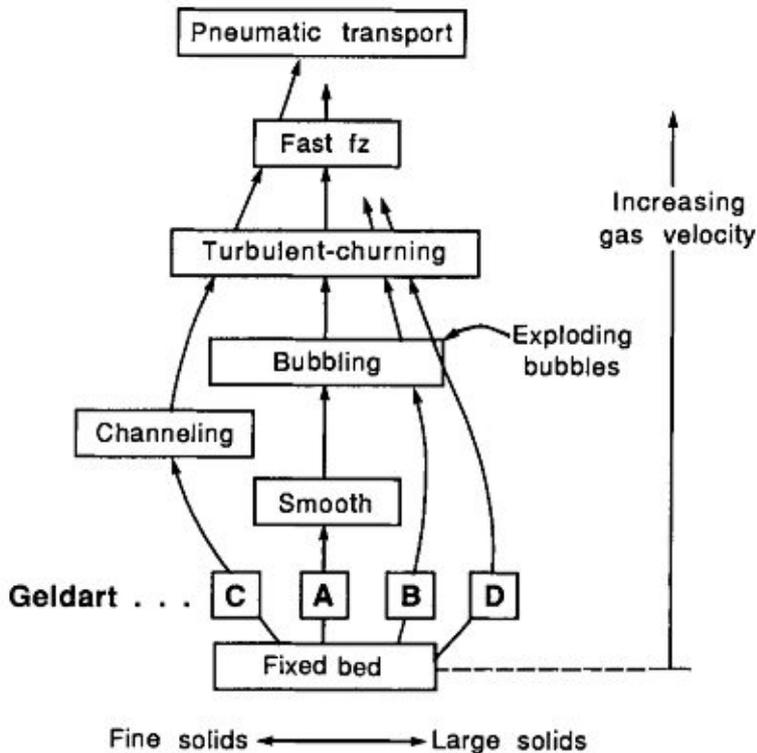


Abbildung 8: Arten der Fluidisierung abhängig von der Geldart-Klasse [6]

2.2 Cracken

In folgendem Kapitel gibt es einen kurzen Überblick über die Unterschiede des thermischen und des katalytischen Crackens. Danach wird der Mechanismus des katalytischen Crackens, sowie die Wirkungsweise der verwendeten Katalysatoren erklärt. Zum Schluss wird ein kurzer Überblick über die Emissionen gegeben, die bei der Regeneration des Katalysators anfallen.

2.2.1 Allgemeines

Als Cracken wird die Spaltung bzw. Umwandlung höhersiedender Erdölfraktionen und Rückstände in niedersiedende wertvolle Produkte, wie Benzin, Diesel und gasförmige Kohlenwasserstoffe, bezeichnet. Dieser Prozess kann thermisch oder katalytisch ablaufen, wobei der katalytische Prozess den thermischen bis auf einige Sonderverfahren vom Markt verdrängt hat. Ein kurzer Überblick zu den Prozessen ist in Abbildung 9 gegeben.

Beim thermischen Cracken brechen die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen bei hohen Temperaturen auf, die Crackreaktion läuft über einen radikalischen Mechanismus ab. Im Gegensatz dazu benötigt das katalytische Cracken einen Katalysator und reagiert über einen ionischen Mechanismus bei geringeren Temperaturen.

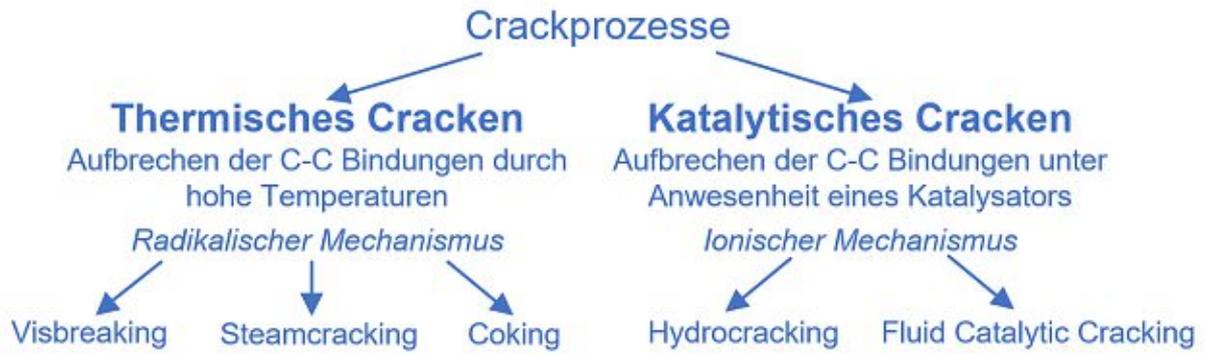


Abbildung 9: Übersicht über Crackprozesse (nach [9])

In der folgenden Tabelle 1 werden die Unterschiede zwischen dem thermischen und katalytischen Cracken dargestellt, wobei anzumerken ist, dass bei den katalytischen Crackprozessen aufgrund der herrschenden Temperaturen auch thermische Crackreaktionen ablaufen. Die Crackmechanismen können in der Theorie zwar getrennt werden, in der Praxis ist dies jedoch nicht möglich. Die wichtigsten Vorteile des katalytischen Prozesses liegen in der höheren Ausbeute und der besseren Qualität der Benzinfraktion. Die Oktanzahl ist aufgrund des höheren Anteils an Aromaten und i-Alkanen und des geringeren Anteils an n-Alkanen höher als bei thermischen Prozessen. Des Weiteren benötigt der katalytische Prozess weniger Energieeinsatz, da er bei niedrigeren Temperaturen abläuft als der thermische. Viele katalytische Crackprozesse laufen autotherm ab, die benötigte Energie wird durch das Abbrennen des bei der Reaktion entstehenden Kokes erzeugt.

Der größte Vorteil des katalytischen Prozesses ist jedoch seine Flexibilität. Während das thermische Cracken nur durch Temperaturänderungen oder durch Anpassen der Verweilzeit im Reaktor gesteuert werden kann, kann das Produktspektrum des katalytischen Prozesses zusätzlich durch Verwendung eines anderen Katalysators oder anderer Additive recht einfach angepasst werden. Es ist möglich in derselben Anlage, abhängig von der Nachfrage und den Preisen am Weltmarkt, die Ausbeute der unterschiedlichen Produkte anzupassen. So kann etwa die Produktion von Benzin, Kerosin, Diesel oder Olefinen forciert werden. Aus ebendiesen Gründen ist der katalytische Prozess wirtschaftlicher und daher auch in viel größerem Maßstab im Einsatz.

Die thermischen Crackverfahren werden heutzutage hauptsächlich für die Verarbeitung von schweren Rückständen (Visbreaking, Coking), bei denen andere Prozesse aufgrund der starken Schwefel- und Schwermetallbelastung des Edukts an ihre Grenzen stoßen würden, sowie für die Gewinnung von Olefinen mittels Cracken mit Wasserdampf (Steamcracken), eingesetzt. Die bekanntesten Prozesse des katalytischen Crackens sind der FCC-Prozess, mit dem sich diese Arbeit befasst, sowie das Hydrocracking, das zwar qualitativ sehr hochwertige Produkte produziert, aufgrund der erforderlichen hohen Drücke sowie dem hohen Verbrauch an Wasserstoff jedoch sehr teuer ist. [10]

Tabelle 1: Vergleich zwischen katalytischem und thermischem Cracken [11–13]

Eigenschaft	Thermisches Cracken	Katalytisches Cracken
Mechanismus	radikalisch	ionisch
Katalysator	nein	ja
Temperaturen	ca. 350-900 °C	ca. 450-550 °C
Produktselektivität	niedrig	hoch
Gasausbeute	abhängig von Feed (mehr C ₁ und C ₂)	niedriger als thermisch (mehr C ₃ und C ₄)
C ₄ -Olefin-Ausbeute	niedrig bis mittel	hoch
Aromatenausbeute	niedrig bis mittel	hoch
Naphthausbeute	mittel	hoch
Oktanzahl des Naphthas	niedrig	hoch
Schwefelanteil des Naphthas	höher	niedriger
Gasölausbeute	niedriger	höher
Regelung des Prozesses	Temperatur und Verweilzeit	Temperatur, Verweilzeit, Katalysator, Additive, ...

2.2.2 Mechanismus/Reaktionen

Im folgenden Abschnitt wird der Mechanismus des katalytischen Crackens näher erklärt. Wie bereits erwähnt, läuft das katalytische Cracken über einen ionischen Mechanismus ab. An den sauren Zentren des Zeolith-Katalysators (siehe 2.3.5) entstehen durch einen von zwei Mechanismen sogenannte Carbenium-Ionen, positiv geladene Kohlenwasserstoffe. Sie entstehen entweder an einem Lewis-Säure-Zentrum durch Abspaltung eines Hydrid-Ions von einem Paraffin oder an einem Brønsted-Säure-Zentrum durch Addition eines Wasserstoffatoms an ein Olefin. Olefine kommen zwar in geringen Mengen im Feed vor, der Hauptanteil kommt jedoch aus vorangegangenen Crackreaktionen. [8, 12, 14–16]

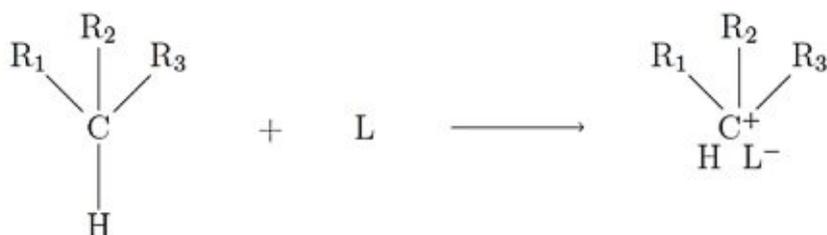


Abbildung 10: H-Abstraktion durch eine Lewis-Säure [15]

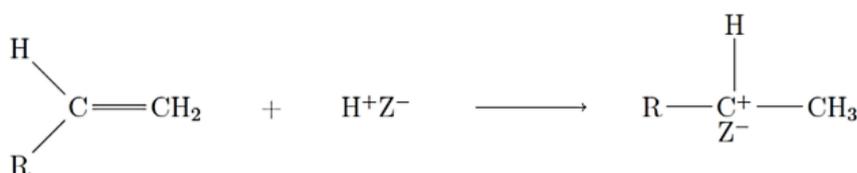


Abbildung 11: H-Addition durch eine Brønsted-Säure [15]

Die positive Ladung des Carbenium-Ions kann sich grundsätzlich an allen Kohlenstoffatomen bilden, solange die sterische Hinderung nicht zu groß ist. Die Carbenium-Ionen sind jedoch unterschiedlich stabil, abhängig von den Stabilisierungseffekten ihrer organischen Reste (siehe Abbildung 12). So sind tertiäre Ionen aufgrund des positiven induktiven Effektes der Alkyl-Gruppen stabiler als weniger

substituierte Ionen. Aus diesem Grund neigen die primären und sekundären Ionen dazu sich in die tertiäre Form umzuwandeln (siehe 2.2.2.2).

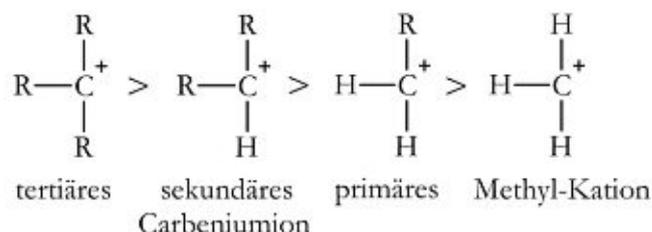


Abbildung 12: relative Stabilität der Carbeniumionen [14]

Den gebildeten Ionen stehen drei Reaktionspfade offen:

1. Cracken einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung (sogenannte β -Spaltung)
2. Isomerisierung
3. Wasserstoffübertragung

2.2.2.1 Cracken

Das eigentliche Cracken findet beim katalytischen Cracken während einer sogenannten β -Spaltung statt. Hierbei spaltet sich ein Carbeniumion an der β -Position (der zweiten Bindung neben der positiven Ladung) in ein Olefin sowie ein kürzeres, primäres Carbeniumion, welches die Kettenreaktion weiterführen kann (siehe Abbildung 13). Die entstehenden Olefine können wiederum mit einem Brønsted-Säure-Zentrum zu einem weiteren Carbeniumion reagieren. [10, 14]

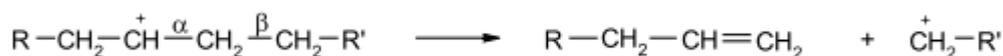


Abbildung 13: β -Spaltung eines Carbeniumions [8]

2.2.2.2 Isomerisierung

Isomerisierung bezeichnet allgemein die Umwandlung einer chemischen Verbindung in eine andere von gleicher Summenformel und gleicher Molekülgröße. Im Kontext des katalytischen Crackens versteht man darunter die Umlagerung primärer oder sekundärer Carbeniumionen zu stabileren Formen (siehe Abbildung 14), welche dann ihrerseits einer β -Spaltung unterzogen werden können. Diese Reaktion erhöht den Anteil an verzweigten Kohlenwasserstoffen im Produkt, was einen positiven Einfluss auf die Oktanzahl des entstehenden Benzins hat. [12, 15]

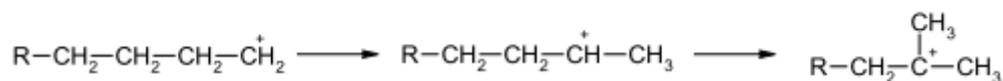


Abbildung 14: Isomerisierung eines Carbeniumions [8]

2.2.2.3 Wasserstoffübertragung

Die Wasserstoffübertragung ist im Gegensatz zu den beiden vorherigen Reaktionen eine bimolekulare Reaktion, bei der entweder Protonen oder Hydrid-Ionen von einem Molekül an ein anderes abgegeben werden. Unter anderem findet die Übertragung von einem Olefin auf ein anderes statt, wobei ersteres zu einem Cyclo-Olefin, zweiteres zu einem Paraffin wird. Das Cyclo-Olefin kann nun mit weiteren Olefinen zu einem Cyclo-Diolefin und zuletzt zu einem Aromaten weiterreagieren. Reagieren ein Naphthen und ein Olefin miteinander, wird der Wasserstoff vom Naphthen auf das Olefin-Molekül übertragen. In diesem Fall entstehen ebenfalls, nach mehreren Zwischenschritten, Aromaten und Paraffine. Die Kettenreaktion bricht ab, sobald ein Carbenium-Ion ein Proton an den Katalysator abgibt

und zu einem Olefin wird oder wenn das Ion ein Hydrid-Ion (ein Wasserstoffatom mit zwei Elektronen) aufnimmt und dadurch zu einem Alkan wird. Das Hydrid-Ion kann beispielsweise von dem gebildeten Koks zur Verfügung gestellt werden. [10, 12, 14]



Abbildung 15: Wasserstoffübertragungsreaktion [8]

2.2.2.4 Bildung von Koks

In einer FCC-Anlage, die konventionelle Einsatzstoffe (z.B. Vakuumgasöl, kurz: VGO) crackt, fällt etwa 5% des Feeds als Koks, eine heterogene Mischung aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), an. Dieser Wert kann jedoch stark schwanken sobald nicht-konventionelle Edukte verwendet werden. Der Koks lagert sich an den Katalysatorpartikeln an und senkt dessen Aktivität. Deswegen muss der Katalysator regelmäßig reaktiviert werden, was in der Praxis durch einen dem Reaktionsschritt nachgeschalteten Regenerationsschritt durchgeführt wird. Hierbei wird die Koks-schicht oxidiert, sprich kontrolliert abgebrannt. Die entstehende Wärme wird dem endothermen Crackprozess zugeführt. Der Reaktionsmechanismus der Bildung von Koks ist nicht vollkommen geklärt, jedoch können vier verschiedene Bildungsarten unterschieden werden: [12, 13, 17]

1. **katalytischer Koks:** Die häufigste Art von Koks macht etwa 35-65% des gesamten Kokses aus. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe und kondensierte Aromaten, die durch die Crackreaktionen entstehen, sind Ausgangspunkt für die Reaktionen, die zur Koks-bildung führen. Diese Moleküle sind, aufgrund der hohen Energiedichte der Mehrfach-Bindungen, sehr reaktiv, können deswegen leicht polymerisieren und in weiterer Folge Koks bilden.
2. **Verunreinigungs- bzw. metallischer Koks:** Die Bildung dieser Art des Kokses wird durch metallische Verunreinigungen im Feed sowie durch Vorhandensein organischen Stickstoffes begünstigt. Der Effekt wird in 2.3.5.1 näher beschrieben.
3. **Feed-Rückstandskoks:** FCC-Feeds beinhalten in geringen Mengen gelöste PAKs, auch Conradson-Rückstand (engl.: Conradson carbon residue, kurz CCR) genannt. Diese können nicht gecrackt werden und lagern sich am Katalysator an.
4. **Katalysator-Rückstandskoks:** Wird ein Teil der Edukte nicht verdampft oder ein Teil der Produkte im Stripper (siehe 3.1.2) nicht vom Katalysator gelöst, so bilden diese Produkte den sogenannten Katalysator-Rückstandskoks. Die Menge dieses wasserstoffreichen Kokses ist von dem Porenvolumen und der Partikelgrößenverteilung des Katalysators abhängig.

2.3 FCC

In diesem Abschnitt wird der FCC-Prozess beschrieben. Neben den einzelnen Verfahrensstufen werden verschiedene Bauarten sowie Möglichkeiten der Verfahrensführung aufgezeigt. Die relevanten Reaktionsbedingungen werden angeführt und der für den FCC-Prozess benötigte Katalysator charakterisiert. Zuletzt wird auf die Zusammensetzung des Feeds, das Produktspektrum sowie auf die Emissionen des Prozesses eingegangen.

2.3.1 Verfahrensaufbau und -ablauf

Der FCC-Prozess ist grob in zwei Teile aufzuteilen, den Reaktor, in dem die eigentliche Crackreaktion abläuft, sowie den Regenerator, in dem der Koks von den inaktivierten Katalysatorpartikeln abgebrannt wird. In Abbildung 16 ist eine mögliche Bauweise des Prozesses schematisch dargestellt.

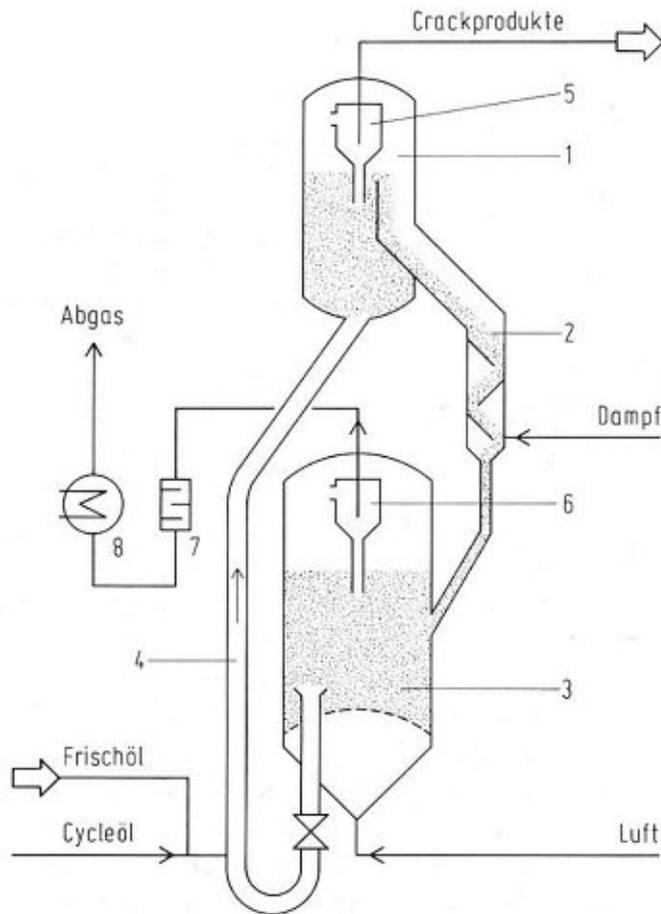


Abbildung 16: Schema des FCC-Prozesses [18]

2.3.1.1 Reaktor

Der auf 200-400 °C vorgewärmte Feed („Frischöl“) kann mit aus der Anlage im Kreis geführten Produkten (LCO, „Cycleöl“) vermisch werden und gelangt in den Riser (4). Dort kommt er mit heißem, regeneriertem Katalysator (680-730 °C) in Kontakt und wird bei Temperaturen von 500-570 °C verdampft. Die Crackreaktionen beginnen sobald der Feed verdampft ist. Die Vergrößerung des Volumens infolge des Verdampfens sowie durch Spaltung der Moleküle ist auch die treibende Kraft, die den Feed und den Katalysator im Riser entgegen der Schwerkraft fördert. Übliche Verweilzeiten im Reaktor betragen etwa 2 Sekunden. Während der Crackreaktion wird der Katalysator durch angelagerte Kokspartikel deaktiviert. Nach dem Riser werden die Katalysatorpartikel durch rasches Absinken der Gasgeschwindigkeit vom Produktgas getrennt, die Feinanteile werden in einem Zyklon (5) abgetrennt. Die Produkte werden nach dem Prozess aufgetrennt und weiterverarbeitet (genauer in 2.3.3), während der beladene Katalysator in einem Stripper (2) mit Wasserdampf von etwaigen in seinen Poren anhaftenden Produkten gestrippt wird. Eine weitere Aufgabe des Strippers ist das Trennen des Reaktions- und des Regeneratorbereichs. Der Füllstand im Stripper muss immer hoch genug sein, um das Entweichen von Abgas in den Reaktionsbereich und dadurch eine Kontamination des Produktes zu verhindern. Das Stripper-Gasgemisch wird wie das Produktgas über den Zyklon aus dem Prozess ausgeschleust, der gestrippte Katalysator gelangt in den Regenerator.

2.3.1.2 Regenerator

Der Katalysator wird im Regenerator (3) mit Luft fluidisiert. Durch den in der Luft enthaltenen Sauerstoff wird der Koks vom Katalysator bei Temperaturen von 640-730 °C abgebrannt. Dabei erwärmt sich der Katalysator und seine Aktivität wird wiederhergestellt. Diese Wärme wird sowohl

zur Verdampfung und Erhitzung des Feeds als auch für die Crackreaktionen selbst benötigt, die stark endotherm sind. Der regenerierte Katalysator gelangt an das untere Riserende und kommt dort mit dem Feed in Kontakt. Das Abgas, das hauptsächlich aus Stickstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasserdampf und einem geringen Überschuss an Luftsauerstoff besteht (genauer in 2.3.6), entweicht über einen Zyklon (6) aus dem Regenerator. Zur Wirkungsgradsteigerung des Prozesses kann die thermische und Druckenergie des Abgases mittels Turbinen oder Wärmetauscher (8) zurückgewonnen werden, um beispielsweise den Feed vorzuwärmen oder das Gebläse für die Luftfluidisierung des Regenerators anzutreiben.

2.3.2 Edukte

Der konventionelle FCC-Feed besteht zum größten Teil aus drei organischen Verbindungsklassen:

- **Paraffine/Isoparaffine** sind geradkettige oder verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe. Sie machen üblicherweise etwa 50-65 wt% des Feeds aus. Sie werden hauptsächlich zu Olefinen und Paraffinen gecrackt.
- **Naphthene** sind zyklische gesättigte Kohlenwasserstoffe. Sie werden zu höheroktanigerem Benzin gecrackt als Paraffine, da ihre Crackprodukte einen höheren Anteil an Aromaten und weniger C₅- und C₆-Verbindungen enthalten.
- **Aromaten** sind ungesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe, die delokalisierte Elektronen in der Ringstruktur enthalten. Grundsätzlich sind hohe Aromatengehalte im Feed unerwünscht, da bei diesen nur die Seitenketten abgespalten werden können, die Ringe jedoch zu stabil sind, um bei den herrschenden Bedingungen gecrackt zu werden. Stattdessen können mehrere Aromatenringe kondensieren und zur Koksbildung beitragen.

Zudem sind geringe Mengen an Olefinen enthalten, wenn der Feed einer thermischen Behandlung unterzogen wurde, die jedoch unerwünscht sind, da sie zur Polymerisierung neigen und dadurch Rückstandsöle oder Koks bilden können. Weiters sind noch Kontaminationen enthalten, die in 2.3.5.1 beschrieben werden.

2.3.3 Produkte

Die entstehenden Produkte verlassen den FCC-Prozess gasförmig. Da es zu aufwändig wäre jede chemische Verbindung zu isolieren und zu charakterisieren, werden sie gemäß ihren Eigenschaften, allen voran dem Siedepunkt, in Produktgruppen, sogenannte „Lumps“ zusammengefasst. Diese Lumps können beliebig definiert werden. So sind Modelle mit 5 Lumps [19], 7 Lumps [20] und bis zu 21 Lumps [21] in der Literatur zu finden. In folgender Tabelle 2 ist eine Möglichkeit dargestellt, wobei die Siedebereiche nur Richtwerte darstellen, da jede Raffinerie ihre eigenen Siedeschnitte festlegt. Das Lump-Modell, welches in dieser Arbeit zum Einsatz kam, ist in 3.6.1 dargestellt.

Tabelle 2: Produkt-Lumps [10, 10, 14, 22]

Produkt	Eigenschaften/Verwendung	Siedebereich
Raffineriegase (dry gas) C ₁ , C ₂ , H ₂ , H ₂ S	H ₂ S muss entfernt werden H ₂ , Ethen kann zurückgewonnen werden geringe Wertschöpfung → unerwünschtes Produkt innerhalb der Raffinerie zur Wärmeerzeugung genutzt	-
Flüssiggas (LPG) C ₃ , C ₄	reich an Propen und Butenen für Kunststoffindustrie, Alkylierung und MTBE-Erzeugung hohe Wertschöpfung → erwünscht	<20 °C
Crackbenzin C ₅ -C ₁₂	Hauptprodukt (ca. 50 wt% des Feeds) hochoktanige Mischkomponente für Benzin	20-215 °C
Light Cycle Oil (LCO) C ₁₂ -C ₂₀	hoher Aromatenanteil Mischkomponente für Heizöl und Diesel kann in den Prozess zurückgeführt werden	215-350 °C
Heavy Cycle Oil (HCO) + Slurry C ₂₀ +	HCO wird häufig in die Anlage zurückgeführt und zur Vorwärmung des Feeds genutzt Slurry besteht hauptsächlich aus Aromaten und enthält den Großteil der mitgerissenen Katalysatorpartikel und kann für die Kokserzeugung eingesetzt werden	>350 °C
Koks	Verbrennung im Regenerator	-

2.3.4 Prozessvariablen

Der FCC-Prozess ist sehr flexibel in Hinblick auf die Prozessführung. Das gewünschte Produktspektrum und die gewünschte Produktqualität kann durch die Anpassung von vielen Prozessvariablen gesteuert werden. Die wichtigsten sind hier aufgelistet [15]:

- **Risertemperatur:** Je höher die Reaktionstemperatur gewählt wird, desto höher ist die Konversion (siehe 3.6.6). Wird sie jedoch zu hoch gewählt, wird nicht mehr selektiv katalytisch gecrackt, sondern thermisch. Der Gas- und Koksanteil des Produktes steigen.
- **C/O-Verhältnis:** Das Katalysator/Feed-Verhältnis (engl.: catalyst to oil ratio; C/O-Verhältnis) ist definiert als der Quotient der beiden Massenströme. Je höher es gewählt wird, desto höher ist die Konversion.
- **Vorwärmtemperatur des Feeds:** Eine Erhöhung dieser Temperatur hat vor allem eine höhere Konversion und einen höheren Koksanteil zur Folge.
- **Bedingungen im Regenerator:** Die Temperatur, der Sauerstoff-Partialdruck sowie die Verweilzeit des Katalysators im Regenerator haben einen Einfluss auf den Abbrand des Kokes und dadurch auf die Aktivität des regenerierten Katalysators.
- **Feedqualität und Rezirkulationsmenge:** Die Verunreinigungen des Feeds werden in 2.3.5.1 näher erklärt. Schwere Produkte können, wie in 2.3.3 beschrieben, wieder in den Prozess rückgeführt werden. Dadurch ist eine erneute Spaltung dieser Moleküle möglich und die Konversion steigt.
- **Reaktionsdauer:** Die Kontaktzeit zwischen Edukt und Katalysator liegt im niedrigen Sekundenbereich. Zu kurze Reaktionszeiten wirken sich negativ auf die Konversion aus. Sind sie zu lang tritt sogenanntes „Übercracken“ ein, was zu einer Erhöhung der Gas- und Koksanteile auf Kosten des Benzinanteils führt.

2.3.5 Katalysator

FCC-Katalysatoren sind feine Pulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von rund 75 µm, was der Geldart-Klasse A entspricht. Sie bestehen aus vier Hauptkomponenten:

1. **Zeolith:** Zeolithe sind mikroporöse Alumosilikate, die durch ihre regelmäßige Porenstruktur als sogenannte Molekularsiebe wirken. Sie ermöglichen eine Größenselektion der Moleküle, die in die Partikel hineindiffundieren sind für einen Großteil der katalytischen Aktivität verantwortlich. Die heutzutage am häufigsten eingesetzten Zeolithe sind die künstlich erzeugten Y-Zeolithe (eine Art von Faujasit) und ZSM-5, wobei zweiterer als Additiv eingesetzt wird und in 2.3.5.2 näher beschrieben wird.
2. **Aktive Matrix:** Ein Teil des FCC-Einsatzes ist zu groß, um in die Poren der Zeolithe zu diffundieren. Dieser wird an der sogenannten aktiven Matrix gecrackt. Sie ist zwar nicht so selektiv und aktiv wie die Zeolithe, kann aber große Moleküle zu kleineren Molekülen spalten, die dann weiter am Zeolith gecrackt werden. Zudem enthalten die schweren Fraktionen des Feeds die meisten Kontaminationen in Form von Schwermetallen oder Stickstoff, die, anstatt den Zeolith zu vergiften, nur die aktive Matrix deaktivieren. Sie besteht üblicherweise aus amorphem Aluminiumoxid.
3. **Füllstoff:** Füllstoffe werden verwendet, um die aktiven Bestandteile des Katalysators zu verdünnen und so die Katalysatoraktivität abzusenken, da reine Zeolithe viel zu reaktiv wären. Er besteht häufig aus Kaolin.
4. **Bindemittel:** Bindemittel halten die Zeolithe, Matrix und Füllstoffe zusammen. Gemeinsam mit dem Füllstoff sorgen sie für die physikalischen Eigenschaften des Partikels, so wie Dichte, Partikelgrößenverteilung, Abriebsbeständigkeit, thermische Stabilität, usw.

Katalysatoren werden im Hinblick auf die eingesetzten Edukte und gewünschten Produkte angepasst, ausgewechselt oder sogar miteinander vermischt, je nachdem wie die Preisentwicklung der einzelnen Produkte am Weltmarkt ist. Die für diese Arbeit verwendeten Katalysatoren werden in 4.2 charakterisiert.

Im Anlagenbetrieb altert der Katalysator mit der Zeit aufgrund der hohen Temperaturbelastungen und dem Vorhandensein von Wasserdampf, er verliert somit an Aktivität. Deswegen wird in Großanlagen kontinuierlich ein geringer Teil (üblicherweise etwa 1-2 wt% täglich) des Katalysators entnommen und durch frischen ersetzt. Zusätzlich dazu wird ein geringer Teil des Katalysators durch die Regenerator- und Reaktorzyklone (siehe 2.3.1) ausgelesen. Hierbei stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein. Der Katalysator wird in diesem Fall Gleichgewichtskatalysator (engl.: „equilibrium catalyst“, kurz: E-Cat) genannt. Der entnommene E-Cat wird entweder entsorgt oder kann zum Cracken eines stärker kontaminierten Feeds eingesetzt werden. In FCC-Anlagen, die schwere Rückstände cracken, muss der Katalysator aufgrund der hohen Metallgehalte häufiger gewechselt werden, um die gewünschte Aktivität beizubehalten. Hier kann eine Mischung aus regeneriertem E-Cat aus einer Anlage, die weniger stark belastete Feeds verarbeitet, und frischem Katalysator eingesetzt werden, um Kosten zu sparen. Dies hat auch eine Auswirkung auf Versuche in der Versuchsanlage, da hierfür ebenfalls E-Cat zur Anwendung kommen muss. Würde stattdessen frischer, nicht gealterter Katalysator verwendet werden, würden fälschlicherweise höhere Konversionsraten angenommen werden als in der Großanlage möglich wären. [10, 12]

2.3.5.1 Kontaminationen

Viele im FCC-Feed enthaltene Elemente wirken sich negativ auf den Betrieb der FCC-Anlage aus. Die relevantesten werden in Folge aufgelistet:

- **Stickstoff:** Ein Teil des im Feed vorhandenen Stickstoffes tritt in organischer Form als sogenannter „basischer Stickstoff“ auf, beispielsweise als Pyridin und davon abgeleitete Verbindungen. Dieser reagiert mit den sauren Zentren des Zeoliths, neutralisiert diese und führt so zu einer geringeren Aktivität des Katalysators. Außerdem sind die Produkte und

Zwischenprodukte, die bei Verbrennung dieser Verbindungen entstehen, aufgrund von toxischen und/oder korrosiven Eigenschaften unerwünscht. Darunter fallen unter anderem Ammoniak und Blausäure, sowie Stickoxide.

- **Schwefel:** Der Hauptteil des im Feed enthaltenen Schwefels (hauptsächlich in organischer Form als Mercaptane, Sulfide, Thiophene) wird über das Produktgas als H_2S ausgetragen. Ein weiterer Teil wird im Regenerator oxidiert und verlässt als SO_x . Der Rest verbleibt in den flüssigen Produkten und kann dort unter Umständen zu Problemen mit den Grenzwerten für Motorkraftstoffe führen.
- **Metalle** (Nickel, Vanadium, Kalium, Calcium, Natrium, Kupfer): Nickel und Kupfer sind katalytisch aktiv und können zu unerwünschter Wasserstoff- und Koksproduktion führen, was wiederum einen negativen Einfluss auf die Konversion (siehe 3.6.6) oder den Durchsatz hat. Vanadium trägt auch zu einem geringen Teil zur Dehydrierung bei, ist jedoch ein starkes Katalysatorgift, da es sich, im Gegensatz zu Nickel, nicht an der Katalysatoroberfläche ansetzt, sondern in die Porenstruktur hineintransportiert wird und dort den Katalysator irreversibel zerstört. Die Alkali- und Erdalkalimetalle haben aufgrund ihrer basischen Eigenschaften einen ähnlich schlechten Einfluss auf den Katalysator wie Stickstoff.

Um die negativen Konsequenzen der Katalysatorvergiftung zu verhindern, stehen einem folgende Optionen offen: [12]

- Entschwefelung des Feeds mithilfe einer Wasserstoffbehandlung
- Erhöhung des Anteils des Katalysators, der durch frischen ersetzt wird
- Zugabe eines höherqualitativen E-Cats einer anderen FCC Anlage, wie in 2.3.5 geschildert
- Metallpassivierung anwenden, beispielsweise durch Zugabe von Antimon oder Metallpassivierungsadditiven bei starker Nickelbelastung bzw. um Vanadium zu passivieren

2.3.5.2 Additive

Dem Katalysator werden oft Additive zugesetzt, um die Qualität des Produktes zu erhöhen, den Katalysator vor Deaktivierung zu schützen oder die Schadstoffbelastung der Abgase zu verringern. Einige dieser Additive sind hier exemplarisch aufgelistet: [12, 13]

- **CO-Verbrennungspromotoren** verringern den Anteil an CO im Abgas, indem die Verbrennung von CO zu CO_2 gefördert wird. Sie haben jedoch den Nachteil, dass sie in manchen Fällen den NO_x -Gehalt des Abgases erhöhen.
- **SO_x -reduzierende Additive** sind die kostengünstigste Variante, um den Gehalt an SO_x im Abgas zu verringern. Andere Optionen hierfür wären eine Rauchgasentschwefelung oder eine Feedentschwefelung, beispielsweise durch Behandlung mit Wasserstoff, wobei diese Verfahren um einiges teurer sind als die Zugabe von Additiven. Ihre Funktionalität beruht auf der Oxidation von SO_2 zu SO_3 im Regenerator, der chemischen Bindung des SO_3 mit dem Additiv und dessen Reduzierung zu H_2S mittels Wasserstoffes oder Wasserdampfes im Riser.
- **NO_x -reduzierende Additive** werden eingesetzt, um die aus dem organischen Stickstoff im Feed entstandenen Stickstoffoxidemissionen zu verringern.
- Das **ZSM-5 Additiv** ist eine Sonderform eines Zeoliths, der zur Erhöhung der Oktanzahl der Benzinfraktion sowie zur Erhöhung des Anteils an leichten Olefinen eingesetzt wird. Dies wird durch Isomerisierung von linearen zu verzweigten Olefinen und durch Cracken von Benzinanteilen mit niedriger Oktanzahl zu Olefinen ermöglicht, was jedoch eine Verringerung des Benzingehaltes zur Folge hat.
- **Metallpassivierungsadditive** werden eingesetzt, um die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Effekte, die durch Metallkontaminationen entstehen, hintanzuhalten. Ein

mögliches Prinzip ist das Fernhalten von Metallen vom Katalysator, indem sie an inaktive Partikel adsorbiert werden. So wird Vanadium beispielsweise an Barium- oder Titanpartikeln adsorbiert. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass Additive mit dem Metall eine Legierung bilden und dadurch ihren negativen Einfluss eliminieren. Dies kommt bei der Passivierung von Nickel mithilfe von Antimon oder Bismut zum Einsatz.

- **Rückstandskonversionsadditive** werden zum Cracken von langkettigen Molekülen eingesetzt, um die LCO-Produktion zu maximieren.

2.3.6 Emissionen

Durch den Abbrand des Kokes im Regenerator fällt aufgrund seines hohen C/H-Verhältnisses hauptsächlich CO₂, sowie eine geringe Menge Wasserdampf, an. In geringeren Mengen entstehen bzw. werden folgende Stoffe emittiert. Ihre Konzentration kann entweder durch die in 2.3.5.2 beschriebenen Additive geringgehalten werden oder durch eine Abgasreinigung nachträglich gesenkt werden.

- **Kohlenmonoxid** entsteht durch die unvollständige Verbrennung des Kokes und ist stark von der Temperaturführung im Regenerator sowie von der Menge an O₂, die für die Verbrennung zur Verfügung steht, abhängig.
- **Schwefeloxide** fallen je nach Schwefelbelastung des Feeds in unterschiedlicher Konzentration an. Während der Hauptteil des Schwefels (88-95 wt%) den Riser mit dem Produktgas als H₂S verlässt, wird der Rest mit dem Koks in den Regenerator transportiert und dort zu SO₂ oxidiert, ein geringer Teil <10 wt% wird zu SO₃ weiteroxidiert
- **Stickoxide** entstehen im FCC-Prozess hauptsächlich aus der Oxidation von organischem Stickstoff, da die hohen Temperaturen (>820 °C), die für die sogenannten thermischen NO_x (Stickoxide aus Luftstickstoff) benötigt sind, nicht erreicht werden.
- **Nickelkomponenten**
- **Partikuläres Material** besteht hauptsächlich aus durch Abrasion zerkleinertem Katalysator, der nicht mehr durch die Zyclone abgetrennt werden konnte.

2.4 Integration des FCC-Prozesses in eine Raffinerie

Der FCC-Prozess ist das Kernstück der Aufarbeitung von höhersiedenden Primärprodukten (üblicherweise in einem Siedebereich von 350-560 °C) in der Raffinerie. Es können und werden jedoch auch bereits veredelte Produkte mit ähnlichen Siedebereichen aus anderen Konvertierungsverfahren zugemischt. Dies wird in Abbildung 17 offensichtlich. Übliche Feeds für den FCC-Prozess sind neben VGO auch Rückstand aus der atmosphärischen Destillation, bereits thermisch gecrackte Produkte (beispielsweise aus dem Coker oder Visbreaker) oder entasphaltierte Vakuumrückstände, wobei bei den schwereren Feeds eine Vorbehandlung (z.B.: eine Hydrierung) erforderlich sein kann, um Probleme mit Kontaminationen zu minimieren. Die Einsatzstoffe sowie die Reaktionsbedingungen werden laufend angepasst, um die höchstmögliche Wertschöpfung aus den entstehenden Produkten zu realisieren. So zeigt sich in den letzten Jahren ein Trend weg von der Benzinproduktion hin zur verstärkten Olefinproduktion, die als Ausgangsstoffe für die Kunststoffindustrie gute Verkaufspreise erzielen. Zudem gibt es auch saisonale Trends. Es ist in den Wintermonaten beispielsweise mehr LCO-Produktion als Mischkomponente für Heizöl und Diesel erwünscht. [12, 14, 18]

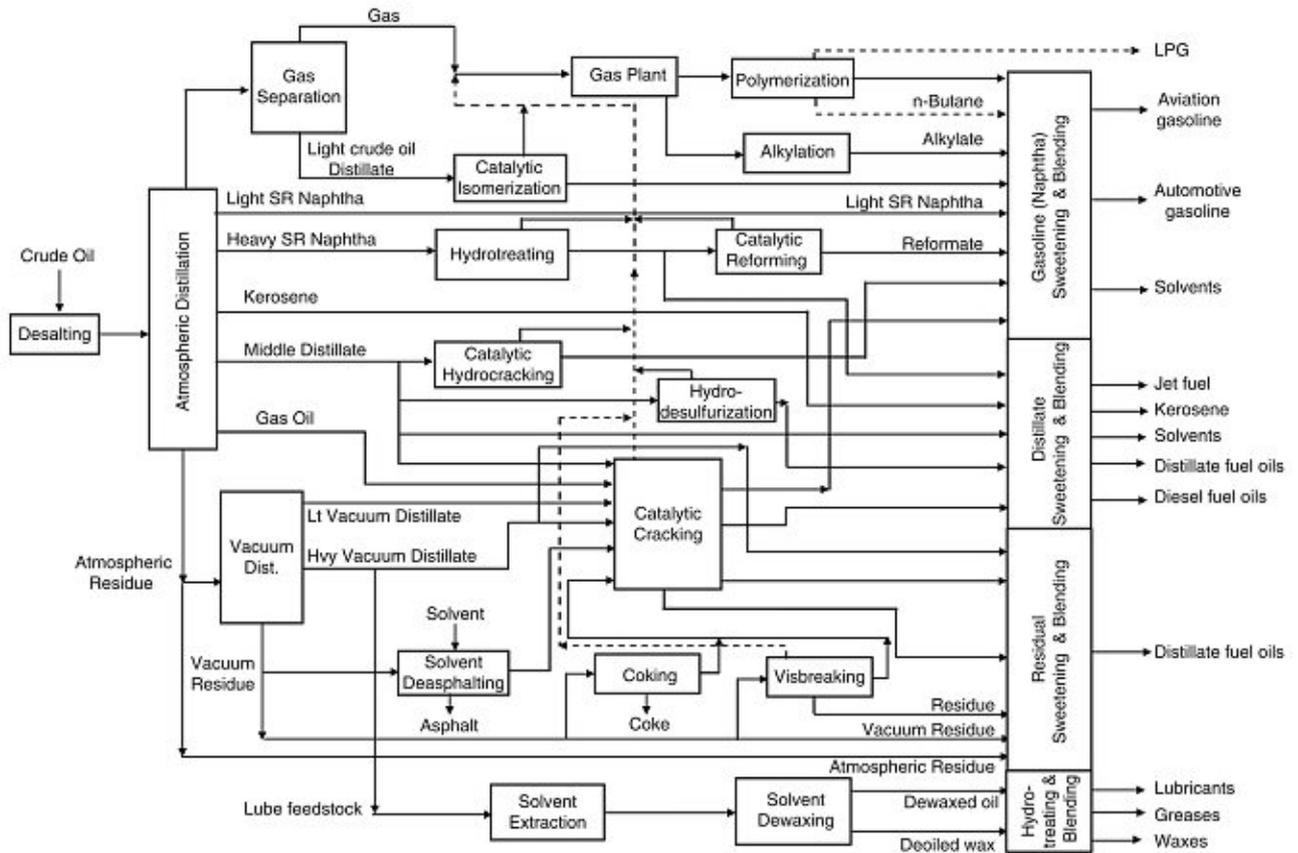


Abbildung 17: Schema einer Erdölraffinerie [23]

2.5 Biokraftstoffe

Es existieren eine Vielzahl von Möglichkeiten, abseits der direkten Verbrennung, Biomasse energetisch zu nutzen, dieses Unterkapitel soll sie kurz zusammenfassen. Ein Überblick der möglichen Verfahren ist in Abbildung 18 gegeben. Die drei Hauptgruppen sind die thermochemische Umwandlung, die physikalisch-chemische Umwandlung sowie die biochemische Umwandlung. Es können auch Kombinationen aus den einzelnen Verfahren angewandt werden. Im Folgenden werden die drei Verfahrensgruppen kurz erklärt. Erhält man nach der Umwandlung flüssige Produkte so werden diese Biokraftstoffe genannt. Beispiele hierfür sind Biodiesel, Bioethanol, Fischer-Tropsch-Diesel aus Gas aus regenerativen Energiequellen sowie Pyrolyseöle. Anders als in der Grafik angegeben müssen die Kraftstoffe nicht immer direkt verbrannt werden, um Strom und Wärme zu gewinnen, sondern können auch aufgearbeitet werden und rein oder als Zusatzkomponente in Kraftfahrzeugen zum Einsatz kommen.

Die thermochemische Umwandlung beruht auf wärmeinduzierten Umwandlungsprozessen von holzartigen, zellulosehaltigen Einsatzstoffen, sprich Waldholz, organische Abfälle wie Stroh oder Holzreste sowie schnell wachsende Energiepflanzen wie beispielsweise Miscanthus. Abhängig von der Reaktionstemperatur und der Verweilzeit entstehen hier feste, flüssige oder gasförmige Produkte. Die Verfahren werden der Gruppe der Pyrolyse oder der Vergasung zugeordnet. Die Pyrolyse, die für die Herstellung des für diese Arbeit verwendeten Einsatzstoffes verwendet wird, wird in 2.6 näher erklärt.

Biokraftstoffe können auch durch physikalisch-chemische Umwandlungsmethoden gewonnen werden. Durch reines Pressen oder Extrahieren mit organischen Lösungsmitteln der festen Biomasse

sowie durch eine optionale nachgeschaltete chemische Umwandlung (z.B.: Umesterung) können flüssige Produkte gewonnen werden. Ein Beispiel hierfür ist der sogenannte Biodiesel.

Wird Biomasse biochemisch durch Mikroorganismen umgewandelt, so kann durch Fermentation sogenanntes Biogas oder durch alkoholische Gärung Bioethanol entstehen. Biomasse kann auch direkt kompostiert, also aerob abgebaut werden, um Wärme zu gewinnen. Diese Wärme ist jedoch auf einem niedrigen Temperaturniveau und dadurch von untergeordneter Bedeutung. [24]

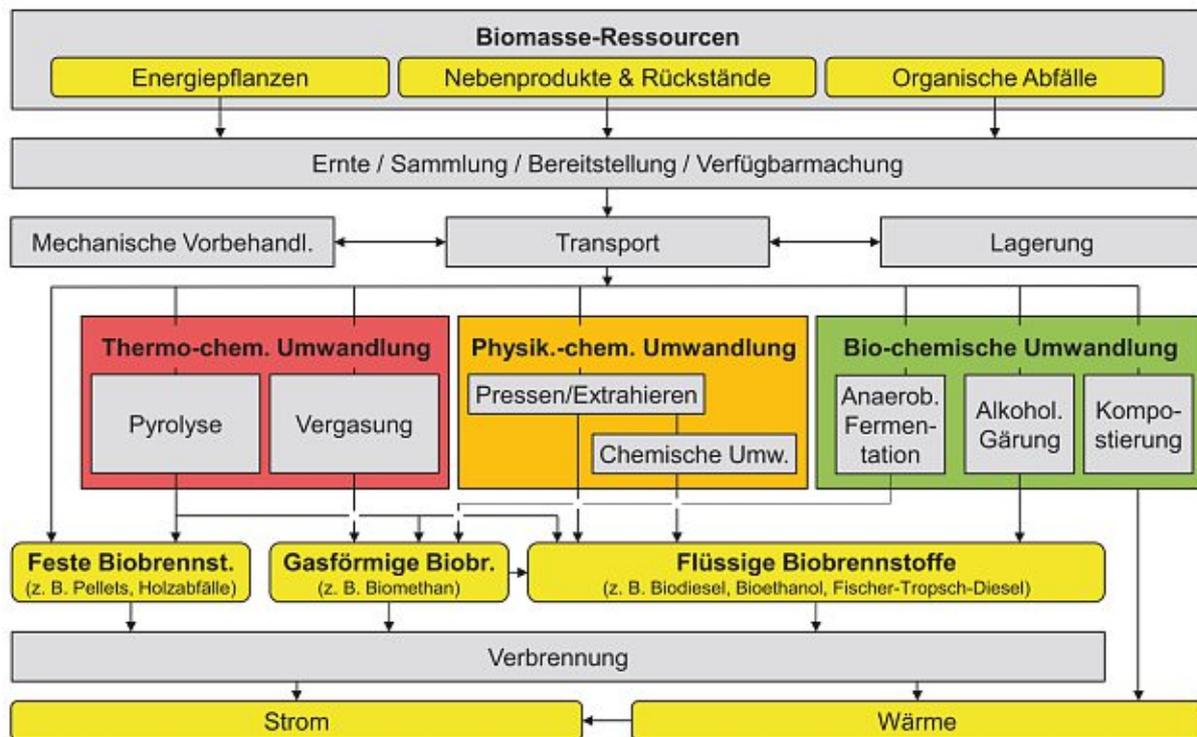


Abbildung 18: Nutzungsmöglichkeiten und Umwandlungskette von Biomasse zur Energiebereitstellung [25]

Neben der Unterteilung in die Herstellungsmethoden, kann man Biokraftstoffe auch gemäß ihrem technischen Entwicklungsstand in sogenannte „Generationen“ einteilen. [26–29]

1. Zu den Biokraftstoffen der **ersten Generation** zählen Kraftstoffe, die bereits kommerziell verfügbar sind. Die wichtigsten Beispiele hierfür sind Treibstoffe aus pflanzlichen Ölen (Biodiesel) oder zucker- und stärkehaltigen Pflanzen (Bioethanol). Die Verfahren zur Herstellung sind meistens recht einfach und billig durchzuführen. Nachteilig ist jedoch, dass die Treibstoffe in bestehenden Motoren nur in geringer Beimischung zu fossilen Treibstoffen eingesetzt werden können. Ein Problem ist auch die sogenannte Teller-Tank-Diskussion. Die Einsatzstoffe für Biokraftstoffe der ersten Generation sind Nahrungsmittel, die durch die Umwandlung zu Treibstoff dem Lebensmittelkreislauf entzogen werden und aufgrund der begrenzten Anbaufläche nicht die benötigte Quantität erreichen können, um fossile Brennstoffe zu ersetzen ohne die Nahrungsmittelversorgungssicherheit zu gefährden.
2. Kraftstoffe der **zweiten Generation** befinden sich zurzeit im fortgeschrittenen Entwicklungsstadium bzw. sind vereinzelt über Pilotanlagen kommerziell verfügbar. Im Gegensatz zu Treibstoffen der ersten Generation stellen sie keine Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion dar, da als Einsatzstoffe lignozellulosehaltige Biomasse eingesetzt wird, die bei der Nahrungsmittelproduktion als Abfall anfällt. Eine Alternative ist der Einsatz von Energiepflanzen, die zwar Anbauflächen benötigen, die sonst zur Nahrungsmittelproduktion eingesetzt werden könnten, jedoch viel schneller wachsen und

weniger Düngung benötigen im Vergleich zu Nahrungsmittelpflanzen. [26] Mögliche Umwandlungsverfahren sind die Pyrolyse oder die Vergasung mit anschließender Fischer-Tropsch-Synthese. Die Produkte können zumeist in beliebiger Beimischung zu fossilen Treibstoffen eingesetzt werden, die Herstellungsverfahren sind jedoch, unter anderem wegen den hohen Investitionskosten für die Aufarbeitungsanlagen, deutlich aufwendiger und teurer als jene der ersten Generation.

3. Als Biokraftstoffe der **dritten Generation** werden Kraftstoffe bezeichnet, die aus Verfahren stammen, die sich noch im Forschungs- und Entwicklungsstadium befinden. Eine Kommerzialisierung innerhalb der nächsten 10 Jahre scheint realistisch. In der Literatur werden hauptsächlich algenbasierte Verfahren genannt. Einige mögliche Verfahren sind die Herstellung von Biodiesel aus aus Algen gewonnenem Öl, Bioethanol aus der Vergärung von Kohlenhydraten in den Algen, Biogas aus der Fermentation der Algenmasse sowie Biowasserstoff, den manche Algenarten abgeben. Da Algen keine Ackerflächen benötigen und mit Algenfeldern große Mengen an CO₂ fixiert werden könnten, scheint die Technologie zukunftssträftig. Der Energieaufwand für die Abtrennung der Biomasse vom Meerwasser, in der sie wächst, ist jedoch sehr hoch. Dadurch sind auch die Betriebskosten noch zu hoch, damit die Verfahren konkurrenzfähig wären. Weiters ist die Produktivität stark von der Sonneneinstrahlung abhängig und sinkt somit im Winter.

In diesem Zusammenhang muss der Begriff „Drop-In-Fuels“ genannt werden. Dies ist eine Bezeichnung für Kraftstoffe, die fossile Kraftstoffe direkt ersetzen können bzw. in beliebigem Verhältnis mit ihnen mischbar sind. Die chemische Zusammensetzung der Ersatzkraftstoffe muss mit den der konventionellen Kraftstoffe nicht ident sein, die physikalischen Eigenschaften (Dichte, Viskosität, Flammpunkt, Siedepunkt, usw.) müssen sich jedoch ähneln. Teilweise weisen die Ersatzkraftstoffe sogar höhere Qualitäten auf als Erdölprodukte, vor allem in Hinblick auf den Schwefelgehalt. Vorteile von Drop-In-Fuels sind, dass Motoren, Lager- und Transporteinrichtungen ohne Umbau weiterverwendet werden können und dass ein Großteil von ihnen CO₂-neutral ist (vor allem Biokraftstoffe der zweiten Generation). Nachteilig sind die teure und aufwendige Herstellung sowie die geringere Energiedichte der Ersatzkraftstoffe. Bioethanol als Zusatzkomponente zu Benzin und Biodiesel (Fettsäuremethylester) als Diesel-Blendingkomponente gehören nicht zu den Drop-In-Fuels, da sie bei zu hoher Konzentration Probleme mit den Kunststoffleitungen und -dichtungen bereiten können. Zudem führt ihr hoher Sauerstoffgehalt zu einer Absenkung des Brennwertes und wirkt hygroskopisch. Im Gegensatz dazu können aufgearbeitete Pyrolyseöle, beispielsweise nach durchlaufen des FCC-Prozesses, als Drop-In-Fuels angesehen werden. [24]

2.6 Pyrolyse

Die Pyrolyse ist ein Prozess bei dem Biomasse thermisch unter Ausschluss von Sauerstoff zersetzt wird. Je nach Reaktionsbedingungen entstehen hauptsächlich flüssige Produkte, das sogenannte Pyrolyseöl (in der Literatur teilweise Bio-Öl oder engl.: „bio-oil“ genannt), feste Produkte (Kohle oder Koks) oder gasförmige Produkte. Als Nebenprodukt fällt Wasser an. Ähnlich wie beim thermischen Cracken, brechen lange Kohlenstoffketten bei hohen Temperaturen (300-650 °C) auseinander.

Vor allem die Temperatur und die Verweilzeit der Biomasse im Reaktor haben einen starken Einfluss auf das entstehende Produktspektrum. Je höher die Temperatur ist, desto kürzer werden die entstehenden Kohlenstoffketten, das heißt das Produktspektrum verschiebt sich von festen, über flüssigen, zu gasförmigen Stoffen. Die Verweilzeit liegt im Bereich von wenigen Sekunden (wenn flüssige oder gasförmige Produkte gewünscht sind) bis zu einigen Tagen (für die Herstellung von Kohle). Ist die Aufheizdauer länger als die Haltedauer auf der Pyrolysetemperatur, so spricht man von

langsamer Pyrolyse. Im umgekehrten Fall liegt eine sogenannte schnelle oder Flash-Pyrolyse vor. [30–32]

2.6.1 Flash-Pyrolyse

Das für diese Arbeit relevante Verfahren der Flash-Pyrolyse (engl.: fast pyrolysis, nicht zu verwechseln mit der englischen „flash pyrolysis“, die bei etwas anderen Reaktionsbedingungen abläuft) läuft bei etwa 500 °C und einer Verweilzeit von 0,5-2 Sekunden ab. Dieses Verfahren ist auf die Maximierung des Ertrages flüssiger Produkte ausgelegt. Der Reaktionsablauf kann grob in drei Schritte aufgeteilt werden:

1. **schnelles Aufheizen** der Biomasse auf 500 °C in unter einer halben Sekunde
2. **kurze Verweilzeit** im Reaktor, etwa 0,5-2 Sekunden
3. **schnelles Abkühlen**, sogenanntes „Quenchen“, um ein Weiterreagieren der Produkte zu unterbinden, da dieses eine Erhöhung der Ausbeute an gasförmigen Produkten auf Kosten der Ausbeute an flüssigen Produkten zur Folge hätte

Das schnelle Aufheizen erfolgt üblicherweise mithilfe von Sand als Wärmeträgermedium, der im Kreis geführt wird und durch die endothermen Pyrolysereaktionen abgekühlt wird. Die Durchmischung erfolgt pneumatisch (in Wirbelschichtreaktoren) oder mechanisch (mittels rotierender Elemente wie Schnecken oder Konen). Ähnlich wie beim FCC-Prozess verlässt das Produkt gasförmig den Reaktorbereich, während sich am Wärmeträgermedium Koks ablagert. Der Koks wird abgebrannt, wobei sich das Wärmeträgermedium erwärmt. Allein durch den Abbrand von Koks wäre der Prozess allerdings nicht autotherm. Deshalb wird oftmals das Produktgas ebenfalls verbrannt, um die erforderliche Wärmemenge zu erreichen. [31, 32]

2.6.1.1 Produkte aus der Flash-Pyrolyse

Das Hauptprodukt bei der Flash-Pyrolyse bildet das Bio-Öl. Bis zu 75 wt% des Feeds können zu Bio-Öl verarbeitet werden, wobei hierbei das Reaktionswasser zu dem Produkt hinzugerechnet wird, da es meistens nicht abgetrennt wird. Das Öl besteht aus einer Vielzahl an organischen Verbindungen, die größtenteils sauerstoffhaltig sind. Es ist eine rotbraune Flüssigkeit, die bis zu 38 wt% Wasser enthalten kann. Durch den hohen Wassergehalt leidet die Qualität, allen voran der Heizwert, des Bio-Öls im Vergleich zu fossilen Brennstoffen. Ein genauer Vergleich der Zusammensetzung und Stoffdaten von Pyrolyseölen sowie von Heizöl Extra Leicht (kurz: Heizöl EL) und Heizöl Schwer (kurz: Heizöl S) ist in Tabelle 3 zu finden. Auffallend sind der hohe Wassergehalt und Sauerstoffanteil und der dadurch abgeleitete verringerte Heizwert. Weiters ist der hohe Conradson-Kohlenstoff-Rückstand interessant. Dieser macht deutlich, wie hoch der Anteil an langkettigen, in der Flüssigkeit gelösten Kohlenwasserstoffe ist. Diese Verbindungen führen auch in weiterer Folge bei der Zufuhr in eine FCC-Anlage zu Problemen, da sie einen hohen Aromatenanteil haben, deswegen nicht gecracked werden können und dadurch eine starke Erhöhung der Koksausbeute zur Folge haben. [31, 32] Die Eigenschaften der für diese Arbeit eingesetzten Öle finden sich in 4.1.

Tabelle 3: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Flash-Pyrolyseölen und Erdölprodukten [32]

Parameter	Einheit	Pyrolyseöl	Heizöl EL	Heizöl S
Wassergehalt	wt%	15-30	0,025	max. 7
Dichte	g/cm ³	1,1-1,3	0,83	0,9-1,02
Viskosität	cSt bei 50 °C	13-80	6	140-380
Heizwert	MJ/kg	16-19	42,8	ca. 40
CCR	wt%	14-23	0,2	-
Kohlenstoff	wt%	32-49	90	90
Wasserstoff	wt%	6-8	10	10
Sauerstoff	wt%	44-60	0,01	0,01

Als Nebenprodukte fallen bei der Pyrolyse folgende Stoffe an:

- ca. 10 wt% Pyrolysegas, das hauptsächlich aus CO, CO₂ und CH₄ besteht und zur Gewinnung der für die Reaktion erforderlichen Wärme verbrannt wird
- ca. 10 wt% Reaktionswasser, das je nach Dichte, Viskosität und Polarität des Bio-Öls mit diesem eine oder zwei Phasen bildet
- bis zu 15 wt% Koks, das vom Sand abgebrannt wird, sowie nicht brennbare Ascheteilchen

2.6.1.2 Pyrolyseanlage mit Konusreaktor

Das Pyrolyseöl, das für diese Arbeit eingesetzt wurde, stammt aus einer Anlage mit einem sogenannten Konusreaktor. Bei diesem Verfahren wird die zerkleinerte Biomasse gemeinsam mit heißem Sand in einen rotierenden Konus eingebracht. Durch die wirkenden Zentrifugalkräfte wandert die Biomasse entlang dem heißen Konus aufwärts und wird dabei thermisch zersetzt. Die Produkte verlassen gasförmig den Reaktorbereich, während der Sand und der anhaftende Pyrolysekoks ausgetragen werden. Der Pyrolysekoks wird in einem Brenner mit Luft verbrannt und deckt so einen Teil des Prozessenergiebedarfes. Der Rest der Energie kann durch die Verbrennung des, nach der Kondensation des Bio-Öls, übrigen Gases aufgebracht werden. Der Prozess ist in Abbildung 19 schematisch dargestellt. Eine Besonderheit dieses Prozesses ist die sehr kurze Verweilzeit der Feststoffe (etwa 0,5 s), sowie die kurze Verweilzeit der gasförmigen Produkte (ca. 0,3 s), die ein Nachreagieren der Produkte verhindert. [30–33]

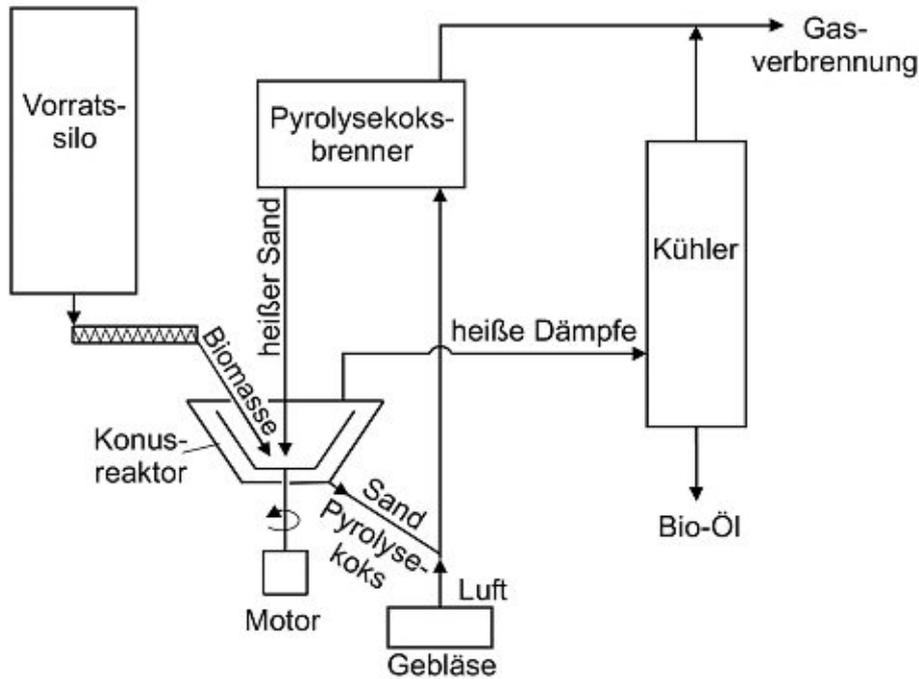


Abbildung 19: Verfahrensschema für eine Pyrolyseanlage mit Konusreaktor [32]

2.6.2 Aufbereitung und Verwendung von Pyrolyseölen

Eine destillative Auftrennung des Pyrolyseöls ist nicht möglich, da die im Öl enthaltenen, ungesättigten Verbindungen nicht thermisch stabil sind und zu Polymerisationsreaktionen neigen. Diese Eigenschaft beeinflusst auch ihren Einsatz in der FCC-Anlage, da diese Polymerisationsreaktionen bereits in den Zuleitungsrohren ablaufen und dadurch zu Querschnittsverengungen und letztendlich zu Verstopfungen führen können. Eine weitere Folge hiervon ist, dass die Viskosität der Bio-Öle, anders als bei fossilen Ölen, mit der Temperatur steigt.

Zur Aufbereitung der Öle stehen physikalische und chemische Methoden zur Verfügung. Zu den physikalischen gehört die Entfernung von Partikeln (hauptsächlich von dem Wärmeträgermedium) mittels Zyklonsystem direkt in der Pyrolyseanlage oder durch Heißfiltration der Gasströme. Zusätzlich oder alternativ kann auch eine Kaltfiltration des flüssigen Produktes durchgeführt werden. Die Viskosität des Pyrolyseöls lässt sich durch Zugabe von Wasser und niederen Alkoholen verringern, was jedoch negative Auswirkungen auf den Flammpunkt und den Heizwert hat. Zudem ist die Emulgation von bis zu 75 wt% Bio-Öl mit Diesel erprobt. Diese Emulsion ist lagerstabiler, weniger viskos und weniger korrosiv als reines Bio-Öl, Langzeitauswirkungen auf Motoren sind jedoch nicht untersucht worden. [34]

Für die chemische Aufbereitung kommen hauptsächlich Hydrierungsreaktionen mit Wasserstoff zum Einsatz. Durch die Absättigung von Doppelbindungen kann die Reaktivität verringert und dadurch die Lagerstabilität der Öle erhöht werden. Diese Stabilisierungsverfahren laufen bei milden Bedingungen ab (40-80 °C, 1-5 bar Wasserstoffdruck). Zusätzlich kann auch hydrierende Spaltung angewandt werden, sogenannte Hydrodesoxygenierung. Diese läuft bei ähnlichen Bedingungen wie das Hydrocracking (ca. 500 °C, 8-40 bar Wasserstoffdruck) ab. Hierbei werden langkettige Kohlenwasserstoffe gespalten, die freien Bindungen durch Wasserstoff gesättigt. Die Sauerstoffatome reagieren mit dem Wasserstoff zu Wasser. Die Kosten für dieses Verfahren sind jedoch aufgrund des hohen Wasserstoffbedarfes vergleichsweise hoch. Eine andere Möglichkeit Sauerstoffatome aus dem Öl zu entfernen bietet der Zusatz von Zeolithen oder anderen anorganischen Materialien. Diese

Katalysatoren wandeln direkt im Reaktor oder im Produktgasstrom die Sauerstoffatome zu CO₂ um. Es wurden auch Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Bio-Öldämpfen an Zinkoxid-Katalysatoren erprobt. Die Neigung zur Koksbildung war jedoch zu hoch und die erhaltenen Treibstoffe von zu geringer Qualität, um wirtschaftlich arbeiten zu können. Die Dampfreformierung zur Wasserstoffgewinnung ist eine weitere Möglichkeit zur Nutzung des Bio-Öls, das Verfahren scheitert jedoch noch an fehlenden Katalysatoren, die eine hinreichend hohe Aktivität und mechanische Stabilität besitzen. [32]

Bio-Öl kann direkt zur Erzeugung von thermischer oder elektrischer Energie eingesetzt werden. Der Einsatz in Heizkesseln, Dieselmotoren und Gasturbinen wurde erprobt, ist jedoch nur durch Subventionen oder hohe Steuern auf konventionelle Brennstoffe wirtschaftlich durchführbar. Wird dem Bio-Öl Wasser zugeführt, so trennt es sich in zwei Phasen auf, eine wässrige und eine organische, teerhaltige. Die wässrige Phase kann für die Herstellung sogenannten „liquid smokes“, ein Mittel zur Konservierung sowie Farb- und Aromagebung von Lebensmitteln, welches das Räuchern ersetzt, eingesetzt werden. Auch die Isolierung von Lävoglucosan oder diverser Aldehyde oder Phenole sind Optionen für die stoffliche Nutzung des Bio-Öls.

Das Pyrolyseöl kann ohne Fraktionierung Formaldehyd und Phenol teilweise als Bindemittel in Spanplatten ersetzen. Eine weitere ganzheitliche Nutzung ist die Umsetzung mit stickstoffhaltigen Verbindungen zu Düngemittel oder mittels Kalkes zu sogenanntem „Biolime“, ein Mittel zur Emissionsreduktion in Kohleverbrennungsanlagen. Der Einsatz des Pyrolyseöls in einer FCC Anlage sowohl in der unbehandelten als auch der aufbereiteten Form wurde bis jetzt noch wenig erforscht. [32, 34]

3 Experimenteller Aufbau

Das folgende Kapitel behandelt die verwendete Versuchsanlage. Ein erster Prototyp wurde Mitte der 1990er Jahre erbaut [35], die derzeit verwendete Anlage wurde 2010 errichtet [8]. Neben dem Versuchsaufbau wird auch die Messung der für die Auswertung relevanten Prozessgrößen sowie die Durchführung eines Experiments beschrieben. Zuletzt werden die Produktentnahme und die entsprechende Auswertung im Detail erläutert.

3.1 Aufbau der Versuchsanlage

Der Aufbau der Versuchsanlage ist in Abbildung 20 dargestellt. Aus Gründen der Zugänglichkeit und der thermischen Entkopplung ist der Riser in den meisten kommerziellen Anlagen baulich vom Regenerator getrennt. Diese Versuchsanlage ist hingegen als intern zirkulierende Wirbelschicht konzipiert, bei der der Riser und der Regenerator in einem Bauteil untergebracht sind. Die wichtigsten Anlagenkenndaten sind in Tabelle 4 aufgelistet, Abbildung 21 zeigt ein vereinfachtes Blockschema der Anlage.

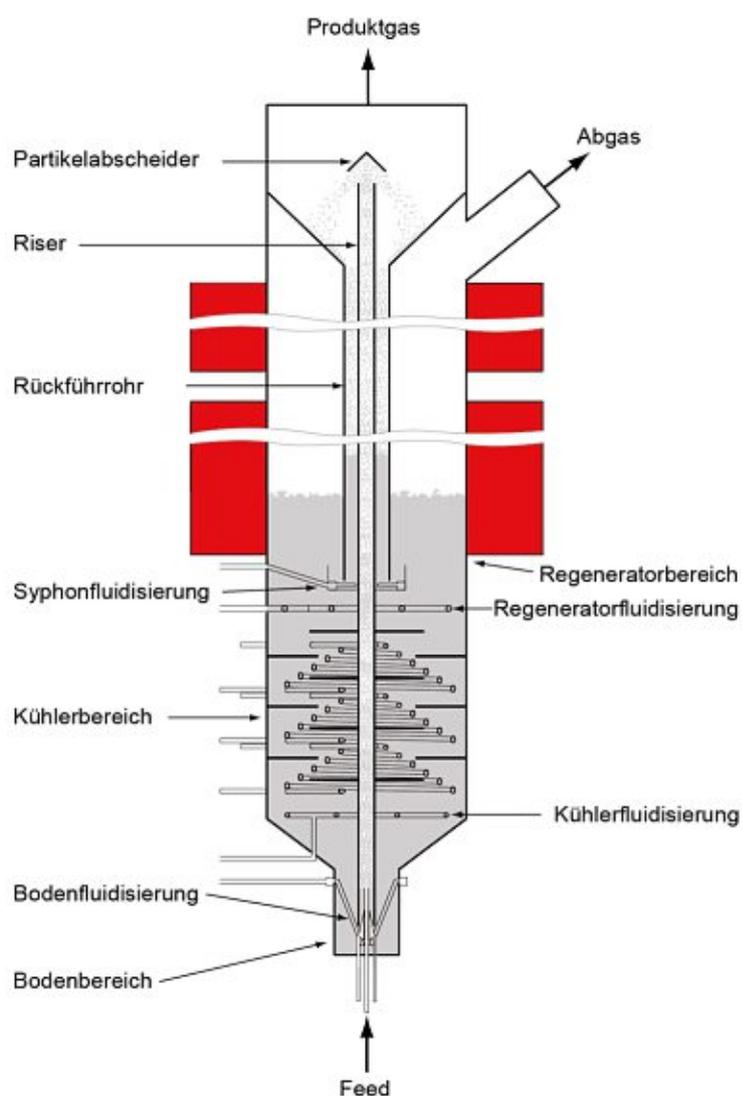


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Versuchsanlage [8, 36]

Tabelle 4: Eckdaten der Versuchsanlage [14, 16, 36]

Gesamthöhe	3,2	m
Riserlänge	2,505	m
Riserdurchmesser	0,0215	m
Regeneratordurchmesser	0,33	m
Katalysatormasse	50-70	kg
Risertemperatur	420-650	°C
Regeneratortemperatur	600-800	°C
Feed-Rate	ca. 2	kg/h
C/O-Verhältnis	10-60	-
Verweilzeit im Riser	ca. 1	s
Betriebsdruck	1	atm

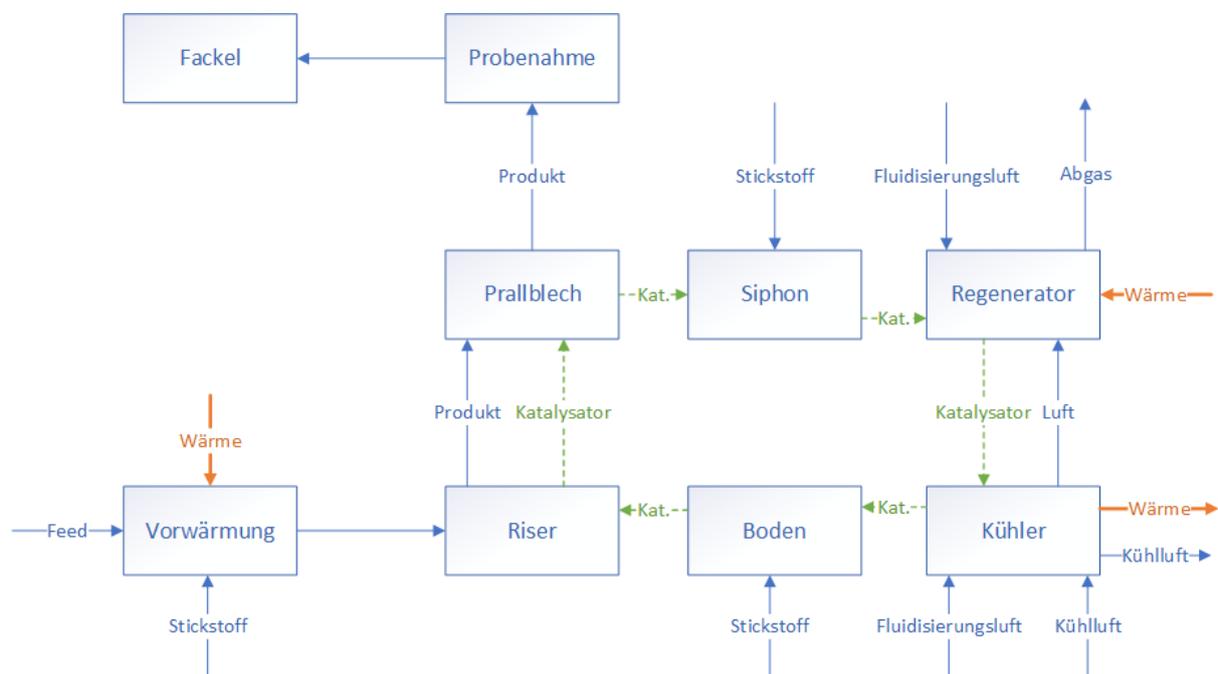


Abbildung 21: Blockscheema der Versuchsanlage (nach [16, 37])

3.1.1 Vorwärmung

Die Feeds (siehe 4.1) wurden in einem Becherglas bereitgestellt. Dort werden sie mittels Heizrührer erwärmt, aufgeschmolzen und gerührt. Aus dem Becherglas wird der Feed bei etwa 80 °C mithilfe einer Zahnradschleuse in einen Röhrenofen geleitet, in dem er auf ca. 320 °C erhitzt wird, was einer Temperatur knapp unterhalb des Siedebereiches entspricht. Der im Blockscheema eingezeichnete Stickstoff wird während des Anfahrens der Anlage zugeführt, um einen stabileren Anlagenbetrieb zu gewährleisten, nach Erreichen eines stationären Betriebspunktes wird er auf einen minimalen Volumenstrom von 0,1 NI/min eingestellt.

Da jedoch das Pyrolyseöl und das VGO nicht miteinander mischbar sind und das direkte Zuführen des Pyrolyseöls in den Riser Probleme bereitet, wurde der Feedstrang insoweit umgebaut, als dass die beiden Feeds bereits vor dem Röhrenofen miteinander vermischt werden. Dies ist in Abbildung 22 veranschaulicht. Dazu wurde das T-Stück, das das VGO-Vorlagegefäß mit dem Auffangbehälter und der weiterführenden Rohrleitung verband durch ein Kreuzstück ersetzt, in das der zweite Feed eingeleitet werden kann. Probleme bereitet hier allerdings die Regelung der beiden Pumpen, da sie in

dieser Schaltung zum Teil gegeneinander arbeiten und so die Einstellung eines konstanten Feedmassenstroms erschweren. Die Auffangbehältnisse dienen der Reinigung der einzelnen Rohre, um Probleme mit der Verunreinigung der Rohre sowie das Erstarren des VGO in Rohren und Pumpe zu verhindern. Die Rohre, die SPO enthielten, werden nach jedem Versuch mit Ethanol gespült, jene die VGO förderten mit Rapsöl. Die Bezeichnungen „kleiner Riser“ und „großer Riser“ beziehen sich auf die Zufuhr der Stickstoffstützfluidisierungen des Risers.

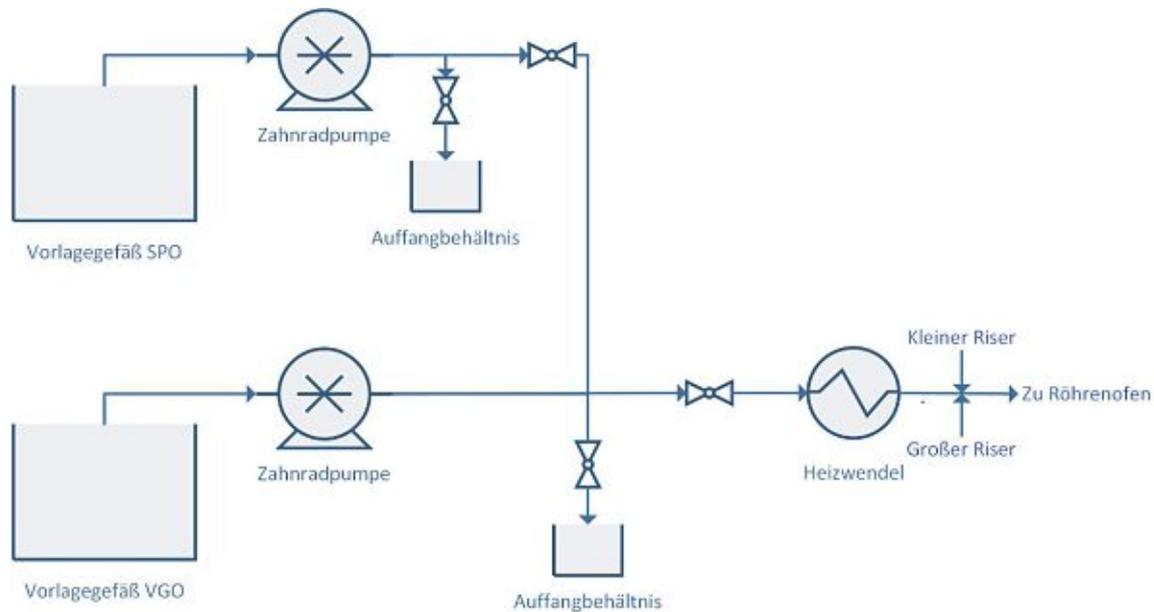


Abbildung 22: Umbau des Feedstranges

3.1.2 Reaktor

Der vorgewärmte Feed kommt am unteren Ende des Risers, der sich fluidmechanisch im Bereich der schnellen Fluidisierung befindet, mit heißem Katalysator in Kontakt und verdampft dort schlagartig. Die Crackreaktionen starten und laufen durchschnittlich eine Sekunde ab, bis das Produktgas am oberen Ende des Risers vom Katalysator getrennt wird. Während dieser Zeit wird der Katalysator durch Koksablagerungen deaktiviert. Die Gas-/Feststofftrennung ist als Prallblech ausgeführt. Das Produktgas wird über eine beheizte Produktgasleitung, die ein zu frühes Auskondensieren des Produktes verhindern soll, an eine Probenahmeapparatur (siehe 3.6) und weiter an eine Fackel geleitet und dort entsorgt. Die Katalysatorpartikel gelangen in den Siphon. Dieser ist mit Stickstoff fluidisiert und dient neben der Trennung des Reaktor- und Regeneratorbereichs auch als Stripper, der die in den Partikelporen befindlichen Produktmoleküle desorbiert und an das Produktgas abgibt. Außerdem kann mit seiner Hilfe die Katalysatorumlaufzeit bestimmt werden (siehe 3.3.1).

3.1.3 Regenerator

In dem mit Luft fluidisiertem Regenerator wird die Koksbelastung des Katalysators auf den ursprünglichen Wert verringert, dieser erlangt dadurch seine Aktivität wieder. Das exotherme Abbrennen des Kokses erwärmt den Katalysator und liefert dadurch die Energie für die endotherme Crackreaktion. Das Verbrennungsabgas wird abgeführt und dessen Zusammensetzung gemessen, die für die Koksausbeutenberechnung notwendig ist (siehe 3.6.5). Der regenerierte Katalysator wandert nach unten in Richtung Risereintritt. Die Bodenfluidisierung funktioniert ähnlich wie der Siphon. Sie trennt ebenfalls den Regenerator vom Riser und strippt anhaftenden Sauerstoff von dem Katalysator.

3.1.4 Kühler

Der Katalysatorkühler ermöglicht eine thermische Entkopplung des Reaktors und des Regenerators. Er ist in Form von drei spiralförmigen Kühlschlaufen realisiert, die mit Luft oder Wasser durchströmt werden können, wobei bei dieser Versuchsreihe die Luftkühlung ausreichend war. Durch den Durchfluss durch die Kühler kann die Katalysatortemperatur gesteuert werden und dadurch die gewünschte Reaktionstemperatur im Riser eingestellt werden.

3.2 Strömungszustände

Die Strömungszustände in den verschiedenen Teilen der Anlage sind in dem Diagramm nach Grace [38] veranschaulicht. Es erlaubt durch die Verwendung von dimensionslosen Kennzahlen und die Einführung neuer dimensionsloser Größen die Eintragung bestimmter Zustände der Wirbelschicht in das Diagramm. Dadurch wird die Art der Fluidisierung leicht erkennbar gemacht.

Der Lockerungspunkt der Partikel wurde durch Fluidisierung mit Luft bei Umgebungstemperatur (etwa 20-30 °C), sowie im heißen Zustand (etwa 610 °C) bestimmt. Hierfür wird die Fluidisierung des Kühlers schrittweise erhöht bis der Druckverlust über das Bett einen konstanten Wert erreicht. Nachdem sichergestellt ist, dass das Bett genügend aufgelockert ist, wird die Fluidisierung schrittweise zurückgefahren bis der Druckverlust wieder zu sinken beginnt. Dieser Punkt wird als minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit festgelegt. Im Diagramm wird die Leerrohrgeschwindigkeit im Regenerator über dem Druckverlust aufgetragen.

Die Bestimmung der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit war bei der kalten Anlage (siehe Abbildung 23) um einiges einfacher, da hier der Mass Flow Controller (kurz: MFC) ein hinreichend genaues Einstellen des Volumenstromes ermöglichte. Bei der Heianlage (siehe Abbildung 24) dehnte sich das Fluidisierungsgas beim Erwärmen so weit aus, dass selbst bei der geringsten, von Null abweichenden, Einstellung des MFCs die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit bereits überschritten war. Die Lockerungsgeschwindigkeit ergab sich zu 0,00238 m/s im kalten und 0,00239 m/s im heißen Zustand. Der zweite Wert ist jedoch mit einer höheren Ungenauigkeit behaftet, da, wie in Abbildung 24 zu sehen ist, die erste Regressionsgerade nur durch zweite Punkte bestimmt ist und deshalb der Übergang vom Festbett- in den Wirbelschichtbetrieb nicht genau bestimmt werden kann. Die genauen Messwerte sind im Anhang unter 0 zu finden. Wichtig ist die Tatsache, dass sich bei Prozessbedingungen selbst bei geringen Fluidvolumenströmen eine Wirbelschicht ausbildet und dass somit eine gute Durchmischung für die Verbrennung des Koks vorliegt.

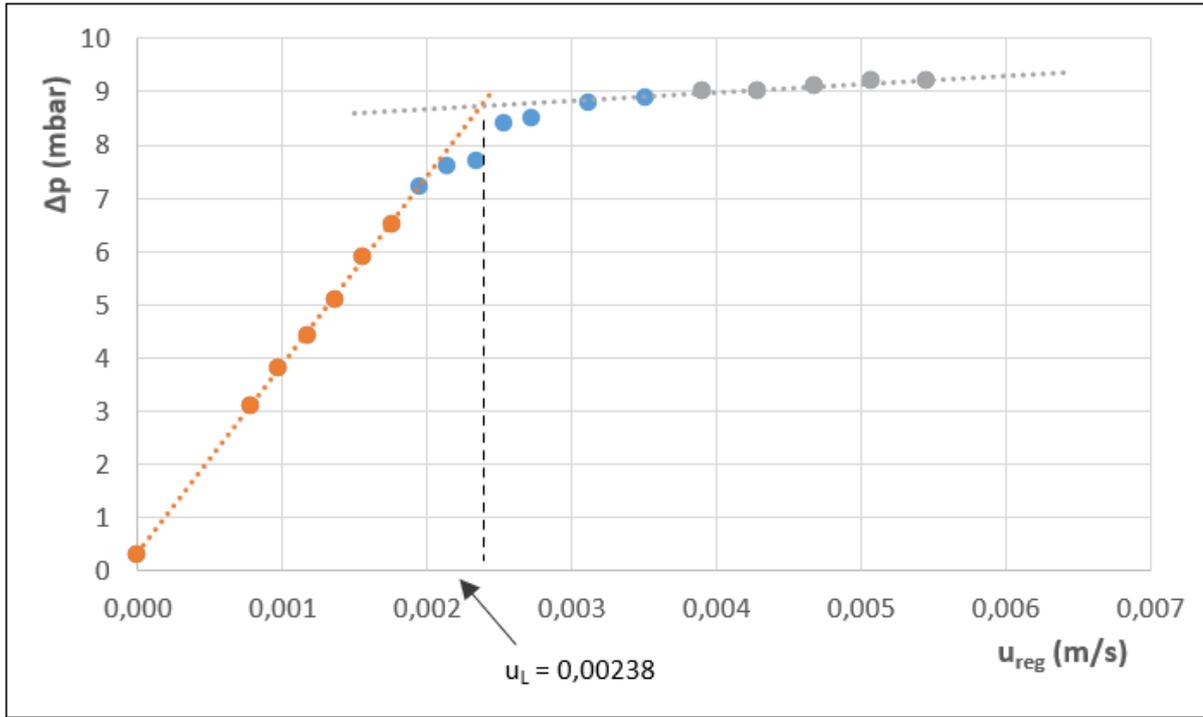


Abbildung 23: Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur

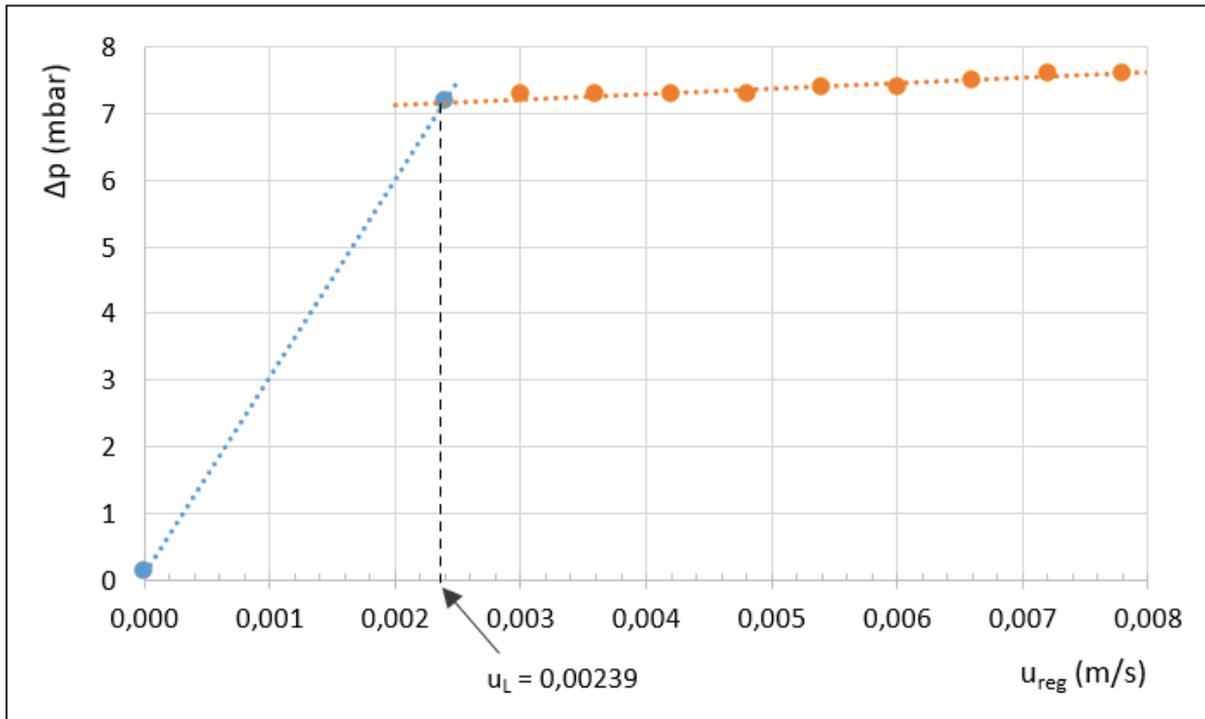


Abbildung 24: Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit bei 610 °C

Die Fluidisierungszustände in der Versuchsanlage sind in Tabelle 5 angeführt. Die Zustände im Grace-Diagramm sind in Abbildung 25 eingezeichnet. Die genaue Berechnung der Größen ist im Anhang unter 7.3 zu finden. Der Großteil der Größen (etwa die Volumenströme und Temperaturen) sind aus den Messergebnissen der Versuchsanlage übernommen, während die geometrischen Daten der einzelnen Bauteile aus [8] entnommen sind. Die Stoffdaten stammen aus [4], sind wenn nötig interpoliert bzw. über die Peng-Robinson-Beziehung aus kritischen Daten errechnet. Die Temperatur

im Siphon wird zwar nicht direkt gemessen, es kann jedoch durch die räumliche Nähe zum Regenerator mit hinreichender Genauigkeit angenommen werden, dass die Temperaturen in den beiden Bauteilen gleich sind.

Für den Feed im Riser werden in erster Näherung, ebenfalls in Anlehnung an [8], die Stoffdaten von Hexadekan verwendet. Der Feed hat zwar im Schnitt längere Kohlenstoffketten und dadurch auch einen höheren Siedepunkt, sobald jedoch Crackprodukte entstehen, ändern sich sowohl die Dichte des Gases als auch seine Viskosität, sodass keine genauen Aussagen zu den Stoffwerten getroffen werden können. Eine mittlere Kohlenwasserstoffmoleküllänge von 15-20 scheint realistisch zu sein. Die Änderung des Partikeldurchmessers des Katalysators durch Anlagerung von Koks wurde bei dieser Berechnung vernachlässigt, da sie nicht quantifizierbar war.

Der Kühler kann aufgrund der zu geringen dimensionslosen Geschwindigkeit nicht im Diagramm eingetragen werden. Obwohl die Punkte im Grace-Diagramm gut mit dem Diagramm in Quelle [8] korrelieren, muss die Darstellung im Diagramm kritisch betrachtet werden. Die Ungenauigkeiten bei den Stoffdaten (vor allem im Falle des Feeds), dem Lockerungspunkt sowie dem genauen Querschnitt des Regenerators und des Kühlers aufgrund der eingebauten Kühlspiralen lassen keine exakte Bestimmung der gewünschten Größen zu. Gleichsam ist das Grace-Diagramm nur ein grobes Hilfsmittel zur Einordnung eines Zustandes in einen bestimmten Fluidisierungsbereich.

Siphon, Boden und Regenerator befinden sich im Wirbelschichtbereich, so wie der Kühler vermutlich auch, wenn man sich die Linie der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit verlängert vorstellt, was aufgrund von Beobachtungen an der Anlage (vor allem den Druckverlusten über die einzelnen Bereiche) realistisch erscheint. Der Betriebspunkt des Risers scheint im Diagramm etwas zu weit unten zu liegen, hier würde man zumindest eine sogenannte „fast fluidisation“, wenn nicht gar einen pneumatischen Transport erwarten. Hier kommen jedoch wieder die bereits genannten Probleme mit der Bestimmung der Stoffdaten ins Spiel. Der Strömungszustand des Risers wurde zusätzlich unter der Annahme von Decan sowie von Eicosan als fluidem Medium berechnet. Die Position im Diagramm ändert sich jedoch in beiden Fällen nur minimal im Vergleich zur Berechnung mit Hexadekan, sodass diese Punkte nicht eingezeichnet sind.

Tabelle 5: Fluidisierungszustände in der Versuchsanlage

Bauteil	Fluid	Fluidisierungsart
Regenerator	Luft	Wirbelschicht
Riser (Reaktor)	Feed	pneumatischer Transport
Boden	Stickstoff	Wirbelschicht
Siphon	Stickstoff	Wirbelschicht
Kühler	Stickstoff	Wirbelschicht/Festbett

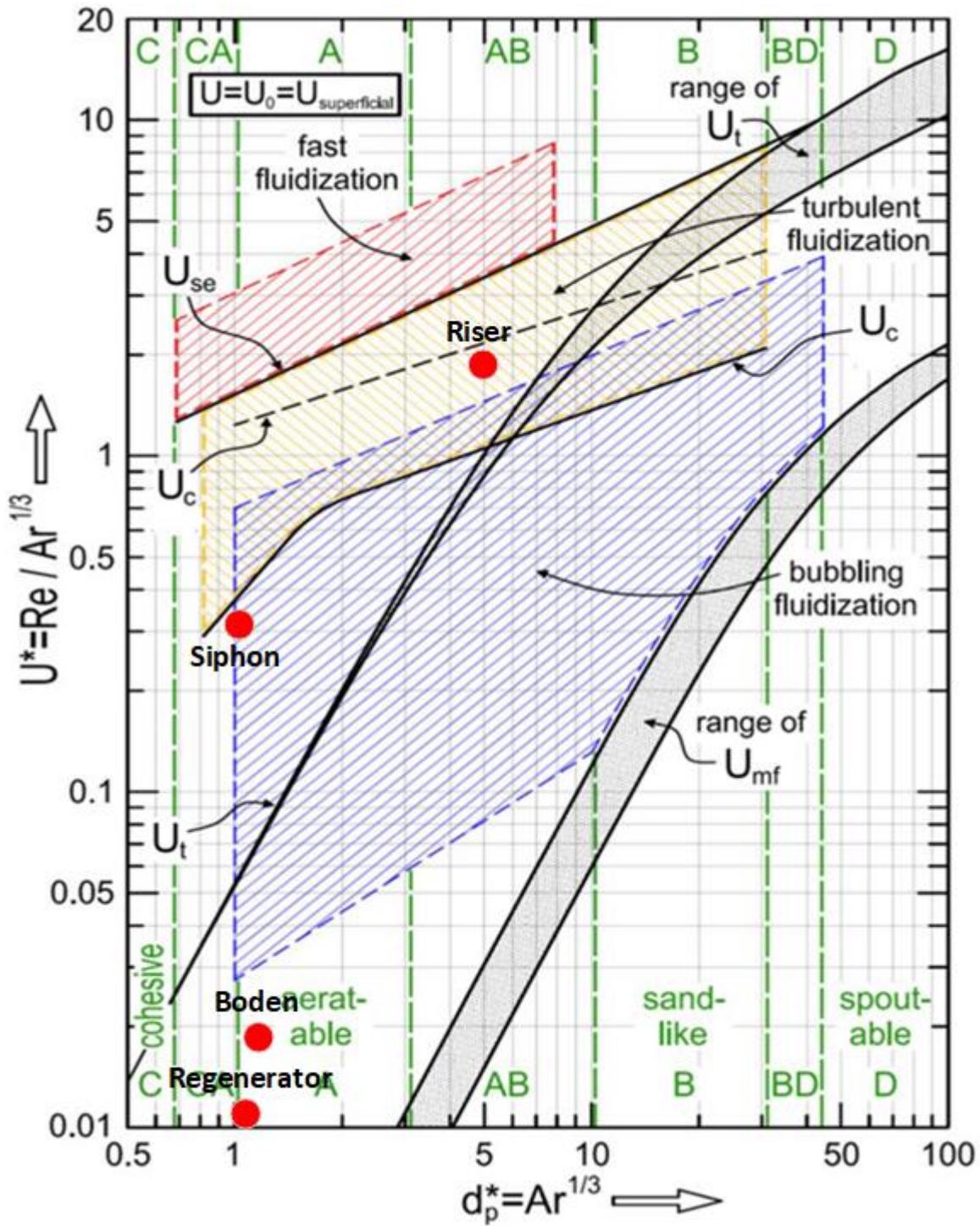


Abbildung 25: Grace-Diagramm [5]

3.3 Messung von Prozessgrößen

Während des Versuchsablaufes werden kontinuierlich folgende Daten zu den Bedingungen in der Anlage aufgezeichnet. Die verwendeten Messeinrichtungen sind hier aufgeführt:

- Temperaturen in den Anlagenteilen: Thermoelement Typ K
- Drücke in den Anlagenteilen: Druckdosen

- Volumenströme der Luft- und Stickstofffluidisierungen: Mass Flow Controller, die gleichzeitig die Volumenströme regeln
- Feedrate: Differenzwägung mit Zeitmessung zu Beginn und Ende jeder Probenahme
- CO₂- und CO-Konzentrationen im Abgas: Nichtdispersive Infrarotsensoren (NDIR-Sensor)
- O₂-Konzentration im Abgas: Paramagnetische Detektion

3.3.1 Katalysatorumlaufzeit und C/O-Verhältnis

Das C/O-Verhältnis hat, wie in 2.3.4 beschrieben, einen großen Einfluss auf die Konversion des Feeds und auf die Verschiebung des Produktspektrums hin zu leichteren Produkten, da durch einen erhöhten Katalysatormassenstrom sowohl mehr thermische Energie als auch mehr aktive Zentren in den Reaktor eingebracht werden. Es ist definiert als der Quotient der Massenströme des Katalysators und des Feeds:

$$C/O = \frac{\dot{m}_{Kat}}{\dot{m}_{Feed}} \quad (15)$$

Während die Feedrate über eine Differenzwägung über einen definierten Zeitraum bestimmt wird, ist die Bestimmung der Katalysatorumlaufzeit etwas aufwendiger. Während des stationären Anlagenbetriebs, wird die Siphonfluidisierung für eine bestimmte Zeit Δt_U (üblicherweise 90 bis 180 Sekunden) unterbrochen. Während dieser Zeit kann kein Katalysator in den Regenerator nachfließen. Da aber trotzdem Katalysator weiter in den Riser transportiert wird, sinkt die Höhe der Regeneratorwirbelschicht und dadurch auch seine Druckdifferenz Δp_{Reg} . Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 26 graphisch dargestellt.

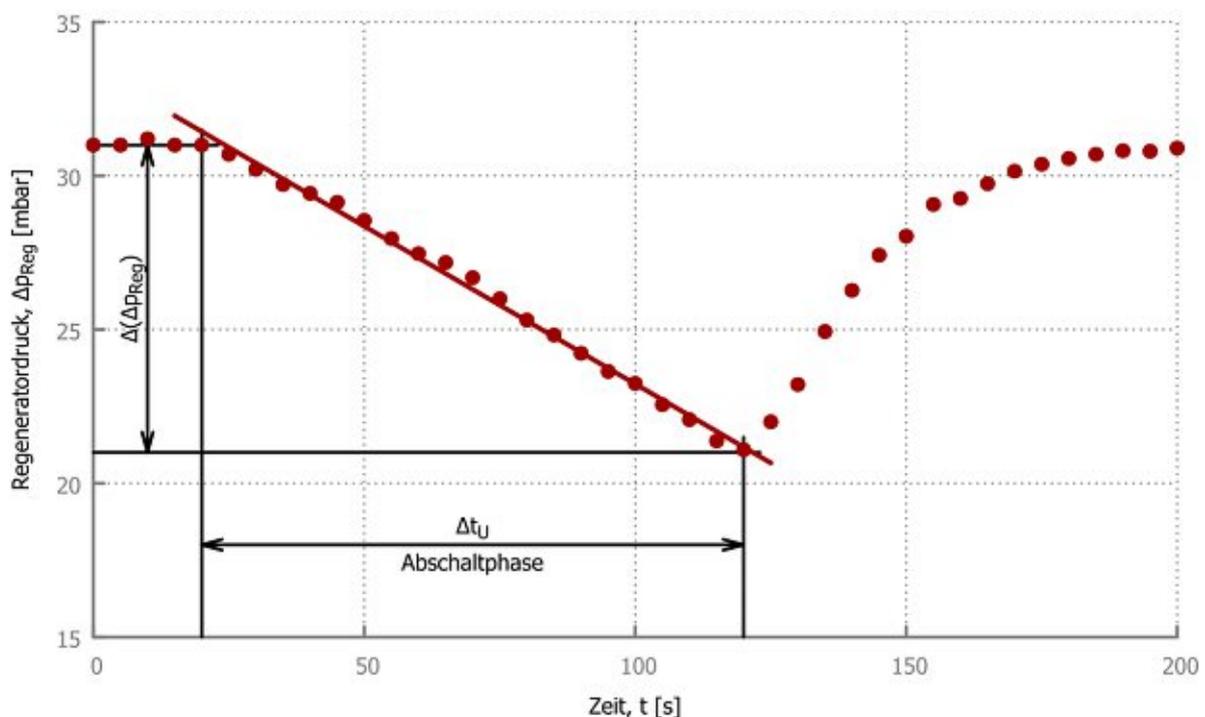


Abbildung 26: Absinken des Regeneratordrucks während der Katalysatorumlaufzeitmessung [36]

Der annähernd lineare Zusammenhang zwischen der Druckdifferenz und der verstrichenen Zeit ist offensichtlich erkennbar. Dies beruht auf dem Effekt, dass der Druckverlust über einer Wirbelschicht direkt proportional zur Masse der Schüttung ist und bei konstanter Dichte der Partikel sowie konstantem Querschnitt der Wirbelschicht auch zu dessen Höhe. Die Regressionsgerade approximiert

den Verlauf. Ihre negative Steigung ist proportional zur Katalysatorumlaufzeit. Mit dem Differenzenquotienten der Regeneratordruckdifferenz nach der Zeit $\frac{\Delta(\Delta p_{Reg})}{\Delta t_U}$ sowie dem Querschnitt des Regenerators A_{Reg} und der Erdbeschleunigung g ergibt sich die Katalysatorumlaufzeit zu folgender Gleichung. Für die Herleitung wird auf [36] verwiesen.

$$\dot{m}_{Kat} \approx \frac{A_{Reg}}{g} * \frac{\Delta(\Delta p_{Reg})}{\Delta t_U} \quad (16)$$

3.4 Anlagenbetrieb

Vor dem eigentlichen Versuchsbeginn muss die Anlage für durchschnittlich 4 Stunden vorgewärmt werden. Diese Zeit dient nicht nur dazu die thermisch träge Anlage auf Betriebstemperatur zu bringen, sondern auch um die Temperaturen, den Katalysatorumlauf und die Fluidisierungszone zu stabilisieren. Gegen Ende der Vorwärmung wird der Feed aufgeschmolzen und das Messgerät für die Gasanalyse in Betrieb genommen.

Zu Beginn der Feedzufuhr wird eine Stickstoffstützfluidisierung eingesetzt, um ein leichteres Anfahren zu ermöglichen und um Koksablagern zu verringern. In mehreren Schritten wird die Feedrate erhöht und die Stützfluidisierung abgesenkt, bis die Feedrate auf dem gewünschten Niveau ist und die Stickstoffzufuhr auf ein Minimum heruntergefahren werden kann. In Folge wird ein stationärer Betriebspunkt, der meistens durch eine bestimmte Risertemperatur gekennzeichnet ist, durch Verwendung der Regeneratorheizung sowie des Katalysatorkühlers angefahren.

An einem Versuchstag werden grundsätzlich ein oder zwei Messpunkte angefahren. Bei jedem dieser Messpunkte erfolgen, wenn möglich, drei Probenahmen, sogenannte „Absaugungen“, die im nächsten Unterkapitel beschrieben sind. Dies war jedoch aufgrund von Problemen bei der Stabilisierung der Feedrate und der Temperaturen nicht bei allen Versuchen möglich.

Nach Beendigung des Versuches werden die restlichen Koksablagerungen am Katalysator und innerhalb der Anlage mit Luftüberschuss bei etwa 700 °C über mehrere Stunden abgebrannt.

3.5 Produktentnahme

Vor Inbetriebnahme der Anlage werden die Kühler und Auffangbehälter durch Spülen mit Stickstoff auf ihre Dichtheit überprüft. Damit wird außerdem eine korrekte Funktion der Pumpe und der Filter sichergestellt. Nach dem Erreichen eines stabilen Betriebspunktes, aber vor der ersten Probenahme wird eine sogenannte „Vorabsaugung“ durchgeführt. Hierbei werden bis auf die eigentliche Auswertung der Ergebnisse alle Schritte einer normalen Probenahme durchgeführt. Sie hat zum Zweck die Produktgaskühler zu benetzen.

Das Produktgas gelangt während des normalen Anlagenbetriebes direkt über die Produktgasleitung in die Fackel. Die Leitung ist von außen beheizt, um ein vorzeitiges Kondensieren der Produkte zu verhindern. Befindet sich die Anlage eine hinreichend lange Zeit in einem stationären Zustand, so wird eine Absaugung gestartet. Das Absperrventil des Bypasses, das als Quetschklemme ausgeführt ist, wird geöffnet und zeitgleich die Membranpumpe gestartet. Über einen definierten Zeitraum, in der Regel 15 Minuten, wird Produktgas durch die Apparatur gesaugt. Die Probenahmeapparatur ist in Abbildung 27 zu sehen. Auch während der Probenahme wird nur ein geringer Teil des Produktgases über den Bypass entnommen. Der Großteil wird kontinuierlich direkt in die Fackel geleitet, um zu verhindern, dass Sauerstoff in die Anlage gelangt.

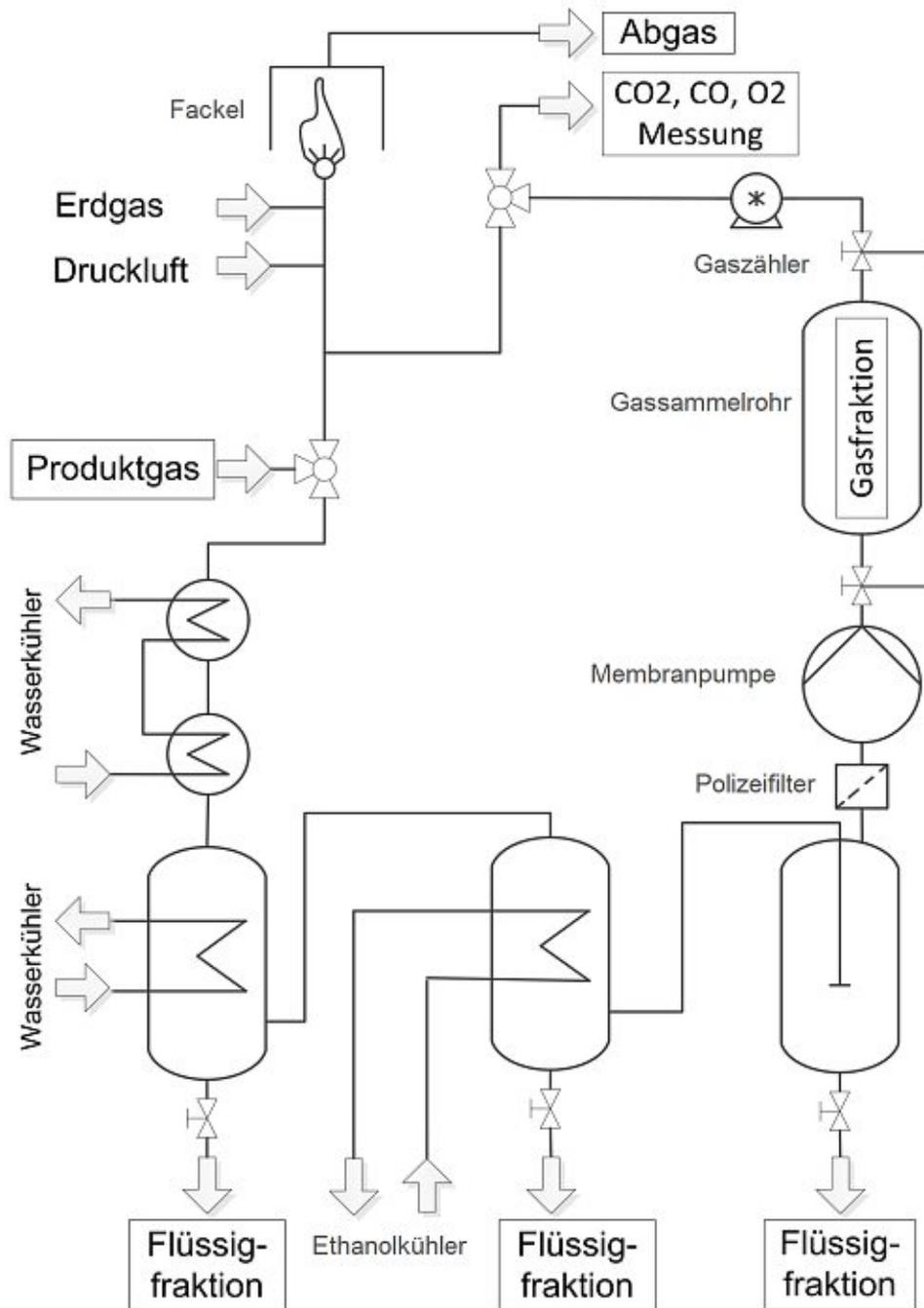


Abbildung 27: Probenahmeapparatur (nach [39])

Das Gas wird über zwei Wasserkühler, einen Ethanolkühler und eine Glasfritte geleitet. Das Ethanol wird über einen Kryostaten auf etwa $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Die höheren Kohlenwasserstoffe (etwa ab C_7) kondensieren aus und werden in den Auffanggefäßen unter den Kühlern und der Glasfritte gesammelt. Das leichtere Gas gelangt über die Membranpumpe, die durch einen Polizeifilter vor partikulärem Material (mitgerissenem Katalysator) und Resttropfen geschützt ist, in ein Gassammelrohr. Die Gasfraktion wird nicht zu Gänze aufgesammelt, stattdessen wird das Gasvolumen über einen Gaszähler bestimmt und mit dem Gassammelrohr eine repräsentative Probe genommen. Das restliche Gas wird zum Teil an das Messgerät für die Bestimmung von CO_2 -, CO - und O_2 -Gehalt geleitet, zum Teil über die Fackel entsorgt.

3.6 Produktanalyse und Auswertung

Folgendes Unterkapitel beschäftigt sich mit der Analyse der flüssigen und gasförmigen Proben sowie der Auswertung der daraus erhaltenen Daten.

3.6.1 Lump-Modell

Das Lump-Modell wurde in 2.3.3 bereits kurz angesprochen. Das Lump-Modell, das für die Auswertung der aus der Versuchsanlage erhaltenen Daten verwendet wird, ist in Tabelle 6 angeführt. LCO und Rückstand werden in diesem Modell zu einem Lump zusammengefasst. Die Zusammensetzung der Lumps bzw. deren Siedebereiche sowie die Methoden zu deren Analyse sind angegeben. In den folgenden Unterkapiteln werden die Analysen der Proben sowie die daraus gewonnenen Daten erklärt.

Tabelle 6: 6-Lump-Modell

Phase	Lump	Zusammensetzung/ Siedebereich	Analyse
Gasphase	Gas	C ₁ -C ₄	Gas-GC
	CO _x	CO, CO ₂	NDIR
Flüssigphase	Benzin	<221 °C	Gas-GC+SimDest-GC
	LCO + Rückstand	221-350 °C >350 °C	SimDest-GC
	Wasser	-	Gravimetrie
Feste Phase	Koks	-	NDIR

3.6.2 Analysemethoden

In Abbildung 28 werden die verschiedenen Analysemethoden dargestellt. Die flüssige Fraktion, die in den Wasserkühlern, dem Ethanol Kühler sowie im Kühler mit der Glasfritte kondensiert, wird in einem Probengefäß gesammelt und ausgewogen. Nach Abscheidung der Wasserphase wird die organische Phase einer simulierten Destillation unterzogen (siehe 3.6.4). Die Gasfraktion wird mittels einer NDIR Messung auf CO- und CO₂-Gehalt untersucht, eine Probe wird mithilfe eines Gassammelrohres genommen und mithilfe eines Gaschromatographen analysiert (siehe 3.6.3). Der CO- und CO₂-Gehalt des Abgases aus dem Regenerator werden ebenfalls gemessen. Diese Messung geht in die Berechnung des Koksgehaltes ein (siehe 3.6.5).

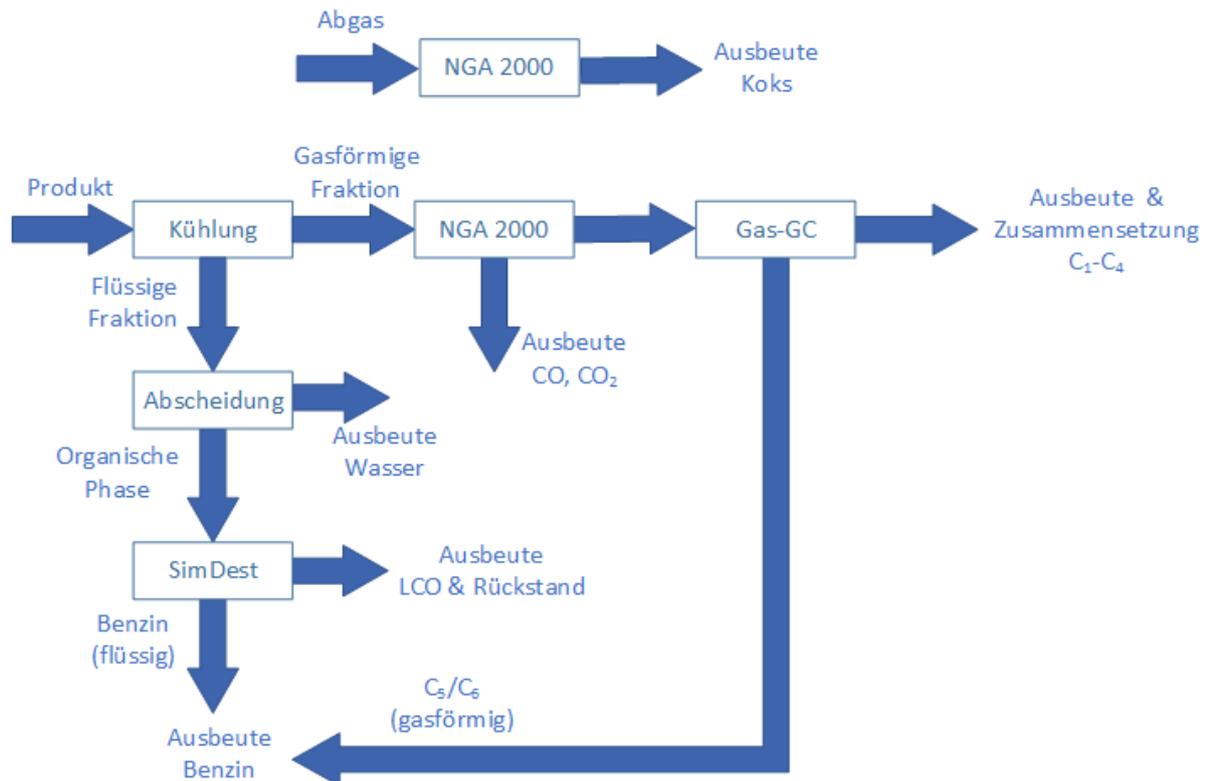


Abbildung 28: Analytischeschema

3.6.3 Gasförmige Produkte

Die Messung der CO-, CO₂- und O₂-Konzentrationen des Produkt- und des Abgasstroms werden mit einem Rosemount NGA2000 Gasanalysator durchgeführt. Die Kohlenwasserstoff- sowie Stickstoffgehalte des Produktgases werden mithilfe eines Shimadzu GC17A Gaschromatographen bestimmt. Nach der Probenahme werden 50 µl des Gases in das Gerät eingespritzt und auf zwei Analysestränge aufgeteilt. Die Kohlenwasserstoffe werden mithilfe eines Flammenionisationsdetektors, der Stickstoff von einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor detektiert. In Tabelle 7 sind die wichtigsten Parameter des Gaschromatographen gesammelt.

Tabelle 7: GC-Parameter [14, 16]

	Kohlenwasserstoffe	Stickstoff
Injektor	Splitless; 50µl; 200 °C	
Heizprogramm	50-200 °C, Analysedauer 30 min	
Trennsäule	Varian CP-Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄	CP CarboPLOT P7
Stationäre Phase	Polydimethylsiloxan	Carbon Porous Layer
Dimensionen	Länge: 50 m Innendurchmesser: 0,25 mm Filmdicke: 4 µm	Länge: 27,5 m Innendurchmesser: 0,53 mm Filmdicke: 25µm
Trägermedium	Wasserstoff	Helium
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

3.6.4 Flüssige Produkte

Die flüssige Fraktion besteht aus den flüssigen Produkten Benzin, LCO und Rückstand sowie Wasser. Falls vorhanden, wird die wässrige von der organischen Phase in einem Scheidetrichter getrennt und ausgewogen. Die organische Phase wird filtriert, um mitgerissene Katalysatorpartikel zu entfernen,

die ansonsten zu Problemen mit der Chromatographiesäule führen können. Da die flüssige Probe aus einer Vielzahl an chemischen Verbindungen besteht, ist eine genaue molekulare Analyse nicht praktikabel. Stattdessen wird eine simulierte Siedeanalyse (Simulierte Destillation, kurz: SimDest) durchgeführt, um die Siedekurve der Flüssigkeit zu bestimmen. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Retentionszeit in der Säule mit der Siedetemperatur korreliert. Mit den gewählten Siedebereichen für die Lumps Benzin (<221 °C), LCO (221-350 °C) und Rückstand (>350 °C) kann so die Ausbeute dieser Lumps errechnet werden. Als Gerät kommt wieder ein Shimadzu GC17A Gaschromatograph zum Einsatz, die relevanten Parameter sind in Tabelle 8 zu finden.

Tabelle 8: SimDest-Parameter [14, 16]

	Kohlenwasserstoffe
Injektor	Split 30:1; 1,5 µl; 200 °C
Heizprogramm	35-350 °C,
Trennsäule	Zebron ZB-1
Stationäre Phase	Polydimethylsiloxan
Dimensionen	Länge: 30 m Innendurchmesser: 0,32 mm Filmdicke: 0,25 µm
Trägermedium	Wasserstoff
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)

3.6.5 Feste Produkte

Die Menge an Koks, die im Riser entsteht und an den Katalysatorpartikeln anhaftet, wird über die Messung der CO_x-Bestandteile des Regeneratorabgases bestimmt. Da der Koks bei den herrschenden Bedingungen im Regenerator hauptsächlich zu CO₂ und CO verbrennt, kann der Koksgehalt über eine Verbrennungsrechnung rückgerechnet werden.

3.6.6 Konversion

Die sogenannte Konversion (engl.: Total Fuel Yield, kurz: TFY) ist ein Maß dafür, wie stark ein Feed gecrackt wird. Sie ist definiert als die Summe der Massen der Wertprodukte bezogen auf die Masse des Einsatzstoffes (m_{Feed}). Die Wertprodukte sind von Anlagenbetreibern unterschiedlich definiert. Für diese Arbeit wurden sie als Summe des Gas- (m_{Gas}) und des Benzinlumps (m_{Benzin}) festgelegt. Die Konversion kann äquivalent auch über die jeweiligen Massenströme definiert werden. Sie kann als Vergleichswert dienen wie viel Wertprodukt bei einem Crackprozess entstehen und ist dadurch ein effektiver Vergleichswert für dessen Wirtschaftlichkeit.

$$TFY = \frac{m_{Gas} + m_{Benzin}}{m_{Feed}} \quad (17)$$

4 Einsatzstoffe

4.1 Feeds

Der Standardfeed für den FCC-Prozess ist sogenanntes Vakuumgasöl, das Kopfprodukt aus der Vakuumdestillation. Es kann vor dem Einsatz im FCC-Prozess vorbehandelt werden. Das VGO, das bei dieser Arbeit zum Einsatz kam, wurde einer Hydrodesulfurierung unterzogen, also durch Zugabe von Wasserstoff entschwefelt. Es ist bei Raumtemperatur fest, gelb-braun und wachsig. Bei Erwärmung auf etwa 50 °C wird es flüssig und dunkelblau. Die wichtigsten Stoffdaten des VGOs sind in Tabelle 9, die Siedekurve in Abbildung 29 dargestellt.

Tabelle 9: Stoffdaten des VGO (Stoffdaten vom Projektpartner OMV zur Verfügung gestellt.)

Dichte bei 15 °C	0.885	g/cm ³
Schwefelgehalt	291.000	mg/kg
Gehalt an basischem Stickstoff	59.000	mg/kg
gesamter Stickstoff	275.000	mg/kg
Viskosität bei 100 °C	5.584	mm ² /s
Anilinpunkt	99.600	°C
Brechungsindex bei 50 °C	1.477	-
Conradson-Rückstand	0.294	wt%
Nickelgehalt	2.000	mg/kg
Vanadiumgehalt	2.000	mg/kg
Anteil an aromatischen Verbindungen	14.000	wt%
Anteil an paraffinischen Verbindungen	60.000	wt%
Anteil an naphthenischen Verbindungen	26.000	wt%
Destillationsrückstand	3.400	wt%

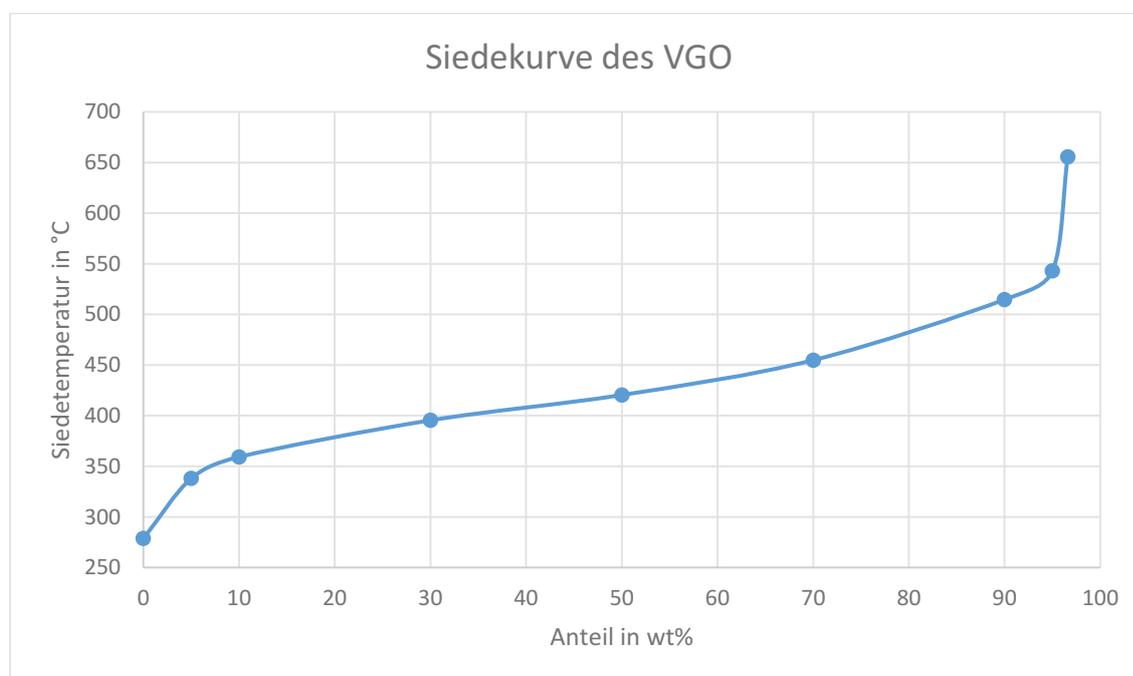


Abbildung 29: Siedekurve des VGO (Messdaten vom Projektpartner OMV zur Verfügung gestellt.)

Dem Standardfeed wurden in unterschiedlichen Mengen Pyrolyseöle zugesetzt. Hierbei kamen unbehandeltes Pyrolyseöl (kurz: PO), stabilisiertes Pyrolyseöl (Kurz: SPO) und stabilisiertes und deoxygeniertes Pyrolyseöl (kurz: SDPO) zum Einsatz, wobei die Versuche mit SDPO nicht in dieser Arbeit beschrieben werden. Ein Vergleich der Pyrolyseöle ist in Tabelle 10 zu finden.

*Tabelle 10: Vergleich der Stoffdaten der verwendeten Pyrolyseöle
(Anm.: Sauerstoffgehalte wurden nicht analysiert, sondern aus der Differenz auf 100 wt% errechnet)
(Messdaten vom Projektpartner BTG zur Verfügung gestellt.)*

Parameter	Einheit	PO	SPO
Wassergehalt	wt%	20,5	8,88
pH-Wert	-	k.A.	5,29
CCR	wt%	k.A.	8,17
Aschegehalt	wt%	<0,01	0,00
Kohlenstoff	wt%	43,90	54,15
	mol%	25,11	28,00
Wasserstoff	wt%	7,90	9,32
	mol%	54,22	57,83
Sauerstoff	wt%	48,20	36,53
	mol%	20,67	14,17

Auffällig ist das Absinken des Sauerstoffanteiles, wenn das Pyrolyseöl behandelt wird. Würden bei der Hydrierung des PO zu SPO ausschließlich Hydrierungsreaktionen ablaufen, so würde nur der Wasserstoffgehalt infolge ebendieser Hydrierungsreaktionen steigen und dadurch anteilig die Gehälter von Kohlenstoff und Sauerstoff sinken. Da jedoch der Sauerstoffgehalt stark sinkt und der Kohlenstoffgehalt steigt, kann angenommen werden, dass ein Teil der Sauerstoffbindungen gebrochen und als Wasser abgespalten wird. Das zeigt sich in Abbildung 30, in der das Stabilisierungsverfahren schematisch dargestellt ist.

Die herrschenden Drücke sind ähnlich hoch wie beim Hydrocracken (ca. 200 bar), während die Temperaturen etwas niedriger liegen (70-250 °C bei der Stabilisierung; bis zu 450 °C beim Hydrocracken). Es werden etwa 250 NI H₂ pro kg PO eingesetzt, was sich zu ca. 2,2 wt% H₂ bezogen auf die PO-Masse ergibt. Die Massenbilanz basiert zwar nur auf Schätzwerten, nach Einbeziehung der Wassergehalte des PO und des SPO, sowie der Masse des abgespaltenen Wassers kann gesagt werden, dass etwa 60-70 kg Wasser pro 1000 kg PO entstehen. Das bestätigt die Annahme, dass während der Stabilisierung auch Sauerstoffbindungen gebrochen werden. Die viel höhere Menge des Wassers, das abgetrennt wird, ergibt sich durch den geringeren Wassergehalt des SPO im Vergleich zum PO.

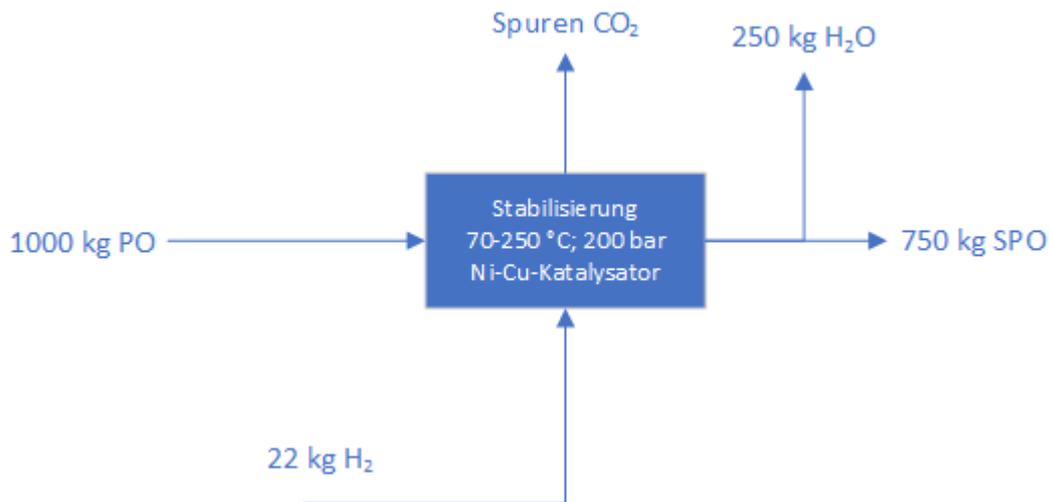


Abbildung 30: Stabilisierungsverfahren zu Herstellung von SPO (persönliche Mitteilung vom Projektpartner BTG)

Obwohl bei der Behandlung des Pyrolyseöls Wasser entsteht, sinkt der Wassergehalt nach der Hydrierung. Dieser Effekt wird dadurch erklärt, dass durch die Entfernung von Sauerstoffbindungen aus dem Öl dieses apolarer wird und die immer höheren Wasseranteile als eigene Phase anfallen. Diese wässrige Phase kann problemlos abgeschieden werden. Die Mischbarkeit der Stoffe ist ebenfalls mit der Polarität zu erklären. Aufgrund des hohen Sauerstoffanteils sind PO und SPO eher polar und dadurch schlecht mit dem VGO mischbar, das sehr apolar ist.

Der CCR-Wert kann bedingt Auskunft geben, inwieweit ein Feed zur Verkokung neigt. Es sind zwar oft Stoffe mit hohem CCR-Wert, die zu hoher Koksbildung neigen, die dahinterliegenden Mechanismen sind jedoch ganz andere. Das Conradson-Messgerät simuliert thermisches Cracken bei hohen Temperaturen, während in der FCC-Anlage hauptsächlich katalytisch mit sauren Zentren gecrackt wird. Es laufen in einer katalytischen Crackanlage aufgrund der herrschenden Temperaturen jedoch sehr wohl auch thermische Crackreaktionen ab. [22] Es ist jedoch die einfachste Analysemethode, da die Neigung zur katalytischen Koksbildung nur in einer FCC-Versuchsanlage bestimmt werden kann.

Der CCR-Wert ist vor allem hilfreich, um festzustellen, ob der Feed bereits in den Zuleitungen verkocht. Hier herrschen zwar noch nicht sehr hohe Temperaturen, 350 °C werden jedoch bei der Vorwärmung erreicht. Dies ist im Temperaturbereich, in dem die ersten thermischen Crackreaktionen starten. Diese Problematik besteht beim SPO, das mit 8,88 wt% einen vergleichsweise hohen CCR-Wert aufweist und den in 3.1.1 beschriebenen Umbau der Zuleitungen erforderlich macht.

Für diese Arbeit wurden Versuche mit reinem VGO sowie Versuche mit Mischungen aus VGO und SPO durchgeführt. Die genauen Zusammensetzungen der einzelnen Feeds sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Die Versuchsreihe mit SDPO wird in einer anderen Arbeit behandelt. Die Versuche mit PO brachten zur Zeit der Veröffentlichung noch keine Ergebnisse. Die letzten drei Versuche wurden mit reinem VGO durchgeführt. Bei ihnen wurde die Riserstützfluidisierung variiert.

Tabelle 11: Feeds der einzelnen Versuche

Versuchsname	VGO	SPO	
VGO_530	100	0	wt%
VGO_550	100	0	wt%
SPO5_530	95	5	wt%
SPO5_550	95	5	wt%
SPO10_530	90	10	wt%
SPO10_550	90	10	wt%
VGO_R1	100	0	wt%
VGO_R2.5	100	0	wt%
VGO_R5	100	0	wt%

4.2 Katalysatoren

Bei den für diese Arbeit durchgeführten Versuche wurde eine Mischung aus zwei Katalysatoren eingesetzt, 30 wt% Katalysator A und 70 wt% Katalysator B. Ersterer ist auf die Maximierung der Propenausbeute, zweiterer auf die Maximierung von C₄-Olefinen ausgelegt. Kenndaten für den Katalysator werden vom Hersteller nicht zur Verfügung gestellt, die Partikelgrößenverteilung sowie einige relevante Größen der Katalysatormischung sind in Tabelle 12 und Abbildung 31 zu finden. Gemessen wurden diese Daten mit einem Laserbeugungsanalysator des Typs Malvern Mastersizer 2000. Der Sauter-Durchmesser $d_{3,2}$ beträgt 67,5 μm , dieser Messwert wurde für die Berechnung der Archimedeszahl aus 3.2 verwendet, während 80 vol% der Probe einen Durchmesser zwischen 44,9 μm und 138,9 μm aufweisen.

Tabelle 12: Partikelgröße der eingesetzten Katalysatormischung

Durchmesser	Einheit	Wert
$d_{3,2}$	μm	67,5
$d(0,5)$	μm	85,0
$d(0,1)$	μm	44,9
$d(0,9)$	μm	138,9

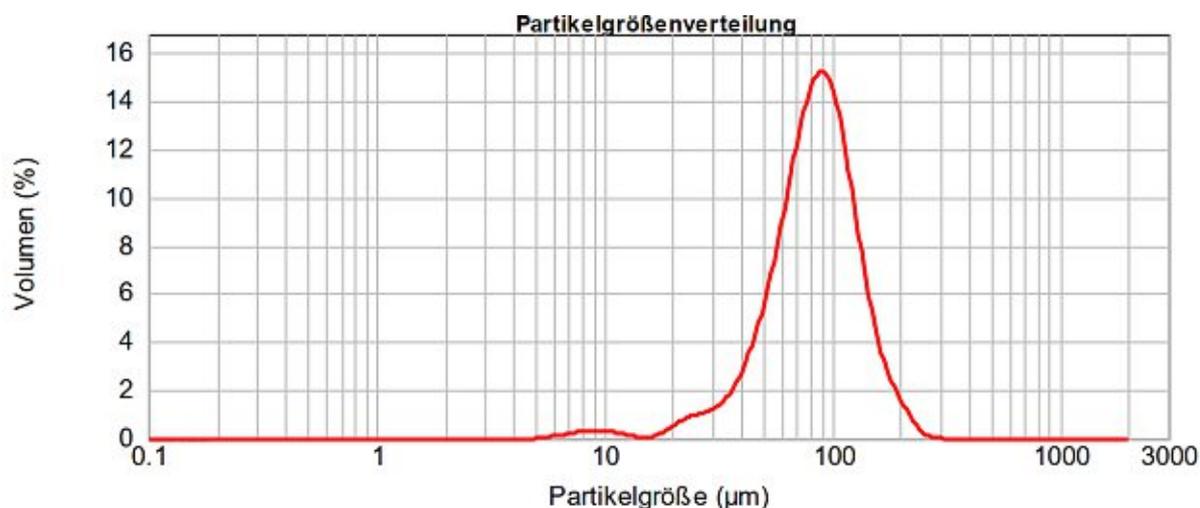


Abbildung 31: Partikelgrößenverteilung der eingesetzten Katalysatormischung

5 Ergebnisse

In folgendem Kapitel werden die Ergebnisse zweier Versuchsreihen präsentiert und analysiert. Zunächst wird der Einfluss der Zumischung von bis zu 10 wt% SPO zu einem VGO-Feed untersucht. Im zweiten Teil wird überprüft, inwieweit eine zusätzliche Fluidisierung des Riserbereiches mit Stickstoff einen Einfluss auf das Produktspektrum hat. Zuletzt werden noch allgemeine Anmerkungen zu den Versuchen gemacht sowie einige aufgetretene Probleme aufgezeigt.

5.1 Versuche mit SPO

Die Versuchsreihe mit SPO wurde bei einer Feedrate von $2 \pm 0,1$ kg/h durchgeführt, mit einem Ausreißer beim Versuch SPO10_530 bei dem die Feedrate nur 1,81 kg/h betrug. Zum Vergleich wurden Versuche mit reinem VGO durchgeführt, für die eigentlichen Versuche mit SPO wurden dem VGO 5 bzw. 10 wt% SPO beigemischt. Alle Versuche wurden bei Risertemperaturen von 530 und $550 \pm 1,5$ °C durchgeführt, wobei hierfür das arithmetische Mittel der Risereintritts- und Austrittstemperatur genommen wird. Die genauen Betriebsparameter sind im Anhang unter 7.1.1, die Ergebnisse unter 7.1.2 zu finden.

Zunächst gibt es einen Vergleich der Konversionen über die gesamte Versuchsreihe (Abbildung 32), im nächsten Teil wird der Einfluss der SPO-Zumischung jeweils bei 550 bzw. 530 °C analysiert (Abbildung 33 bis Abbildung 39), im letzten Teil wird auf die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Lumps bei konstanter SPO-Beimischung eingegangen (Abbildung 41 bis Abbildung 43).

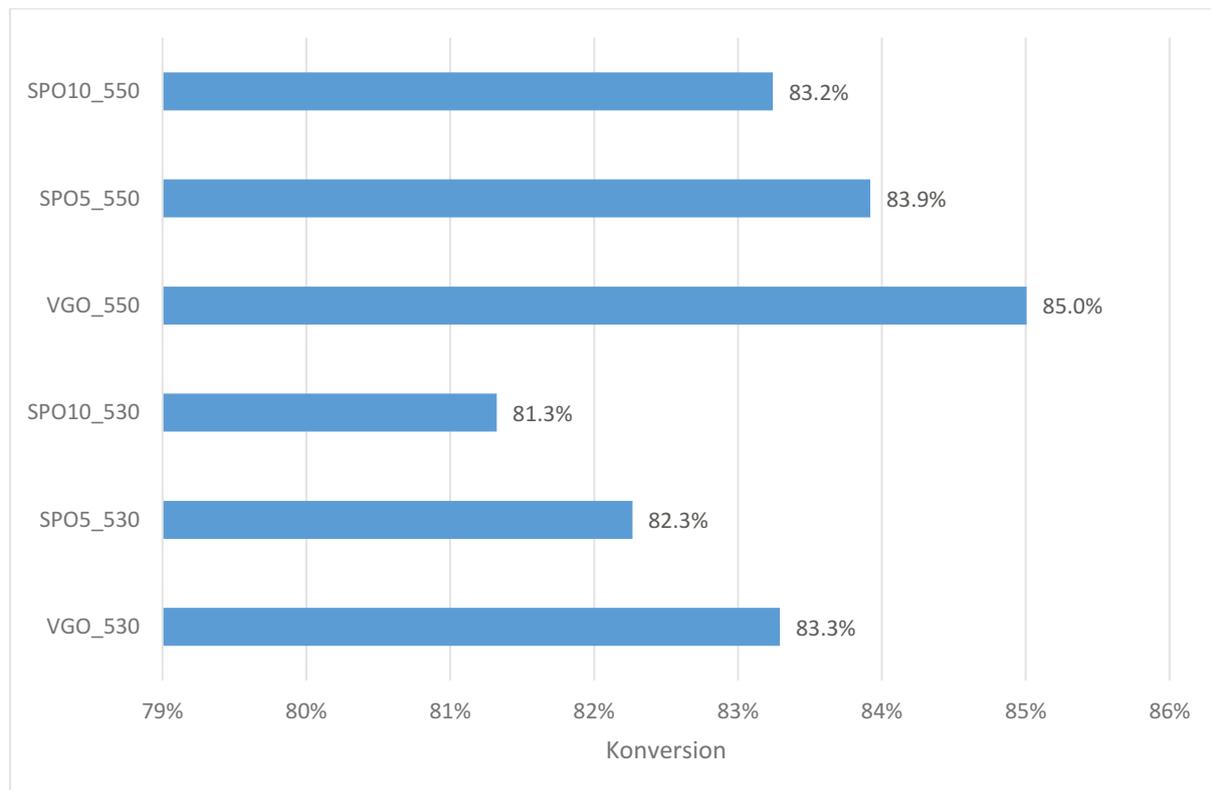


Abbildung 32: Vergleich der Konversionen der SPO-Versuche

Wie zu erwarten war, steigt die Konversion mit steigender Risertemperatur. Vergleicht man jeweils zwei Versuche mit dem gleichen Feed, so sieht man bei einer Risertemperatur von 550 °C eine um 1,5-2 % höhere Konversion als bei 530 °C. Dies kann durch den endothermen Charakter der Crackreaktionen erklärt werden. Je höher die Reaktionstemperatur ist, desto weiter verschiebt sich

das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite mit den Crackprodukten. Weiters ist auch die Kinetik bei höheren Temperaturen begünstigt, was einen großen Einfluss bei den kurzen Verweilzeiten haben kann, die bei diesen Versuchen herrschen. Es ist außerdem der negative Einfluss des SPO-Zusatzes auf die Konversion zu sehen, sie sinkt in etwa um 1 % je 5 wt% SPO-Beimischung ab. Dies ist wahrscheinlich auf den Wassergehalt des SPO sowie den Sauerstoffgehalt der im SPO enthaltenen organischen Verbindungen zurückzuführen. Das Wasser senkt die Konversion, da es nicht gecrackt werden kann, während aus den Sauerstoffverbindungen Reaktionswasser entsteht, das nicht zu den gewünschten Produkten gehört. Die genaue Aufteilung der Konversion in Benzin- und Gasanteile ist in den nächsten Grafiken veranschaulicht.

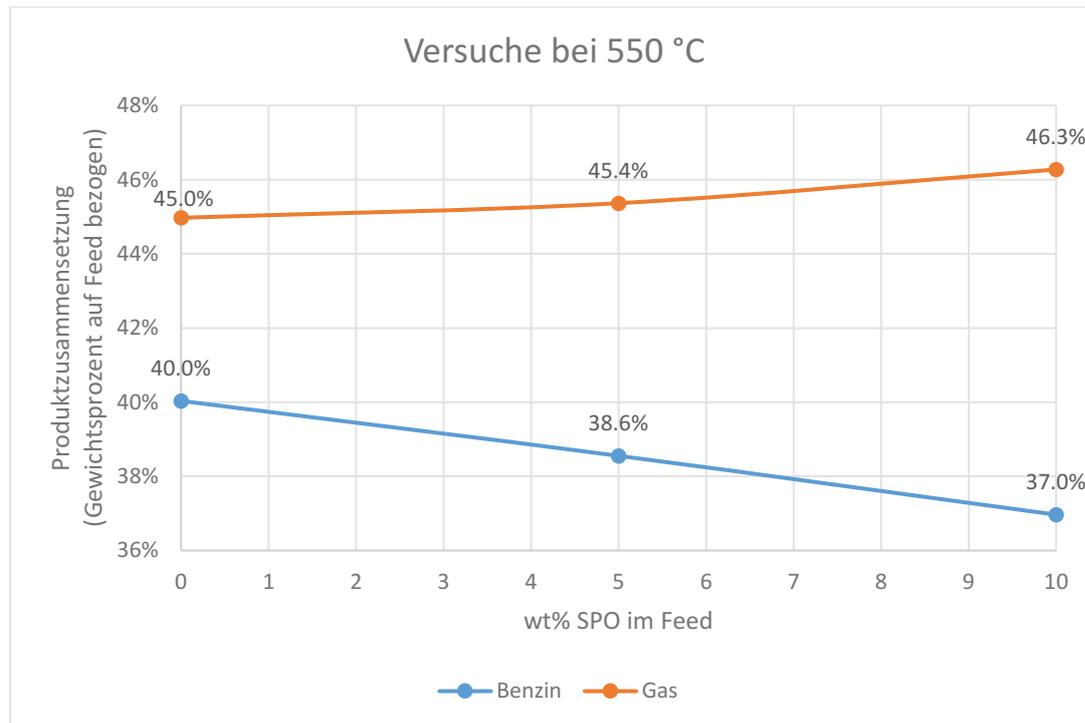


Abbildung 33: Benzin- und Gasgehalte im Produkt bei 550 °C

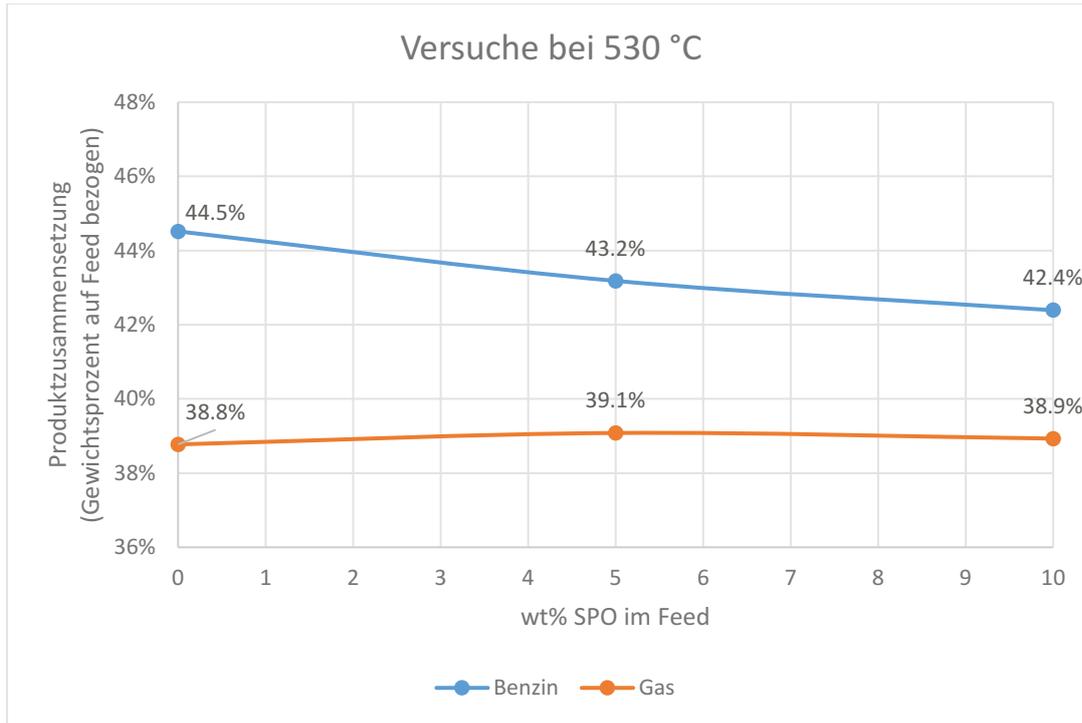


Abbildung 34: Benzin- und Gasgehalte im Produkt bei 530 °C

Bei beiden Versuchsreihen ist mit steigender SPO-Konzentration ein starkes Absinken des Benzingehaltes, bei 550 °C zusätzlich ein leichter Anstieg des Gasgehaltes zu erkennen. Die absoluten Werte sind aufgrund der unterschiedlichen Reaktionstemperaturen unterschiedlich. Bei der Versuchsreihe bei 530 °C ist kein klarer Trend zu beobachten. Es kann vermutet werden, dass der Wert des SPO10_530-Versuches (38,9 wt%) über jenem des SPO5_530-Versuches (39,1 wt%) liegen sollte, da dieser Effekt bei den Versuchen bei 550 °C auftritt. Die Versuchsführung des SPO10_530-Versuches gestaltete sich aufgrund der starken Verkokungsneigung als sehr schwierig, sodass diese Ergebnisse mit einer höheren Ungenauigkeit behaftet sind. Zu empfehlen wären hier Versuche mit höheren SPO-Beimischungen, da die Änderungen im Bereich zwischen 0 und 10 wt% SPO zu gering sind, um eine genaue Aussage über den Verlauf der Produktzusammensetzung machen zu können.

Der beobachtete Effekt könnte durch die chemische Zusammensetzung des SPO erklärt werden. Die aromatischen und kondensierten naphthenischen Verbindungen des Pyrolyseöls sind zu groß bzw. werden sterisch an dem Zugang zu den aktiven Zentren des Katalysators gehindert, dessen Poren- oder Einheitszellengröße im Bereich von einigen Ångström liegt. Dadurch können sie nicht gecrackt werden, was wiederum zu einem Absinken des Benzinanteils führt. Es werden höchstens kürzere Seitenketten von diesen Molekülen getrennt, die jedoch zu kurz sind, um zum Benzinlump zu zählen, sie führen zu einer Erhöhung der Gasausbeute.

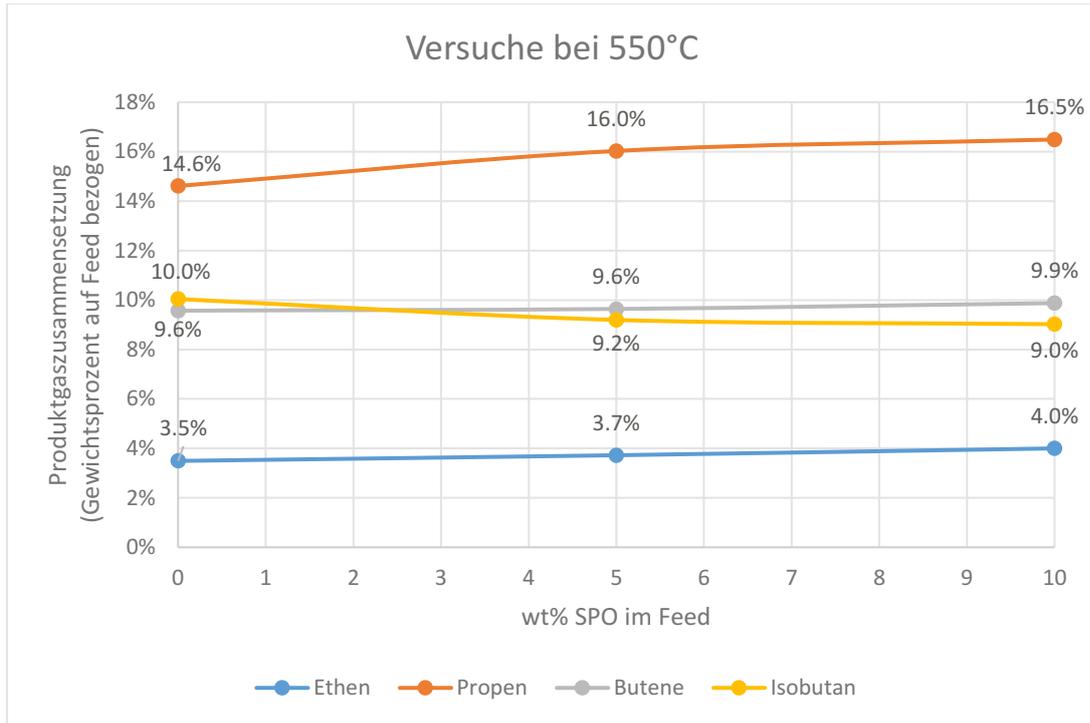


Abbildung 35: Produktgaszusammensetzung (I) bei 550 °C

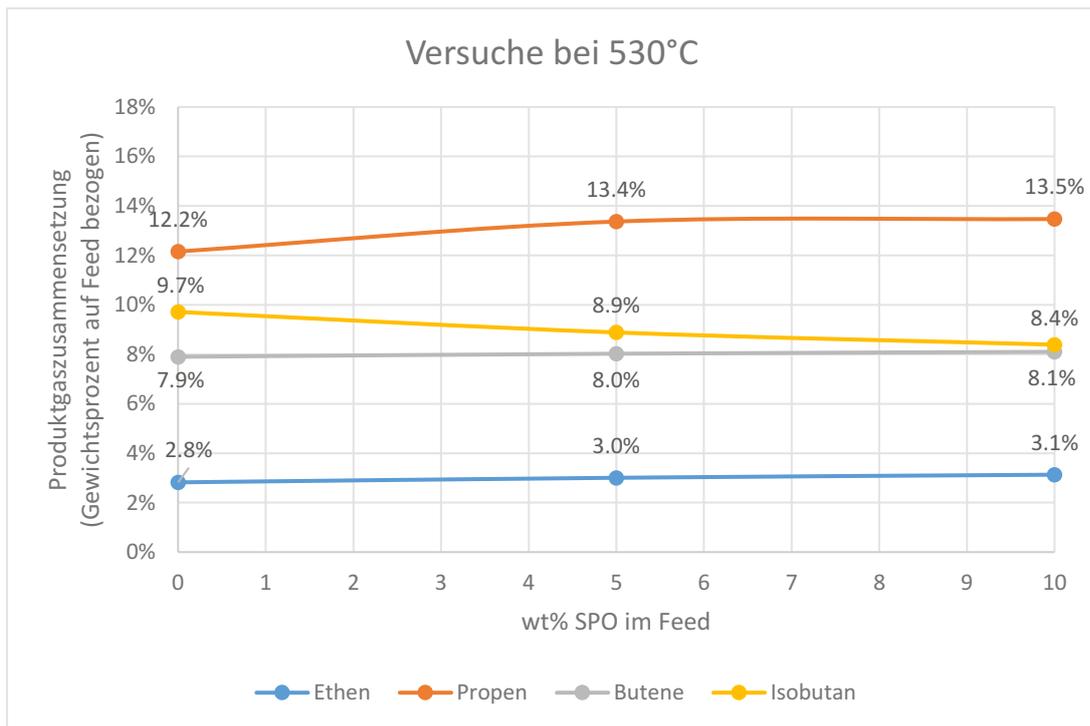


Abbildung 36: Produktgaszusammensetzung (I) bei 530 °C

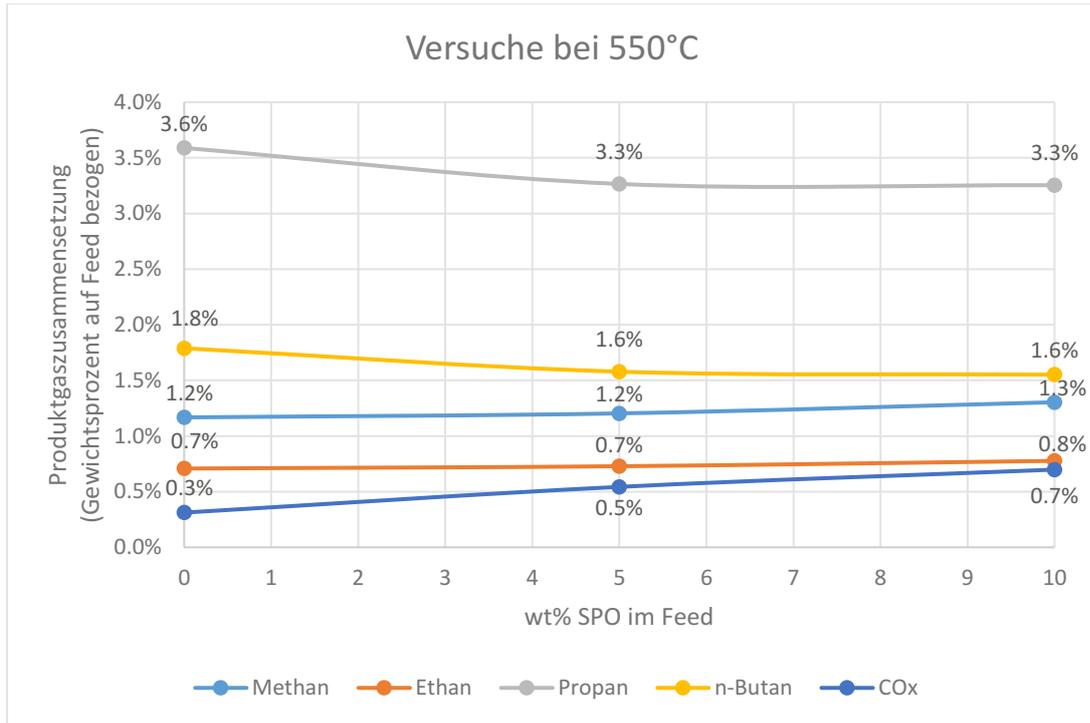


Abbildung 37: Produktgaszusammensetzung (II) bei 550 °C

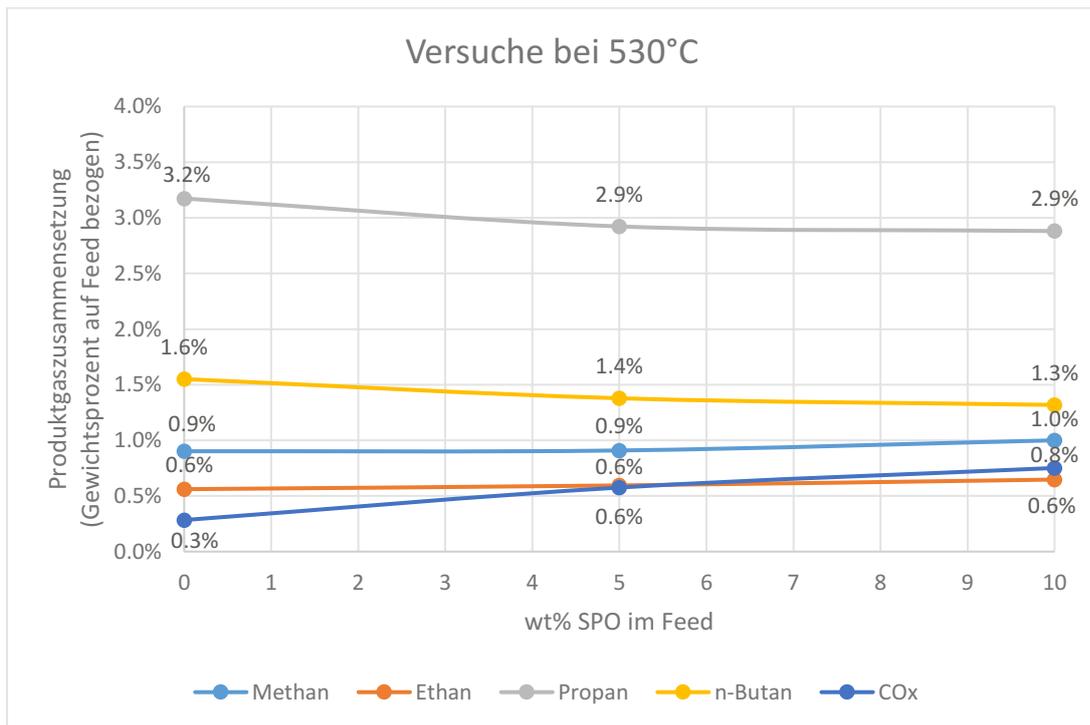


Abbildung 38: Produktgaszusammensetzung (II) bei 530 °C

Die Selektivität der Katalysatormischung für Olefine, und Propen im Besonderen, ist aufgrund ihrer hohen absoluten Werte offensichtlich. Wie bereits gesagt, steigt bei höherem SPO-Gehalt der Gasanteil, seine Qualität verbessert sich jedoch auch. So enthält das Produkt mit mehr SPO-Zumischung weniger gesättigte Gase, nämlich Methan, Ethan, Propan und Butane, dafür steigt der Olefinanteil, leicht im Fall von Ethen und den Butenen, recht signifikant im Fall von Propen. Von höherer Qualität des Gases kann gesprochen werden, da die Wertschöpfung aus Olefinen (als

Ausgangsstoff für die Polymerindustrie) um ein Vielfaches höher ist als aus gesättigten Gasen, die größtenteils zur Energiegewinnung verbrannt werden.

Dieses Phänomen könnte ebenfalls durch die bereits erwähnte Abtrennung von Seitenketten von großen Molekülen des SPO erklärt werden. Durch die Brechung einer Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung müssen sie die frei gewordenen Elektronen umlagern, aufgrund des herrschenden Wasserstoffmangels ist die einzige Option die Bildung einer Doppelbindung.

Von den gesättigten Gasen nimmt Isobutan mit 8-10 wt% den größten Anteil ein. Seine Prävalenz gegenüber linearen Kohlenwasserstoffen ist durch die Aktivität des Katalysators B zu erklären, der die Bildung von C₄-Kohlenwasserstoffen und besonders von Isobutan fördert. Zudem spielen Isomerisierungseffekte aufgrund der höheren Stabilität von tertiären Carbeniumionen, wie bereits in 2.2.2 angeführt, eine Rolle. Sein Anteil sinkt leicht mit höherer SPO-Beimischung. Zum Verlauf der anderen gesättigten Gase kann keine Aussage getroffen werden. Die Änderungen sind zu gering, um einen Trend erkennen zu können. Sie sind wie bereits erwähnt aufgrund der geringen Wertschöpfung nicht sonderlich erwünscht.

Einzig beim CO_x-Anteil sieht man eine Tendenz, dieser steigt eindeutig je mehr SPO im Feed ist. Dies hat mit der partiellen Oxidation von Kohlenstoff durch im SPO enthaltenen Sauerstoff zu tun, der als CO und CO₂ anfällt. Der CO_x-Gehalt ist bei reinem VGO nicht gleich Null, da eine geringe Leckage des Abgases in den Produktgasbereich auftritt.

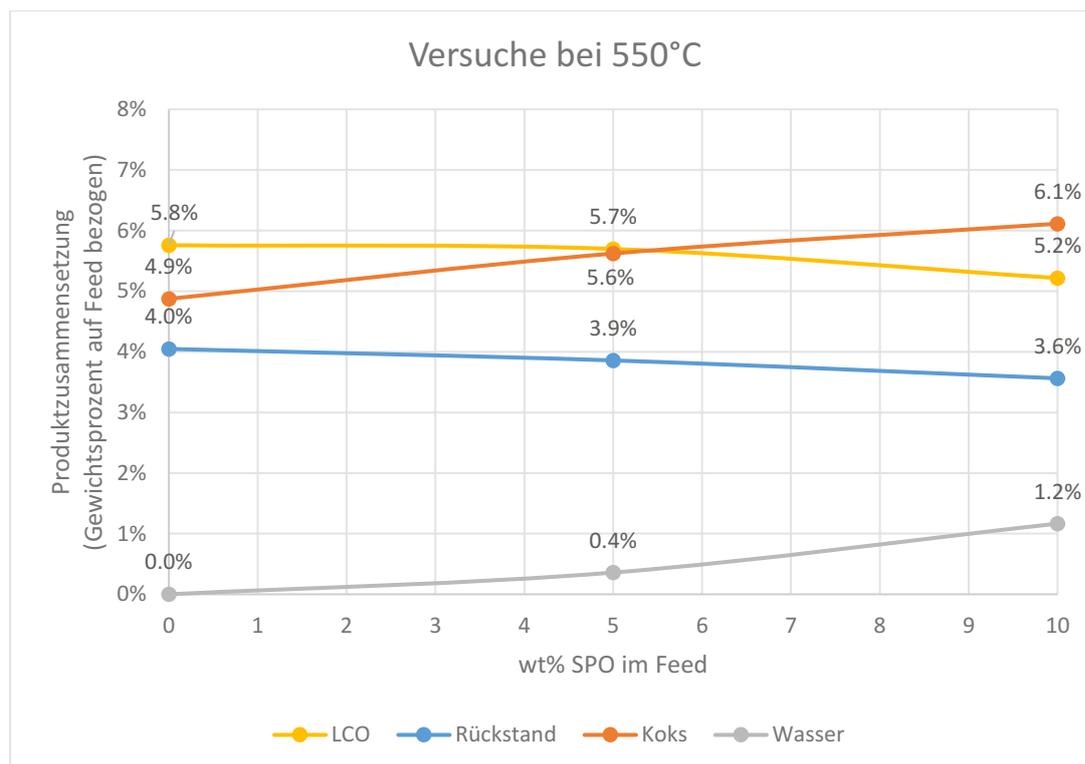


Abbildung 39: Produktzusammensetzung bei 550 °C

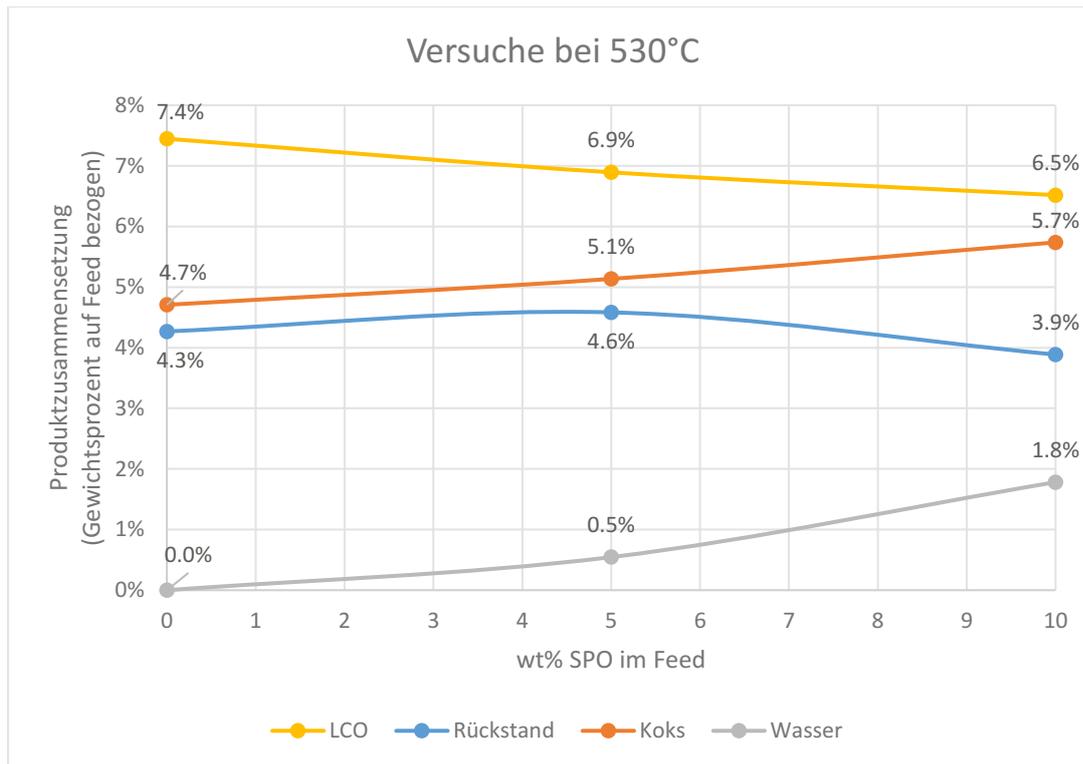


Abbildung 40: Produktzusammensetzung bei 530 °C

Die restliche Zusammensetzung des FCC-Produktes, die alle jene Stoffe beinhaltet, die nicht zur Konversion beitragen, ist in den obigen Grafiken veranschaulicht. Der Anstieg des Wasser ist wie der des CO_x -Gehaltes auf den Sauerstoffgehalt im SPO zurückzuführen. Zudem enthält das SPO fast 9 wt% an Wasser. Der steigende Koksgehalt kann durch die bereits angeführten großen, kondensierten Moleküle im SPO erklärt werden, die während der Pyrolyse aus dem lignozellulosischen Material entstehen. Diese eignen sich nach Abgabe ihrer Seitenketten sehr gut als Keimstellen für die Koksbildung und wachsen schnell an. Der LCO-Gehalt ist mit steigendem SPO-Anteil rückläufig, während der Rückstandsgehalt, mit Ausnahme des SPO5_530-Versuches, ebenfalls zu sinken scheint, wobei hier die Änderungen nur sehr gering sind. Realistisch ist hier sowohl, dass sich die langen Moleküle, die sonst zu LCO oder Rückstand gecrackt werden würden, an Kokspartikel anlagern und so nicht gecrackt werden können als auch, dass VGO-Anteile eher zu LCO und Rückstand gecrackt werden als im SPO enthaltene Verbindungen.

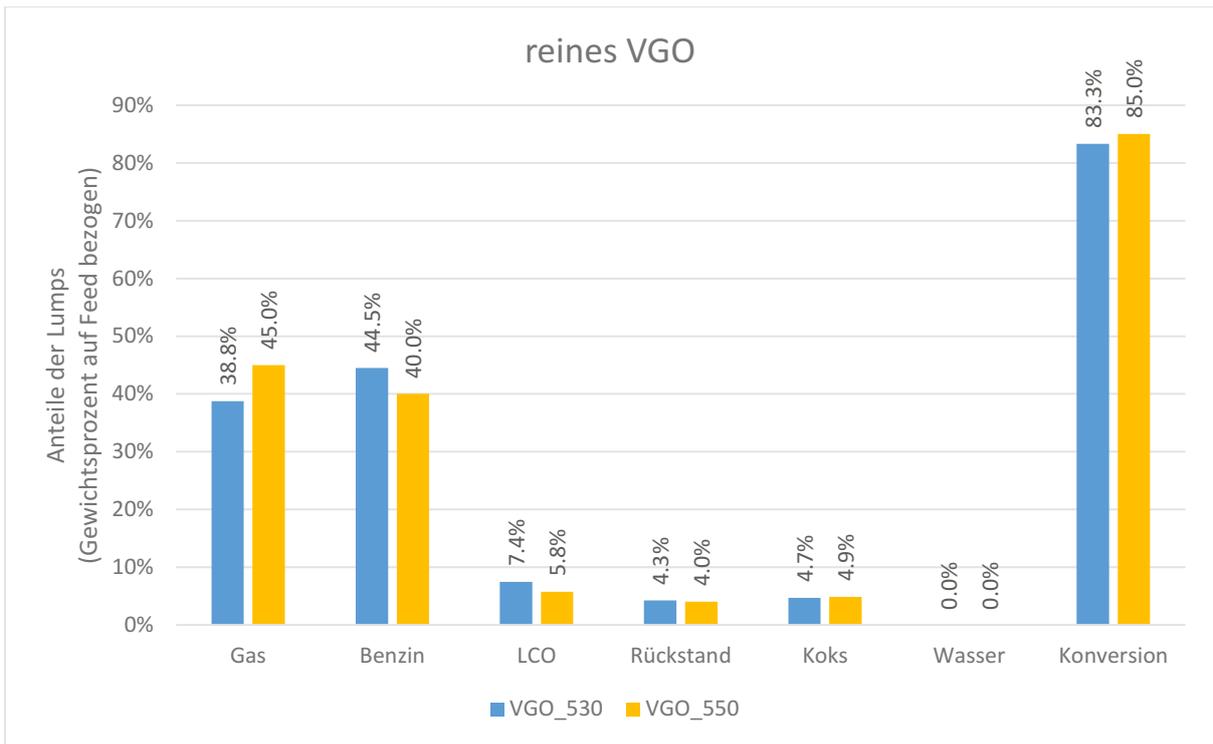


Abbildung 41: Temperaturabhängigkeit der Lumps bei reinem VGO

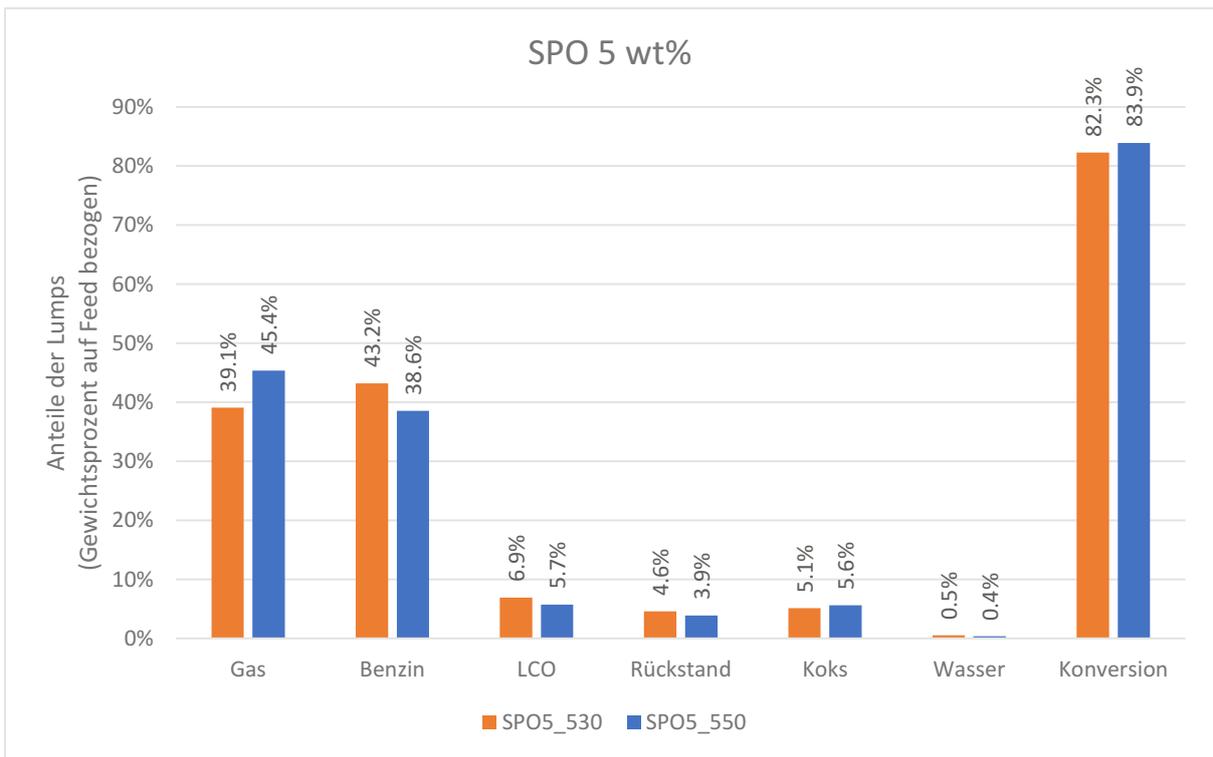


Abbildung 42: Temperaturabhängigkeit der Lumps bei 5 wt% SPO

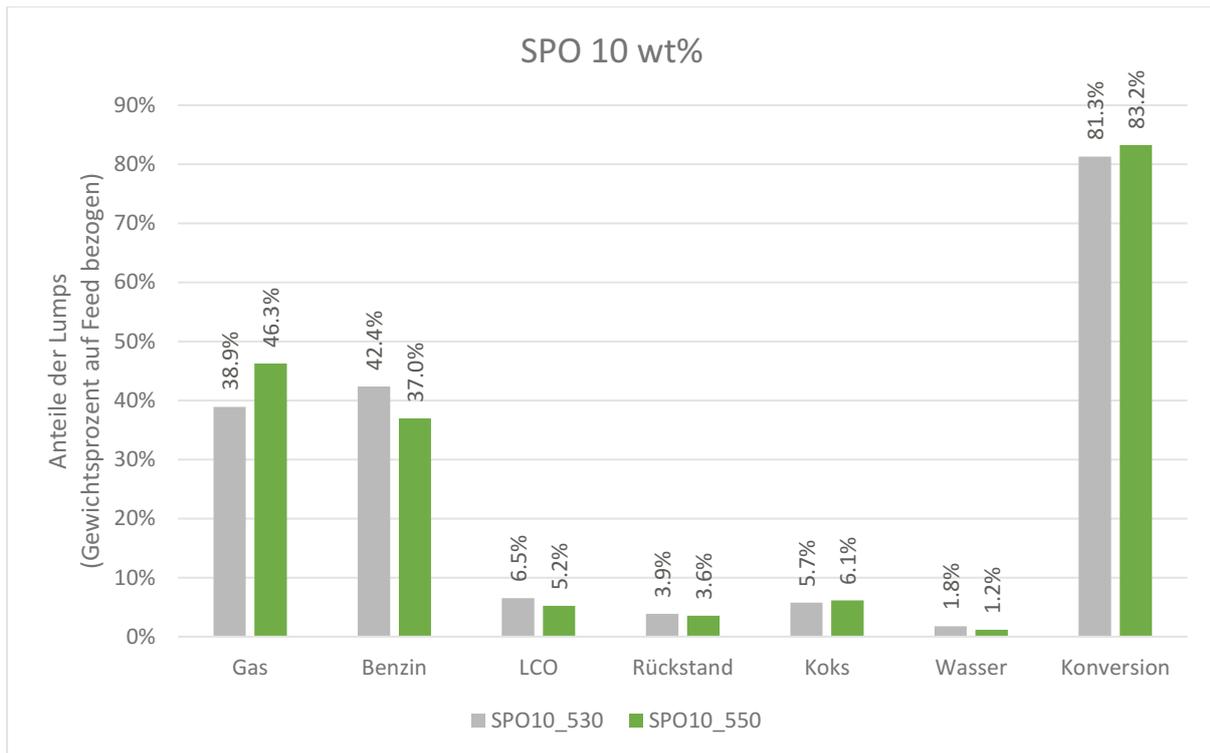


Abbildung 43: Temperaturabhängigkeit der Lumps bei 10 wt% SPO

Die Temperaturabhängigkeit bereitet keine Überraschungen. Wie vermutet laufen die Crackreaktionen bei höheren Temperaturen stärker ab, was unter anderem zu einer Erhöhung des Gas- und des Koksanteils und zu einem Absinken der Benzin-, LCO- und Rückstandsgehalte führt. Wird die Temperatur zu hoch gewählt (oder die Reaktionszeit zu lang) so tritt sogenanntes „Übercracken“, wie in 2.3.4 beschrieben, ein. Die Wahl der Reaktionstemperatur ist eine Frage der Wirtschaftlichkeit. Es müssen der Benzinpreis mit jenen der Gase, vor allem der Olefine abgewogen werden, um eine optimale Produktverteilung zu bestimmen. Weiters kann durch erhöhte Koksablagerungen und der dadurch erforderlichen Verringerung der Feedrate oder der Erhöhung der Katalysatorumlaufzeit und der damit verbundenen höheren Regeneratorleistung die Rentabilität der Anlage beeinträchtigt werden.

5.2 Versuche mit Riserstützfluidisierung

Die Versuchsreihe mit Riserstützfluidisierung wurde bei einer mittleren Riserstemperatur von $550 \pm 0,3$ °C durchgeführt. Die Feedrate lag bei $2,0 \pm 0,04$ kg/h. Die Versuche liefen um einiges stabiler als die der ersten Versuchsreihe, zudem war durch das Wegfallen der Verkokungsproblematik mehr Zeit zur Verfügung, um einen stabilen Anlagenbetrieb zu gewährleisten. Dies ist besonders in den geringen Abweichungen der Riserstemperaturen und der Feedraten von dem gewünschten Wert zu sehen. Die Betriebsparameter sind in 7.2.1 aufgelistet, die genauen Ergebnisse unter 7.2.2.

Wie bei der vorherigen Versuchsreihe wird zunächst auf den Einfluss der Stützfluidisierung auf die Konversion eingegangen (Abbildung 44), weiters werden die Unterschiede in den Produktlumps analysiert (Abbildung 45 bis Abbildung 48). Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit entfällt hier, da die Versuche nur bei 550 °C durchgeführt wurden.

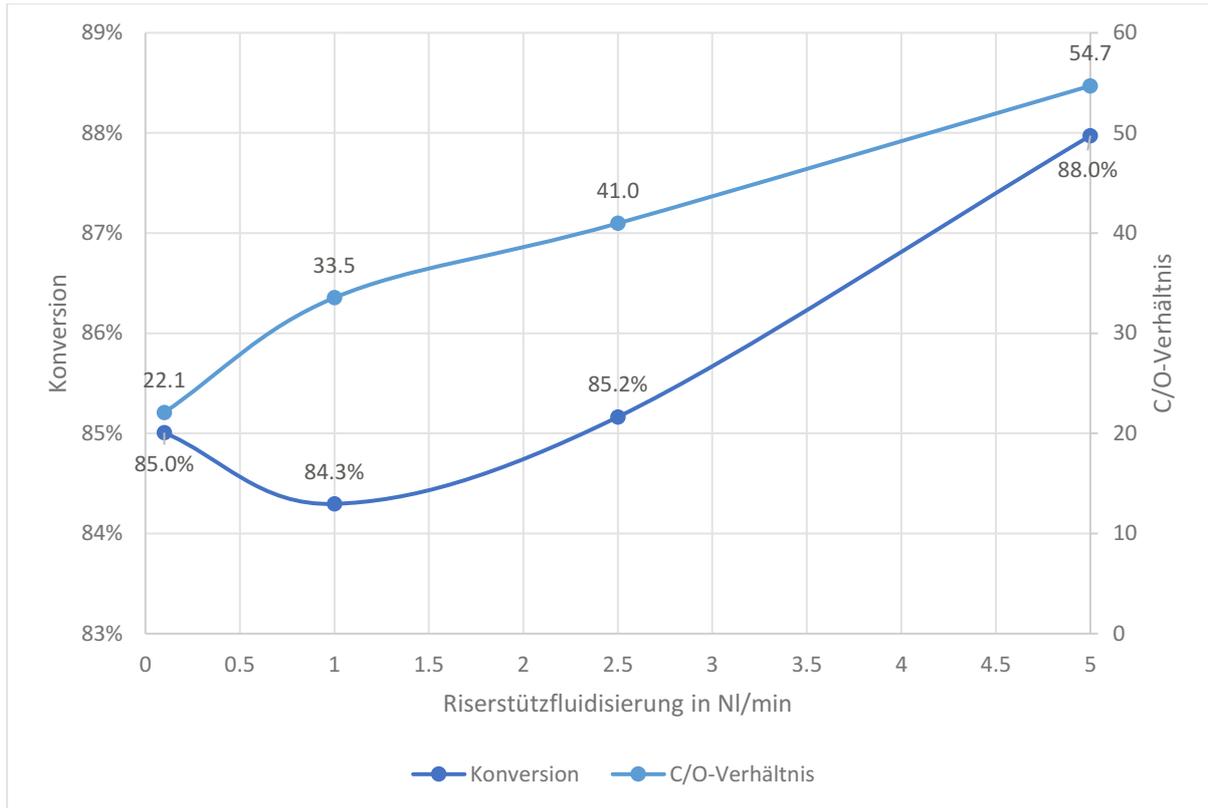


Abbildung 44: Vergleich der Konversionen der Stützfluidisierungsversuche

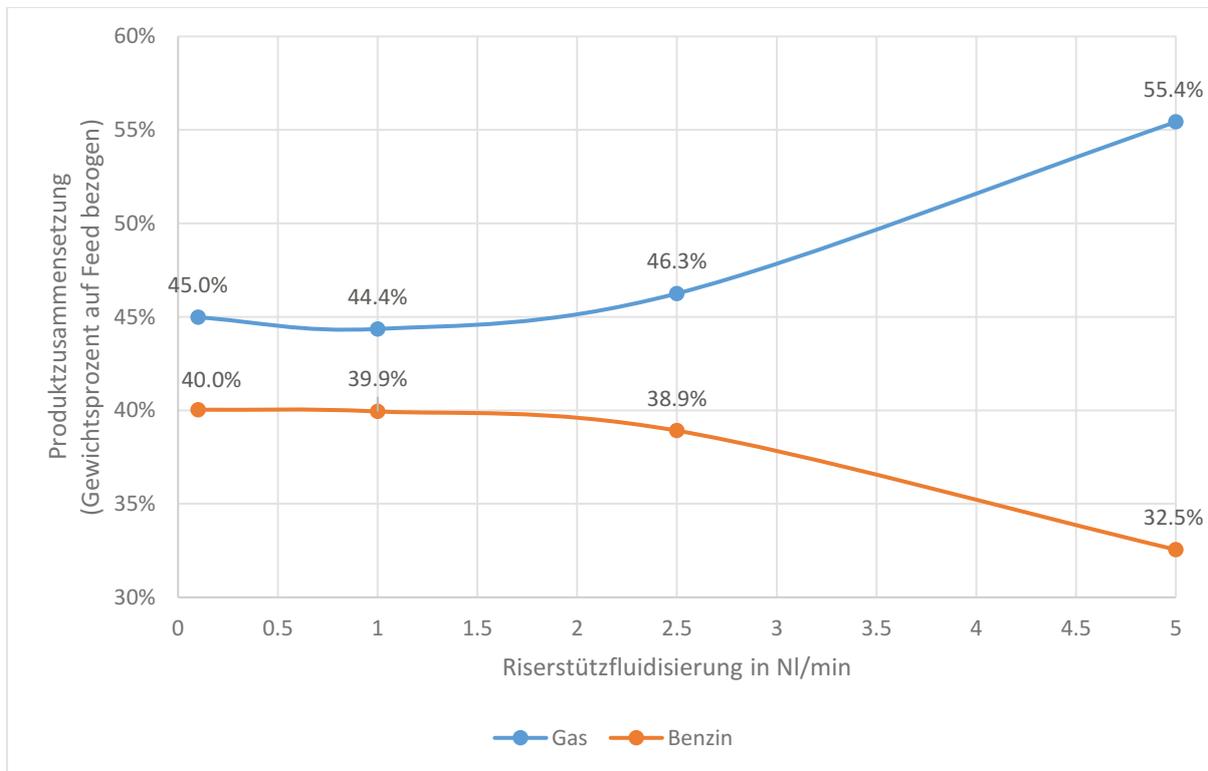


Abbildung 45: Benzin- und Gasgehalte im Produkt der Stützfluidisierungsversuche

Die Betrachtung der Konversion und der Benzin- und Gasanteile kann parallel erfolgen. Es kann angenommen werden, dass die Konversion bei niedrigen Stützfluidisierungen annähernd konstant

bleibt und dass das leichte Absinken beim VGO_R1-Versuch innerhalb der Messungenauigkeit liegt. Dies würde auch ein Blick auf die Gas- und Benzinausbeute bestätigen. Diese scheinen in den unteren Bereichen recht konstant zu sein, und driften bei hohen Stützfluidisierungen immer weiter auseinander. Es scheint eine kritische Stützfluidisierung zu geben, vermutet wird ein Bereich zwischen 1,5 und 2 NI/min, ab dem sich die Produktzusammensetzung signifikant ändert. Ob dies durch den Anstieg des C/O-Verhältnisses oder durch die Verdünnung der organischen Dämpfe im Riser und dem dadurch verringerten Kontakt zwischen den organischen Molekülen zu begründen ist, ist nicht eindeutig.

Durch die Stützfluidisierung wird ein größerer Gasvolumenstrom durch den Riser geleitet, die Konzentration des gasförmigen Feeds sinkt. Durch den hohen Volumenstrom werden mehr Katalysatorpartikel mitgerissen, wodurch mehr aktive Katalysatorzentren zur Verfügung stehen, das C/O-Verhältnis steigt. Dadurch kann ein höherer Anteil der Moleküle gecrackt werden, was sich in den sinkenden Benzin-, LCO- und Rückstandsgehalten niederschlägt. In Folge erklärt sich dadurch auch der stark steigende Gasgehalt.

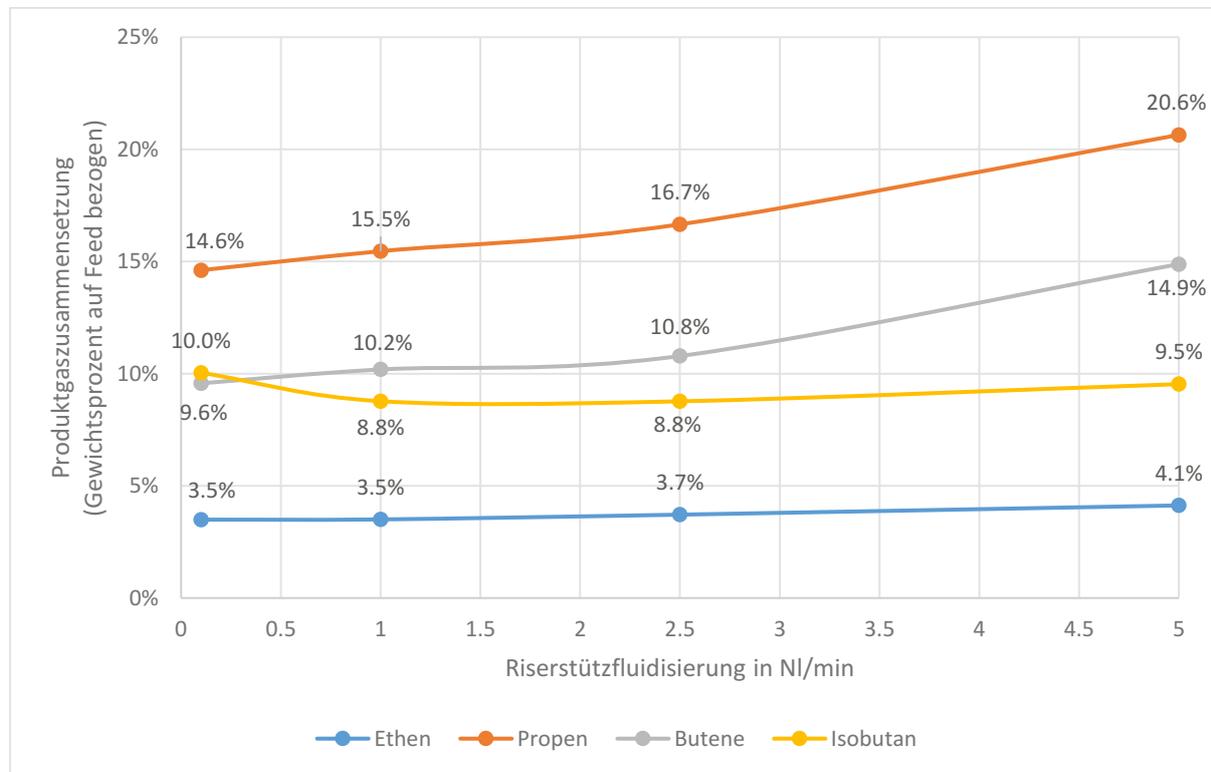


Abbildung 46: Produktgaszusammensetzung (I) der Stützfluidisierungsversuche

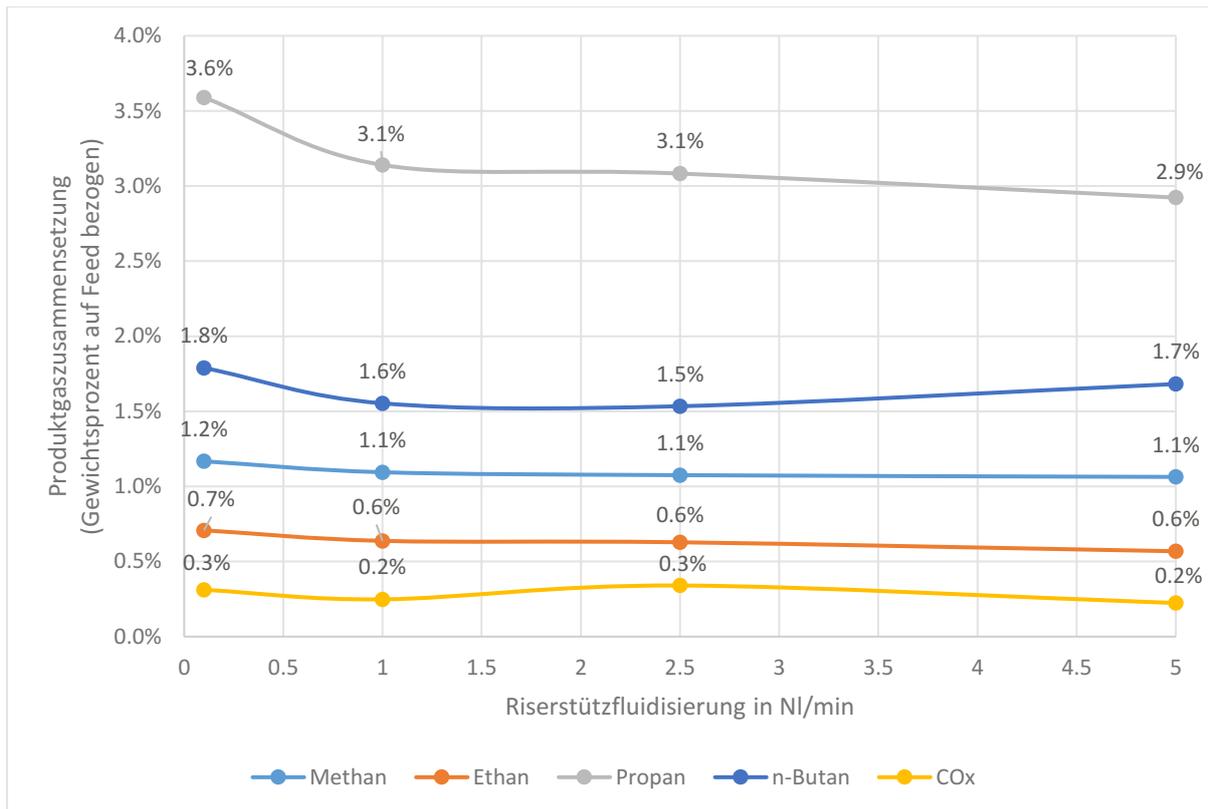


Abbildung 47: Produktgaszusammensetzung (II) der Stützfluidisierungsversuche

Bei der Produktgaszusammensetzung kann ein klarer Trend beobachtet werden. Die Konzentrationen der Olefine steigen allesamt an, besonders stark ist dies bei den Butenen sowie bei Propen zu sehen, wieder aufgrund des verwendeten Katalysators. Auch der „kritische Bereich“ zwischen 1,5 und 2 NI/min scheint sich zu bestätigen. Bei den gesättigten Gasen ergibt sich ein anderes Bild. Bis auf einen leichten Rückgang des Propangehaltes, stagnieren die Anteile der Gase. Die geringen Änderungen lassen sich auf die Messungenauigkeit zurückführen. Im Produktgas sollten CO_x höchstens in Spuren zu finden sein, die gemessenen Werte ergeben sich wie in der vorherigen Versuchsreihe durch Leckagen und Undichtheiten.

Bei der Stützfluidisierung ergeben sich dieselben Überlegungen zur Wirtschaftlichkeit wie bei der Wahl der Reaktionstemperatur. Es muss ein Kompromiss zwischen dem Absinken des Benzingerhaltes und dem Anstieg der Olefinanteile gefunden werden, um die Anlage optimal zu führen. In der Großanlage würde jedoch aus Kostengründen kein Stickstoff, sondern Wasserdampf eingesetzt werden.

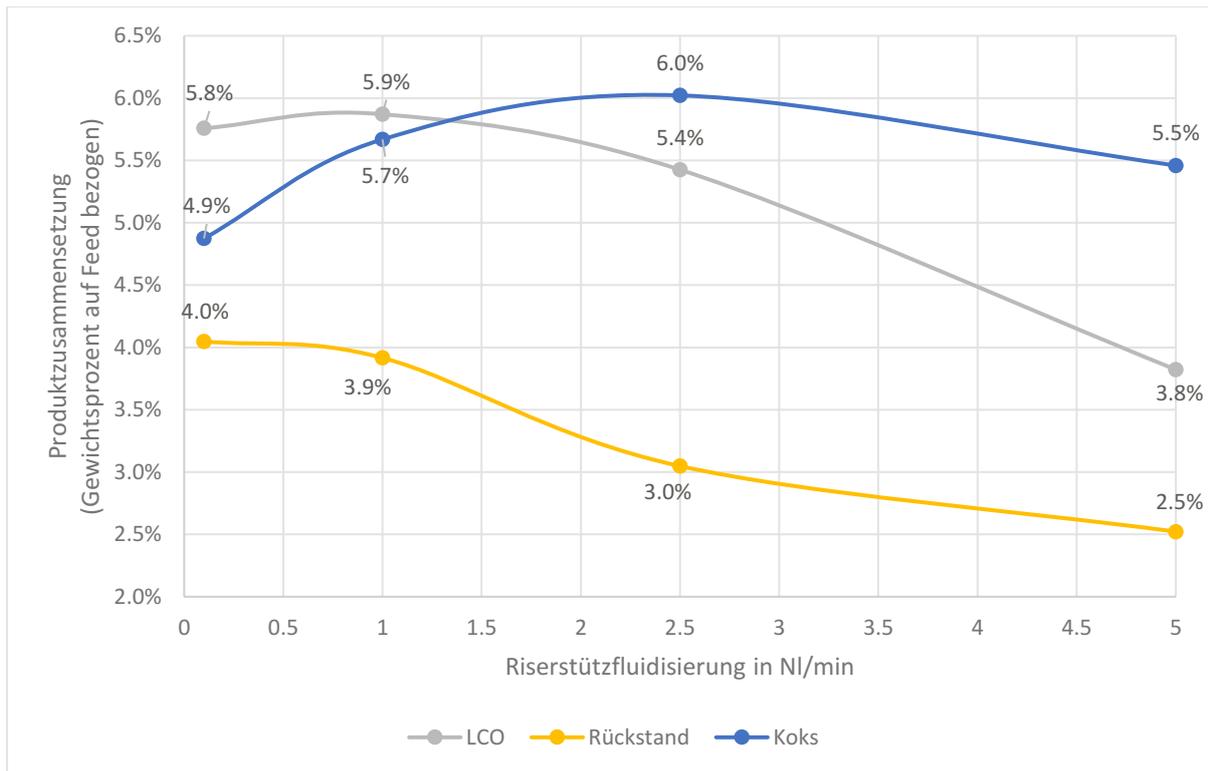


Abbildung 48: Produktzusammensetzung der Stützfluidisierungsversuche

Die LCO- und Rückstandsgehalte verhalten sich ähnlich wie die Benzingehalte. Sie verlaufen im ersten Bereich annähernd linear, um bei höherer Stützfluidisierung, vor allem aufgrund des höheren C/O-Verhältnisses abzusinken. Der Koksgehalt des Produktes verläuft etwas ungewöhnlich. Ein Anstieg des Koksgehaltes bei steigender Konversion ist zu erwarten, je mehr Crackreaktionen ablaufen, desto mehr laufen auch Koksbildungsreaktionen ab. Das Absinken bei 5 NI/min könnte ein Ausreißer sein, es ist jedoch auch möglich, dass durch das stark angestiegene C/O-Verhältnis die Crackreaktionen den Polymerisationsreaktionen, die zur Koksbildung führen, aus reaktionskinetischen Gründen vorgezogen werden.

5.3 Aufgetretene Probleme

Das Hauptproblem, das bei dieser Arbeit auftrat, war die Neigung des SPO in den Zuleitungen zu verkoken. Durch die engeren Querschnitte sank somit, bei konstanter Pumpenleistung, der Volumenstrom des Feeds. Dementsprechend konnte kein stationärer Anlagenbetrieb gewährleistet werden und keine brauchbaren Daten aufgenommen werden. Würde der gesamte Querschnitt einer Leitung mit Koks belegt werden, könnte dies Beschädigungen an der Anlage hervorrufen und dadurch eine Gefahr für die Beschäftigten darstellen. Dies ist auch ein Problem, das an der Großanlage auftreten kann. Durch die um ein Vielfaches größeren Querschnitte hat die Verkokungsneigung wahrscheinlich einen geringeren Einfluss als in der Versuchsanlage. Es ist jedoch nicht untersucht, ob die Koksablagerungen weiter anwachsen, bis der gesamte Querschnitt der Leitung verstopft wird oder ob sich eine Art Gleichgewicht einstellt, bei dem gleich viel Koks abgelagert wird, wie von der Strömung des Feeds mitgerissen wird. Bewahrheitet sich erstere Vermutung, so wäre eine periodische Reinigung der Zuleitungen erforderlich, was sich negativ auf die Betriebskosten der Anlage auswirken würde.

Ein weiteres Problem bereitete die Inkonsistenz der gemessenen Wassermenge bei den Versuchen mit SPO. Eine Vermutung legt nahe, dass nicht die gesamte Wassermasse in den ersten beiden (Wasser-) Kühlern abgetrennt wird, sondern gasförmig oder in kleinen Flüssigkeitstropfen mit dem Gasstrom in den Ethanolkühler getragen wird, dort kondensiert bzw. aus dem Gasstrom abgeschieden wird und an den -20 °C -kalten Kühlspiralen festfriert. Wächst diese Eisschicht weiter an, so wird die Wärme nicht mehr so schnell abgeführt, Wassertropfen setzen sich im zweiten Auffangbehältnis ab. Diese Theorie wird durch das Auftreten von Wasser im zweiten Auffangbehältnis bestätigt, wofür die Probenahmeapparatur nicht ausgelegt ist. Um ebendieses Entstehen von Eis zu verhindern, sollte das gesamte Wasser in den Wasserkühlern, die folglich nicht unter 0 °C kühlen können, auskondensieren.

Dieses Phänomen war bei der SPO-Versuchsreihe besonders problematisch, da nur ein sehr geringer Anteil des Produkts (0-2 wt% des Feeds) Wasser war. So haben selbst geringe Abweichungen, ob durch Festfrieren an den Kühlern oder Ungenauigkeiten bei der Abtrennung der wässrigen Phase im Scheidetrichter, einen großen Einfluss auf das Ergebnis. Werden Feeds eingesetzt, bei denen im Produkt Wassergehalte im zweistelligen Prozentbereich gemessen werden (z.B. Glycerin, wie in [40]), verfälschen solche Probleme das Ergebnis in viel geringerem Ausmaß.

Mögliche Lösungsansätze für das Problem wären eine Verringerung der Membranpumpenleistung und dadurch eine Verringerung des Gasvolumenstromes oder die Erhöhung des Kühlwasservolumenstromes, um dadurch die Kühlleistung zu erhöhen. Beide diese Änderungen sollten dafür sorgen, dass der Großteil des Wassers im ersten Auffangbehälter verbleibt. Sollte diese Strategie nicht aufgehen, könnte eine Erhöhung der Ethanolkühlertemperatur von -20 °C auf -15 °C oder -10 °C in Frage kommen. Hierbei wäre die Hoffnung, dass das Wasser zwar auskondensiert, aber nicht an den Kühlspiralen anfriert. Es muss jedoch darauf geachtet werden, dass die Kühlleistung nicht zu weit absinkt, da sonst höhere Kohlenwasserstoffe nicht im Kühler kondensieren würden, sondern durch Tröpfchenbildung in der Membranpumpe zu Problemen führen könnten.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Laufe dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die Zumischung von stabilisiertem Pyrolyseöl aus Kiefernholz (SPO) zu Vakuumgasöl (VGO) als Fluid Catalytic Cracking (FCC)-Ausgangsstoff technisch machbar ist. Dazu wurden Versuchsreihen bei 530 und 550 °C durchgeführt. Die Konversion des reinen VGO-Versuches bei 550 °C liegt bei 85 % und sinkt mit zunehmender SPO-Beimischung auf ca. 84 % bei 5 wt% SPO und etwa 83 % bei 10 wt%. Im Vergleich dazu lag die Konversion der Versuchsreihe bei 530 °C um 1,5-2 % tiefer. Der Anteil des Benzinlumps sank bei 550 °C von 40 % bei reinem VGO auf 37 wt% bei 10 wt% SPO-Zumischung, bei 530 °C war es, der geringeren Konversion geschuldet, ein Absinken von 44,5 auf 42,4 wt%. Der Anteil des Gaslumps erhöhte sich bei 550 °C leicht von 45 wt% (reines VGO) auf knapp über 46 wt% (10 wt% SPO). Bei 530 °C war dieser Effekt nicht zu beobachten, der Gasanteil blieb annähernd konstant bei ca. 39 wt%.

Zum Einsatz kam eine Katalysatormischung, die auf die Maximierung der Propen- und der C₄-Kohlenwasserstoffausbeute ausgelegt ist. Dies ist auch in den Produktverteilungen zu beobachten. Von den Reinstoffen nimmt Propen bei 550 °C mit etwa 16 wt% (bezogen auf die Feedmasse) den größten Anteil ein. Isobutan sowie die Butene liegen bei etwa 9-10 wt%, während Ethen mit knapp 4 wt% in geringeren Mengen produziert wird. Die Verhältnisse bleiben bei den Versuchen bei 530 °C ähnlich, die absoluten Zahlen liegen aufgrund der geringeren Konversion um etwa 1-3 wt% unter jenen der Versuche bei höheren Temperaturen. Die Zusammensetzung des Produktes ändert sich in Abhängigkeit von der SPO-Zumischung. Bei Erhöhung der Zumischung von 0 auf 10 wt% steigt der Propenanteil um 1-2 wt%, jener des Isobutans sinkt um ca. 1 wt%. Die Anteile des Ethens und der Butene steigen im Promillebereich, was jedoch aufgrund der Messungenauigkeit keine eindeutige Aussage möglich macht. Der Gehalt der restlichen gesättigten Gase (Methan, Ethan, Propan, n-Butan) liegt im niedrigen Prozentbereich, sie werden nicht im Detail behandelt, da sie hauptsächlich zur Energiegewinnung verbrannt werden und deshalb keinen Wertstoff darstellen.

Mit Zumischung von SPO bildet sich Wasser im Produkt. Der Wasseranteil beträgt knapp 2 wt% beim Versuch mit 10 wt% SPO und 550 °C, bei den restlichen Versuchen ist er geringer. Dies könnte zu einem Zusatzaufwand bei der Auftrennung des Produktes führen und dadurch die Wirtschaftlichkeit des Prozesses negativ beeinflussen. Der Koksgehalt liegt bei reinem VGO bei ca. 5 wt%, bei 10 wt% SPO-Beimischung steigt er auf etwa 6 wt%. Dieser Trend muss genau verfolgt werden. Bei zu hohem Koksgehalt muss unter Umständen die Verbrennungskapazität des Regenerators bzw. die Leistung für den Luftkompressor erhöht werden, was ebenfalls mit Kosten verbunden ist.

Einige Probleme, vor allem hinsichtlich der Koksbildungsneigung vor Eintritt in den Reaktor, müssen jedoch noch gelöst werden. Es ist möglich, dass hierbei ein von einem Projektpartner aus dem Konsortium von Waste2Road entwickeltes Feedeinleitrohr Abhilfe schafft. Es sieht vor, dass die beiden Feeds erst unmittelbar vor dem Riser in Kontakt kommen, sowie dass das SPO während dieser Phase gekühlt wird, um Polymerisationsreaktionen zu unterbinden. Weiters ist es möglich, dass die Problematik in größeren Versuchsanlagen oder Großanlagen nicht auftritt, da die Querschnitte dort um ein Vielfaches größer sind und nicht so leicht verstopft werden.

Unter den richtigen Marktbedingungen mit eventuellen Subventionen könnte das Verfahren jedoch wirtschaftlich sein. Das Absinken des Benzinlumps könnte durch den Anstieg der Olefinkonzentration kompensiert werden. Dies ist jedoch stark von den Absatzpreisen der einzelnen Produkte, sowie von den Einkaufspreisen von VGO und SPO abhängig. Weiters muss die Qualität (v.a. die Oktanzahl) des Benzinlumps berücksichtigt werden, da diese einen großen Einfluss auf die Wertschöpfung des Produktes hat. Hierfür sind Analysen der flüssigen Produkte in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner OMV geplant. Zuletzt darf nicht auf den Einfluss des Katalysators vergessen werden. Auf

Flüssigprodukte spezialisierte Katalysatoren würden ein radikal unterschiedliches Produktspektrum hervorbringen und eine erneute wirtschaftliche Bewertung notwendig machen.

Weiterführender Analysebedarf besteht demnach bezüglich der Qualität des Benzinlumps sowie bei der Messung des Wassergehalts der organischen Produkte. Interessant wäre ebenfalls die Bestimmung des Anteils an Kohlenstoff aus regenerativen Quellen (engl.: „green carbon“) in den unterschiedlichen Produktfraktionen. Dies könnte durch eine Bestimmung des C-14-Gehaltes der einzelnen Fraktionen durchgeführt werden, da dieser nur aus dem SPO stammen kann. Möglicherweise lassen sich hieraus Erkenntnisse gewinnen, ob die Moleküle aus dem SPO bevorzugt in bestimmte Produkte gecrackt werden. Diese Betrachtungsweise wäre um einiges genauer als die Extrapolation der Produktverteilung eines theoretischen 100 % SPO Crackversuches aus den Daten der 5 und der 10 wt%igen Zumischung.

Um die optimalen Vorbehandlungsszenarien für Pyrolyseöle zu bestimmen, eines der Ziele des WASTE2ROAD-Projektes, müssten die Werte aus der SPO-Versuchsreihe mit jenen von anders behandelten Stoffen verglichen werden. Interessant hierfür wird der Vergleich der SPO-Daten mit jenen der SDPO-, sowie der PO-Versuchsreihe sein. Bei ausreichender Verfügbarkeit der Pyrolyseöle, wären auch Versuchsreihen mit anderen Katalysatoren denkbar, vor allem im Hinblick darauf, dass für dieses Projekt flüssige Produkte für den Straßenverkehr erwünscht sind.

Die Riserstützfluidisierungsversuche waren ursprünglich als Base Case Versuche gedacht. Es war vorgesehen bei derselben Stützfluidisierung Pyrolyseöl zuzumischen, in der Hoffnung, dass diese durch Kühlung, sowie durch Erhöhung der Fluidgeschwindigkeit die Koksbildung in den Rohrleitungen verringern. Pyrolyseölversuche mit Stützfluidisierung mussten jedoch nicht durchgeführt werden, da durch einen Umbau der Zuleitungen ein Anlagenbetrieb ohne Stützfluidisierung möglich war. Trotzdem ist die Erkenntnis für zukünftige Versuche interessant. Geringe Stützfluidisierungen sind für Versuche einsetzbar, ohne die Ergebnisse zu verfälschen. Bei höheren Stützfluidisierungen ist ein Vergleichsversuch bei denselben Bedingungen notwendig, um Einflüsse von Temperaturänderungen und Beimischungen genau deuten zu können.

Stattdessen wurden durch Variation der Stützfluidisierung andere Erkenntnisse erlangt, so hat eine Erhöhung des Stickstoffvolumenstroms durchwegs positive Eigenschaften auf die Produktverteilung. Während die Konversion bei geringen Stützfluidisierungen um die 85 % liegt, steigt sie bei 5 NI/min auf 88 % an. Dies ist auf das erhöhte Katalysator/Feed-(C/O)-Verhältnis zurückzuführen, das sich von etwa 22 auf fast 55 mehr als verdoppelt. Der Benzingehalt sinkt zwar von 40 auf 32,5 wt% ab, demgegenüber stehen starke Erhöhungen der Olefinanteile. Die Propenausbeute steigt von ca. 15 auf über 20 wt%, jene der Butene von etwa 10 auf knapp 15 wt%. Der Ethengehalt steigt leicht von 3,5 auf 4 wt%. Der Isobutananteil schwankt zwischen 9 und 10 wt%. Von den restlichen gesättigten Gasen entstehen jeweils zwischen 0,6 und 3,6 wt%.

Es besteht noch Forschungsbedarf bei der Bestimmung des kritischen Stickstoffvolumenstromes, ab dem merkbare Verschiebungen im Produktspektrum zu beobachten sind. Dieser wird im Bereich von 1,5-2 NI/min vermutet. Des Weiteren ist nicht geklärt, ob ab diesem Punkt der Anstieg linear ist oder anderen Gesetzmäßigkeiten folgt bzw. wie die Produktverteilung mit dem C/O-Verhältnis korreliert.

Die Umlegung dieser gewonnenen Informationen auf die Großanlage ist insoweit kompliziert, als dass zuerst bestimmt werden muss, welche Parameter (Leerrohrgeschwindigkeit der Stützfluidisierung bzw. Verhältnis der Stützfluidisierung zur Feedrate, um zwei Möglichkeiten zu nennen) konstant gehalten werden müssen, um denselben Effekt zu erzielen wie in der Versuchsanlage. Erschwerend kommt dazu, dass in der Raffinerie hauptsächlich Wasserdampf, nicht Stickstoff zum Einsatz kommt.

7 Anhang

7.1 Versuche mit SPO

7.1.1 Betriebsparameter

Tabelle 13: Betriebsparameter der SPO-Versuchsreihe

Versuchsname	VGO_ 530	VGO_ 550	SPO5_ 530	SPO5_ 550	SPO10_ 530	SPO10_ 550
Feedrate in kg/h	2,01	1,96	1,91	2,01	1,92	1,96
C/O-Verhältnis	15,2	22,1	20,0	27,3	25,7	31,3
Katalysatorumlauftrate in kg/min	0,51	0,72	0,64	0,91	0,82	1,02
Temperaturen in °C						
Riser	531,3	550,0	529,5	549,2	529,8	549,6
Differenz Riser	3,5	-5,1	12,8	-3,1	10,0	-3,6
Regenerator	609,2	609,0	609,1	609,0	609,5	609,3
Feed-Eingang	323,9	323,8	318,7	310,8	315,6	312,9
Boden 1	533,2	552,0	527,1	555,2	529,5	555,8
Boden 2	525,9	553,2	519,2	546,4	520,1	547,1
Produktgas	491,1	502,3	501,8	511,4	497,3	507,3
Fluidisierungseinstellungen in NI/min						
Riser	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Boden	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Kühler	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Regenerator	24,8	24,8	24,8	24,8	24,8	24,8
Siphon	12,0	12,0	14,9	14,9	14,9	14,9

7.1.2 Versuchsergebnisse

Tabelle 14: Produktverteilung der SPO-Versuchsreihe

Versuchsname	VGO_ 530	VGO_ 550	SPO5_ 530	SPO5_ 550	SPO10_ 530	SPO10_ 550
Zusammensetzung des Produktes (wt%, auf Feed bezogen)						
CO	0,1%	0,1%	0,2%	0,3%	0,4%	0,3%
CO ₂	0,2%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%	0,3%
Methan	0,9%	1,2%	0,9%	1,2%	1,0%	1,3%
C2-Fraktion	3,4%	4,2%	3,6%	4,5%	3,8%	4,8%
Ethan	0,6%	0,7%	0,6%	0,7%	0,6%	0,8%
Ethen	2,8%	3,5%	3,0%	3,7%	3,1%	4,0%
C3-Fraktion	15,3%	18,2%	16,3%	19,3%	16,4%	19,7%
Propan	3,2%	3,6%	2,9%	3,3%	2,9%	3,3%
Propen	12,2%	14,6%	13,4%	16,0%	13,5%	16,5%
C4-Fraktion	19,2%	21,4%	18,3%	20,4%	17,8%	20,4%
Isobutan	9,7%	10,0%	8,9%	9,2%	8,4%	9,0%
1-Buten	1,4%	1,7%	1,5%	1,8%	1,5%	1,9%

	Isobuten	3,1%	3,7%	3,1%	3,6%	3,1%	3,7%
	n-Butan	1,6%	1,8%	1,4%	1,6%	1,3%	1,6%
	trans-2-Buten	2,0%	2,4%	2,0%	2,5%	2,0%	2,5%
	cis-2-Buten	1,4%	1,8%	1,4%	1,8%	1,4%	1,8%
Gas		38,8%	45,0%	39,1%	45,4%	38,9%	46,3%
Benzin in Gasphase		10,5%	12,6%	8,3%	11,0%	7,7%	10,5%
	C5-Fraktion	8,1%	9,5%	6,6%	8,2%	6,3%	7,7%
	C6-Fraktion	2,4%	3,1%	1,8%	2,8%	1,4%	2,8%
Benzin in Flüssigphase		34,0%	27,4%	34,9%	27,5%	34,7%	26,4%
gesamtes Benzin		44,5%	40,0%	43,2%	38,6%	42,4%	37,0%
LCO + Rückstand		11,7%	9,8%	11,5%	9,6%	10,4%	8,8%
	LCO	7,4%	5,8%	6,9%	5,7%	6,5%	5,2%
	Rückstand	4,3%	4,0%	4,6%	3,9%	3,9%	3,6%
Koks		4,7%	4,9%	5,1%	5,6%	5,7%	6,1%
Wasser		0,0%	0,0%	0,5%	0,4%	1,8%	1,2%
Zusammensetzung des Kokes							
C:H-Verhältnis (Masse)		10,36	17,54	13,74	12,88	13,17	15,64
C:H-Verhältnis (Stoffmenge)		0,86	1,46	1,14	1,07	1,10	1,30
Molekülformel		C1 H1,16	C1 H0,68	C1 H0,87	C1 H0,94	C1 H0,93	C1 H0,77

7.2 Versuche mit Riserstützfluidisierung

7.2.1 Betriebsparameter

Tabelle 15: Betriebsparameter der Stützfluidisierungs-Versuchsreihe

Versuchsname	VGO_550	VGO_R1	VGO_R2,5	VGO_R5
Feedrate in kg/h	1,96	2,01	1,97	1,97
C/O-Verhältnis	22,1	33,5	41,0	54,7
Katalysatorumlauftrate in kg/min	0,7	1,1	1,3	1,8
Temperaturen in °C				
Riser	550,02	549,72	550,32	549,97
Differenz Riser	-5,1	-11,5	-10,3	-15,5
Regenerator	609,0	609,1	609,3	609,1
Feed-Eingang	323,8	317,5	318,9	318,2
Boden 1	552,0	559,1	558,9	563,8
Boden 2	553,2	551,8	552,1	551,6
Produktgas	502,3	504,8	506,7	497,1
Fluidisierungseinstellungen in NI/min				
Riser	0,1	1,0	2,5	5,0
Boden	4,0	4,0	4,0	4,0
Kühler	8,0	8,0	8,0	8,0
Regenerator	24,8	19,8	19,8	24,8
Siphon	12,0	10,0	10,0	14,9

7.2.2 Versuchsergebnisse

Tabelle 16: Produktverteilung der Stützfluidisierungs-Versuchsreihe

Versuchsname	VGO_550	VGO_R1	VGO_R2,5	VGO_R5
Zusammensetzung des Produktes (wt%, auf Feed bezogen)				
CO	0,1%	0,1%	0,1%	0,1%
CO ₂	0,3%	0,2%	0,2%	0,2%
Methan	1,2%	1,1%	1,1%	1,1%
C2-Fraktion	4,2%	4,1%	4,3%	4,7%
Ethan	0,7%	0,6%	0,6%	0,6%
Ethen	3,5%	3,5%	3,7%	4,1%
C3-Fraktion	18,2%	18,6%	19,7%	23,6%
Propan	3,6%	3,1%	3,1%	2,9%
Propen	14,6%	15,5%	16,7%	20,6%
C4-Fraktion	21,4%	20,5%	21,1%	26,1%
Isobutan	10,0%	8,8%	8,8%	9,5%
1-Buten	1,7%	1,8%	2,0%	2,7%
Isobuten	3,7%	3,9%	4,1%	5,6%
n-Butan	1,8%	1,6%	1,5%	1,7%
trans-2-Buten	2,4%	2,6%	2,7%	3,8%
cis-2-Buten	1,8%	1,9%	2,0%	2,8%
Gas	45,0%	44,4%	46,3%	55,4%
Benzin in Gasphase	12,6%	11,7%	11,8%	15,8%
C5-Fraktion	9,5%	8,4%	8,6%	11,9%
C6-Fraktion	3,1%	3,3%	3,2%	3,9%
Benzin in Flüssigphase	27,4%	28,3%	27,1%	16,8%
gesamtes Benzin	40,0%	39,9%	38,9%	32,5%
LCO + Rückstand	9,8%	9,8%	8,5%	6,3%
LCO	5,8%	5,9%	5,4%	3,8%
Rückstand	4,0%	3,9%	3,0%	2,5%
Koks	4,9%	5,7%	6,0%	5,5%
Wasser	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Zusammensetzung des Kokes				
C:H-Verhältnis (Masse)	17,54	12,72	15,78	11,78
C:H-Verhältnis (Stoffmenge)	1,46	1,06	1,31	0,98
Molekülformel	C1 H0,68	C1 H0,94	C1 H0,76	C1 H1,03

7.3 Bestimmung der Strömungszustände im Grace-Diagramm

Tabelle 17: Bestimmung der Strömungszustände (I)

Bauteil		Regenerator	Bottom	Siphon	Cooler
Medium		Luft	N ₂	N ₂	N ₂
Temperatur	°C	610	540	610	540
Volumenstrom	NI/min	25	4	12,5	8

Außendurchmesser	m	0,33	0,1	0,05	0,33
Innendurchmesser	m	0,054	k.A.	0,0269	0,0269
Querschnitt	m ²	0,08324	0,00785	0,00140	0,08496
Partikeldurchmesser d _{3,2}	m	6,75E-05	6,75E-05	6,75E-05	6,75E-05
Dichte Partikel	kg/m ³	1500	1500	1500	1500
Dichte Gas	kg/m ³	0,39509	0,41515	0,38024	0,41515
Viskosität Gas	Pa*s	3,99E-05	3,63E-05	3,83E-05	3,63E-05
Dichte bei 0°C, 1atm	kg/m ³	1,292	1,25	1,25	1,25
Massenstrom	kg/h	1,938	0,3	0,9375	0,6
Volumenstrom	m ³ /s	0,001363	0,000201	0,000685	0,000401
Leerrohrgeschwindigkeit	m/s	0,016369	0,025558	0,490894	0,004725
Reynoldszahl		0,010944	0,019747	0,328731	0,003651
Archimedeszahl		1,123249	1,427664	1,170942	1,427664
d _p *	Ar ^(1/3)	1,039502	1,126009	1,054011	1,126009
u*	Re/(Ar ^(1/3))	0,010528	0,017537	0,311886	0,003242
u _{mf} (berechnet nach Glg. (8))	m/s	0,001019	0,001121	0,001061	0,001121

Tabelle 18: Bestimmung der Strömungszustände (II)

Bauteil	Riser	Riser	Riser
Medium	Hexadekan	Decan	Eicosan
Temperatur	540	540	540
Volumenstrom	k.A.	k.A.	k.A.
Außendurchmesser	0,0215	0,0215	0,0215
Innendurchmesser	k.A.	k.A.	k.A.
Querschnitt	0,00036	0,00036305	0,00036305
Partikeldurchmesser d ₃₂	6,75E-05	6,7489E-05	6,7489E-05
Dichte Partikel	1500	1500	1500
Dichte Gas	3,45310	2,14586083	4,35411315
Viskosität Gas	1,13E-05	1,4E-05	1,029E-05
Dichte bei 0°C, 1atm	k.A.	k.A.	k.A.
Massenstrom	2	2	2
Volumenstrom auf Temperatur	0,000161	0,0002589	0,00012759
Leerrohrgeschwindigkeit	0,443150	0,71311429	0,35144792
Reynolds	9,174537	7,37698709	10,036861
Archimedes	122,984089	49,4549465	185,483346
dp*	4,972975	3,67059593	5,70297727
u*	1,844879	2,00975189	1,75993354
u _{mf} (berechnet)	0,003599	0,00289867	0,00393321

7.4 Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit: Messergebnisse

Tabelle 19: Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit im kalten Anlagenzustand

Fluidgeschwindigkeit im Regenerator	Druckverlust über das Regeneratorbett
0,0058	9,2
0,0055	9,2
0,0051	9,2
0,0047	9,1
0,0043	9
0,0039	9
0,0035	8,9
0,0031	8,8
0,0027	8,5
0,0025	8,4
0,0023	7,7
0,0021	7,6
0,0019	7,2
0,0018	6,5
0,0016	5,9
0,0014	5,1
0,0012	4,4
0,0010	3,8
0,0008	3,1
0,0000	0,3

Tabelle 20: Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit im heißen Anlagenzustand

Fluidgeschwindigkeit im Regenerator	Druckverlust über das Regeneratorbett
0,0120	8
0,0102	7,8
0,0090	7,7
0,0084	7,7
0,0078	7,6
0,0072	7,6
0,0066	7,5
0,0060	7,4
0,0054	7,4
0,0048	7,3
0,0042	7,3
0,0036	7,3
0,0030	7,3
0,0024	7,2
0,0000	0,1

7.5 Partikelgrößenverteilung des Katalysators

Tabelle 21: Partikelgrößenverteilung des Katalysators

(Anm.: die Häufigkeit bezieht sich auf den Anteil der Partikel, die einen Durchmesser zwischen der Größe in derselben und der darauffolgenden Zeile haben)

Größenklasse in μm	Häufigkeit in %
5,02	0,09
6,32	0,31
7,96	0,48
10,02	0,38
12,62	0,10
15,89	0,36
20,00	1,18
25,18	1,68
31,70	2,88
39,91	5,98
50,24	11,51
63,25	18,68
79,62	22,69
100,24	18,58
126,19	9,82
158,87	3,98
200,00	1,24
251,79	0,07
316,98	

Literaturverzeichnis

- [1] https://ec.europa.eu/energy/topics/renewable-energy/renewable-energy-directive/overview_en (Accessed on August 22, 2020).
- [2] *Final Proposal "Waste2Road": EU Horizon 2020 Projekt (grant agreement No.: 818120)*.
- [3] H. L. Chum, A. Pinho, *Brazil Bilateral: Petrobras-NREL CRADA Presentation for BETO 2015 Project Peer Review*.
- [4] *VDI-Wärmeatlas* (Eds: P. Stephan et al.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2019**.
- [5] H. Hofbauer, *Unterlagen zur Vorlesung Wirbelschichttechnik SS 2019*.
- [6] D. Kunii, O. Levenspiel, *Fluidization engineering*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann series in chemical engineering.
- [7] D. Geldart, *Powder Technology* **1973** (7), 285 – 292.
- [8] P. Bielansky, *Alternative Feedstocks in Fluid Catalytic Cracking*, Dissertation, Technische Universität Wien **2012**.
- [9] C. Schönberger, *Fischer-Tropsch und Fluid Catalytic Cracking: Zwei alternative Technologien zur Herstellung von flüssigen Treibstoffen aus Biomasse*, Dissertation, Technische Universität Wien **2010**.
- [10] A. K. Coker, *Petroleum refining design and applications handbook*, Scrivener Publishing, Beverly MA **2018**.
- [11] J. H. Gary, G. E. Handwerk, M. J. Kaiser, *Petroleum refining: Technology and economics*, 5th ed., CRC Press, Boca Raton **2007**.

- [12] R. Sadeghbeigi, *Fluid catalytic cracking handbook: An expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units*, 3rd ed., Elsevier/BH, Amsterdam, Boston **2012**.
- [13] J. G. Speight, *Handbook of petroleum refining*, Chemical industries, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton **2017**.
- [14] M. Berchtold, *Optimierung der Prozesscharakteristik einer FCC-Pilotanlage zur katalytischen Konversion von schweren Einsätzen*, Dissertation, Technische Universität Wien **2016**.
- [15] J. Fimberger, *Untersuchungen zur Beurteilung der Betriebsfähigkeit einer katalytischen Crackanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht*, Diplomarbeit, Technische Universität Wien **2013**.
- [16] F. Knaus, *Einsatz von Mixed Feedstocks aus Rückstands- und Recyclingfraktionen im FCC-Prozess*, Diplomarbeit, Technische Universität Wien **2019**.
- [17] *Advances in fluid catalytic cracking: Testing, characterization, and environmental regulations*, Chemical industries, Vol. 129 (Eds: M. L. Occelli), CRC Press, Boca Raton **2010**.
- [18] ÖMV-Sonderdruck, *Verarbeitung von Erdöl/Raffinerietechnik: Sonderdruck aus Winnacker/Küchler, Chem. Technologie Band 5, Organische Technologie I*.
- [19] J. Ancheyta-Juárez, F. López-Isunza, E. Aguilar-Rodríguez, J. Moreno-Mayorga, *Industrial & engineering chemistry research* **1997**, 36 (12), 5170 – 5174.
- [20] E. F. Villafuerte-Macías, R. Aguilar, R. Maya-Yescas, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2004**, 79 (10), 1113 – 1118. DOI: <https://doi.org/10.1002/jctb.1093>
- [21] A.-F. Chang, K. Pashikanti, Y. A. Liu, *Refinery engineering: Integrated process modeling and optimization*, Wiley-VCH, Weinheim **2012**.
- [22] R. Sadeghbeigi, *Fluid catalytic cracking handbook: An expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units*, 4th ed., Butterworth-Heinemann, Kidlington, Oxford **2020**.
- [23] M. A. Fahim, T. A. Alsahhaf, A. Elkilani, *Fundamentals of petroleum refining*, Elsevier **2010**.
- [24] S. Karatzos, J. S. van Dyk, J. D. McMillan, J. Saddler, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2017**, 11 (2), 344 – 362. DOI: <https://doi.org/10.1002/bbb.1746>
- [25] J. Böttcher, N. Hampl, M. Kügemann, F. Lüdeke-Freund, *Biokraftstoffe und Biokraftstoffprojekte*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2014**.
- [26] V. Wesselak, T. Schabbach, T. Link, J. Fischer, *Handbuch Regenerative Energietechnik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2017**.
- [27] A. Demirbas, *Applied Energy* **2011**, 88 (1), 17 – 28.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.07.016>
- [28] R. A. Lee, J.-M. Lavoie, *Animal Frontiers* **2013**, 3 (2), 6 – 11.
DOI: <https://doi.org/10.2527/af.2013-0010>
- [29] A. Bohre, S. Dutta, B. Saha, M. M. Abu-Omar, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, 3 (7), 1263 – 1277. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00271>
- [30] *Transformation of Biomass: Theory to Practice* (Eds: A. Hornung), Wiley, Hoboken **2014**.
- [31] P. Basu, *Biomass gasification, pyrolysis, and torrefaction: Practical design and theory*, Academic Press is and imprint of Elsevier, Amsterdam, Boston **2013**.
- [32] *Energie aus Biomasse* (Eds: M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2009**.
- [33] A. Toussaint, E. Gansekoele, R. Meulenbroek, *Deliverable Report: A reference bio-liquid delivered to WP3*.
- [34] Q. Zhang, J. Chang, T. Wang, Y. Xu, *Energy Conversion and Management* **2007**, 48 (1), 87 – 92.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.010>

[35] A. Reichhold, *Entwicklung von Reaktions/Regenerationssystemen für Adsorptions/Desorptionsprozesse und für katalytisches Cracken auf der Basis von intern zirkulierenden Wirbelschichten*, Dissertation, Technische Universität Wien **1996**.

[36] A. Weinert, *Durchführung von Crackversuchen an einer Technikumsanlage im Rahmen der Entwicklung eines FCC-Konzepts mit Aspekten der Nachhaltigkeit*, Dissertation, Technische Universität Wien **2013**.

[37] T. Trumpp, *Pyrolyse von Rapsöl in einem intern zirkulierenden Wirbelschichtsystem*, Diplomarbeit, Technische Universität Wien **2015**.

[38] J. R. Grace, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64 (3), 353 – 363.

[39] M. Czech, *Katalytisches Niedertemperatur-Cracken von pflanzlichen Ölen in einem intern zirkulierenden Wirbelschichtsystem*, Diplomarbeit, Technische Universität Wien **2016**.

[40] M. Büchele, *Einsatz von Glycerin-Rapsöl-Mischungen in einer intern zirkulierenden FCC-Pilotanlage*, Diplomarbeit, Technische Universität Wien **2017**.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich zwischen katalytischem und thermischem Cracken [11–13]	13
Tabelle 2: Produkt-Lumps [10, 10, 14, 22]	18
Tabelle 3: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Flash-Pyrolyseölen und Erdölprodukten [32]..	26
Tabelle 4: Eckdaten der Versuchsanlage [14, 16, 36]	30
Tabelle 5: Fluidisierungszustände in der Versuchsanlage	34
Tabelle 6: 6-Lump-Modell	39
Tabelle 7: GC-Parameter [14, 16]	40
Tabelle 8: SimDest-Parameter [14, 16]	41
Tabelle 9: Stoffdaten des VGO (Stoffdaten vom Projektpartner OMV zur Verfügung gestellt.)	42
Tabelle 10: Vergleich der Stoffdaten der verwendeten Pyrolyseöle	43
Tabelle 11: Feeds der einzelnen Versuche	45
Tabelle 12: Partikelgröße der eingesetzten Katalysatormischung	45
Tabelle 13: Betriebsparameter der SPO-Versuchsreihe	62
Tabelle 14: Produktverteilung der SPO-Versuchsreihe	62
Tabelle 15: Betriebsparameter der Stützfluidisierungs-Versuchsreihe	63
Tabelle 16: Produktverteilung der Stützfluidisierungs-Versuchsreihe	64
Tabelle 17: Bestimmung der Strömungszustände (I)	64
Tabelle 18: Bestimmung der Strömungszustände (II)	65
Tabelle 19: Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit im kalten Anlagenzustand	66
Tabelle 20: Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit im heißen Anlagenzustand	66
Tabelle 21: Partikelgrößenverteilung des Katalysators	67

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: WASTE2ROAD Projektkonzept [2]	1
Abbildung 2: Einfluss des Zusatzes von Bio-Öl in eine FCC-Anlage auf die Rentabilität des Prozesses [3]	2
Abbildung 3: Einfluss der Vorbehandlung auf die Treibstoffkosten [2].....	3
Abbildung 4: Druck-/Geschwindigkeitsverlauf [5]	8
Abbildung 5: Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit [5]	8
Abbildung 6: Wirbelschichtzustände [6]	9
Abbildung 7: Geldart-Klassifikation [8]	10
Abbildung 8: Arten der Fluidisierung abhängig von der Geldart-Klasse [6]	11
Abbildung 9: Übersicht über Crackprozesse (nach [9])	12
Abbildung 10: H-Abstraktion durch eine Lewis-Säure [15].....	13
Abbildung 11: H-Addition durch eine Brønsted-Säure [15]	13
Abbildung 12: relative Stabilität der Carbeniumionen [14].....	14
Abbildung 13: β -Spaltung eines Carbeniumions [8]	14
Abbildung 14: Isomerisierung eines Carbeniumions [8]	14
Abbildung 15: Wasserstoffübertragungsreaktion [8]	15
Abbildung 16: Schema des FCC-Prozesses [18]	16
Abbildung 17: Schema einer Erdölraffinerie [23]	22
Abbildung 18: Nutzungsmöglichkeiten und Umwandlungskette von Biomasse zur Energiebereitstellung [25]	23
Abbildung 19: Verfahrensschema für eine Pyrolyseanlage mit Konusreaktor [32].....	27
Abbildung 20: Schematische Darstellung der Versuchsanlage [8, 36]	29
Abbildung 21: Blockschema der Versuchsanlage (nach [16, 37])	30
Abbildung 22: Umbau des Feedstranges	31
Abbildung 23: Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur	33
Abbildung 24: Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit bei 610 °C.....	33
Abbildung 25: Grace-Diagramm [5]	35
Abbildung 26: Absinken des Regeneratordrucks während der Katalysatorumlaufzeitenmessung [36].....	36
Abbildung 27: Probenahmeapparat (nach [39]).....	38
Abbildung 28: Analytikschema.....	40
Abbildung 29: Siedekurve des VGO	42
Abbildung 30: Stabilisierungsverfahren zu Herstellung von SPO	44
Abbildung 31: Partikelgrößenverteilung der eingesetzten Katalysatormischung	45
Abbildung 32: Vergleich der Konversionen der SPO-Versuche	46
Abbildung 33: Benzin- und Gasgehalte im Produkt bei 550 °C.....	47
Abbildung 34: Benzin- und Gasgehalte im Produkt bei 530 °C.....	48
Abbildung 35: Produktgaszusammensetzung (I) bei 550 °C	49
Abbildung 36: Produktgaszusammensetzung (I) bei 530 °C	49
Abbildung 37: Produktgaszusammensetzung (II) bei 550 °C	50
Abbildung 38: Produktgaszusammensetzung (II) bei 530 °C	50
Abbildung 39: Produktzusammensetzung bei 550 °C.....	51
Abbildung 40: Produktzusammensetzung bei 530 °C.....	52
Abbildung 41: Temperaturabhängigkeit der Lumps bei reinem VGO	53
Abbildung 42: Temperaturabhängigkeit der Lumps bei 5 wt% SPO	53
Abbildung 43: Temperaturabhängigkeit der Lumps bei 10 wt% SPO	54
Abbildung 44: Vergleich der Konversionen der Stützfluidisierungsversuche.....	55

Abbildung 45: Benzin- und Gasgehalte im Produkt der Stützfluidisierungsversuche	55
Abbildung 46: Produktgaszusammensetzung (I) der Stützfluidisierungsversuche.....	56
Abbildung 47: Produktgaszusammensetzung (II) der Stützfluidisierungsversuche.....	57
Abbildung 48: Produktzusammensetzung der Stützfluidisierungsversuche	58

Abkürzungsverzeichnis

C/O-Verhältnis	<i>Katalysator/Feed-Verhältnis</i>
CCR	<i>Conradson carbon residue</i>
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
Heizöl EL.....	<i>Heizöl Extra Leicht</i>
Heizöl S.....	<i>Heizöl Schwer</i>
LCO	<i>Light Cycle Oil</i>
MFC	<i>Mass Flow Controller</i>
NDIR-Sensor	<i>Nichtdispersiver Infrarotsensor</i>
PAK	<i>Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe</i>
PO.....	<i>Pyrolysis Oil</i>
SDPO	<i>Stabilized and Deoxygenated Pyrolysis Oil</i>
SimDest	<i>Simulierte Destillation</i>
SPO	<i>Stabilized Pyrolysis Oil</i>
VGO	<i>Vakuumgasöl</i>

Formelzeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
D	m	Durchmesser
A	m^2	Querschnitt
ρ_g	kg/m^3	Dichte des fluiden Mediums
μ	$Pa \cdot s$	dynamische Viskosität des Fluids
ν	m^2/s	kinematische Viskosität des Fluids
d_{sv}	m	Sauter-Durchmesser der Schüttung
V_S	m^3	Volumen der Schüttung
O_S	m^2	Oberfläche der Schüttung
ρ_p	kg/m^3	Dichte der Einzelpartikel
ρ_b	kg/m^3	Dichte der Schüttung
ϵ	–	Porosität
ϵ_L	–	Porosität am Lockerungspunkt
V_B	m^3	Volumen des Bettes
V_P	m^3	Volumen der Partikel
U	m/s	Leerrohrgeschwindigkeit
\dot{V}	m^3/s	Volumenstrom
Δp	Pa	Druckabfall
H	m	Höhe des Bettes
g	m/s^2	Erdbeschleunigung
Ar	–	Archimedeszahl
c_w	–	Widerstandsbeiwert
Re	–	Reynoldszahl
C/O	–	Katalysator-zu-Feed-Verhältnis
\dot{m}_{Kat}	kg/s	Katalysatormassenstrom
\dot{m}_{Feed}	kg/s	Feedmassenstrom
Δp_{Reg}	Pa	Regeneratordruckdifferenz
t_U	s	Umlaufzeitenmessungsdauer
A_{Reg}	m^2	Regeneratorquerschnitt
m_{Gas}	kg	Gasmasse
m_{Benzin}	kg	Benzinmasse
m_{Feed}	kg	Feedmasse