



ICEBE
IMAGINEERING
NATURE

DIPLOMARBEIT

Bildung und Entfernung von Carbonylsulfid aus dem C3-Schnitt im FCC-Prozess

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

unter der Leitung von
Ass.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Alexander Reichhold

eingereicht an der Fakultät für Technische Chemie
der Technischen Universität Wien

von
Alina Buchner



Wien, Juni 2018

.....
(Alina BUCHNER)

Danksagung

Zum Abschluss meines Studiums bedanke ich mich bei allen Menschen, die mich im Laufe meines Lebens und vor allem während meiner Zeit an der TU Wien begleitet und unterstützt haben, für alle Denkanstöße, alle lustigen Momente und das Kennenlernen einzigartiger Charaktere. Nur mit euch konnte ich so werden, wie ich heute bin.

Aus ganzem Herzen danke ich meiner Familie, die mich stets unterstützt und an mich geglaubt hat. Durch die Gewissheit, Rückhalt zu haben und mit Menschen zusammen zu leben, die bedingungslos an mich glauben, konnte ich viel Kraft und Energie schöpfen. Meiner Mama gilt der Dank für all ihre kreativen Inputs, für Ermahnungen zur Entspannung und für ihre grundlegenden Sinnfragen, meinem Papa für die unzähligen philosophischen Diskussionsrunden, für seine fachlichen Inputs und für die Deutschkorrekturen.

Mein besonderer Dank gilt der gesamten Arbeitsgruppe „Raffinerietechnik und Wirbelschichtsysteme“, vor allem Ass.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Alexander Reichhold, der mich stets zum Entwickeln eigener Lösungsansätze für diverse Problemstellungen angeregt hat. Durch die fachliche Expertise und Erfahrungen von Dipl.-Ing. Matthias Swoboda und Dipl.-Ing. Marco Büchele konnte ich mir im Laufe meiner Diplomarbeit viel zusätzliches Wissen aneignen. Ich danke ihnen für die flache Hierarchie, das freundliche Umfeld und die motivierenden Gespräche, für ihre Zeit, Mühe und Geduld.

An dieser Stelle spreche ich auch unserem Projektpartner, der OMV AG, ein herzliches Dankeschön für die Fragestellung, die fachliche Hilfestellung und die Bereitstellung der Einsatzstoffe aus.

Ich danke auch allen meinen Freunden, ohne die das Studium bei weitem nicht so viel Spaß gemacht hätte. Danke für all die gemeinsamen Lernsessions, Mittagessen, Events, Gespräche und Reisen, die wir miteinander gemacht haben. Durch sie war das Studium nicht nur eine fachliche Wissensbereicherung, sondern auch ein lustiges Beisammensein mit Freunden fürs Leben.

Abschließend gilt mein Dank Sabine Zauner für all die gemeinsamen Lernstunden, Ausarbeitungen, das gegenseitige Abfragen, die Korrekturarbeiten, TUtheTOP-Momente und das gemeinsame praktische Arbeiten während unserer Diplomarbeiten. Danke für Geduld, Witz und Freundschaft.

Kurzfassung

Die Bedeutung der Gewinnung von petrochemischen Produkten wie Ethylen und Propylen für die Polymerindustrie nimmt immer weiter zu. Sowohl die Produktion, als auch der Verbrauch dieser Verbindungen zeigt einen steigenden Trend, da die petrochemischen Gase eine wichtige Quelle für Industriechemikalien und Kunststoffprodukte sind. Durch das erhöhte Absatzpotential nehmen sowohl der wirtschaftliche Spielraum für die profitable Gewinnung dieser Monomere als auch die Qualitätsanforderungen von Propylen und Ethylen zu. Vor allem für die Weiterverarbeitung zu Polymeren müssen Katalysatorgifte, wie zum Beispiel Schwefelverbindungen, bestmöglich entfernt werden. Besonders Carbonylsulfid (COS) kann in geringsten Konzentrationen zur Deaktivierung der teuren Katalysatoren der Polymerindustrie führen.

In der Großanlage der OMV AG wird Propylen durch einen Fluidic-Catalytic-Cracking-Prozess, kurz FCC-Prozess, gewonnen und nach erfolgter Aufreinigung an die Borealis AG verkauft. Um die Gewinnung von Propylen in der FCC-Anlage wirtschaftlich attraktiver zu machen, sollte untersucht werden, welchen Einfluss die Zumischung von atmosphärischem Rückstand zum traditionellen Einsatzfeed Vakuumpgasöl im FCC-Prozess der OMV AG hat.

Um diesen Zusammenhang zu untersuchen, sollte ein Reinversuch mit VGO und Versuchsreihen mit je 2,5 m%, 5 m% und 10 m% zugemischtem atmosphärischen Rückstand an der FCC-Pilotanlage der TU Wien durchgeführt werden. Hierfür musste besonderes Augenmerk auf die Produktgaszusammensetzung und den COS-Gehalt im Produktgas gelegt werden. Um die COS Konzentration zu bestimmen, wurden zwei verschiedene analytische Methoden verwendet: eine eigens auf der TU Wien entwickelte Quantenkaskadenlasermessung und ein online-Analysator der OMV AG. Zusätzlich wurde eine Literaturrecherche zu den Ursachen und Einflussfaktoren der COS-Bildung durchgeführt und Möglichkeiten der Entfernung von COS diskutiert.

Anhand der durchgeführten Pilotversuche konnte gezeigt werden, dass sich die Produktzusammensetzung durch das Zumischen von bis zu 10 m% A-Rückstand kaum merklich verändert. Die Konversion blieb bis zu einer Zumischung von 5 m% konstant und nahm erst bei einer Zumischung von 10 m% um etwa zwei Prozentpunkte ab. Der Gas-Lump, ein wichtiges Produkt des FCC-Prozesses, sank ebenfalls nur leicht ab, wobei die Propylenausbeute sogar leicht steigend war.

Prinzipiell lässt sich sagen, dass die beiden verwendeten Messmethoden eine starke Diskrepanz aufweisen, wobei die Quantenkaskadenlasermessungen der TU Wien plausibler erscheinen. Hierbei verläuft die COS-Zunahme bis zu einer 5-m%-Zumischung an A-Rückstand linear und vereineinhalbacht sich bei der 10-m%-Zumischung.

Abstract

The importance of the extraction of petrochemical products such as ethylene and propylene for the polymer industry continues to increase. Both the production and consumption of these compounds are showing an increasing trend as petrochemical gases are an important source of industrial chemicals and plastic products. The increased sales potential expands both the economic scope for the profitable production of these monomers and the quality requirements. Especially for the later use in polymerization process, the concentration of catalyst poisons like sulfur compounds in the propylene need to be minimized. Particularly, carbonylsulfide (COS) can lead to deactivation of the expensive catalysts of the polymer industry in even the lowest concentrations. Therefore, there is a growing interest in sulfur removal techniques and formation avoidance.

In the industrial OMV AG plant, propylene is produced by a FCC-process and sold to Borealis AG after purification. In order to make the extraction of propylene in the FCC plant more economically attractive, the idea formulated to mix the traditional feed vacuum gas oil with atmospheric residue. Before implementing this innovation, it was necessary to investigate the influence of the addition of atmospheric residue to VGO. In order to investigate this connection, test series with only VGO and 2.5 wt%, 5 wt% and 10 wt% admixed atmospheric residue were carried out in the FCC pilot plant at Vienna University of Technology. For this purpose, special attention should be paid to the product gas composition and the COS content in the product gas. To analyze the COS concentration two different methods were used: a quantum cascade laser that was developed at Vienna University of Technology and an online gas chromatographic analysis at the OMV AG. In addition, a literature review was conducted on the causes and drivers of COS formation and possible ways of removing it discussed.

On the basis of the pilot tests it could be shown that the product composition barely changes by the admixture of up to 10 wt% A-residue. The conversion remained constant to an admixture of 5 m% and only decreased by about two percentages with an admixture of 10 wt%. The gas lump, the most important product of the FCC-process, also dropped only slightly, with the propylene yield rising.

In principle it can be said that the two COS measuring methods used show a strong discrepancy, whereby the quantum cascade laser measurements of Vienna University of Technology seem more plausible. Here, the COS increase is linear up to a 5 wt% admixture with A residue and one and a half times with 10 wt% admixture.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITENDE WORTE	1
2	MOTIVATION	1
3	PROPYLENGEWINNUNG	6
3.1	Methanol zu Olefinen	6
3.2	Propandehydrogenierung	7
3.3	Olefin Metathese	7
3.4	Steamcracken	8
4	WIRBELSCHICHT	9
4.1	Druckverlust in der Wirbelschicht	11
4.2	Lockerungsgeschwindigkeit	11
4.3	Schwebegeschwindigkeit	12
4.4	Charakterisierung der Partikel der Schüttung	13
4.4.1	Einzelpartikel.....	13
4.4.2	Haufwerk.....	14
4.5	Partikelklassifikation	15
5	GRUNDLAGEN DES CRACKENS	17
5.1	Thermisches Cracken	17
5.2	Katalytisches Cracken	18
5.2.1	Mechanismus.....	18
5.2.2	Katalysator	22
5.2.3	Fluidic-Catalytic-Cracking-Prozess.....	24
5.3	Technikumsanlage	25
5.3.1	Fluidisierungen der Pilotanlage.....	26
5.3.2	Prozesse in der Technikumsanlage.....	27
5.3.3	Sicherheit.....	28
6	CARBONYLSULFID	29
6.1	Allgemeines	29
6.2	Bildung von COS	30
6.2.1	Hydrolytische Bildung.....	30
6.2.2	Thermische Bildung	30
6.2.3	Bildung im FCC-Prozess.....	31
6.2.4	Bildung im Regenerator des FCC-Prozesses	32
6.3	COS-Entfernung	33
6.3.1	Festbett-Adsorption	34
6.3.2	Entfernung durch Alkanolamine.....	36

6.3.3	Hydrolyse	38
6.3.4	Neue Forschungen für alternative Verfahren	39
6.4	Messtechnik für COS	41
6.4.1	Quantenkaskadenlaserspektroskopiesensor für COS im ppb Bereich	42
7	METHODIK	44
7.1	Einsatzstoffe	45
7.1.1	Vakuumgasöl	45
7.1.2	A-Rückstand	46
7.1.3	Der Katalysator	47
7.2	Anlagenbetrieb	48
7.3	Bestimmung der Prozessgrößen	49
7.4	Produktanalytik	52
7.4.1	Probennahme	52
7.4.2	Lump-Modell	53
7.4.3	Analyse der festen Produkte	53
7.4.4	Analyse der flüssigen Produkte	54
7.4.5	Analyse der gasförmigen Produkte	55
8	ERGEBNISSE	56
8.1	Siebanalyse des Katalysators	56
8.2	Veraschungs- und Mischbarkeitsversuche des A-Rückstandes	58
8.3	Auswertung des Lockerungspunktes	58
8.4	Auswertung der Lump-Anteile	61
8.4.1	Base Case	61
8.4.2	Produktvergleich der Pilotanlage mit der Großanlage	62
8.4.3	Versuche mit Zumischung von atmosphärischem Rückstand	63
8.5	Gas-Lump	64
8.6	COS-Analyse	68
8.6.1	Gesamtschwefel und Schwefelwasserstoff	71
8.7	Kohlenstoffdioxid im Abgas	72
8.8	Analyse des C/O-Verhältnisses und der Umlaufrate	73
9	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	74
10	ANHANG	76
10.1	Fließbild der Technikumsanlage	76
10.2	Glossar	77
10.3	Formelzeichen	78
10.4	Abbildungsverzeichnis	79
10.5	Tabellenverzeichnis	81
10.6	Literaturverzeichnis	82

1 Einleitende Worte

„Discovery consists of seeing what everybody has seen and thinking what nobody has thought“.
– Albert Szent-Györgyi

Diese Diplomarbeit ist in drei Abschnitte gegliedert. Zu Beginn wird auf die Motivation der Arbeit und auf die theoretischen Hintergründe eingegangen. Im zweiten Abschnitt befindet sich die Beschreibung der experimentellen Durchführung der Versuche an der Pilotanlage der TU Wien. Zuletzt werden die Ergebnisse präsentiert und ein Ausblick gegeben.

Da in dieser Arbeit mit einem FCC-Prozess gearbeitet wird, werden zu Beginn Grundlagen der Wirbelschichttechnik und des Crackens behandelt. Im Weiteren folgt der spezifische FCC-Prozess der Technikumsanlage. Auf Grund des besonderen Fokus auf COS als Katalysatortgift in der Polymerherstellung wird diese Schwefelverbindung im Hinblick auf ihre Eigenschaften, Bildung im und Entfernung aus dem FCC-Prozess untersucht.

2 Motivation

In den letzten Jahren hat sich der Fokus der Raffinerien von der Treibstoffherstellung zu höherwertigen petrochemischen Produkten, wie Ethylen, Propylen und Butadien verschoben. Der Grund für die Verschiebung dieses strategischen Fokus liegt unter anderem in den sinkenden Preisen für Öl und Benzin und der Krisensicherheit der Petrochemie, die durch konstant gute Wertschöpfung gekennzeichnet ist. Weitere Trends sind die Zunahme der alternativen Antriebsmethoden, vor allem die Elektromobilität, und das Wachstum der Flugindustrie [1]. Die OMV-Strategie aus 2017 ist in Abbildung 1 dargestellt.



Abbildung 1: OMV-Strategie auf einen Blick [1]

Um den Bereich des Downstreaming zu internationalisieren, setzt die OMV auf die Erweiterung ihrer Produktkapazitäten für Kraftstoffe und petrochemische Produkte. Durch Ausweitung ihrer strategischen Allianzen und Partnerschaften will die OMV ihre Position global stärken [1].

Derzeit produziert die OMV etwa 2,2 Millionen Tonnen petrochemische Produkte pro Jahr, was etwa 11 % an der Industriegesamtproduktion der OMV ausmacht. Die Trends für den Markt sagen jährliche Wachstumsraten von zwei bis drei Prozent voraus [1]. Bis 2022 soll der globale Marktvolumen der petrochemischen Industrie laut Experten auf 758 Milliarden US \$ wachsen [2], siehe Abbildung 2.

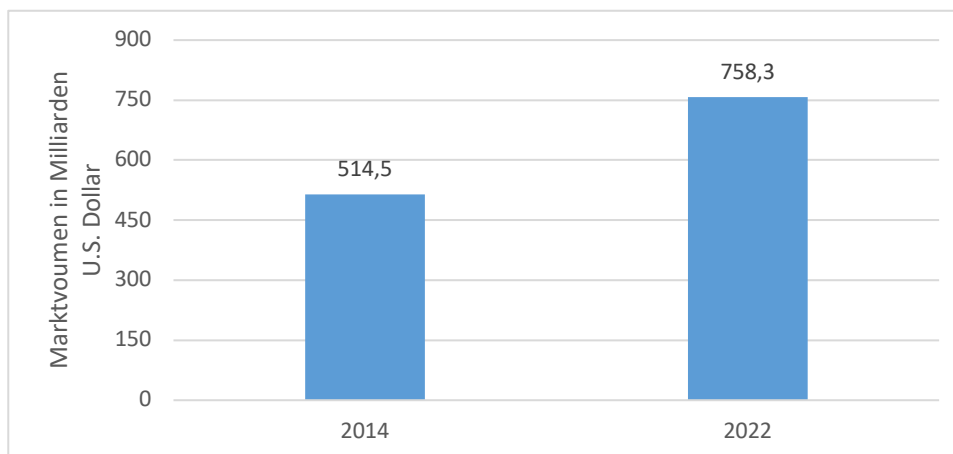


Abbildung 2: Globaler Marktvolumen der petrochemischen Industrie [2]

Die petrochemischen Produkte der OMV sind die Basis für Wasserflaschen, Computergehäuse, moderne leichte Kunststoffe in Autos und Flugzeugen, fortschrittliche medizinische Produkte wie Infusionsbeutel, Hightech-IT-Materialien und Unterwasserkabel [3]. Die petrochemischen Gase sind daher wichtige Quellen für Industriechemikalien und Kunststoffprodukte. In Abbildung 3 sind die wichtigsten Downstream-Kennzahlen der OMV zusammengefasst, wobei vor allem die steigende Marge für Ethylen und Propylen hervorzuheben ist.

		2017	2016	Δ
CCS Operatives Ergebnis vor Sondereffekten ¹	in EUR Mio	1.770	1.533	15%
davon Downstream Öl	in EUR Mio	1.554	1.341	16%
davon Downstream Gas	in EUR Mio	217	192	13%
Sondereffekte	in EUR Mio	-1.242	-482	-158%
CCS Effekte: Lagerhaltungsgewinne (+)/-verluste (-) ¹	in EUR Mio	55	55	1%
Operatives Ergebnis	in EUR Mio	584	1.106	-47%
Investitionen	in EUR Mio	580	513	13%
Downstream Öl-Kennzahlen				
OMV Referenz-Raffineriemarge ²	in USD/bbl	6,05	4,75	27%
Netto-Marge Ethylen/Propylen³	in EUR/t	427	375	14%
Raffinerie-Auslastungsgrad gesamt		90%	89%	1%
Gesamtverkaufsmenge Raffinerieprodukte	in Mio t	23,82	30,74	-23%
davon Retail-Verkaufsmengen	in Mio t	8,13	10,40	-22%
davon Petrochemie	in Mio t	2,15	2,31	-7%
Downstream Gas-Kennzahlen				
Erdgas-Verkaufsmengen	in TWh	113,40	108,89	4%
Nettostromerzeugung	in TWh	7,10	5,18	37%

¹ Current Cost of Supply (CCS): Das bereinigte CCS Ergebnis eliminiert Sondereffekte und Lagerhaltungsgewinne/-verluste (CCS Effekte) der Treibstoff- und Mineralölprodukte aus den Raffinerien und der OMV Petrol Ofisi

² Die tatsächlich von der OMV realisierten Raffineriemargen können aufgrund von Faktoren wie einer anderen Rohölzusammensetzung, Produktausbeute und Betriebsbedingungen von der OMV Referenz-Raffineriemarge und von den Marktmargen abweichen

³ Berechnet auf Basis von West European Contract Prices (WECP)

Abbildung 3: Kennzahlen des Downstreaming-Bereiches der OMV [1]

Der starke Fokus auf Ethylen und Propylen liegt – neben der hohen Marge für die beiden Kunststoffmonomere (427 EUR/t) – auch an der strategischen Partnerschaft mit der Borealis.

Propylen ist die volumenmäßig zweitwichtigste Chemikalie weltweit. Die bedeutendsten Propylenmärkte sind in China, Nordamerika und Westeuropa zu finden, wobei im Jahr 2016 fast drei Viertel des globalen Verbrauchs auf diese drei Regionen entfielen. Prognosen zufolge werden vor allem die USA und China bis 2021 ein deutliches Wachstum verzeichnen [4]. In Abbildung 4 ist der Gesamtverbrauch an Propylen dargestellt.

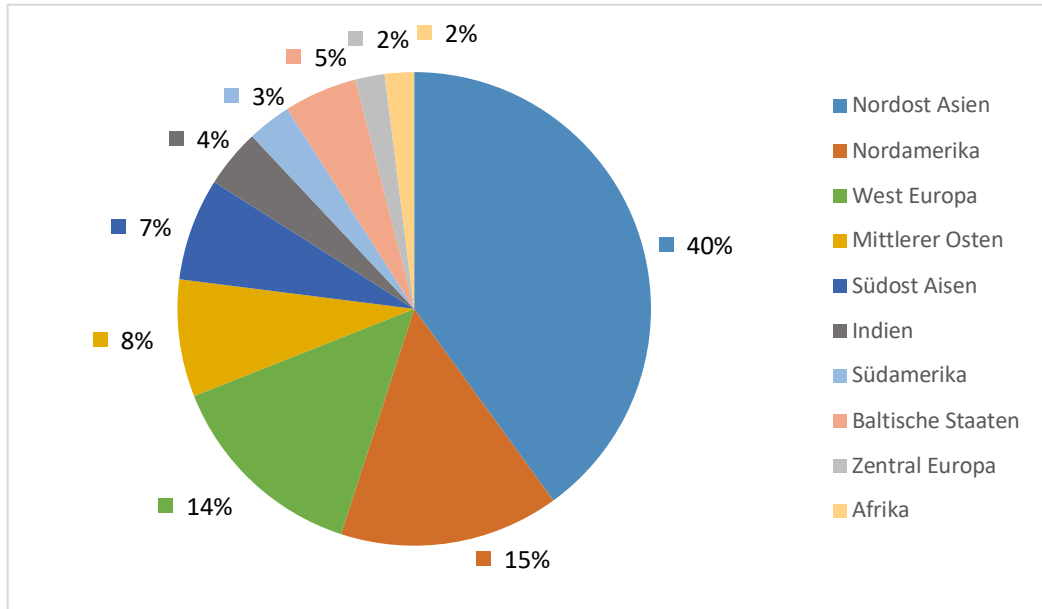


Abbildung 4: Weltweiter Propylenverbrauch [4]

Die Propylennachfrage ist weitgehend an die allgemeine Wirtschaft gebunden, da das Monomer der Ausgangsstoff für viele weitere organische Verbindungen wie Polypropylen, Acrylnitril, Propylenoxid und Oxoalkohole sowie einer Vielzahl weiterer industrieller Produkte ist [4]. Abbildung 5 zeigt diese Produktsegmente.

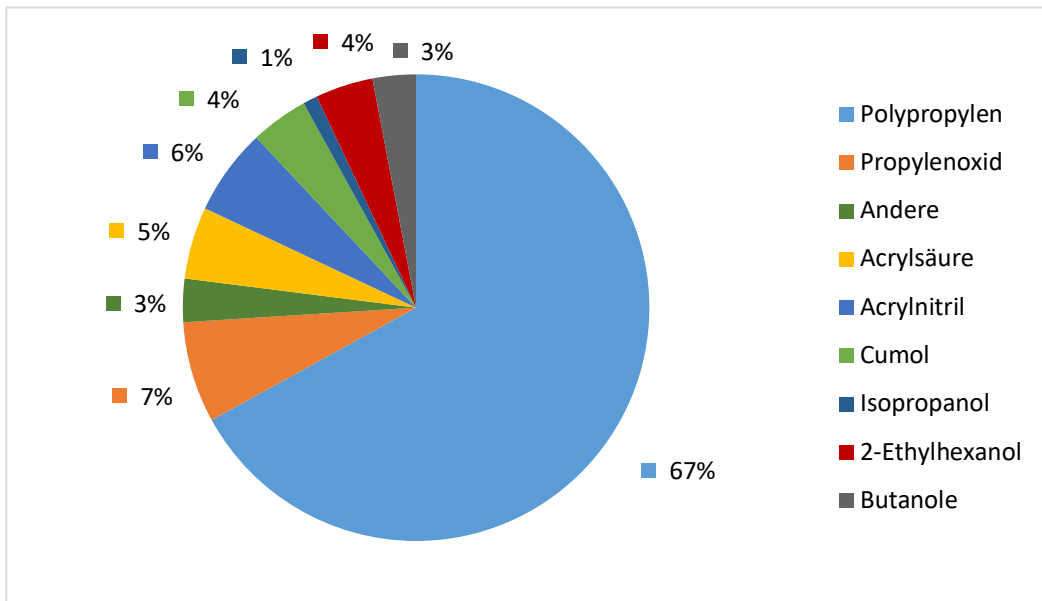


Abbildung 5: Global nachgefragte Produktsegmente von Propylen in 2015 [4]

Wie in Abbildung 5 erkennbar, ist Polypropylen das größte Endnutzersegment, das fast zwei Drittel der Gesamtnachfrage ausmacht. Das Polymer wird in verschiedensten Industriezweigen für Verpackungen, für Kunststoffteile in der Automobilindustrie, für Scharniere und Textilien eingesetzt. Durch den Aufschwung der BRIC Staaten, insbesondere China, wird durch die Verbesserung des Lebensstandards und die zunehmende Urbanisierung die Nutzung von Polymeren und Chemikalien vorangetrieben. In einem Zeitraum von 2010 bis 2015 stieg die Gesamtnachfrage um ungefähr 4 % pro Jahr, wobei Nordostasien 67 % des Wachstums ausmachte [4].

Die Propylenquellen auf der Angebotsseite sind wie die Produktpalette sehr vielfältig. Der größte Teil des Propylens fällt als Nebenprodukt beim Steam Cracken an. Das zweitgrößte Segment ist der FCC-Prozess, bei dem zusätzlich Benzin gewonnen wird. Da die Nachfrage in den letzten 15 Jahren stark angestiegen ist, wurden einige „on-purpose-propylen“-Technologien (kurz OPP) entwickelt. In Abbildung 6 sind die einzelnen Segmente dargestellt. Eine genauere Ausführung der in der Grafik vorgestellten Propylengewinnungsmethoden ist in Kapitel 3 zu finden.

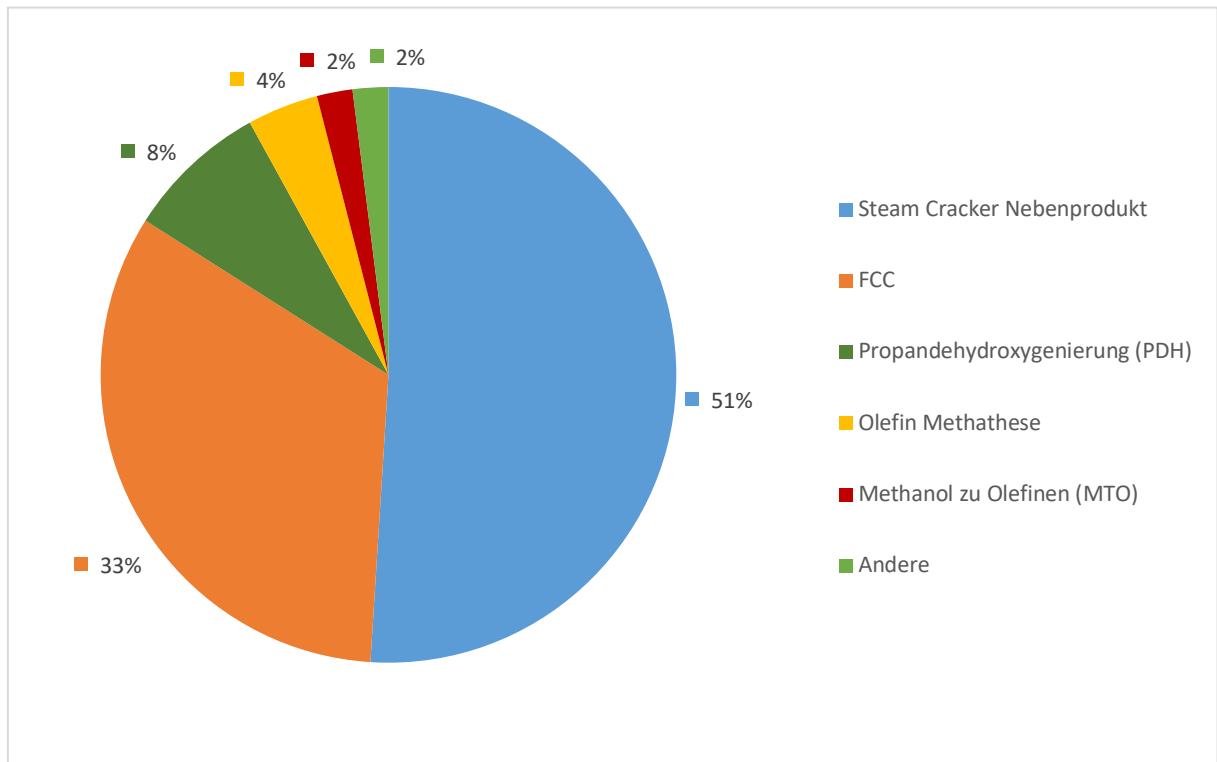


Abbildung 6: Verschiedene Technologien der Propylenproduktion [5]

Durch die zunehmenden OPP-Technologien steigen die Qualitätsanforderungen für Propylen zur anschließenden Verwendung in einer Polymerisationsanlage an. Diese Qualitätskriterien sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Qualitätskriterien des Propylen [6]

	Grenzwert
Arsine	< 20 ppb
Kohlenstoffdioxid	< 3 ppm
Kohlenstoffmonoxid	< 1 ppm
Carbonylsulfid	< 1 ppm
KW-Verunreinigen	< 30 ppm
Wasserstoff	< 30 ppm
Schwefelwasserstoff	< 1 ppm
Sauerstoff	< 5 ppm
Phosphine	< 20 ppb
Wasserdampf	< 5ppm

Der Carbonylsulfidgehalt des an die Borealis verkauften Propylens hat einen noch niedrigeren Grenzwert (30 ppb) einzuhalten, um den Katalysator der Polymerisationsreaktion zu schützen.

Da Propylen im Raffineriebetrieb als Produkt anfällt, liegt das Hauptaugenmerk auf der Abtrennung von störenden Substanzen wie COS und anderen Schwefelverbindungen zu einem möglichst geringen Preis. Durch die steigende Nachfrage und den Preis dieser C3-Komponente, ist die Verwertung auch ökonomisch sinnvoll.

Um die Wirtschaftlichkeit der Propylengewinnung im FCC-Prozess der OMV weiter zu erhöhen, wurde die Idee entwickelt, atmosphärischen Rückstand (A-Rückstand) zum Vakuumgasöl zu mischen. Da der A-Rückstand derzeit hauptsächlich zu Heizöl EL veredelt wird, die Verkaufszahlen dieser Sparte auf Grund einem abnehmendem Trend in Ölheizungen gesunken sind und der Verkaufspreis starken schwankungen unterliegt, herrscht großes Interesse an einer alternativen Wertschöpfung. Rein finanziell könnte der Deckungsbeitrag des FCC-Prozesses durch die Zumischung von bis zu 5 % A-Rückstand deutlich erhöht werden.

Im Zuge dieser Diplomarbeit sollte daher untersucht werden, welchen Einfluss die Zumischung von atmosphärischem Rückstand zum traditionellen Einsatzfeed Vakuumgasöl im Fluidic-Catalytic-Cracking-Prozess der OMV hat. Hierfür sollte ein besonderes Augenmerk auf die Produktgaszusammensetzung und den COS-Gehalt im Produktgas gelegt werden. Für jeden Versuch wurden das Produktgas und das Abgas, die Flüssiganteile sowie die betriebsrelevanten Parameter analysiert.

Ein Vorversuch der OMV zeigte, dass durch den erhöhten Gehalt an Schwefel im Rückstand die Einhaltung des Grenzwertes für Carbonylsulfid, kurz COS, im Propylen problematisch sein könnte. Deswegen sollte zusätzlich eine umfassende Literaturrecherche zu den Eigenschaften, der Bildung und möglichen Entfernungsmethoden für COS durchgeführt werden.

3 Propylengewinnung

Aufgrund der zunehmenden Nachfrage an Propylen werden neue Propylengewinnungsmethoden entwickelt und bestehende verbessert. In Abbildung 7 sind die unterschiedlichen Technologien dargestellt.

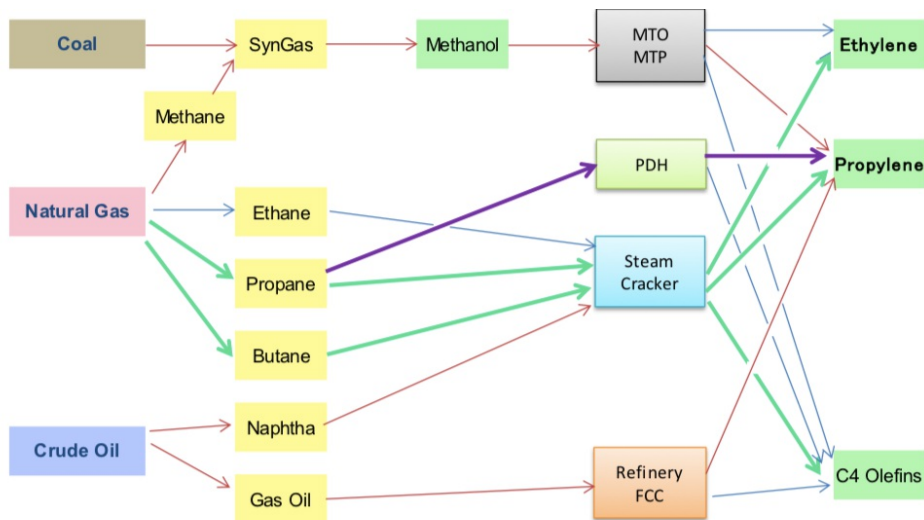
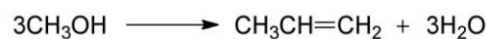


Abbildung 7: Überblick über die Propylengewinnungsmethoden [7]

Es ist zu erkennen, dass Propylen aus drei unterschiedlichen Einsatzstoffen gewonnen werden kann: Kohle, Erdgas und Erdöl [7]. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf dem COS, das während des Crack-prozesses des FCC-Verfahrens gebildet wird. Um zu verstehen, mit welchen Technologien diese Gewinnung in Konkurrenz steht, wird nachfolgend ein Überblick über weitere Herstellungsmöglichkeiten gegeben. Vor allem die OPP-Gewinnungen nehmen an Bedeutung zu, wobei bei dieser Art von Gewinnung ausschließlich Propylen erzeugt wird. Deswegen könnten die Reinheitsvorschriften bei diesen Technologien leichter eingehalten werden [5].

3.1 Methanol zu Olefinen

Der innovativste Prozess Methanol zu Olefinen, kurz MTO, wurde 2010 in China kommerzialisiert. Hier wird Methanol durch Zeolith-Katalysatoren dehydratisiert und bildet sowohl Propylen als auch Ethylen [5]. Die ablaufende Reaktion für Propylen ist nachfolgend dargestellt:



Die Reaktion läuft bei Temperaturen zwischen 350 °C und 600 °C ab, wobei der Druck zwischen 1 und 6 bar variiert wird, um das Verhältnis zwischen Ethylen und Propylen einzustellen [8].

3.2 Propandehydrogenierung

Die meistverwendete OPP-Technologie ist die Propandehydrogenierung, kurz PDH, bei der Propylen katalytisch gewonnen wird [5]. Der Prozess ist in Abbildung 8 veranschaulicht.

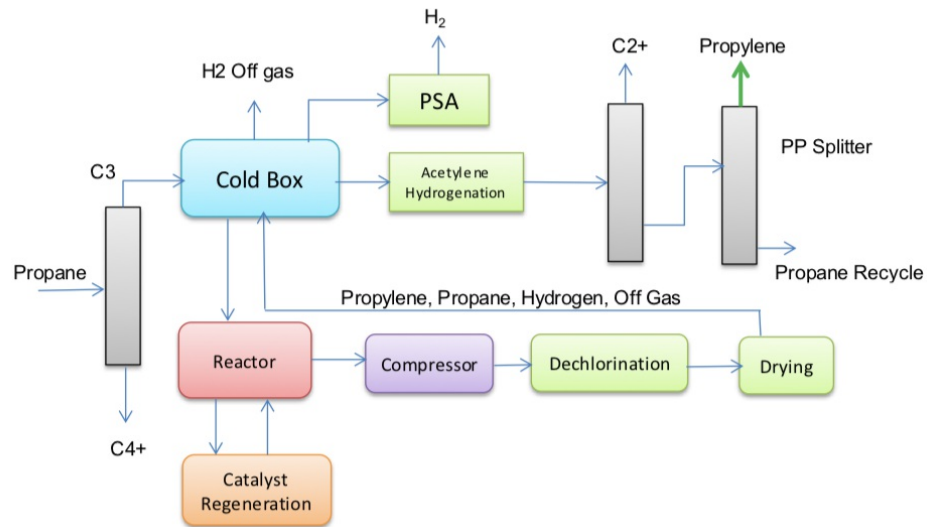


Abbildung 8: Prozess der Propandehydrogenierung [7]

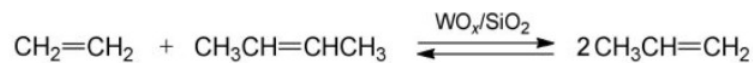
Bei dieser Art der Gewinnung wird Propan über die nachstehende Gleichung in Propylen umgewandelt:



Die Reaktion erfolgt normalerweise bei Temperaturen zwischen 600 bis 660 °C und einem Druck von 1,7 bis 2,7 bar. Ein weiteres besonderes Merkmal ist, dass der eingesetzte Katalysator kontinuierlich regeneriert werden kann [7].

3.3 Olefin Metathese

Die zweitwichtigste OPP Technologie zur Propylengewinnung ist die Olefin Metathese, bei der Ethylen mit 2-Buten katalytisch zu Propylen umgesetzt wird [5]. Die ablaufende Reaktion ist nachfolgend dargestellt, wobei Wolfram- und Siliziumoxid als Katalysatoren eingesetzt werden:



Die Wirtschaftlichkeit der Synthese hängt stark von den Marktpreisen von Propylen und Ethylen ab [5].

3.4 Steamcracken

Bei diesem thermischen Crackverfahren werden gesättigte Kohlenwasserstoffe in kleinere, oft ungesättigte Verbindungen gespalten. Bei diesem Prozess werden sehr hohe Temperaturen von etwa 800 °C benötigt, wobei die Reaktion nur einige Millisekunden benötigt. Bei dieser Temperatur werden vorwiegend Propylen und Ethylen gebildet [9]. Der Prozess ist in Abbildung 9 veranschaulicht.

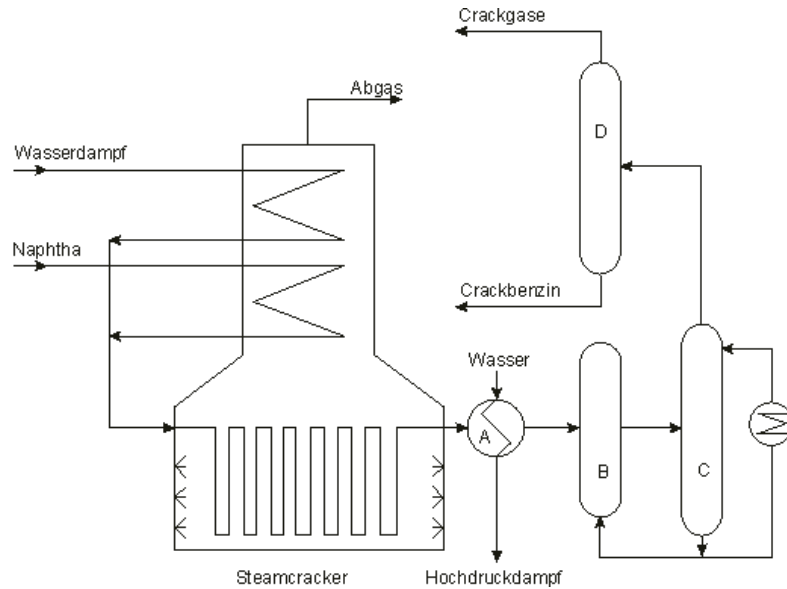


Abbildung 9: Prozess des Steamcrackens [10]

Abschließend wird in Abbildung 10 ein Überblick über die eingesetzten Propylenproduktionstechnologien in sechs verschiedenen Schlüsselregionen gegeben.

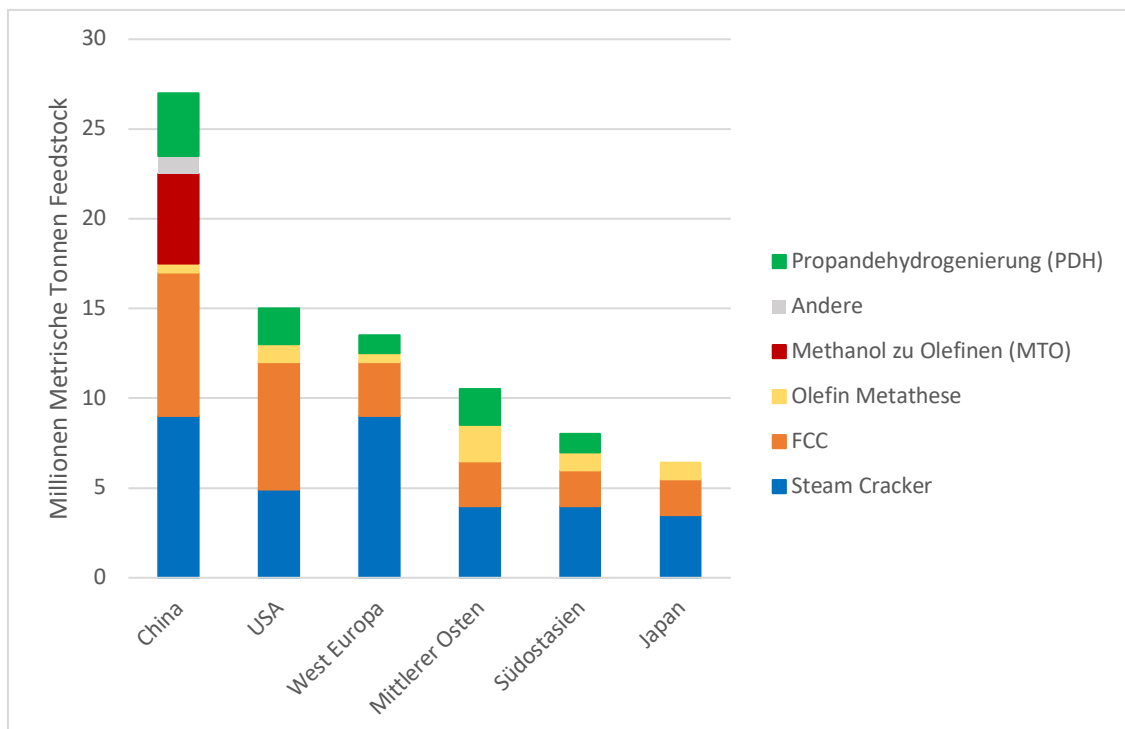


Abbildung 10: Propylenherstellung nach Regionen und eingesetzter Methode [7]

4 Wirbelschicht

Da es sich bei dem zu untersuchenden FCC-Prozess um eine Wirbelschicht handelt, werden nachfolgend die wichtigsten theoretischen Grundlagen behandelt.

Eine Wirbelschicht ist eine Schüttung, die durch eine aufwärtsgerichtete Strömung fluidisiert wird, wodurch sich fluid-ähnliche Eigenschaften ergeben. Ganz allgemein werden drei Bettzustände unterschieden: das Festbett, die Wirbelschicht und der pneumatische Transport [11]. Diese Bettzustände lassen sich anhand der Strömungszustände einteilen, siehe Abbildung 11.

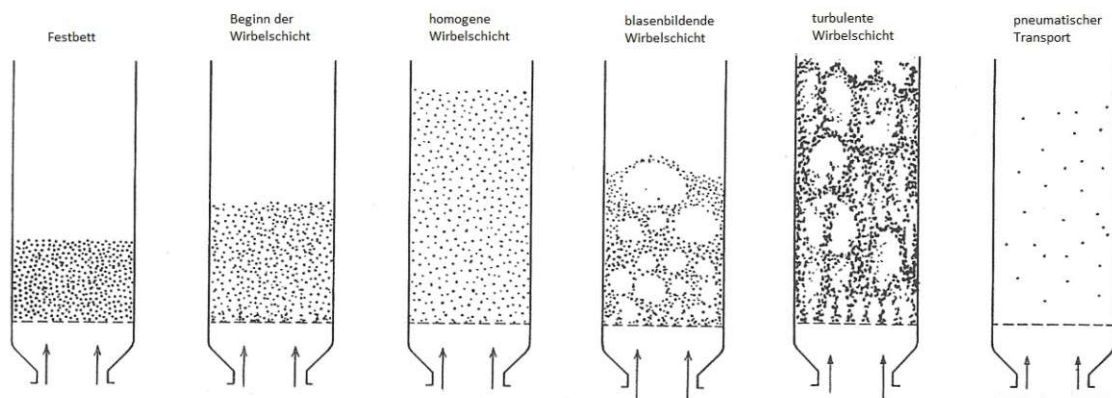
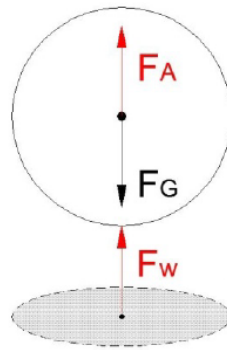


Abbildung 11: Wirbelschichtsysteme in Abhängigkeit der Fluidisierungsgeschwindigkeit [11]

Zur Einteilung in die drei Zustände wird ein zylindrischer Behälter mit einem Schüttgut beobachtet, das von unten nach oben von einer Flüssigkeit oder einem Gas durchströmt wird. Bei sehr geringer Fluidgeschwindigkeit bewegt sich die Bettfüllung nicht - es liegt ein Festbett vor. Erhöht man die Geschwindigkeit weiter, wird der Lockerungspunkt überschritten, bei dem sich die Partikel zu bewegen beginnen. Der Bereich der Wirbelschicht ist erreicht und das Bett dehnt sich mit zunehmender Geschwindigkeit weiter aus. Je nach Aggregatzustand und Geschwindigkeit des Mediums, beziehungsweise je nach Schüttgut, kann sich entweder eine homogene, heterogene oder eine blasenbildende Wirbelschicht ausbilden.

Bei weiterer Geschwindigkeitszunahme wird die Übergangszone von Wirbelschichten und pneumatischem Transport erreicht, wobei es zu einer turbulenten Durchmischung kommt. Die Schwebegeschwindigkeit ist erreicht, wenn einzelne Partikel in Schwebelage gehalten werden und daher die Beschleunigungskraft auf die Partikel null ist. Somit befindet sich die Gewichtskraft im Gleichgewicht mit der Auftriebs- und der Widerstandskraft. Beim Überschreiten dieser Geschwindigkeit werden die Partikel aus dem zylindrischen Behälter ausgetragen [11].

In Abbildung 12 ist das Kräftegleichgewicht eines Partikels in Schwebelage veranschaulicht.



$$\text{Gewichtskraft } (F_G) = \text{Auftriebskraft } (F_A) + \text{Widerstandskraft } (F_W)$$

Abbildung 12: Kräftegleichgewicht in Schwebelage [11]

Eine Voraussetzung für das Auftreten einer Wirbelschicht oder einer fluidisierten Schüttung ist die Differenz der Dichte der beiden Medien, das Fluidisierungsmedium muss eine geringere Dichte als der Feststoff aufweisen. Anderenfalls kann die Lockerungsgeschwindigkeit und Schwebegeschwindigkeit physikalisch nicht erreicht werden, da die Partikel im Medium schwimmen würden. Die Grenzgeschwindigkeiten, die die drei Bereiche voneinander trennen, sind im Druck-Geschwindigkeitsdiagramm in Abbildung 13 dargestellt [11].

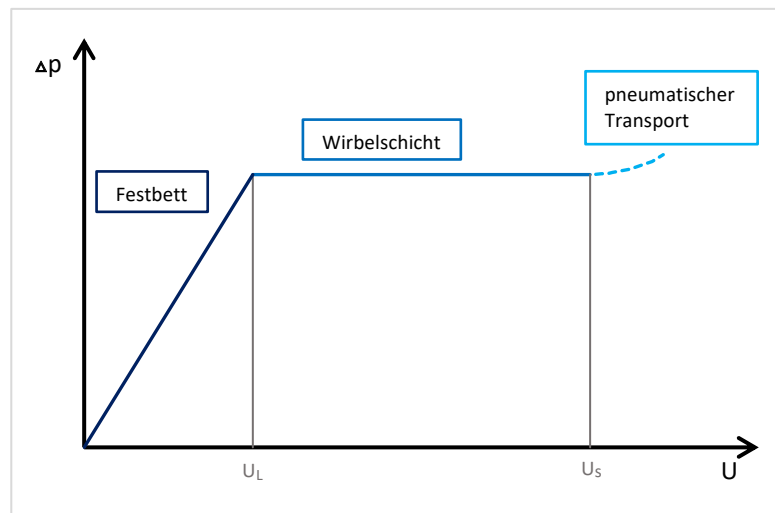


Abbildung 13: Druck-Geschwindigkeitsdiagramm

Wie in Abbildung 13 ersichtlich steigt der Druckverlust des Festbettes mit erhöhter Fluidgeschwindigkeit linear an, bis die Lockerungsgeschwindigkeit (U_L) erreicht wird. Somit liegt eine direkt proportionale Abhängigkeit der beiden Parameter vor. Der Anstieg hängt vor allem von der Reynoldszahl und somit von der Dichte und Geschwindigkeit des Fluids sowie der Größe der Partikel in der Schüttung ab. Im Bereich der Wirbelschicht ist der Druckverlust konstant, weil sich ein dynamisches Gleichgewicht einstellt und sich die Schüttung ausdehnt. Beim pneumatischen Transport steigt der Druckverlust wieder leicht an, was vor allem am Austrag der Partikel und einem stark erhöhten Volumenstrom liegt [11].

4.1 Druckverlust in der Wirbelschicht

In einer Wirbelschicht herrscht ein Kräftegleichgewicht zwischen der Widerstandskraft der Gasströmung auf die Partikel und der Schwerkraft der Partikel, die um den Auftrieb vermindert ist. In den meisten Fällen ist der Auftrieb jedoch vernachlässigbar [11].

$$\Delta p = (1 - \varepsilon_L) \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g \cdot H \quad (I)$$

Der Druckverlust ist unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und somit im Bereich der Wirbelschicht konstant. Für den Fall, dass die Dichte des Partikels viel größer als die des Fluidisierungsmediums ist, kann die obige Formel wie folgt vereinfacht werden:

$$\begin{aligned} \text{für } \rho_p \gg \rho_g \\ \rho_p - \rho_g \approx \rho_p \end{aligned} \quad (II)$$

$$\Delta p = (1 - \varepsilon_L) \cdot \rho_p \cdot g \cdot H$$

Bei dieser Annäherung wird der Druckverlust unabhängig von der Temperatur.

4.2 Lockerungsgeschwindigkeit

Bei dieser Kenngröße handelt es sich um jene Grenzgeschwindigkeit, bei der das Festbett in die Wirbelschicht übergeht. Der Parameter ist über den Druckverlust experimentell einfach zu bestimmen, da der linear steigende Druckverlust des Festbettes bei steigender Fluidgeschwindigkeit in die durch konstanten Druck gekennzeichnete Wirbelschicht übergeht (siehe Abbildung 13). Mathematisch kann die Lockerungsgeschwindigkeit mit Hilfe der Archimedeszahl bestimmt werden [11].

$$Ar = \frac{\rho_g \cdot d_{SV}^3 \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{\mu^2} \quad (III)$$

$$U_L = \frac{\mu}{\rho_g \cdot d_{SV}} \cdot \left[\sqrt{33,7^2 + 0,0408 \cdot Ar} - 33,7 \right] \quad (IV)$$

Besonders für den Anlagenbau ist die Kennzahl von großer Bedeutung, da die Gebläseleistung darauf abgestimmt wird.

4.3 Schwebegeschwindigkeit

Bei dieser Kennzahl handelt es sich um die Grenzgeschwindigkeit, zwischen pneumatischen Transport und Wirbelschicht. Die Schwebegeschwindigkeit gibt an, ab wann die Partikel aus der Anlage ausge-
tragen werden und ist vor allem für zirkulierende Systeme von Bedeutung. Wenn ein Teilchen in
Schwebe ist, herrscht ein Kräftegleichgewicht zwischen der Erdbeschleunigung und dem Auftrieb,
somit kann die Beschleunigungskraft gleich null gesetzt werden [11].

$$U_s = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g} \cdot \frac{d_p \cdot g}{c_w(Re)}} \quad (V)$$

Der Widerstandsbeiwert ist von der Reynoldszahl abhängig und somit von der Art der Strömung, wobei
man den laminaren, turbulenten und den Übergangsbereich unterscheidet.

$$Re = \frac{\rho_g \cdot U_s \cdot d_p}{\mu} \quad (VI)$$

Die Widerstandsbeiwerte, die sich aus der Reynoldszahl ergeben, sind in der nachstehenden Tabelle 2
zusammengefasst. Für den Übergangsbereich kann die Schwebegeschwindigkeit nur über numerische
Iterationsverfahren bestimmt werden [11].

Tabelle 2: Widerstandsbeiwerte der unterschiedlichen Strömungsbereiche

	laminarer Bereich Re < 0,2	Übergangsbereich 0,2 < Re < 1000	turbulenter Bereich Re > 1000
c_w []	$\frac{24}{Re}$	$\frac{24}{Re} + \frac{4}{\sqrt{Re}} + 0,4$	0,43

4.4 Charakterisierung der Partikel der Schüttung

Die Feststoffe der Schüttung haben einen großen Einfluss auf das Verhalten der Wirbelsicht. Wichtig sind sowohl Eigenschaften des Einzelpartikels wie auch des Haufenwerks.

4.4.1 Einzelpartikel

Um Schüttungen beschreiben zu können, wird die Partikelgröße, die Partikelform und die Partikeldichte der Einzelpartikel verwendet.

Partikelgröße und Form:

Für die Beschreibung der Partikelgröße wird der Durchmesser verwendet. Da die meisten Teilchen jedoch nicht kugelförmig sind, wird ein Äquivalenzdurchmesser und ein Formfaktor (ϕ) bestimmt. Dabei ergibt sich der Formfaktor aus dem Verhältnis des Quadrats des Durchmessers der volumengleichen Kugel (d_v) zum Durchmesser der oberflächengleichen Kugel (d_s).

$$\phi = \left(\frac{d_v}{d_s}\right)^2 \quad (\text{VII})$$

Der kann je nach Form des Einzelpartikels einen Wert zwischen null und eins annehmen, wobei eine ideale Kugel den Faktor Eins besetzt und eine unendlich dünne 2D-Platte oder ein unendlich langer Stab den Wert null annimmt. Der Parameter kann für viele technisch eingesetzte Materialien in der Literatur nachgeschlagen werden.

Partikeldichte:

Diese Kenngröße hängt von der Anzahl und Form der Poren ab, die offen oder geschlossen sein können. Im Bereich der Wirbelschicht sind vor allem die hydrodynamische und die absolute Dichte von Bedeutung. Die hydrodynamische Partikeldichte ergibt sich aus der Masse des Partikels zum Volumen des Partikels inklusive der Poren:

$$\rho_p = \frac{M_p}{V_p} \quad (\text{VIII})$$

Die absolute Dichte der Partikel ergibt sich aus dem durch die Poren berichtigten Volumen:

$$\rho_{abs.} = \frac{M_p}{V_p - V_{Poren}} \quad (\text{IX})$$

4.4.2 Haufwerk

Betrachtet man die Partikel als Haufwerk, also als Schüttung von Partikeln, werden Kennzahlen wie die Partikelgrößenverteilung, die Porosität und die Schüttdichte verwendet.

Partikelgrößenverteilung und mittlerer Durchmesser:

Diese Kenngrößen sind vor allem bei industriell eingesetzten Schüttgütern von Bedeutung, da die Partikelgrößen breit verteilt sind. Hier wird ein mittlerer Durchmesser als Parameter bestimmt, der zum Beispiel durch eine Siebanalyse aus der Verteilung berechnet werden kann:

$$d_p = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_i}} \quad (X)$$

Auf Grund des größeren Einflusses kleiner Partikel auf die Fluidisierung werden diese in der Formel stärker berücksichtigt [11]. Im Gegensatz zum Median, der bei 50 % in der Summenformel gezogen wird.

Schüttdichte:

Diese Kennzahl ergibt sich aus der Porosität der Schüttung und kann durch Auswaage eines definierten Volumens sowie über die nachstehende Gleichung ermittelt werden:

$$\rho_b = \frac{M}{V_B} \quad (XI)$$

Festbettporosität:

Dieser Parameter wird durch das Volumen der Leerräume zum Gesamtvolumen berechnet. Die Festbettporosität hängt von der Partikelform, der Partikelgröße und der Korngrößenverteilung ab. Je kleiner der Formfaktor desto höher ist die Festbettporosität. Die Festbettporosität sinkt außerdem bei steigender Partikelgröße und Breite der Partikelverteilung.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_p} \quad (XII)$$

Die Festbettporosität steigt umso weniger die Partikel einer Kugel ähneln, weil der Freiraum zwischen den einzelnen Partikeln zunimmt.

4.5 Partikelklassifikation

Die Partikel einer Schüttung können außerdem anhand ihrer Eigenschaften, zum Beispiel ihrer Fluidisierbarkeit, eingeteilt werden. Eine solche Klassifizierung ist von Bedeutung, weil nicht alle Schüttungen zur Ausbildung einer Wirbelschicht geeignet sind [11]. Die nach Geldart entwickelte Methode teilt die Bettpartikel in vier verschiedene Klassen ein, siehe Abbildung 14.

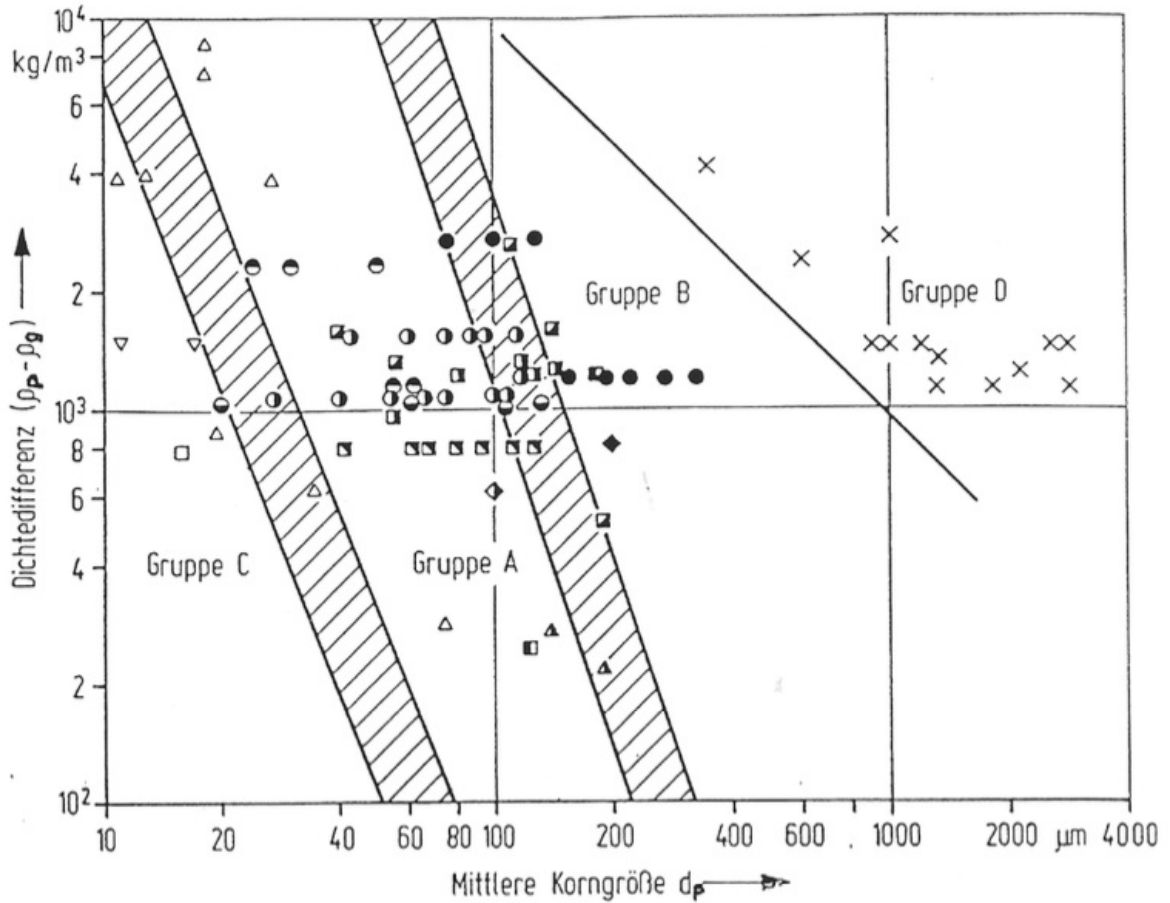


Abbildung 14: Partikelklassifizierung nach Geldart [11]

Die eingezeichneten Punkte in der obigen Abbildung werden wie folgt in die verschiedenen Partikelgruppen eingeteilt, siehe Abbildung 15.

Gruppe	A	B	C	D
	▲	◆	△	×
	■	●	▽	
	□		□	
	○			
	◇			
	○			

Abbildung 15: Einteilung der Partikel nach Geldart

Für die Einteilung in die verschiedenen Partikelklassen A bis D sind vor allem die beiden Parameter Korngröße und Dichtedifferenz zwischen Partikel und Fluidisierungsmedium entscheidend.

Die vier verschiedenen Partikelklassen nach Geldart sowie Beispiele der einzelnen Gruppen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Gegenüberstellung der Partikelklassen nach Geldart [11]

Gruppe A:

- leicht kohäsiv
- gut pneumatisch förderbar
- gut für stark expandierende, zirkulierende Wirbelschichten
- zum Beispiel: Katalysatoren im kommerziellen Crackanlagen

Bei Überschreitung der Lockerungsgeschwindigkeit bildet sich zunächst eine homogene Wirbelschicht aus. Erst bei höheren Geschwindigkeiten kommt es zur Blasenbildung, deswegen sind sie für expandierende, zirkulierende Wirbelschichten gut geeignet. Daher kommen sie kommerziell in Crackanlagen zum Einsatz.

Gruppe B:

- gute Feststoffdurchmischung
- Zwischenpartikelkräfte vernachlässigbar
- zum Beispiel: trockener Sand

Bei der Überschreitung der Lockerungsgeschwindigkeit bildet sich eine blasenbildende Wirbelschicht. Durch die Blasenbildung ergibt sich eine gute Feststoffdurchmischung und die Zwischenpartikelkräfte werden vernachlässigbar klein. Diese Partikelklasse wird bevorzugt in der Wirbelschichtverbrennung eingesetzt.

Gruppe C:

- kohäsiv
- schwer fluidisierbar
- kleine, unregelmäßige und feuchte Partikel
- zum Beispiel: Stärke

Die Fluidisierung der Partikel ist durch Pfropfen- und Kanalbildung stark erschwert. Die Zwischenpartikelkräfte sind größer als die Kräfte, die auf die Einzelpartikel wirken. Daher kann eine Fluidisierung oftmals nur durch mechanische Rührung erreicht werden. Daraus folgt, dass diese Art der Partikel schlecht für Wirbelschichten geeignet ist.

Gruppe D:

- große, dichte Partikel
- zum Beispiel: Kaffeebohnen

Diese Teilchen werden vor allem in Sprudelschichten eingesetzt, die vor allem in der Nahrungsmittelindustrie oft im Einsatz sind.

5 Grundlagen des Crackens

Im Fluid Catalytic Cracking Prozess kommt es durch den als Bettmaterial eingesetzten Katalysator zu verschiedensten Crackreaktionen.

Cracken ist im Allgemeinen die Spaltung von langkettigen Kohlenwasserstoffen, um kurzkettigere und somit leichter siedende Komponenten zu gewinnen. Das Verfahren wird in der Erdölaufbereitung verwendet, um Benzin, Diesel und leichte Heizöle aus Rohöl zu gewinnen. In den letzten Jahren haben auch gasförmige Produkte wie Propylen oder andere kurzkettige C₂- bis C₄-Olefine für die Polymerindustrie immer mehr an Bedeutung gewonnen.

Das Rohöl besteht aus vielen unterschiedlichen aliphatischen, cyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und Begleitstoffen wie Schwefel- oder Stickstoffverbindungen und Schwermetallen. Durch den Raffinerieprozess kann dieses Rohöl in wertvollere Produkte umgewandelt werden.

5.1 Thermisches Cracken

Als der Prozess des Crackens aufkam, wurden die Kohlenwasserstoffe des Erdöls hauptsächlich thermisch gespalten, also durch hohe Temperaturen von 400 °C bis 800 °C. Dabei folgt der Crackvorgang einem radikalischen Mechanismus und ist durch drei Schritte gekennzeichnet: die Initiation, die Kettenfortpflanzung und die Abbruchreaktion.

Zu Beginn werden die C-C und C-H Bindungen thermisch aufgebrochen, wobei freie Radikale entstehen. Diese Radikalbildung, auch Initiation genannt, ist eine homolytische Spaltung, die energetisch bedingt bevorzugt am Kettenende erfolgt. In weiterer Folge können die freien Radikale dann erneut Bindungen spalten, wodurch wieder neue freie Radikale entstehen. Neben diesen Kettenfortpflanzungsreaktionen laufen aufgrund der hohen Energiezufuhr auch Isomerisierungen, Zyklisierungen oder Transalkylierungen ab. Die meisten der ablaufenden Reaktionen sind endotherm, wodurch eine permanente Energiezufuhr essentiell ist. Werden zwei radikalische Verbindungen miteinander kombiniert, erfolgt ein Kettenabbruch.

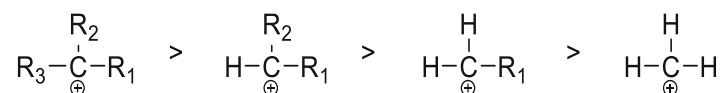
Beim thermischen Cracken entstehen auch größere Mengen der C₁- und C₂-Fraktion. Die kurzkettigen Produkte werden als Raffinerie-Heizgas eingesetzt. Heutzutage wird das thermische Cracken nur noch für Spezialanwendungen wie Visbreaking, Kokserzeugung oder als Retorting bei Ölsanden und Ölschiefer eingesetzt, da die Schwefelverbindungen des Rohöles überwiegend in den flüssigen Spaltprodukten und im Koks verbleiben [12].

5.2 Katalytisches Cracken

Heute wird hauptsächlich das katalytische Cracken eingesetzt, da niedrigere Temperaturen benötigt werden und das Verfahren dadurch energetisch effizienter und wirtschaftlicher ist. Die Bindungsspaltung folgt in diesem Fall einem ionischen Mechanismus, was zu einer erhöhten Selektivität führt. Andere Vorteile sind, dass kleinere Anlagen für gleich große Einsatzmengen verwendet werden können, da die Reaktionsgeschwindigkeit an der Katalysatoroberfläche und somit der Umsatz steigt. Weiters kann die Produktzusammensetzung durch die Wahl des Katalysators einfach beeinflusst werden. Auch das Produktspektrum ändert sich zu mehr hochoktanigem Benzin und Propylen [12].

5.2.1 Mechanismus

Zu Beginn des Crackprozesses wird ein Carbeniumion gebildet, das in unterschiedlichen Pfaden weiterreagieren kann. Das Carbeniumion ist eine Kohlenstoffverbindung mit einem freien p-Orbital und somit einer positiven Ladung. Um diese Ladung zu stabilisieren, werden die Elektronenpaare der anderen Kohlenstoffbindungen näher zum positiven Kohlenstoffatom gezogen. Die Polarisierbarkeit spielt somit eine entscheidende Rolle für die Stabilität und nimmt mit zunehmendem Abstand der Bindungselektronen vom Atomkern zu [12]. Die verschiedenen Carbokationen sind nach aufsteigender Polarisierbarkeit dargestellt, wobei das tertiäre Carbeniumion die höchste Stabilität aufweist.



Die unterschiedlich stabilen Carbeniumionen können sich ineinander umwandeln, um den energetisch günstigsten Zustand zu erreichen. Die Reaktivitäten der verschiedenen Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich ebenfalls deutlich, wobei allgemein eine indirekte Abhängigkeit zwischen Reaktivität und Stabilität besteht. Die nachstehende Liste reiht typische Verbindungen im Rohöl nach ihrer Reaktivität ein:



Grundlegend unterscheidet man zwei Reaktionsmechanismen zur Bildung von Carbeniumionen: die Abstraktion am Lewis-Säure-Zentrum des Katalysators und die Addition am Brönsted-Säure-Zentrum des Katalysators. Bei Ersterem entsteht das Carbeniumion durch die Abstraktion eines Hydridions von einem Paraffin und bei der Reaktion am Brönsted-Säure-Zentrum wird ein Proton an ein Olefin addiert, wodurch ebenfalls ein Carbeniumion entsteht (siehe Abbildung 16).

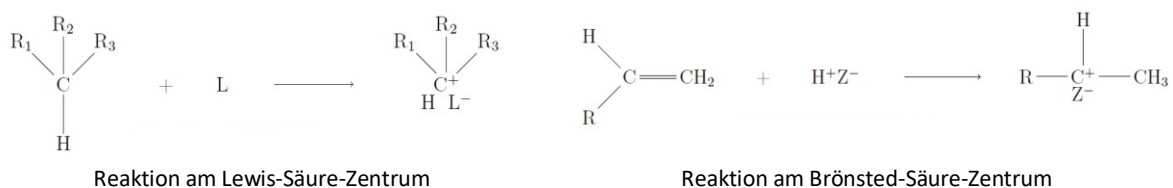


Abbildung 16: Bildung des Carbeniumions [13]

Die beiden sauren Zentren sind in Abbildung 17 dargestellt, wobei sie je nach Temperatur und Hydratation ineinander umgewandelt werden können.

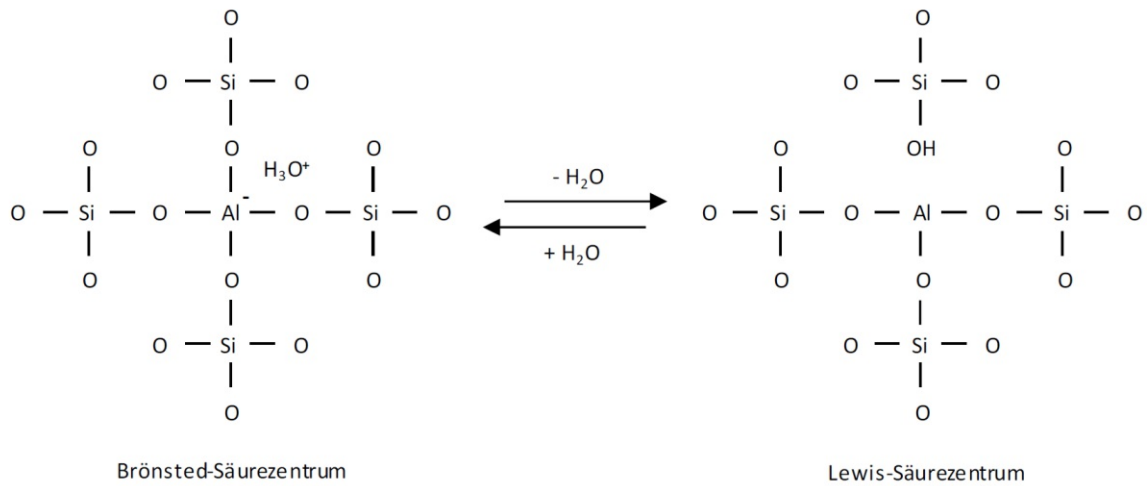


Abbildung 17: Säurezentren in Alumosilikaten [14]

Der Unterschied der beiden aktiven Zentren liegt in der Koordinationszahl, also der Anzahl an Nachbar-Atomen einer Struktureinheit in einem Kristallgitter (siehe Abbildung 18). Ein Lewis-Säurezentrum, also ein Elektronenpaarakzeptor bildet sich bei einer Koordinationszahl von 3. Ein Brønsted-Säurezentrum hingegen ist ein Protonendonator und ist durch die Koordinationszahl 4 charakterisiert. Die katalytische Aktivität ist direkt proportional zur Anzahl und Stärke der Säurezentren.

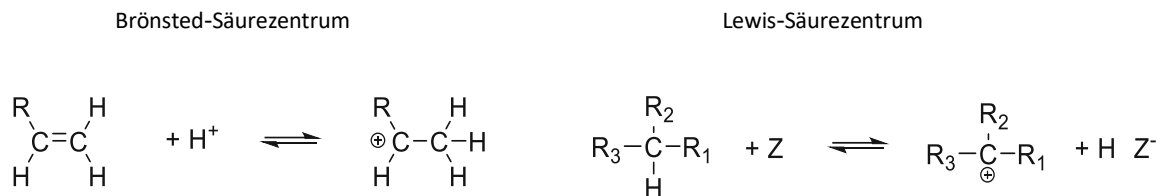


Abbildung 18: Carbokationbildung durch die Säurezentren

Nach erfolgter Carbokationbildung kann eine Vielzahl an Folgereaktionen wie β -Spaltungen der C-C-Bindungen (siehe Abbildung 19), Wasserstoffabstraktionen oder Isomerisierungen, stattfinden [12].

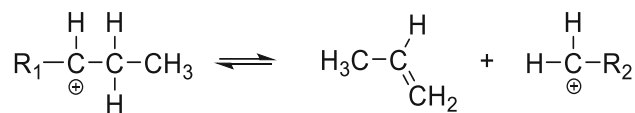
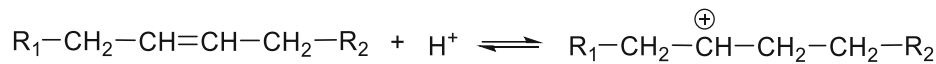


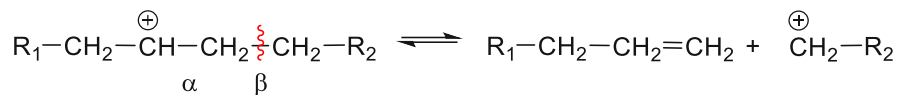
Abbildung 19: Mechanismus der β -Spaltung

Der Mechanismus der Crackreaktion kann somit folgendermaßen zusammengefasst werden:

Bildung des Carbenium-Ions



Zerfall in der β -Stellung



Durch diese Crackreaktion entstehen Olefine und primäre Carbokationen. Letztere wandeln sich durch Isomerisierungen in die stabileren sekundären und tertiären Carbeniumionen um, wodurch es zu verzweigten Kohlenwasserstoffen im Produktgas kommt. Durch die beim katalytischen Cracken bevorzugte β -Spaltung entstehen im weiteren Reaktionsverlauf hauptsächlich C_3 - und C_4 -Produkte.

Im Laufe der Crackreaktionen wird zusätzlich Koks gebildet. Dieser spielt im FCC-Prozess eine entscheidende Rolle, weil er sich an den aktiven Zentren des Katalysators ablagert und somit über die Zeit zu seiner Deaktivierung führt. Der Crackprozess benötigt Wasserstoff, der im FCC-Prozess aus den Molekülen im Feed kommt. Da diese Moleküle über Hydridionabspaltung ihren Wasserstoff abgeben, bleiben einzelne Kohlenstoffreste übrig, die kondensieren und polyzyklische Systeme bilden. Nach der Dehydrierung zu Aromaten bilden die Verbindungen polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, kurz PAK. Diese PAKs deaktivieren in weiterer Folge die aktiven Zentren des Katalysators, was zu einem Aktivitätsverlust und einem ineffizienten Prozess führt. Der Reaktionsweg kann wie folgt beschrieben werden:



Ein weiterer Reaktionsweg ist die Bildung über Olefine, die zyklische Ringsysteme ausbilden. Der tatsächlich ablaufende Mechanismus ist jedoch bis heute nicht genau geklärt [15].

Des Weiteren kann es auch zu Wasserstoffübertragungsreaktionen von zyklischen Kohlenwasserstoffen zu Olefinen kommen. Wenn ein Wasserstoffatom auf ein Carbokation übertragen wird, kann es zu einer Kettenabbruchreaktion kommen [12].

In der nachstehenden Abbildung 20 ist ein Überblick der Crack-Produkte des Erdöls dargestellt [16].

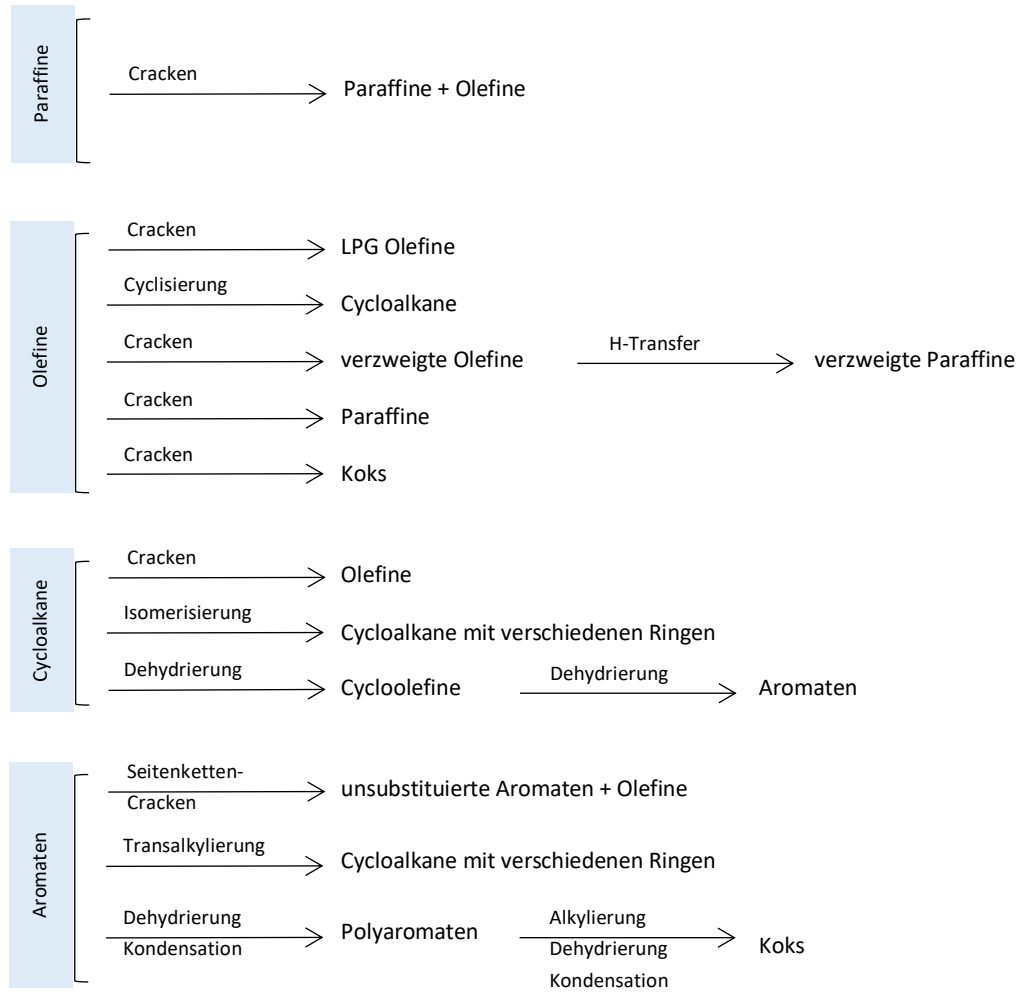


Abbildung 20: Crackprodukte der wichtigsten Komponenten im Erdöl [16]

5.2.2 Katalysator

Ein Katalysator ist eine Verbindung, welche die für eine Reaktion benötigte Aktivierungsenergie herabsetzt. Früher wurden hierfür vor allem natürliche Siliciumoxid- und Aluminiumoxid-Katalysatoren eingesetzt, wobei die Industrie heutzutage modifizierte Zeolith-Katalysatoren verwendet. Der Grund liegt in der vergleichsweise sehr hohen Aktivität dieser Verbindungen, besonders bei der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen. Ein weiterer Vorteil ist die hohe Selektivität, die durch die Dimension der Porengrößen gewährleistet wird [17].

Der eingesetzte Katalysator des FCC-Prozesses hat die Aufgabe, die benötigte Energie für den heterogenen Crackprozess herabzusetzen, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird. Er spielt eine entscheidende Rolle, da die Produktpalette über die Art und die Eigenschaften gesteuert werden kann. Der Katalysator ist annähernd kugelförmig und hat in der Regel einen Durchmesser zwischen 70 μm und 80 μm , was eine gute Fließfähigkeit ergibt [14]. Bevorzugt werden Partikel der Klasse A und B nach Geldart als Katalysatoren eingesetzt, siehe auch Kapitel 4.5.

Die gewünschten Eigenschaften sind eine hohe Aktivität wie Selektivität und eine gute chemische und mechanische Stabilität. Die Aktivität wird durch die Anzahl und Verfügbarkeit der aktiven Zentren des Katalysators bestimmt, wobei sie hauptsächlich vom Zeolith-Anteil abhängt. Die Selektivität wird durch viele verschiedene Faktoren definiert. Unter anderem haben folgende Parameter einen Einfluss auf die Selektivität: der Zeolith-Typ und seinen Eigenschaften, die Anzahl und Stärke der aktiven Zentren, die Porengrößenverteilung der Matrix und des Zeolithen, die Größe der Oberfläche der Matrix, die eingesetzten Additive und vorhandene Verunreinigungen. Zusätzlich können Katalysatoren durch den Einsatz von seltenen Erden modifiziert werden, um die Selektivität weiter zu erhöhen [17]. Dabei wird die Größe der Elementarzelle (Unit Cell Size, kurz UCS), verändert. Generell wird die Größe der Elementarzelle durch das Verhältnis der SiO_2 - und Al_2O_3 -Bausteine des Katalysators bestimmt [18], wobei ein niedriges Verhältnis größere UCS begünstigt (siehe Abbildung 21).

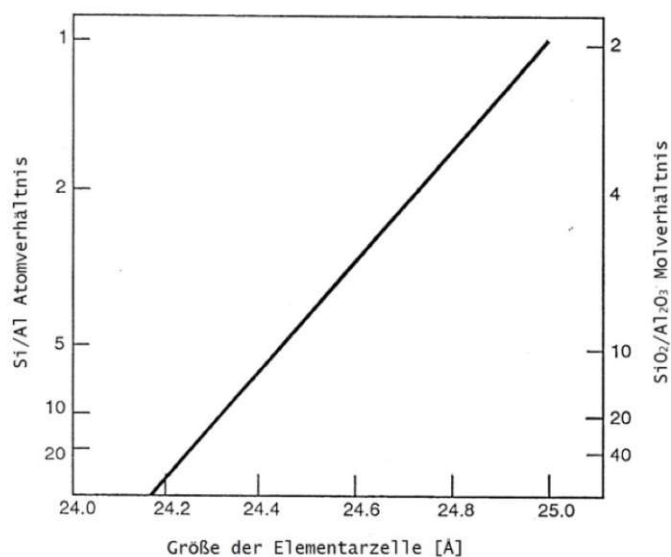


Abbildung 21: Größe der Elementarzelle [18]

Nachfolgend wird ein grober Überblick über den Aufbau der im FCC-Prozess eingesetzten Katalysatoren gegeben, für weiterführende Information wird auf Swoboda [19] verwiesen. Typischerweise besteht der Katalysator aus einer sauren Komponente, meistens synthetischen Zeolithen, Füllstoffen, Bindemitteln und einer Matrix. Heutzutage wird auch oft ZSM-5 als Additiv eingesetzt, um die Ausbeuten an gasförmigen Kohlenwasserstoffen wie Propylen zu erhöhen und die Bildung von hochmolekularem Koks zu verringern [20]. In Abbildung 22 ist der Aufbau eines FCC-Katalysators dargestellt.

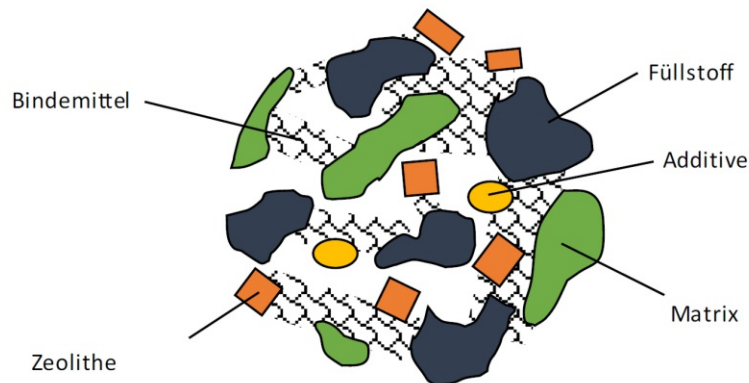


Abbildung 22: Grundaufbau eines FCC-Katalysators [14]

Die einzelnen Komponenten des Katalysators haben unterschiedliche Funktionen, die letztendlich die Effektivität des Katalysators bestimmen. Der Hauptbestandteil eines FCC Katalysators ist Zeolith, der volumenmäßig fast die Hälfte des Materials ausmacht. Diese Verbindung ist ein kristallines, mikroporöses Aluminosilikat, das durch eine hohe innere Oberfläche gekennzeichnet ist. In das Silikat-Kristallgitter werden Al^{3+} -Ionen eingebaut, wodurch sich die Säurezentren im Katalysator ausbilden. Der mineralische Stoff setzt sich somit aus AlO_4 und SiO_2 Bausteinen zusammen. Durch die Strukturselektivität, die durch die Poren im Zeolithgitter bestimmt wird, kann die Produktzusammensetzung einfach beeinflusst werden [14].

Die zweitgrößte Komponente ist die Matrix des Katalysators, die bis zu einem Drittel des Volumens ausmachen kann und durch eine makroporöse Struktur gekennzeichnet ist. Sie hat die Aufgabe, große Moleküle zu spalten und Katalysatorgifte aufzunehmen, da Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt über 480 °C zu groß sind, um in die Zeolithporen zu diffundieren. Die sauren Zentren an der Oberfläche der aktiven Matrix erlauben somit das Vorcracken von Makromolekülen [21].

Den geringsten Anteil machen Füllstoffe, Bindemittel und Additive aus. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften werden Füllstoffe und Bindemittel eingesetzt. Die Füllstoffe setzen die Aktivität des Katalysators herab, verhindern daher unerwünschte Crackreaktionen und gewährleisten somit die Selektivität [21].

Die Bindemittel, zum Beispiel Tonmineralien, halten die unterschiedlichen Komponenten des Katalysators zusammen und fungieren somit als Klebstoff. Als Additive werden Verbindungen verwendet, die die Prozessführung verbessern. Ein Beispiel hierfür ist die Zugabe von geringen Mengen an Edelmetall, die den Koksabbrand im Regenerator erleichtern [21].

5.2.3 Fluidic-Catalytic-Cracking-Prozess

Das Verfahren wurde zur Erhöhung der Benzinausbeute im Raffinerieprozess entwickelt, um Fraktionen aus der Vakuumdestillation sowie schwere Erdölfraktionen aufzuspalten. Heutzutage wird der Fluidic-Catalytic-Cracking-Prozess hauptsächlich durch Wirbelbettverfahren realisiert, wobei in den Anfangszeiten des Prozesses Festbettreaktoren verwendet wurden [12]. Der Stand der Technik der Realisierung eines FCC-Prozesses ist die Universal-Oil-Product-Bauweise, kurz UOP. Das Grundprinzip ist in Abbildung 23 dargestellt.

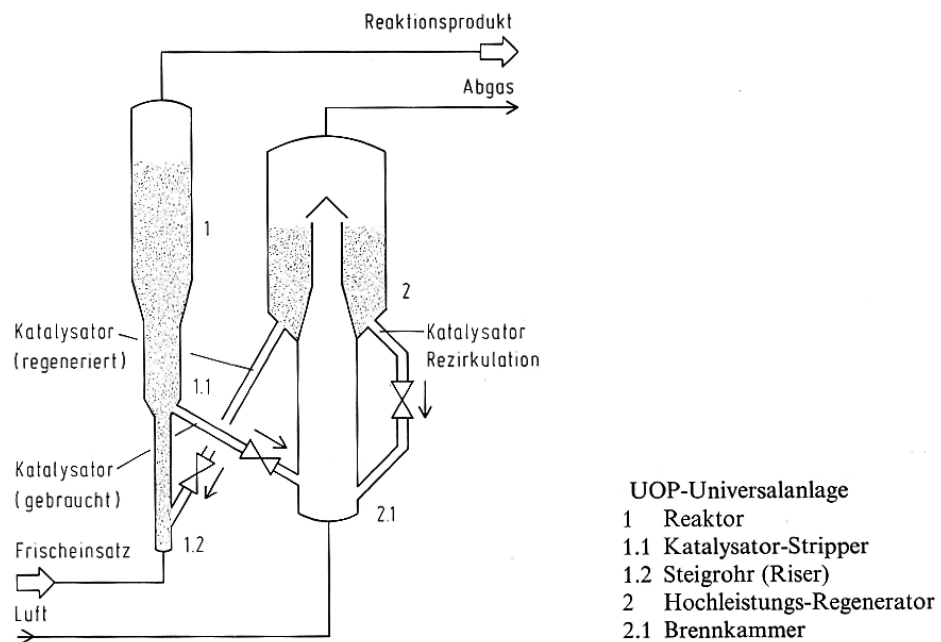


Abbildung 23: UOP-Bauweise des FCC-Prozesses [12]

Beim FCC-Prozess wird im Regelfall Vakuumgasöl, kurz VGO, katalytisch in kurzkettige Kohlenwasserstoffe umgesetzt. Der Prozess beginnt, wenn das auf etwa 350 °C vorgewärmte Vakuumgasöl auf den heißen Katalysator trifft. Dadurch kommt es zu einer schlagartigen Verdampfung und die heiße Suspension steigt im Reaktionsraum, dem Riser, auf. Hier finden die Crack-Prozesse statt, wobei der Katalysator durch Koksbildung nach und nach deaktiviert wird. Anschließend wird das Produktgas und der beladene Katalysator über Zyklonbatterien getrennt. Danach erfolgt ein Strippen des Katalysators mit Wasserdampf, um an ihm anhaftende Produktreste auszutreiben. Das Produktgas wird abgezogen und der koksbeladene Katalysator wird in eine abgeschirmte, isolierte, mit Luft fluidisierte Wirbelschicht weitergeleitet. Im sogenannten Regenerator wird der entstandene Koks abgebrannt, die nötige Wärme für den gesamten Prozess gewonnen und der Katalysator regeneriert und am Ende wieder dem Einzugsbereich zugeführt [20]. Der Differenzdruck zwischen dem Riser und dem Regenerator beträgt meistens 1-2 bar [12].

Industrielle Anlagen setzen meistens extern zirkulierende Wirbelschichten ein, was bedeutet, dass der Reaktionsraum und die Regeneration räumlich voneinander getrennt sind [12]. Die in dieser Diplomarbeit verwendete Technikumsanlage ist jedoch als intern zirkulierende Wirbelschicht konzipiert und wird im folgenden Kapitel näher beschrieben.

5.3 Technikumsanlage

Die Experimente dieser Diplomarbeit wurden in der kontinuierlich betriebenen FCC-Pilotanlage im Technikum des Instituts für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technischen Biowissenschaften (ICEBE) der TU Wien durchgeführt. Die ursprüngliche Anlage wurde in den 1990er Jahren von Hofbauer und Reichhold [22] entwickelt und 2010 von Bielansky und Weinert [23] weiterentwickelt. Die Anlage ist schematisch in Abbildung 24 dargestellt. Das Fließbild der Anlage ist im Anhang in Abbildung 72 zu finden.

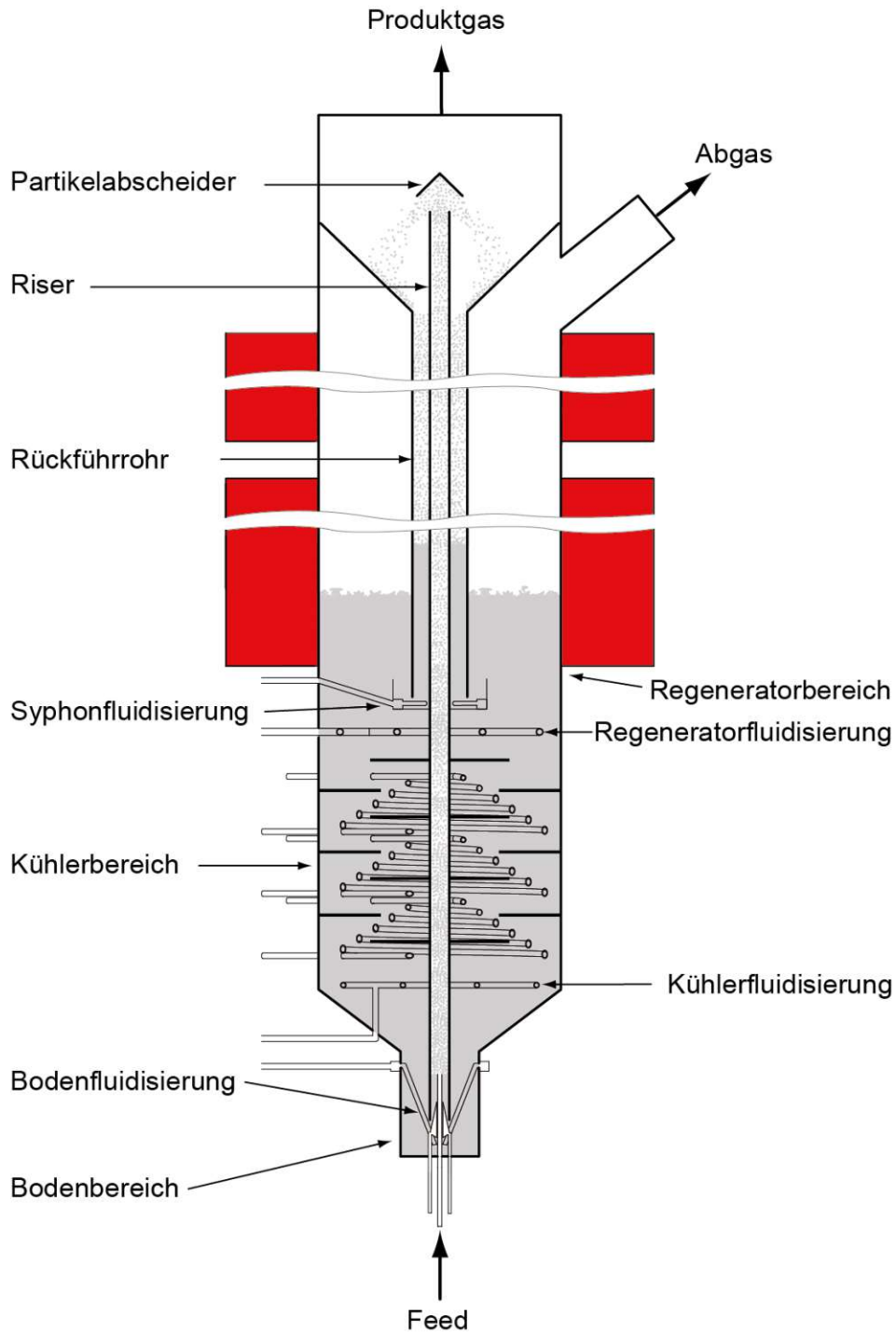


Abbildung 24: Skizze der Technikumsanlage

Wie in Abbildung 24 skizziert besteht die Pilotanlage aus zwei gasdicht getrennten Bereichen, dem Reaktions- und Regenerationsbereich. Der Reaktor ist dabei als Steigrohr ausgeführt und wird als Riser bezeichnet. Der Riser wird konzentrisch vom Regenerator umgeben, was für eine intern zirkulierende Wirbelschicht und einen kompakten Aufbau sorgt. Im Reaktionsraum wird das Produktgas gewonnen und im Regenerator der mit koksbeladene Katalysator regeneriert. Die Trennung der beiden Bereiche erfolgt über eine Gassperre, die mit einem Siphon und einer Bodenfluidisierung mit Stickstoff als Sperrgas realisiert wird. Diese klare Abgrenzung ist vor allem qualitäts- und sicherheitstechnisch relevant, da eine Sauerstoffleckage im Riser zu unerwünschten Reaktionen und im Extremfall zum Abbrand des gesamten Feeds führen würde.

Die FCC-Pilotanlage verwendet eine speicherprogrammierbare Steuerung, kurz SPS, und kann somit nahezu vollautomatisiert betrieben werden. Die wichtigsten Kennzahlen und Abmessungen der Pilotanlage der TU Wien sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Überblick der wichtigsten Kenndaten der FCC-Pilotanlage

Technische Abmessungen	Wert [m]
Gesamthöhe	3,200
Riserlänge	2,505
Riserdurchmesser	0,022
Regeneratordurchmesser	0,330

Prozessgrößen	
Betriebsdruck	1,013 bar
Katalysatormasse	50-70 kg
Feedrate	2-8 kg/h
Verweilzeit _{Riser}	≈1 s
C/O Verhältnis	10-50 []
Risertemperatur	350-750 °C
Regeneratortemperatur	550-800 °C

5.3.1 Fluidisierungen der Pilotanlage

Die Fluidisierungen der verschiedenen Bereiche einer FCC-Anlage sind für den gesamten Crackprozess entscheidend. Man unterscheidet den Boden, Riser und Siphon sowie den Regenerator und den Kühler.

Die Bodenfluidisierung erfolgt mit N₂ und bietet, wie auch der Siphon, eine Barriere für Sauerstoff. Sie erlaubt außerdem eine Erhöhung der Beweglichkeit des Katalysators im Einzugsbereich und führt damit zu einer homogenen Temperaturverteilung. Zusätzlich wird ein gleichmäßiger und kontinuierlicher Einzug der Partikel in den Riser gewährleistet.

Ein zweiter wichtiger Bereich ist die Fluidisierung im Regenerator. Diese erfolgt in einer blasenbildenden Wirbelschicht mittels Luft, da der am Katalysator anhaftende Koks verbrannt werden soll. Die Fluidisierung kann je nach Sauerstoffbedarf der Verbrennung variiert werden, um eine vollständige Verbrennung des Koks im Regenerator zu gewährleisten. Die bei der Regeneration des Katalysators entstehende Wärme kann für den gesamten FCC-Prozess genutzt werden.

Die wichtigsten Fluidisierungsbereiche der Pilotanlage sind in der nachstehenden Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Überblick der verschiedenen Fluidisierungen in der FCC-Pilotanlage

Bereich	Medium	Fluidisierungszustand	Funktion
Boden	N ₂	Wirbelschicht	Gassperre, gleichmäßiger Partikeleinzug
Siphon			Katalysatorzirkulation, Gassperre und Stripper
Riser	N ₂ , Feed	pneumatischer Transport	Wärme und Stoffübergang zwischen Gas und Feststoff
Regenerator	Luft	Wirbelschicht	Energiebereitstellung und Koksabbrand
Kühler		Wanderbett	Temperaturregelung des Katalysators

5.3.2 Prozesse in der Technikumsanlage

Der Anlagenbetrieb und die dabei ablaufenden Prozesse werden nachfolgend beschrieben, um einen besseren Einblick in die Zusammenhänge der einzelnen Bereiche zu geben. Der gesamte FCC-Prozess der Pilotanlage ist in Abbildung 25 zusammengefasst.

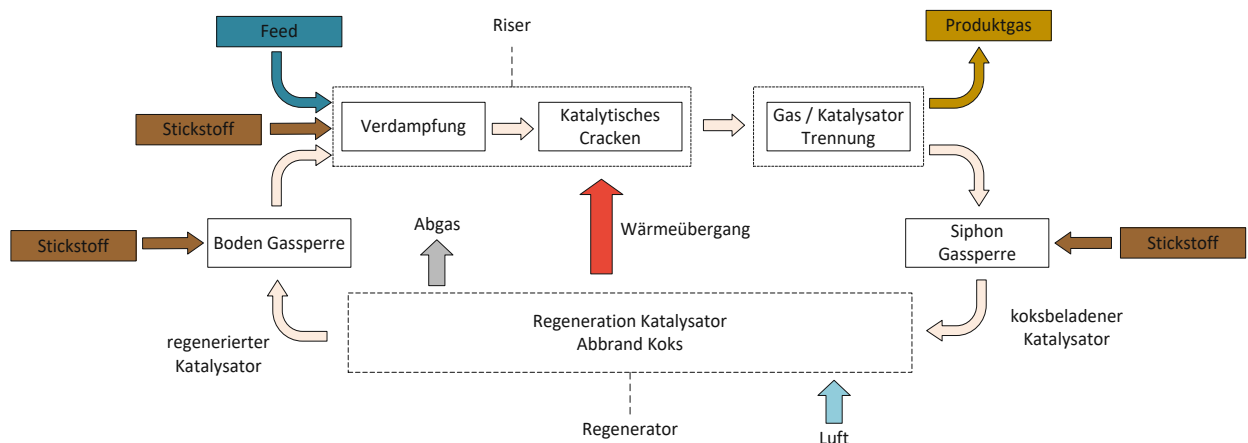


Abbildung 25: Prozesse in der FCC-Pilotanlage [19]

Zu Beginn werden die zu verwendenden Edukte auf 80 °C vorgeheizt und mit einer Zahnradschleuse in den Röhrenofen gepumpt. Dort wird der Feed auf maximal 350 °C aufgeheizt, also auf eine Temperatur knapp unter dem Siedebereich, bei der aber noch keine Crackvorgänge stattfinden. Danach werden die Edukte durch das Feedeinleitrohr in den Riser transportiert. Beim Kontakt des vorgeheizten Feed mit dem heißen Katalysator im Riser verdampft der Feed schlagartig und vollständig. Der endotherme katalytische Crackprozess beginnt, wobei der Katalysator im Laufe der Zeit mit Koks beladen wird. Durch das schlagartige Verdampfen kommt es zu einer Volumenexpansion, die zu einem nach oben gerichteten Strom führt. Zusätzlich ergibt sich eine „Molzählerhöhung“, weil aus großen Molekülen viele kleinere Spaltprodukte entstehen. Da ein Mol bei Normtemperatur (0 °C) im idealen Fall immer ein Volumen von 22,4 Litern einnimmt, steigt das Volumen beim Cracken deutlich an und der Produktgasstrom dehnt sich aus.

Am oberen Ende des Risers angekommen, trifft der mit Katalysator vermischte Produktgasstrom auf einen Partikelabscheider, der die beiden Komponenten voneinander trennt. Das Produktgas wird am Anlagenkopf abgezogen und entweder einer Analyse zugeführt oder mit Hilfe einer Fackel verbrannt.

Durch die Querschnittsvergrößerung beim Riseraustritt, kommt es zu einer Geschwindigkeitsverringern der Partikel unterhalb der Schwebegeschwindigkeit der Katalysatorpartikel. Der beladene Katalysator fällt nach unten und wird über das Rückführrohr dem Regenerationsbereich zugeführt. Im Regenerationsbereich wird die Koksenschicht des Katalysators durch Luftzufuhr verbrannt und die aktiven Zentren des Katalysators erneut freigelegt. Anschließend kann je nach Bedarf eine Kühlung des heißen Katalysatorbettes erfolgen, die aus drei Kühlschleifen besteht, die entweder mit Wasser oder mit Luft durchströmt werden können. Um eine gleichmäßige Temperaturverteilung zu erzielen, sind zusätzlich Leitbleche eingebaut. Am unteren Ende des Reaktors, im mit N₂ fluidisierten Bodenbereich, wird der Katalysator in die Einzugszone zurückgeführt und der Zyklus schließt sich.

Die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Qualität der FCC-Produkte sind die Reaktionstemperatur, der Feedmassenstrom, die Umlaufzeit, die Katalysatoraktivität und das C/O-Verhältnis.

5.3.3 Sicherheit

Bei den Versuchen an der Pilotanlage werden brennbare Flüssigkeiten eingesetzt, die in der Anlage kontrolliert erhitzt werden. Deswegen ist darauf zu achten, dass diese während des Betriebs nicht mit Sauerstoff in Kontakt kommen, da es sonst zur Bildung von explosionsfähigen Gemischen kommen kann. Sollte durch ein Leck in der Anlage oder einen Fehler bei der Betriebsführung Sauerstoff in den Reaktionsraum gelangen, muss der Feedzulauf sofort unterbrochen, die Heizung abgeschaltet, der Raum verlassen und Sicherheitspersonal verständigt werden. Zusätzlich muss speziell beim Aufheizen eine ausreichende Fluidisierung gewährleistet werden, um lokale Überhitzungen zu vermeiden.

Als Kontrolle der Luftgüte werden im Technikum portable Luftanalytoren verwendet, um vorzeitig vor zum Beispiel erhöhten Kohlenstoffmonoxidkonzentrationen zu warnen.

6 Carbonylsulfid

In den letzten Jahrzehnten hat Carbonylsulfid, kurz COS, vor allem durch seine Klimawirksamkeit als Treibhausgas zunehmend an Bedeutung gewonnen. In der chemischen Industrie und besonders der Raffinerietechnik ist das Gas vor allem wegen seiner stark korrosiven Eigenschaften und seiner Katalysatordeaktivierung bekannt. Besonders für Polymerisationsprozesse ist der Aktivitätsverlust des Katalysators problematisch, da die Effizienz des Prozesses deutlich gesenkt wird [24].

Im nachfolgenden Kapitel wird zunächst auf die Eigenschaften der Schwefelverbindung eingegangen und die Entstehung und Umwandlung von COS untersucht. Anschließend folgt die Beschreibung großtechnischer Verfahren zur Entfernung der Schwefelverbindung, und neue Forschungsergebnisse für zukünftige Lösungen werden beschrieben.

6.1 Allgemeines

Carbonylsulfid oder auch Kohlenstoffoxidsulfid, mit der Summenformel COS, ist ein farbloses und leichtentzündliches Gas.



Die Verbindung zeichnet sich durch ihre geringe chemische Reaktivität in der Atmosphäre und dadurch lange Lebenszeit aus. Natürliche Vorkommen der Schwefelverbindung sind im Erdgas, Flüssiggas, Kohlegas und Biogas, im Boden und in Pflanzen durch biologische Prozesse von Mikroorganismen, in der Atmosphäre oder Vulkanemissionen durch CS₂-Oxidation [25]. Die wichtigsten Eigenschaften von Carbonylsulfid sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Eigenschaften von COS [26]

Eigenschaften	
Farbe	farblos
Geruch	geruchlos bei hoher Reinheit
Sicherheit	entflammbar (blau), giftig
relative Molmasse	60,07 g/mol
Dampf-Dichte	2,485 kg/m ³
Siedepunkt (T _s)	-50,2 °C
Erstarrungspunkt (T _m)	-138,8 °C (feine Nadeln)
T _{kritisch}	105 °C
p _{kritisch}	61 atm
Explosionsgrenze [20]	6,5-29 %

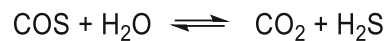
Gute Lösungsmittel für COS sind unter anderem alkoholisches Kaliumhydroxid (72 mL/mL bei 13,5 °C), Toluol (15 mL/mL bei 22 °C) oder Ethanol (8 mL/mL bei 22 °C). In Wasser ist das Carbonylsulfid nur mäßig löslich (0,8 mL/mL H₂O bei 13,5 °C).

6.2 Bildung von COS

Die Bildung von COS kann im Allgemeinen entweder über thermische Reaktionen oder durch Hydrolyse erfolgen.

6.2.1 Hydrolytische Bildung

Auf natürliche Weise erfolgt die COS Bildung hauptsächlich über eine reversible Hydrolyse [27].



Diese Reaktion wird vor allem durch den Wassergehalt der Umgebung beeinflusst, wobei bei trockenen Bedingungen bevorzugt COS gebildet wird, siehe Prinzip des kleinsten Zwanges (Le Chatelier). Die entstehenden Produkte der Hydrolyse (CO_2 und H_2S) sind sauer, was zu einer langsamen Reaktion führt, da COS in diesem pH-Bereich stabil ist [26].

6.2.2 Thermische Bildung

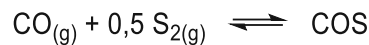
Über thermische Reaktionen von Kohlenstoff und Schwefelverbindungen kann ebenfalls COS gebildet werden. Mögliche Reaktionspartner für die thermische Bildung von COS sind in Tabelle 7 zusammengefasst [28].

Tabelle 7: Reaktanten und ihre Bedingungen zur COS Bildung [4]

Reaktionspartner	Bedingungen
$\text{CO} + \text{S}$	Gase durch ein Rohr bei 300 °C
$\text{CO}_2 + \text{S}$	kochender Schwefel
$\text{CO} + \text{FeS}$	600 – 1700 °C
$\text{CO}_2 + \text{FeS}$	600 – 1700 °C
$\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Palladium Katalysator 200 °C
$\text{CS}_2 + \text{SO}_2\text{ClOH}$	Geschlossenes Rohr bei 100 °C
$\text{CS}_2 + \text{CO}_2$	platinisierter Asbest erhitzt
$\text{CS}_2 + \text{SO}_3$	geschlossenes Rohr bei 100 °C
$\text{CS}_2 + \text{CrO}_3$	geschlossenes Rohr bei 180 °C
$\text{CS}_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	geschlossenes Rohr bei 110 °C
$\text{CS}_2 + (\text{CONH}_2)_2$	geschlossenes Rohr bei 200 °C
$\text{CS}_2 + \text{CH}_2\text{CONH}_2$	geschlossenes Rohr bei 210 °C
$\text{CS}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	glühendes Kupfer
$\text{CS}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}$	erhitzt
$\text{CS}_2 + \text{CH}_3\text{COOHg}$	kalte wässrige Lösung
$\text{SO}_2 + \text{C} + \text{O}_2$	S, H_2S und CS_2 wird auch gebildet
$\text{H}_2\text{S} + \text{COCl}_2$	Druck und 200 °C
$\text{CdS} + \text{COCl}_2$	260 – 280 °C
$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCSNHC}_6\text{H}_8$	220 – 240 °C Stickstoff Atmosphäre

Vor allem die Temperatur spielt bei der thermischen Bildung eine große Rolle, da bei einigen Reaktionen die Gleichgewichtskonstante mit steigender Temperatur abnimmt, was vermutlich auf die thermische Instabilität von COS zurückzuführen ist [26].

Ein Beispiel ist die Reaktion von Kohlenstoffmonoxid mit Schwefel:



Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich aus den folgenden Parametern:

$$K_p = P_{\text{COS}} / P_{\text{CO}} P_{\text{S}_2}^{0,5}$$

In Tabelle 8 sind empirisch ermittelte Gleichgewichtskonstanten bei unterschiedlichen Temperaturen zusammengefasst.

Tabelle 8: Gleichgewichtskonstanten bei unterschiedlichen Temperaturen [26]

K_p	$^{\circ}\text{C}$
$4,7 \times 10^4$	259,85
$9,0 \times 10^3$	301,85
$1,5 \times 10^3$	599,85
3,09	799,85

Der Zusammenhang kann wie folgt beschrieben werden: Mit steigender Temperatur sinkt die Gleichgewichtskonstante ab und die Reaktion verlangsamt sich bei Wärmezufuhr deutlich. Das bedeutet, dass die COS-Bildung mit steigender Temperatur abnimmt [26].

6.2.3 Bildung im FCC-Prozess

In dieser Arbeit ist vor allem die Bildung im FCC-Prozess von Bedeutung. Die neben der reversiblen Hydrolyse bedeutendste Reaktion von Raumtemperatur bis 900 °C ist die Bildung aus Schwefelwasserstoff und Kohlenmonoxid, das bei unvollständiger Verbrennung entstehen kann [28].



Die Reaktion ist bei Raumtemperatur leicht exotherm mit einer Reaktionsenthalpie von -10,79 kJ/mol. Das bedeutet, dass die Gleichgewichtskonzentration von COS in Gasströmen mit Zunahme der Temperatur sinkt. Die Temperatur hat auch einen Einfluss auf die parallel ablaufende Wassergas-Shift-Reaktion, die die Konzentrationen der Hauptgaskomponenten CO, CO₂, H₂O und H₂ verändert. Da die Konzentrationen von CO und H₂ einen Einfluss auf die Bildung von COS hat, ist diese Reaktion von Bedeutung.



$$\Delta H = -41,2 \text{ kJ/mol}$$

In der nachstehenden Abbildung 26 sind weitere mögliche COS-Bildungsreaktionen im relevanten Temperaturbereich zusammengefasst.

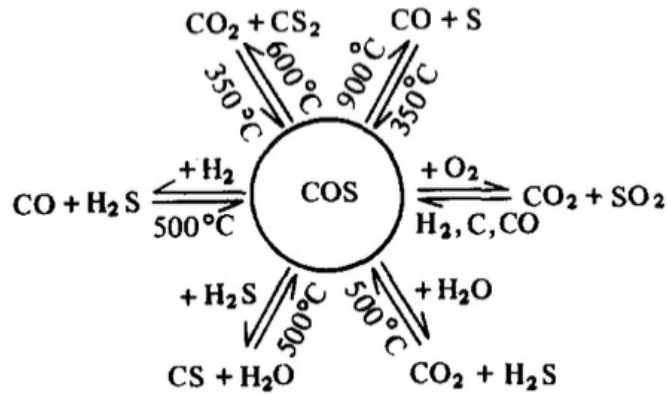


Abbildung 26: Bildung von COS über Gasphasenreaktionen [29]

6.2.4 Bildung im Regenerator des FCC-Prozesses

Vor allem bei unvollständigen Verbrennungen („partial-burn“) im Regenerator, also bei unterstöchiometrischen Sauerstoffkonzentrationen, kann es zur Bildung von reduzierten Schwefelverbindungen wie COS, H_2S oder CS_2 kommen. Der bei der Verbrennung entstehende Schwefelwasserstoff reagiert mit CO zu COS oder SO_2 . Der wichtigste Einflussparameter ist daher die Konzentration an Kohlenstoffmonoxid. Bei höheren CO-Konzentrationen ist die Bildung von COS dominant, bei einem geringeren Level von Kohlenstoffmonoxid bildet sich vor allem SO_x . In der nachstehenden Abbildung 27 sind die Bildungsmechanismen zusammengefasst [30].

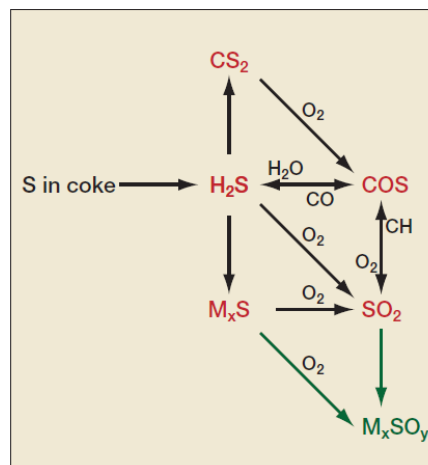


Abbildung 27: Reaktionswege von Schwefelverbindungen im Regenerator [30]

Die Bildung von COS im Regenerator trifft hauptsächlich das Regeneratorabgas und hat somit keinen direkten Einfluss auf das Produktgas.

6.3 COS-Entfernung

Die Abtrennung von COS ist vor allem beim Downstreaming in der Erdölindustrie von großer Bedeutung, da der durch die Hydrolyse entstehende Schwefelwasserstoff stark korrosiv ist. Zusätzlich degeneriert das Carbonylsulfid die teuren Katalysatoren der Polymerindustrie, was die effiziente und vollständige Polymerisierung der Monomere verhindert. Im Zuge dieser Arbeit ist vor allem die Abtrennung von COS aus der C3-Fraktion wichtig, weswegen im Folgenden ein starker Fokus auf der Abtrennung von COS von Propan und Propylen liegt.

Oftmals ist die selektive Entfernung der Schwefelkomponente jedoch problematisch. Das Trennproblem von COS von der C3-Fraktion liegt an den sehr ähnlichen Siedepunkten von Carbonylsulfid, Propan und Propylen (COS $-50,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, Propan $-44,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Propylen $-47,6\text{ }^{\circ}\text{C}$). Durch die geringe Polarität des Moleküls ist es schwierig durch Molekularsiebe eine Aufreinigung zu erzielen. Oft tauschen auch polarere Moleküle wie H_2O und H_2S sowie auch CO_2 das Carbonylsulfid vom Absorberbett aus [27].

Beim Trennen der Gasfraktionen befindet sich 90 % des vorhandenen COS in der C3-Fraktion und die restlichen 10 % in der C2-Fraktion [31]. Wie die Praxis zeigt, befindet sich das COS bei der weiteren destillativen Auftrennung fast vollständig in der Propylenfraktion, die wirtschaftlich am interessantesten ist. In Abbildung 28 ist das Trennproblem veranschaulicht.

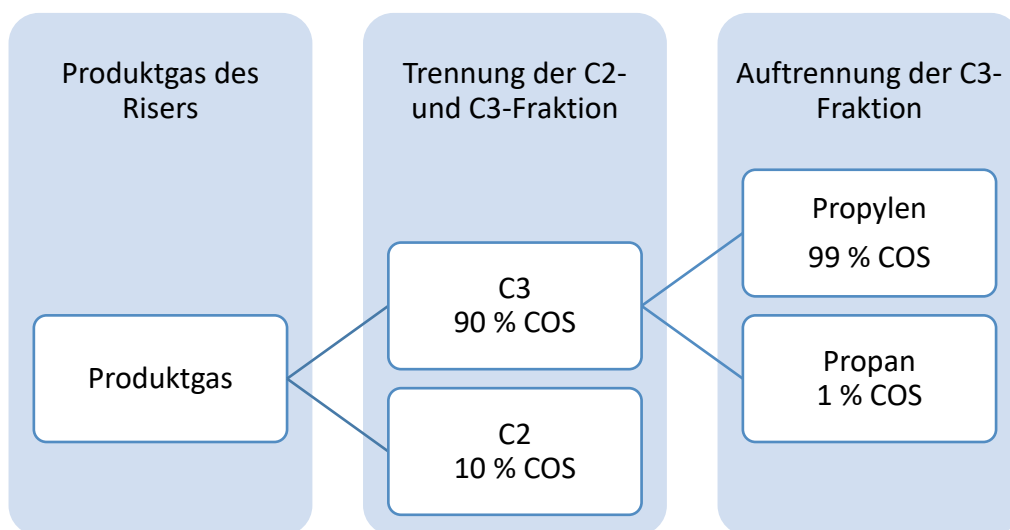


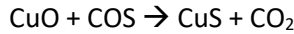
Abbildung 28: Trennproblem von COS von Propylen [31]

Wie zu Beginn erwähnt zeichnet sich COS durch eine hohe chemische Stabilität aus, kann jedoch über thermische Spaltung, Hydrolyse, Oxidation oder Reduktion umgewandelt werden [26]. Üblicherweise werden diese verschiedenen Techniken zur Entfernung von COS angewendet [27]:

- i. Festbett-Adsorption
- ii. Chemisorption durch Alkanolamine
- iii. Hydrolyse zu Schwefelwasserstoff

6.3.1 Festbett-Adsorption

Bei dieser Methode wird das COS an der Oberfläche eines Festkörpers selektiv angereichert und somit aus dem Gasstrom entfernt. Dabei kann das COS physikalisch oder chemisch an das Adsorbentmaterial gebunden werden. Ein Beispiel für ein chemisch reaktives Adsorbens ist Kupferoxid, wobei durch die Reaktion mit COS ein schwerlösliches Sulfid entsteht.



Die Festbett-Adsorber können in regenerierbare, nicht regenerierbare und Hybridsysteme eingeteilt werden. Im Folgenden wird auf die einzelnen Bereiche näher eingegangen.

Nicht regenerierbar: Das bekannteste Verfahren, bei dem das Adsorbentbett nicht regeneriert werden kann, ist das BASF-Verfahren [32], das in Abbildung 29 dargestellt ist.

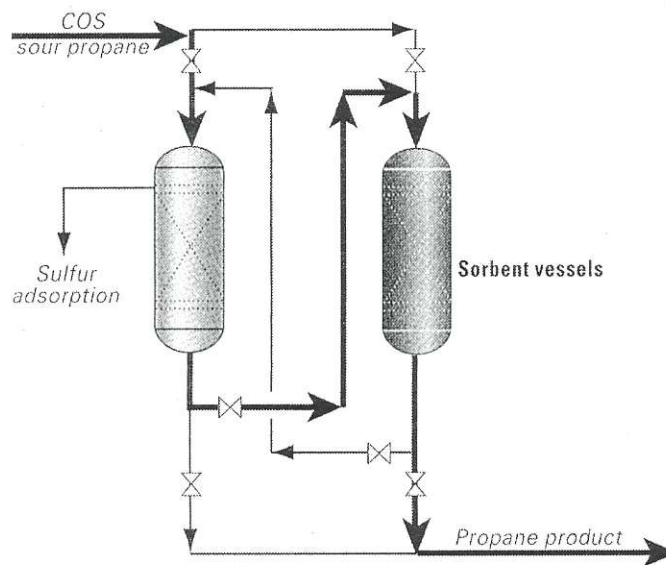


Abbildung 29: Schema des BASF-Prozesses [32]

Beim BASF-Prozess handelt es sich um eine einstufige direkte Adsorption ohne Vorheizen. Bei dem zugrundeliegenden Verfahren handelt es sich um eine Chemisorption, bei der eine irreversible Bindung des COS mit dem Adsorbens zu Metallsulfiden stattfindet. Als Adsorbens wird eine Mischung aus Kupfer-, Zink- und Aluminiumoxiden verwendet, die eine hohe Schwefelbeladungskapazität erlaubt. Das Verfahren wird sehr oft bei Upstream-Reinigungsprozessen von Propylen bei Polymerisationsanlagen verwendet, weil die erlaubte Restkonzentration der einzelnen Schwefelverbindungen im ppb-Bereich liegt.

+	-
häufiger Sorbens-Ersatz ermöglicht hohe Flussraten	häufiger Sorbentstausch führt zu hohen Kosten
hohe Schwefelbeladungskapazitäten (20 g/kg)	Sorbens muss getrocknet werden (maximal 6-8 g H ₂ O/kg)

Regenerierbar: Das bekannteste regenerierbare, industrielle Verfahren, um COS aus C₃-Gasströmen zu entfernen, ist der *Selexsorb®-Prozess* (vgl. Abbildung 30).

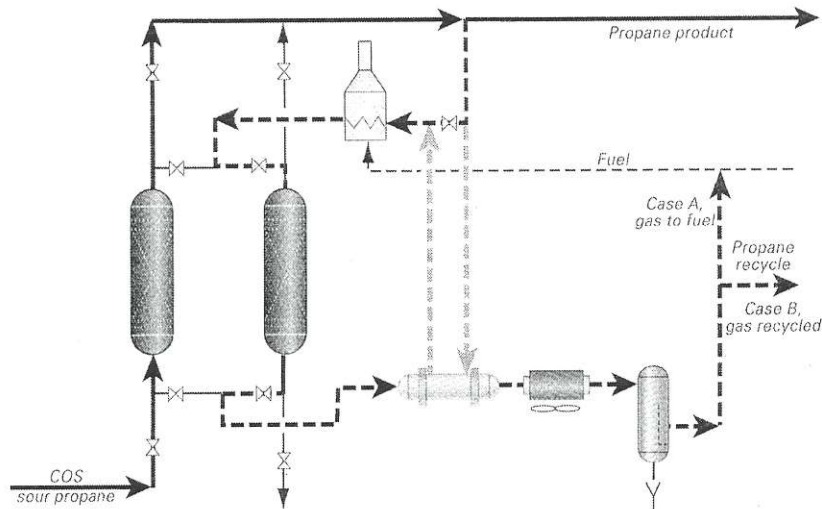


Abbildung 30: Selexsorb®-Prozess [32]

Der Prozess ist einstufig aufgebaut und verwendet Selexsorb® (reines oder dotiertes Aluminiumoxid) für die selektive Chemisorption von COS, CO₂, H₂S und CS₂. Durch das Verfahren kann die Konzentration von COS im Gasstrom auf weniger als 20 ppb reduziert werden. Zusätzlich wird auch H₂S und Wasser vom recycelten Wasserstoffstrom adsorbiert und somit entfernt.

+	-
zusätzliche Schwefelbeladung bei höherer Regenerationsfrequenz (quasi-kontinuierlich mit zwei wechselnden Batchreaktoren)	Sorbensperformance erniedrigt bei Temperaturen kleiner als 48,8 °C.

Hybrid:

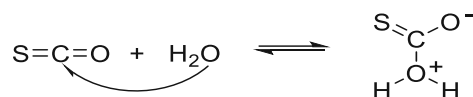
Das Hybridverfahren wird aufgrund der hohen Investitionskosten industriell selten eingesetzt und ist durch einen dreistufigen Hydrolyseprozess mit einer nicht regenerierbaren Adsorption und einem 4Å-Molekularsieb gekennzeichnet. Als Katalysator werden entweder Aluminium-, Zink- oder Kupfermetalloxide verwendet, um COS zu entfernen [32].

+	-
zusätzliche Schwefelbeladung bei höherer Regenerationsfrequenz (quasi-kontinuierlich mit zwei wechselnden Batchreaktoren)	durch Komplexität hohe Investitionskosten
Regenerationsgas kann recycelt werden	regelmäßiger Austausch des Schwefeladsorbens
niedrige Langzeit-Operationskosten (Wartungskosten)	

6.3.2 Entfernung durch Alkanolamine

Eine weitere Möglichkeit der Entfernung ist eine Chemisorption mit primären, sekundären und tertiären Aminen. Diese Art der Entfernung erfolgt in Flüssigkeiten und ist vor allem durch die einfachere Realisierbarkeit sehr attraktiv.

Der Reaktionsmechanismus der Entfernung durch Alkanolamine erfolgt über die Bildung eines Zwitterions, das anschließend durch eine Base deprotoniert wird. Dadurch entsteht ein Thiocarbamat, das einfach entfernt werden kann. Der zwitterionische Zustand der Reaktion ist nachstehend dargestellt und beschreibt eine Verbindung, die sowohl eine positiv als auch eine negativ geladene funktionelle Gruppe besitzt.



Da COS strukturell sehr ähnlich zu CO₂ ist, erfolgt die Reaktion mit Aminen über den gleichen Reaktionsmechanismus. Lediglich die Reaktionsraten sind für COS deutlich geringer, was die Aufreinigung erschwert. Der Unterschied der beiden Verbindungen liegt hauptsächlich darin, dass CO₂ deutlich saurer ist und somit leichter von den basischen Aminen gebunden werden kann.

Je nach Anwendung und Prozesseigenschaften eignen sich die unterschiedlichen Alkanolamine besser oder schlechter für die Entfernung von COS. In Tabelle 9 sind die gängigsten Amine zur Entfernung von COS und ihre Eigenschaften zusammengefasst [33].

Tabelle 9: Übersicht der relevantesten Amine zur Entfernung von COS [33]

Amine	Eigenschaften
Monoethanolamin (MEA)	irreversible Reaktion, hoch effektiv, bei hohen COS Konzentrationen starke Degradation
Diethanolamin (DEA)	wenig korrosiv, gering flüchtig
Diglycolamin (DGA)	niedriger Dampfdruck, in hohen Konzentrationen verwendbar, niedrigere Zirkulationsraten als bei MEA, bei hohen COS-Konzentrationen starke Degradation
Diisopropanolamin (DIPA)	sekundäres Alkanolamin, nicht korrosiv, sterisch gehindert (2 Propanolgruppen), beim Shell-Prozess eingesetzt
Methylmonoethanolamin (MMEA)	sekundäres Alkanolamin, hohe Basizität, höhere Reaktionsrate als MEA, DGA, DEA und DIPA, hohes Potential für selektive Entfernung
Methyldiethanolamin (MDEA)	tertiäres Amin, niedrigere Reaktivität als bei CO ₂ , generell nicht so reaktiv

Amine	Eigenschaften
Morpholin (MOR)	zyklisches Amin, höhere Reaktionsraten als normale Amine
Zugabe von Piperazin (PZ)	Prozessbeschleunigung [34]

Generell erfolgt die zuvor beschriebene zwitterionische Deprotonierung für Polyamine deutlich schneller als für Monoamine. Der Grund dafür liegt in der Struktur der Polyamine, da sie im Vergleich pro Mol mehr Aminogruppen besitzen [35].

6.3.2.1 Sulfinol®-X-Prozess

Der Sulfinol®-X-Prozess ist wie das BASF-Verfahren und der *Selexsor*-Prozess ein großtechnisch industriell eingesetztes Verfahren und ist ein Beispiel für die Entfernung von COS mit Alkanolaminen. Beim Sulfinol®-X-Prozess der Shell Global Solutions handelt es sich um einen einstufigen sauren Gasentfernungsprozess. Als Lösungsmittel wird hier Sulfinol®-X verwendet, das die Vorteile von Sulfinol-Hybridlösungsmitteln (Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid und Wasser) und Methyldiethanolamin (MDEA) kombiniert. Zusätzlich wird Piperazin zugegeben, um die Reaktionskinetik von CO₂ zu verbessern und die COS-Hydrolyse zu beschleunigen [36]. In Abbildung 31 ist der ursprünglich verwendete Prozess und seine Weiterentwicklung dargestellt.

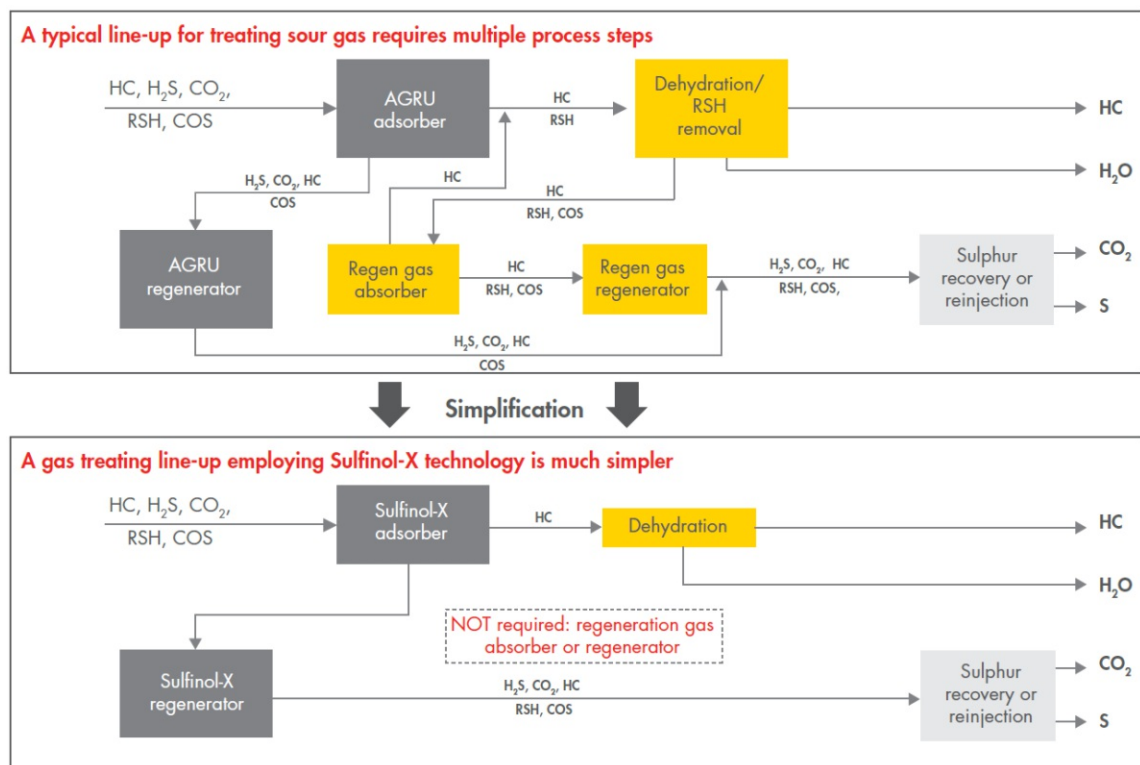


Abbildung 31: Schematischer Aufbau des Sulfinol®-X-Prozesses [34]

Im ursprünglichen Verfahren wird zunächst eine AGRU (Acid Gas Removal Unit) verwendet, um H₂S, CO₂ und geringe Mengen von COS zu entfernen. Mercaptane und Wasser werden im nächsten Schritt mit einem Molekularsieb eliminiert. Im weiteren Downstream-Prozess können COS und andere organische Sulfide beseitigt werden.

Der untere Teil der Grafik zeigt den Prozess des neu entwickelten Sulfinol®-X-Verfahrens. Dabei werden H₂S, CO₂, RSH, COS und organische Sulfide in der AGRU entfernt und das Molekularsieb dient ausschließlich der Dehydratation. Durch diese Weiterentwicklung wird kein Gasabsorber oder Regenerator mehr benötigt.

Die Vorteile des neu entwickelten Sulfinol®-X-Verfahrens sind unter anderem [34]:

- Entfernen der Komponenten in einem Arbeitsschritt
- Schnellere CO₂- und COS-Entfernung
- Schnellere RSH-Entfernung aufgrund der verbesserten Löslichkeit
- Höhere Beladungskapazitäten, damit Reduktion der Lösungsmittelzirkulation
- Geringere Anforderungen an den Dampf aufgrund einer kleineren Zirkulationsrate
- Geringere Kohlenwasserstoff-Absorption wegen verringerter Löslichkeit
- Verringerte Lösungsmitteldegenerierung (Aufbereitung seltener notwendig)

6.3.3 Hydrolyse

Für die Hydrolyse wird vor allem bei niedrigen Temperaturen ein Katalysator verwendet, wobei kommerziell hauptsächlich Aluminium eingesetzt wird. Eine Alternative wäre Titan, das eine vollständige Konversion von COS zu H₂S ermöglicht. Der Reaktionsmechanismus wird sehr kontrovers diskutiert, der derzeit anerkannte Mechanismus ist in der nachstehenden Abbildung 32 dargestellt.

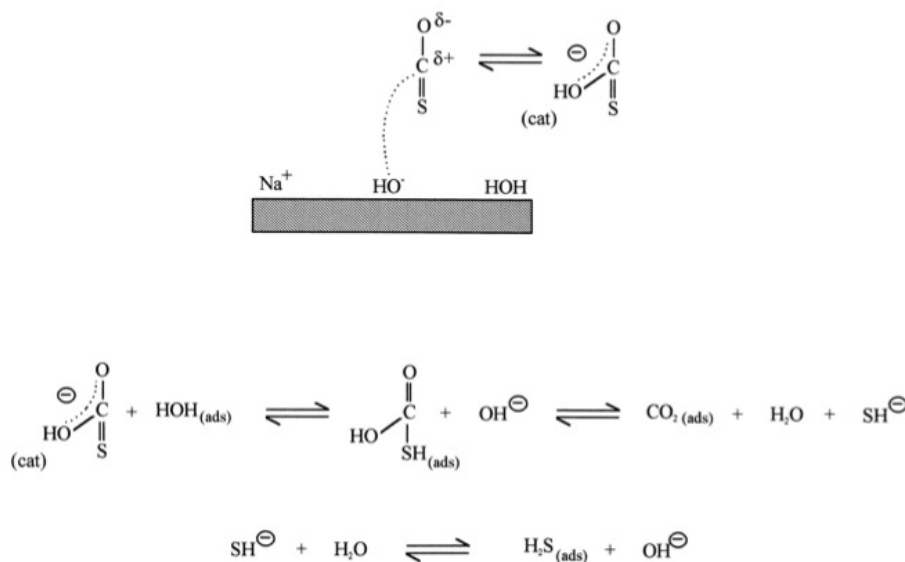


Abbildung 32: Zwitterionischer Mechanismus der COS-Hydrolyse [37]

Zu Beginn erfolgt die Absorption von H₂O auf den basischen OH-Gruppen der Aluminiumoberfläche, und es bildet sich ein aktiviertes Intermediat (siehe Abbildung 32). An diesem kann das COS entweder direkt reagieren oder adsorbiert physikalisch an die Katalysatoroberfläche, um anschließend mit dem H₂O zu reagieren. Das Reaktionsgleichgewicht liegt stark auf der Produktseite (OH⁻ und H₂S), da das Wasser sehr stark absorbiert und das produzierte H₂S nicht oder nur sehr schwach an die Oberfläche adsorbiert [37].

6.3.4 Neue Forschungen für alternative Verfahren

6.3.4.1 Zeolithe und Doppelschicht-Hydroxide

Bei Doppelschicht-Hydroxiden, kurz LDH, handelt es sich um Hydroxide mit zwei- oder dreiwertigen Kationen in der Hauptschicht und verschiedenen anorganischen und organischen Verbindungen. Die Aufnahme von COS in LDH ist mit 1 - 4 % relativ gering, was auf die geringe Polarität zurückzuführen ist. Für eine effiziente COS-Entfernung wird daher hauptsächlich die katalytische Hydrolyse verwendet, bei der anschließend das entstandene H₂S aufgrund seiner höheren Polarität, leichter adsorbiert werden kann. Der Katalysator der Hydrolysereaktion basiert meistens auf Aluminium, wobei seine Effizienz durch zusätzliche Alkali-, Erdalkali- sowie Übergangsmetalle (Fe, Zn, Ni, Cu oder Co) oder Seltenerdmetalloxiden verbessert werden kann. Durch die irreversible Reaktion mit Natriumcarbonat erfolgt ein hoher Basenverbrauch, wodurch die Anzahl an basischen Gruppen am Katalysator laufend verringert wird. Daher hat der Katalysator eine begrenzte Einsatzdauer [38]. Der größte Unterschied zu den derzeit eingesetzten Katalysatoren sind somit die basischen Gruppen des Katalysators.

Bei der COS-Hydrolyse über LDH basierende Materialien wird der Katalysator für eine bessere Konversionsrate zuerst in-situ durch Kalzination unter Luft bei 300 °C oder für Mischoxide bei 450 °C für eine halbe Stunde aktiviert [38]. In Tabelle 10 sind die unterschiedlichen LDH-Materialien zusammengefasst.

Tabelle 10: Übersicht der COS-Konversion durch LDH [38]

		50 °C	100 °C	150 °C	200 °C
Mg-Al(CO ₃)	COS-Konversion [%]	7	100	-	-
Mg-Al(CO ₃) kalziniert		58	100	-	-
Mg-Al(NO ₃)		3	6	100	8
Mg-Al(NO ₃) kalziniert		3	9	32	36
Zn-Al(CO ₃)		8	92	0	-
Zn-Al(CO ₃) kalziniert		0	24	-	48
Zn-Al(NO ₃)		0	0	100	0
Zn-Al(NO ₃) kalziniert		0	12	-	41
Ni-Al(CO ₃)		0	83	0	-
Ni-Al(CO ₃) kalziniert		44	100	-	0
Ni-Al(NO ₃)		0	0	-	-
Ni-Al(NO ₃) kalziniert		12	100	-	-
γ-Al ₂ O ₃		26	100	-	-

Wie in der Tabelle ersichtlich führt Mg²⁺ als Kation zu den höchsten Basizitäten. Der Austausch von Nitrat (NO₃⁻) durch Carbonat (CO₃²⁻) verringert die Basizität allerdings.

Bei Zeolithen, siehe Abbildung 33, handelt es sich um eine Gerüststruktur aus Aluminat- und Silikat-Tetraedern, wobei Aluminium und Silizium über Sauerstoffatome verbunden sind. Dadurch bildet sich ein gleichförmiges Netzwerk von Mikroporen, die andere Substanzen je nach Porengröße adsorbieren können.

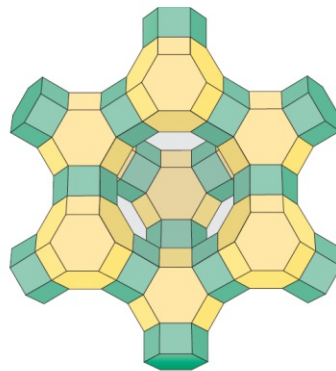


Abbildung 33: Struktur eines X-Zeolithen [39]

Die Hydrolyse über metall-ausgetauschte X-Zeolithe erfolgt über einen nucleophilen Angriff einer basischen Hydroxylgruppe an dem COS-Kohlenstoffatom. Durch ihre hohe Oberflächenbasizität eignen sich vor allem CsNaX und NaX gut. Bei der Anwesenheit von Basen wird die Hydrolyseaktivität weiter erhöht. In Tabelle 11 sind verschiedene X-Zeolithe aufgelistet [38].

Tabelle 11: COS-Konversion verschiedener metallausgetauschter X-Zeolithe [38]

		50 °C	100 °C	150 °C	200 °C
CsNaX	COS-Kon- version [%]	10	85	100	-
NaX		2	6	100	-
BaX		1	3	12	100
CaX		1	2	4	5
MgNaX		1	2	4	5

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Affinität von COS für metallausgetauschte Zeolithe höher ist und vor allem die Basizität eine Schlüsselrolle spielt [38]. Da die Zeolithe saure Zentren haben, ist die Affinität zu basischen Verbindungen hoch.

6.3.4.2 Metall modifizierter aktivierter Kohlenstoff

Eine zweite Innovation ist aktivierter Kohlenstoff, der aufgrund seines geringen Preises sowie seiner guten Modifizierbarkeit sehr attraktiv ist. Ein Beispiel ist ein Cu-Co-K-aktivierter Kohlenstoff zur Entfernung von COS. Je mehr COS vorhanden ist, desto kürzer sind die Durchbruchzeiten, siehe Abbildung 34 und Abbildung 35.

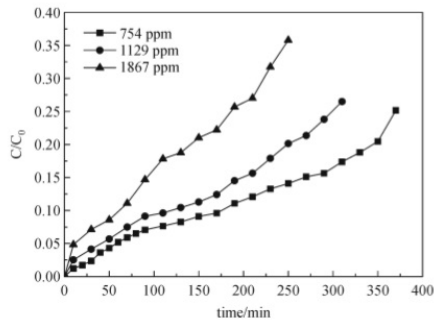


Abbildung 34: Effekt von COS-Konzentration auf die Entfernung

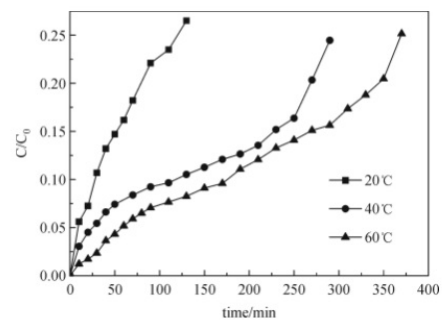


Abbildung 35: Effekt von Reaktionstemperatur auf die COS-Entfernung

Weitere Einflussfaktoren sind Temperatur, Feuchtigkeit, Porengröße des Katalysators und Konkurrenzsubstanzen. Bei höheren Temperaturen und höherer Feuchtigkeit im Gas steigt die Absorption. Die Durchbruchkapazität sinkt bei Anwesenheit von polaren Konkurrenzsubstanzen wie zum Beispiel H_2S und CS_2 , die eine hohe Affinität zum Katalysator haben [24].

6.4 Messtechnik für COS

Die Analyse von Schwefelverbindungen in verschiedenen Matrices, also mit verschiedenen Hintergründen, ist für die Analytik nach wie vor eine große Herausforderung. Der Grund hierfür ist, dass Schwefelverbindungen oft in sehr geringen Konzentrationen (ppb Bereich) vorliegen und reaktiv sind. Die Spurenanalytik versucht die Herausforderung der Messung von geringen Konzentrationen in einer komplexen Matrix zu lösen. Dabei sind die Hauptschwierigkeiten vor allem Interferenzprobleme zwischen Haupt- und Nebenbestandteilen. Weiters ist bekannt, dass Schwefelverbindungen absorbierende, adsorptive, photooxidative und metallkatalytische oxidative Eigenschaften aufweisen. Dies führt zu irreversibler Adsorption, katalytischen Reaktionen oder Umlagerungen [40].

Ein Beispiel für die Schwierigkeiten eines industriellen COS-Tests ist der oft eingesetzte „ASTM Copper-Strip-Corrosion-Test“. Herausforderungen der Messung sind, dass das vorhandene COS leicht zu H_2S hydrolysiert werden kann und die optische Beurteilung der Farbveränderung des Streifens nicht immer eindeutig ist. Da der Preis für Propylen laufend steigt, kommt es zu einem größer werdenden ökonomischen Spielraum für die Entfernung und Detektion von störenden Faktoren [32].

Um COS im Spurenbereich zu messen, gibt es derzeit zwei gängige Messprinzipien: die GC-Analyse und optische Methoden. Da COS im dynamischen Gleichgewicht mit H_2S vorliegt, ist vor allem eine online-Analyse von großem Interesse.

6.4.1 Quantenkaskadenlaserspektroskopiesensor für COS im ppb Bereich

Bevor auf den speziell entwickelten Sensor eingegangen wird, werden zunächst ein paar Grundlagen behandelt.

Die direkte Absorption der Spektroskopie ist eine laserbasierte Absorptionsmethode, bei der ein Laserstrahl durch eine Gasprobe geschickt wird. Wenn die Frequenz des Lasers nahe eines atomaren oder molekularen Übergangs ist, wird dieser Frequenzbereich absorbiert und die detektierbare Intensität nimmt ab. Über das Lambert-Beer'sche-Gesetz kann die Konzentration der Probe bestimmt werden.

$$E_{\lambda} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d$$

Der Nachteil dieser Technik besteht darin, dass ihre Empfindlichkeit durch niederfrequentes Rauschen (1/f-Rauschen) im Signal begrenzt wird. Durch Modulationstechniken kann die Detektion zu höheren Frequenzen verschoben werden, wodurch das Rauschen stark verringert werden kann. Die bekannteste Technik ist die Wellenlängenmodulationsspektroskopie, kurz WMS. Die Frequenz wird üblicherweise im kHz-Bereich moduliert, um die Frequenz im Bereich des Übergangs zu erhöhen. Das resultierende periodische Detektorsignal wird unter Verwendung eines Lock-In-Verstärkers mit einem Vielfachen der Modulationsfrequenz demoduliert [41]. Der Lock-In-Verstärker ermöglicht die Messung schwacher Signale, indem es das Signal-Rauschverhältnis durch einen Bandpassfilter verbessert.

Der selektive, sensitive in der Industrie einsetzbare Gassensor basiert auf 2f-Wellenlängenmodulationsspektroskopie und wurde speziell für die Analyse schwefelhaltiger Prozessfluide wie Schwefelwasserstoff, Mercaptane oder Carbonylsulfid entwickelt, um Produktionskontrollen und Prozessüberwachung durchzuführen. Das Messprinzip, siehe Abbildung 36, folgt der Wellenlängenmodulationsspektroskopie unter der Verwendung eines Quantenkaskadenlasers [42].

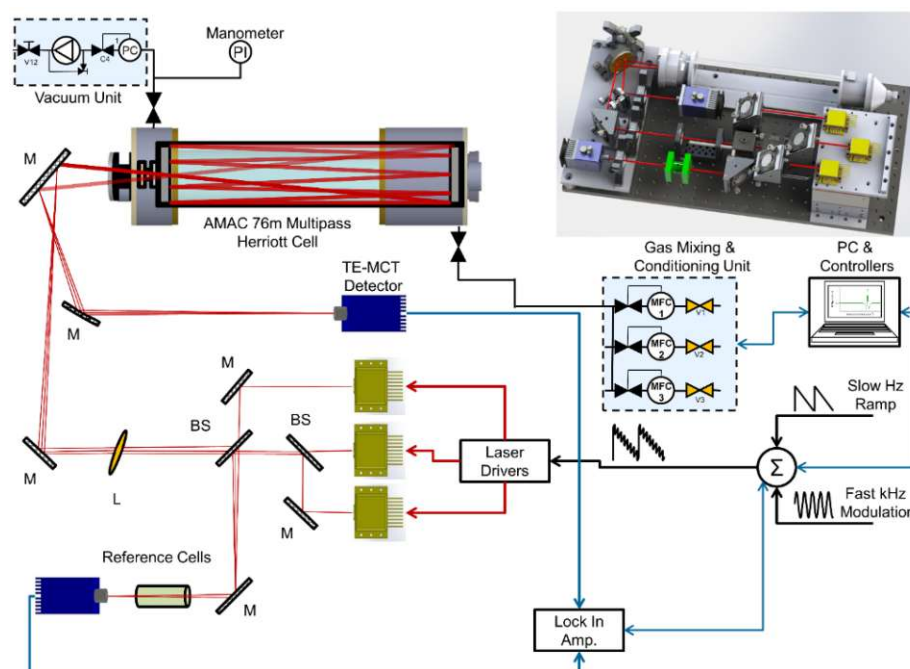


Abbildung 36: 2-f Wellenlängenmodulationsspektroskopie für die COS-Messung [42]

Ein Quantenkaskadenlaser ist ein Halbleiterlaser, wobei das Licht durch elektronische Intersubbandübergänge im Leiterband gebildet wird. Der Unterschied zu regulären Diodenlasern liegt somit in der Lichterzeugung, siehe Abbildung 37.

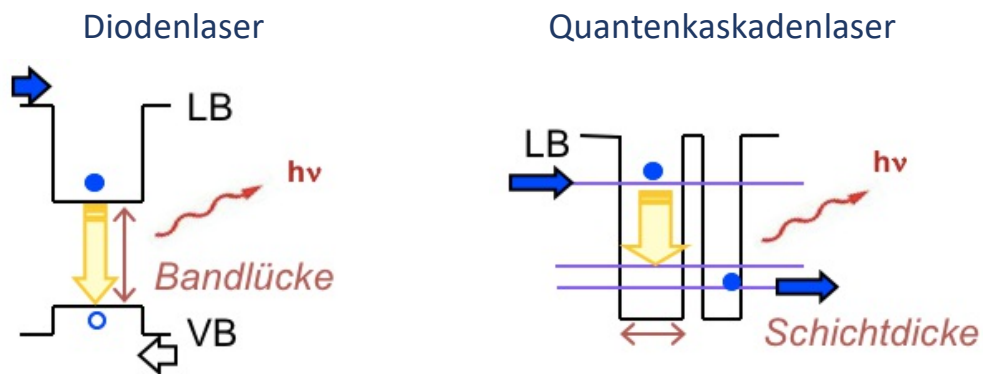


Abbildung 37: Prinzip der Laserstrahlerzeugung im Vergleich [42]

Bei einem Diodenlaser entsteht das Licht durch elektronische Übergänge zwischen Leitungs- und Valenzband, indem Elektronen-Lochpaare rekombinieren. Die Emissionswellenlänge ist somit eine Funktion der Bandlücke der Halbleitermaterialien, was auch als „band gap slavery“ bezeichnet wird. Das bedeutet, dass die Wellenlänge des Lasers vom Halbleitermaterial abhängt und nicht verändert werden kann. Beim Quantenkaskadenlaser, kurz QSL, wird das Laserlicht durch unipolare Intersubband-Übergänge erzeugt, siehe Abbildung 38.

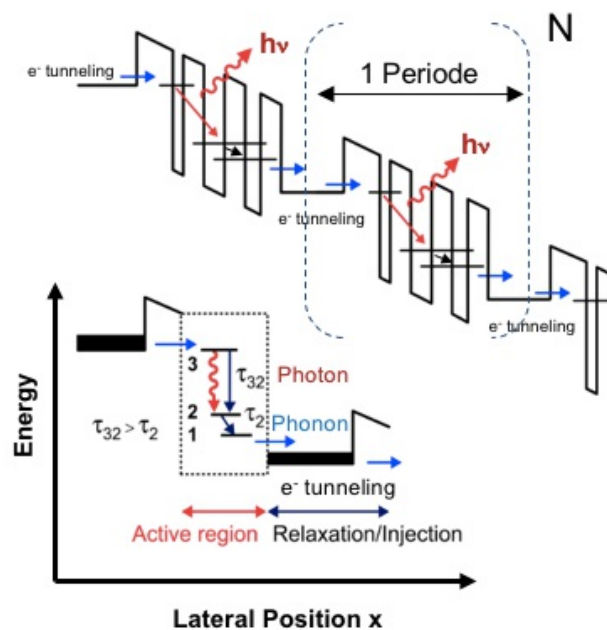


Abbildung 38: Intersubband-Übergänge des Quantenkaskadenlasers [42]

Bei dieser Art der Lichtemission entsteht der Laserstrahl durch elektronische Übergänge innerhalb des Leitungsbandes. Diese Übergänge erfolgen zweistufig, wodurch die Emissionswellenlänge eine Funktion der Schichtdicke und der Abfolge der Halbleitermaterialien ist. Somit kann die Emissionswellenlänge des Lasers verändert werden, wodurch „Band Gap Engineering“ möglich wird [42].

7 Methodik

Im Laufe der Diplomarbeit wurden vier Versuchsreihen durchgeführt. Zu Beginn wurden Versuche mit reinem Vakuumgasöl durchgeführt, um die Matrix für die COS Analytik zu bestimmen. Bei der Matrixbestimmung wurden die Hintergrundsignale des Base Cases untersucht, um eine COS Analytik im ppb Bereich zu gewährleisten.

Anschließend erfolgten Versuchsreihen mit einer Zumischung von jeweils 2,5 m%, 5 m% und 10 m% atmosphärischem Rückstand, wobei der Gesamtschwefelgehalt des Einsatzfeeds mit erhöhter Zumischung des Rückstandes steigt. Bei allen durchgeführten Versuchen wurde das Produktgas, durch die auf der TU Wien entwickelte Quantenkaskadenlasermessung und über den online GC-Analysator der OMV, auf COS analysiert.

Um ein vergleichbares Ergebnis mit der Großanlage der OMV Schwechat zu gewährleisten, wurde die Anlage mit den folgenden Gleichgewichtsspezifikationen aus Tabelle 12 und Tabelle 13 gefahren.

Tabelle 12: Temperaturen der Anlagenversuche

Temperaturen	[°C]
Feedvorwärmung	80
Röhrenofen	300-350
Riser _{mittel}	550
Freeboard	560
Regenerator	600-610

Tabelle 13: Fluidisierungsraten der Anlagenversuche

Fluidisierung	[NL/min]
Boden	4,0
Siphon	10,0
Riser	0,1
Regenerator	30,0
Kühler	8,0

Weitere wichtige Parameter sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Indirekt bestimmte Prozessparameter

Weitere wichtige Kennzahlen	
Umlaufrate	1,2-1,5 kg/min
C/O	30-40 []
Feedrate	2,4-2,5 kg/h

7.1 Einsatzstoffe

7.1.1 Vakuumgasöl

Vakuumgasöl, kurz VGO, ist der Siedeschnitt von 350 °C bis 560 °C. Es handelt sich um das Kopf-Produkt der Vakuumfraktionierung und besteht hauptsächlich aus Paraffinen, Napthenen und Aromaten. Der Siedeverlauf des VGO ist in Abbildung 39 dargestellt.

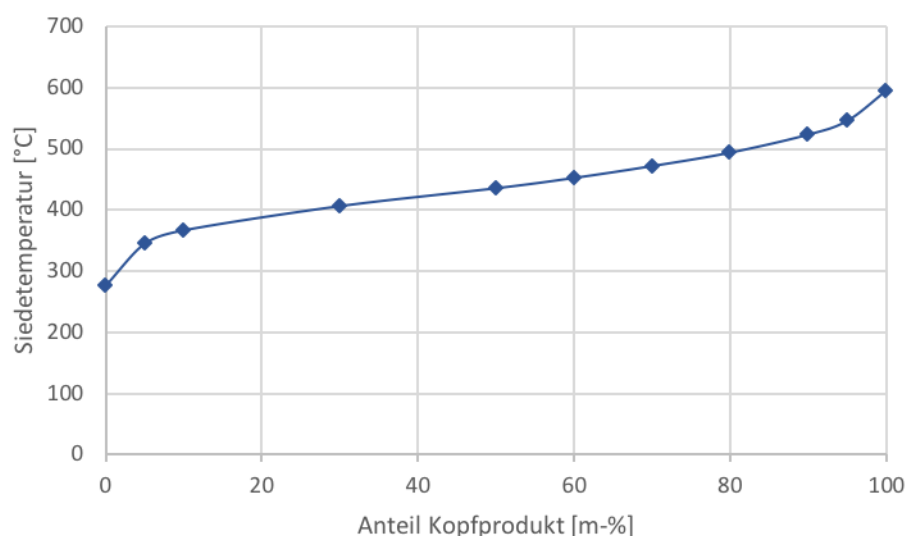


Abbildung 39: Siedeverlauf des VGO

Nebenbestandteile sind Schwefelverbindungen, Stickstoffverbindungen und Metallsalze aus Vanadium, Nickel und Natrium, die den FCC-Katalysator schon in geringen Mengen vergiften. Diese Verbindungen blockieren einen Teil der sauren Zentren des Katalysators, was zu einem geringeren Umsatz führt. Die Nebenverbindungen unterscheiden sich anhand der Reversibilität der Verbindung zum Katalysator. Während Stickstoff- und Schwefelverbindungen reversibel an die sauren Zentren des Katalysators binden, blockieren Schwermetalle das katalytische Zentrum irreversibel. Um diesen Reaktivitätsverlust zu minimieren wird das VGO in einer HDS-Anlage durch Hydrierung entschwefelt. In Tabelle 15 sind die wichtigsten Kenndaten des eingesetzten Vakuumgasöls zusammengefasst. Diese wurden von der OMV zur Verfügung gestellt.

Tabelle 15: VGO-Parameter der OMV nach der HDS

VGO-Kenndaten		
Kinematische Viskosität bei 100 °C	6,25	mm ² /s
Gesamtschwefel	214,0	mg/kg
Gesamtstickstoff	143,0	mg/kg
Nickel	2,0	mg/kg
Vanadium	2,0	mg/kg
Aromatengehalt	32,6	m%
Koks	0,06	m%

Der Gesamtschwefel im VGO nach der HDS3 ist von der Zeit nach der letzten Katalysatorregeneration abhängig, da der Katalysator zunehmend beladen wird. Dadurch steigt der Schwefelgehalt im VGO an, siehe Abbildung 40 .

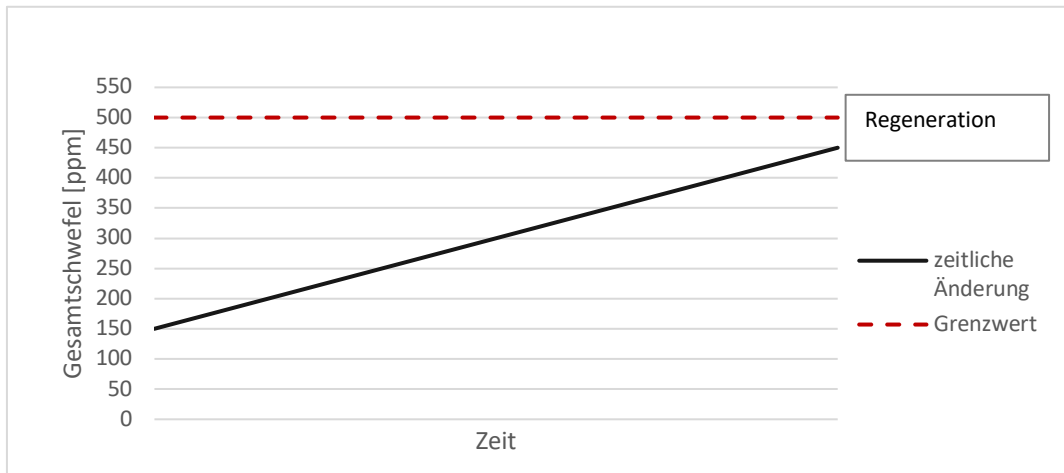


Abbildung 40: Schwefelverlauf im VGO nach der HDS

Um die Schwefelgrenzwerte in den Produkten einhalten zu können, wurde von der OMV AG ein maximaler Grenzwert von 500 ppm definiert. Wenn der Schwefelgehalt 450 ppm erreicht, wird der Katalysator regeneriert, und der Zyklus beginnt von Neuem. Dieser „End of Run“, 50 ppm unter dem oberen Grenzwert, erlaubt einen Sicherheitspolster und verringert somit das Risiko im Betrieb. Vor allem bei der Zumischung von A-Rückstand gilt diesem maximalen Schwefelgehalt ein besonderes Augenmerk. Zwischen der schwarzen und roten Linie im Diagramm kann der Schwefelgehalt durch die Zugabe von A-Rückstand variiert werden, um die Wirtschaftlichkeit zu erhöhen.

7.1.2 A-Rückstand

Beim A-Rückstand handelt es sich um das Sumpfprodukt der atmosphärischen Destillation eines in Österreich geförderten Rohöles. Dieser wird in einer dreibödigen Flash-Destillation gewonnen, wobei die Siedetemperatur im Kopf 360 °C beträgt. Dieser Einsatzstoff ist unhydriert und besteht aus hochmolekularen Verbindungen mit einem hohen Siedepunkt.

Im Normalfall wird der Rückstand in einer Vakuumdestillation weiter in seine Bestandteile Bitumen, schwere Heizöle und andere schwere Öle aufgetrennt und weiterverarbeitet. Für diese Anwendung wird jedoch versucht, die langkettigen Kohlenwasserstoffe des Rückstandes im FCC-Prozess zu cracken, um wertvollere Produkte wie Propylen oder Ethylen zu gewinnen. Derzeit wird aus dem A-Rückstand vor allem Heizöl hergestellt.

Der Unterschied zwischen VGO und A-Rückstand liegt daher unter anderem an der fehlenden Hydrierung und der höhermolekularen Zusammensetzung des Rückstandes. Dadurch unterscheidet sich auch der Gesamtschwefelgehalt deutlich, siehe Tabelle 16.

Tabelle 16: Kenndaten des eingesetzten A-Rückstandes

	Gesamtschwefel
A-Rückstand	3400 ppm
VGO	199 ppm

Bei einem Vergleich der Schwefelgehalte der beiden Einsatzstoffe erkennt man, dass der Rückstand einen etwa 17-fachen Gehalt an Schwefel aufweist.

7.1.3 Der Katalysator

Bei dem verwendeten Katalysator handelt es sich um ProtAgon™ 4GP, die neueste Generation der Propylen-Maximierungstechnologie von Grace. Mit diesem Produkt können Propylen-Ausbeuten von über 12 m% erzielt werden. In Tabelle 17 sind die wichtigsten Kennzahlen zusammengefasst.

Tabelle 17: Kenndaten des ProtAgon™ 4GP-Katalysators

Komponenten und Eigenschaften	
Aluminiumoxid Al_2O_3	48 m%
Natriumoxid Na_2O	0,26 m%
Seltene Erdenoxide RE_2O_3	1 m%
Mittlere Partikelgröße	78 μm
Porenvolumen	0,45 cm^3g^{-1}
Gesamtoberfläche	337 m^2g^{-1}

Die im Katalysator eingesetzten Seltenerdenoxide sind Lantanoxid und Ceroxid und dienen der Porengrößeneinstellung. In Abbildung 41 sind die wichtigsten Vorteile des eingesetzten Katalysators der OMV zusammengefasst.

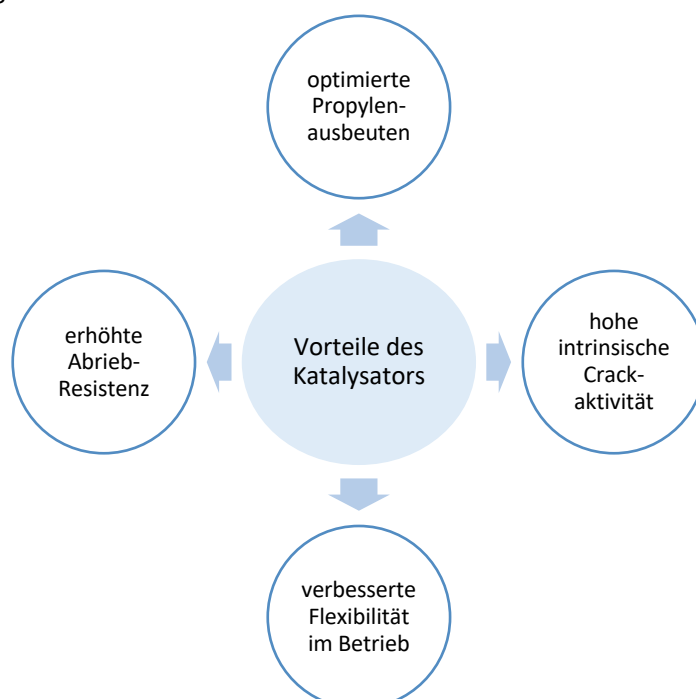


Abbildung 41: Vorteile des ProtAgon™ 4GP-Katalysators [43]

7.2 Anlagenbetrieb

Der Anlagenbetrieb gliedert sich grob in vier Teile, die zu einem besseren Überblick in Abbildung 42 dargestellt sind. Um einen Messpunkt aufzunehmen, muss die gesamte Anlage auf Betriebstemperatur aufgeheizt und der Feed und die Messgeräte vorbereitet werden. Beim Erreichen des stationären Gleichgewichts wird der Betriebspunkt gehalten und das Produktgas wird abgesaugt und analysiert. Abschließend muss die Anlage regeneriert, heruntergefahren und gereinigt werden.

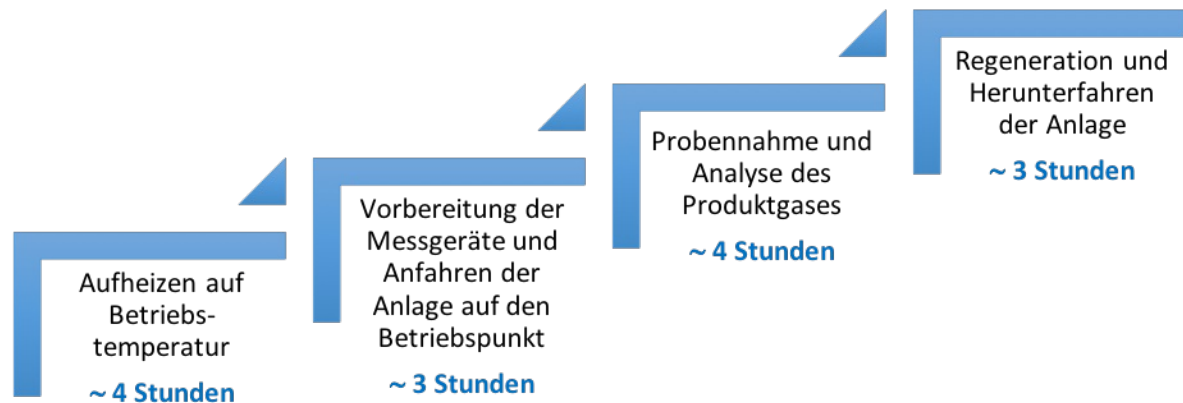


Abbildung 42: Zeitlicher Ablauf des Anlagenbetriebs

Zu Beginn werden der Regenerator und das Freeboard auf die gewünschte Temperatur gebracht. In der Zwischenzeit wird der Feed im Vorlagegefäß auf ungefähr 80 °C aufgeheizt sowie die Feedpumpe und der Röhrenofen temperiert.

In der Zwischenzeit wird das Analysengerät NGA 2000 für die CO-, CO₂- und O₂-Messung kalibriert. Wenn die Betriebstemperatur erreicht ist, muss die Fluidisierung auf Stickstoff umgestellt werden und die Stützflamme der Fackel gezündet werden. Ob die Gassperre erfolgreich hergestellt wurde, kann durch den Sauerstoffgehalt im Abgas kontrolliert werden. Wenn dieser zwischen 15 % und 17 % liegt, kann die Feedzufuhr gestartet werden. Durch die indirekte Messung der Feedrate über den Massenverlust im Vorlagegefäß wird die Feedrate kontinuierlich bis zum gewünschten Wert gesteigert. Währenddessen wird die mittlere Risertemperatur über den Umlaufkühler und die Boden- und Kühlerfluidisierung eingestellt.

Beim Erreichen eines stationären Betriebs am gewünschten Messpunkt werden drei Proben gezogen, die mittels GC analysiert werden. Nach jeder dieser standardmäßigen 15-minütigen Produktgasentnahmen wird eine Umlaufratenmessung zum Bestimmen des C/O Verhältnisses durchgeführt.

Am Ende des Versuchstages wird die Anlage regeneriert. Dafür wird die Feedzufuhr beendet und der Reaktor auf 700 °C aufgeheizt, wodurch der Restkoks auf dem Katalysator verbrennt. Sobald keine Kohlenstoffmonoxid- oder Kohlenstoffdioxid-Emissionen mehr messbar sind, ist die Regeneration abgeschlossen, die Heizungen werden abgeschaltet und die Anlage kühlt ab. Am darauffolgenden Tag wird der im Abgasrohr abgelagerte Koks mit einer Bürste entfernt und die gesamte Anlage gereinigt.

7.3 Bestimmung der Prozessgrößen

Im Laufe der Versuchsreihen wurden die Temperatur, der Druck und die Volumenströme über das Prozessleitsystem automatisch und kontinuierlich erfasst und gespeichert. Die Messung der Feedrate, der Katalysatorumlaufzeit, des C/O Verhältnisses und der Lockerungsgeschwindigkeit konnten hingegen nur indirekt ermittelt werden. Nachfolgend wird ein Überblick über die indirekte Bestimmung der Prozessparameter gegeben.

Bestimmung der Feedrate:

$$\dot{m}_{Feed} = \frac{\Delta m_{Edukte}}{\Delta t}$$

Diese Kenngröße kann über die Gewichtsabnahme des Eduktes im Vorlagebehälter über die Zeit bestimmt werden. Es muss darauf geachtet werden, dass die über die Spannung gesteuerte Leistung der Pumpe derart geregelt wird, dass ein konstanter Massenstrom gewährleistet ist. Praktisch wird in einem festen Zeitintervall eine Wägung durchgeführt, wodurch die Feedrate berechnet werden kann.

Bestimmung der Katalysatorumlaufzeit:

$$\dot{m}_{kat} \approx \frac{d\Delta p}{dt} \cdot \frac{A_{Reg}}{g}$$

Die Umlaufzeit wird bestimmt, indem die Fluidisierung des Siphons für eine definierte Zeitspanne ausgeschaltet wird. Das führt zu einem Rückstau an Katalysator im Rücklaufrohr, wodurch das Katalysatorbett im Regenerator absinkt. Der Höhenverlust ist direkt proportional zum Druck, wodurch über den gemessenen Druckverlust auf die Katalysatorumlaufzeit rückgeschlossen werden kann. Über die Steigung $\frac{\Delta \Delta p}{\Delta t}$ der Regressionsgeraden kann die Umlaufzeit berechnet werden (siehe Abbildung 43).

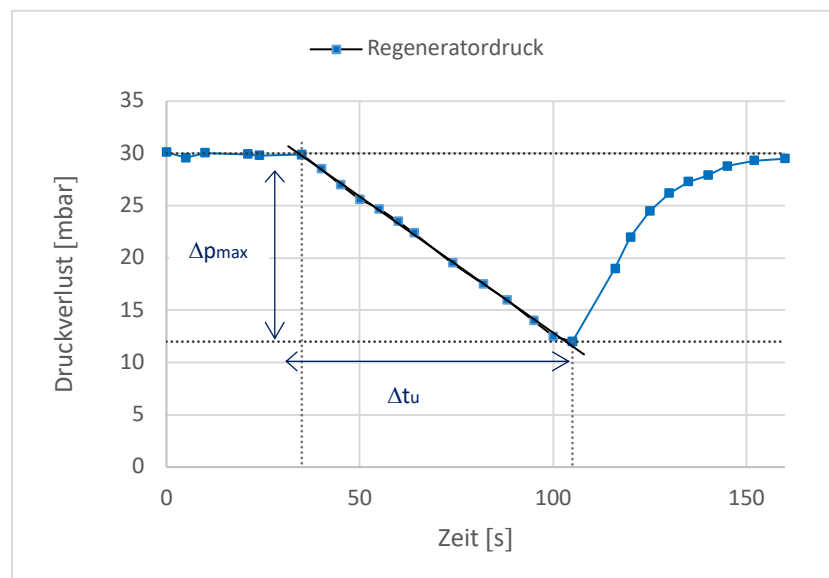


Abbildung 43: Druck-Zeit-Diagramm der Umlaufzeitmessung

Herleitung der Umlaufrate: Wenn die Widerstandskraft, die das Schüttgut der Gasströmung entgegensetzt, gleich der Summe des Gewichtes der Einzelpartikel abzüglich des Austriebes ist, erfolgt der Übergang des Festbettes zur Wirbelschicht. Eine zweite Voraussetzung ist, dass der Druckabfall über die Schüttung konstant ist [11]. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich folgende Beziehung:

$$\Delta p \cdot A = (\rho_p - \rho_g) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot H \cdot A \cdot g$$

Bezieht man die Gleichung auf die Querschnittsfläche A, ergibt sich folgender Sachverhalt:

$$\Delta p = (\rho_p - \rho_g) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \frac{V_{ges}}{A} \cdot g$$

wobei

$$V_{ges} = \frac{m_p}{(1 - \varepsilon) \cdot \rho_p}$$

Im nächsten Schritt wird ein Zeitraum Δt gewählt, indem die zeitliche Änderung des Druckabfalls betrachtet wird. Daraus ergibt sich:

$$\Delta p = \frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_p} \cdot \frac{m_p}{A} \cdot g \quad | : \Delta t$$

Durch gezieltes Umformen kann folgende Gleichung abgeleitet werden:

$$\dot{m}_p \approx \frac{\Delta m_p}{\Delta t} = \frac{A}{g} \cdot \frac{\rho_p}{\rho_p - \rho_g} \cdot \left(\frac{\Delta \Delta p}{\Delta t} \right)$$

Da die Dichte der Katalysatorpartikel wesentlich größer als die Dichte des Fluidisierungsgases ist ($\rho_p \gg \rho_g$), kann die obige Gleichung folgendermaßen vereinfacht werden:

$$\dot{m}_{Kat} \approx \frac{d\Delta p}{dt} \cdot \frac{A_{Reg}}{g}$$

Die Vereinfachung der Gleichung durch die Annahme der großen Dichtedifferenz ist für FCC-Katalysatorpartikel und dem Fluidisierungsmedium des Prozesses (Luft oder Stickstoff) gerechtfertigt, da der Unterschied im Ergebnis vernachlässigbar gering ist.

Berechnung des C/O-Verhältnisses:

$$C/O = \frac{\dot{m}_{Kat}}{\dot{m}_{Feed}}$$

Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit:

Der Parameter beeinflusst das katalytische Cracken und daher die Produktzusammensetzung und ergibt sich aus der Katalysatorumlauf- und der Feedrate. Ist die Kennzahl groß, kann es zu einem erhöhten Wärmeeintrag kommen. Es entstehen mehr katalytisch aktive Zentren zur Verfügung, was zu einer vermehrten Bildung von kurzkettenigen Kohlenwasserstoffen führt.

Dieser Parameter kann entweder graphisch oder rechnerisch ermittelt werden. Graphisch wird der Druckabfall im Regenerator gegen die Leerrohrgeschwindigkeit aufgetragen. Mithilfe der linearen Approximation (siehe Abbildung 44) kann die Lockerungsgeschwindigkeit über den Schnittpunkt der Trendlinien der beiden Bereiche bestimmt werden. Der idealisierte Übergang des Festbettes und der Wirbelschicht (siehe Kapitel 4.2). Erfolgt nur bei sehr enger Partikelgrößenverteilung, bei der keine Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen relevant sind. Anderenfalls bildet sich der in Abbildung 44 dargestellte kurvenartige Verlauf.

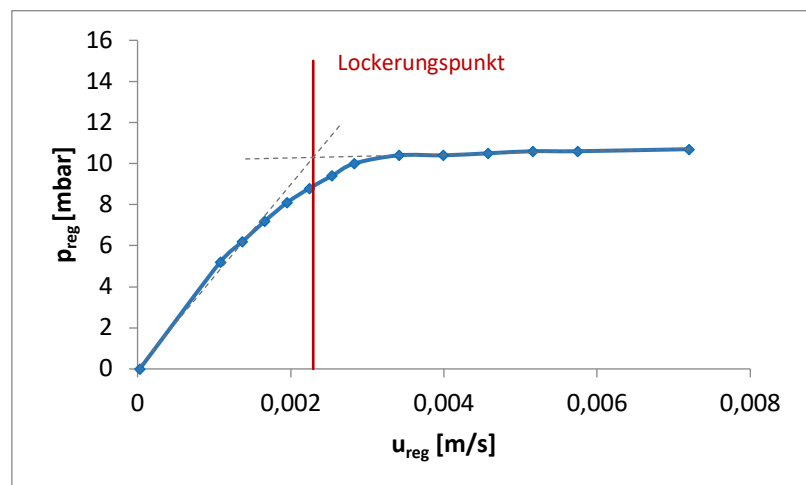


Abbildung 44: Graphische Ermittlung des Lockerungspunktes

Wie in Abbildung 44 ersichtlich, unterteilt sich die Kurve in drei Bereiche. Am Anfang steigt der Druck annähernd linear über die Leerrohrgeschwindigkeit an, danach folgt der Übergangsbereich. Gegen Ende bleibt der Druckverlust konstant.

Rechnerisch kann die Kennzahl auch über die Archimedeszahl und die anschließende Berechnung der Lockerungsgeschwindigkeit bestimmt werden, siehe Kapitel 4.2. Das Ergebnis der Lockerungspunktbestimmung der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche ist in Kapitel 8.3 zu finden.

7.4 Produktanalytik

7.4.1 Probennahme

Die Probennahme erfolgt nach Erreichen des stabilen Betriebspunktes. Dabei wird über eine Membranpumpe kontinuierlich ein Teilstrom des Produktgas abgezogen. Es ist darauf zu achten, kein zu großes Volumen zur Analyse abzuziehen, um einen stabilen Abbrand mittels Fackel zu gewährleisten. Ansonsten kann es durch eine diskontinuierliche Verbrennung zu einer Rückvermischung des Produktgases mit der Verbrennungsluft kommen, was in verfälschten Analysewerten resultieren würde. Der Probennahmeprozess ist in Abbildung 45 dargestellt.

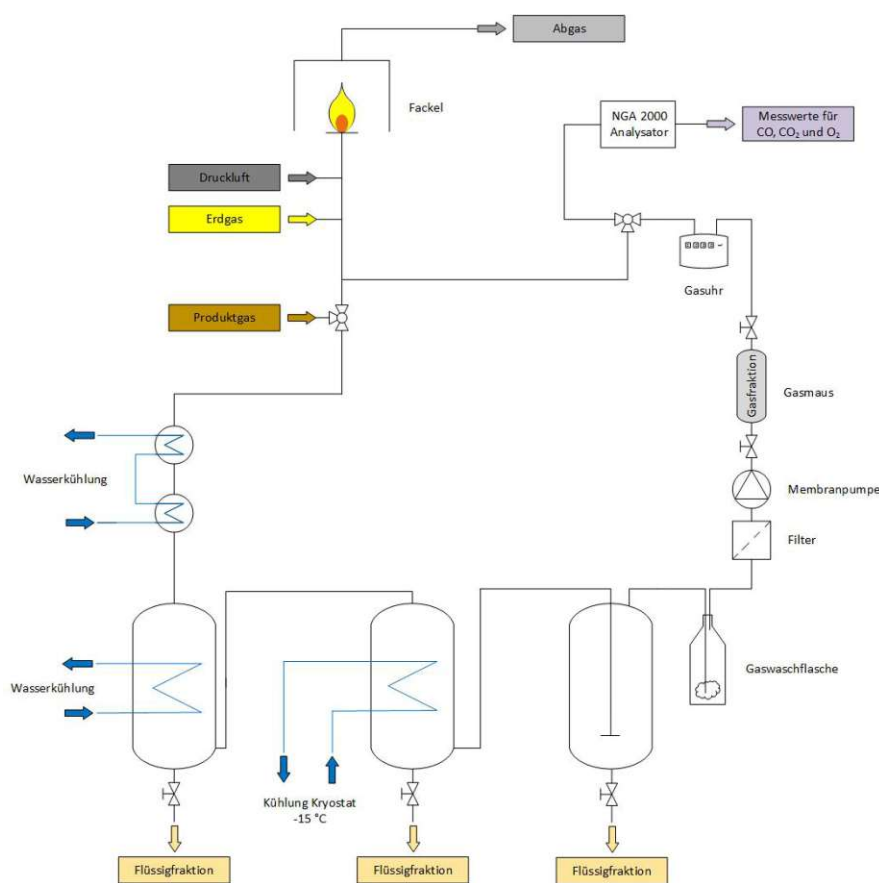


Abbildung 45: Fließschema des Probennahmeprozesses

Das zu analysierende Produktgas wird über einen wassergekühlten Doppelrohr-Wärmetauscher geleitet. Darauf folgt eine Kondensationsapparatur, in der schrittweise eventuell vorhandenes Wasser und hochmolekulare Kohlenwasserstoffe aus dem Produktgas auskondensiert werden. Die erste Kühlschleife wird mit Wasser zwischen 8 °C und 12 °C betrieben und die zweite wird durch einen mit Ethanol befüllten Kryostaten auf -15 °C gekühlt. Anschließend werden über einen Tröpfchenabscheider noch vorhandene Flüssigkeitsreste abgetrennt. Der Produktgasstrom wird in ein Gassammelrohr (Gasmaus) geleitet, und das durchgeströmte Volumen an dem Gaszähler abgelesen. Der Restgasstrom wird in die Fackel geleitet, wo er schlussendlich verbrannt wird.

Die Konzentrationen von O₂, CO und CO₂ werden mithilfe der Gasanalysergeräte NGA 2000 im Produktgas gemessen.

7.4.2 Lump-Modell

Um die gewonnenen Produkte des Crackingprozesses zu analysieren, wurde ein 6-Lump-Modell verwendet. Die Einteilung der verschiedenen Lumps ist zu einem besseren Überblick in Abbildung 46 dargestellt.

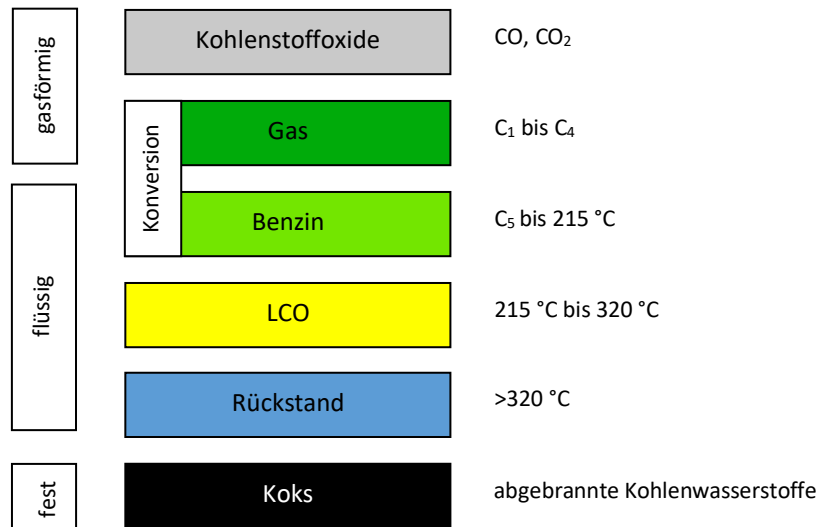


Abbildung 46: 6-Lump-Modell

Das Lump-Modell unterteilt das Produktspektrum in feste, flüssige und gasförmige Fraktionen mit ähnlichen Eigenschaften. Koks bildet das einzige feste Produkt und entsteht durch das Cracken im Riser, wobei alle Kohlenwasserstoffe als Koks verstanden werden, die im Regenerator abgebrannt werden.

Die flüssigen Komponenten werden in Benzin, LCO und Rückstand eingeteilt und durch ihre jeweiligen Siedepunkte charakterisiert. Die gasförmigen Produkte hingegen werden in Gase und Kohlenstoffoxide unterteilt. Die Trennung der flüssigen und gasförmigen Produkte erfolgt über die bereits beschriebene Kondensationsapparatur an der Technikumsanlage.

Eine der wichtigsten Kenngrößen ist die Konversion, die eine Aussage über die wirtschaftlich wertvollsten Produkte macht. Dieser Parameter ist als das Verhältnis der Summe der Benzin- und Gasmassenströme zur Feedrate definiert.

$$K = \frac{\dot{m}_{\text{Gas}} + \dot{m}_{\text{Benzin}}}{\dot{m}_{\text{Feed}}}$$

7.4.3 Analyse der festen Produkte

Das feste Produkt der Crackreaktion ist der entstehende Koks. Um diesen zu untersuchen, wird das Abgas der Katalysatorregeneration analysiert. Die Zusammensetzung des Abgases (CO, CO₂ und O₂) wird über einen Gasanalysators NGA2000 der Firma Rosemount gemessen. Durch die erhaltene Massenbilanz kann die Koksmenge über eine Kohlenstoffbilanz berechnet werden.

7.4.4 Analyse der flüssigen Produkte

Zunächst muss die flüssige Komponente filtriert werden, da es bei den Versuchen zu einem Katalysatoraustrag kommt, der sich in der Flüssigfraktion sammelt. Der Grund hierfür liegt in der Verfälschung der Ergebnisse durch die Masse des Katalysators.

Nach der Filtration wird die Flüssigkeit in ein GC-Vial eingefüllt und gasdicht verschlossen. Über eine Spritze werden aus dem Vial 1,5 µL Probe entnommen und in den GC-17A von Shimadzu injiziert. Die organischen Flüssigkeiten werden mit Hilfe einer simulierten Destillation, kurz SimDest, anhand ihrer Siedebereiche eingeteilt. Mit Hilfe eines Flammenionisationsdetektors, kurz FID, werden die unterschiedlichen Kohlenwasserstoffe detektiert. Die sogenannten Siedeschnitte werden nach dem Lump-Modell bestimmt, siehe Abbildung 46. Die wichtigen Bereiche sind bei den flüssigen Produkten der Benzinschnitt bis 215 °C, der LCO-Bereich zwischen 215 °C und 320 °C und der flüssige Rückstandsbereich bei über 320 °C. In Abbildung 47 ist eine Siedekurve mit den zugehörigen Lumps exemplarisch dargestellt.

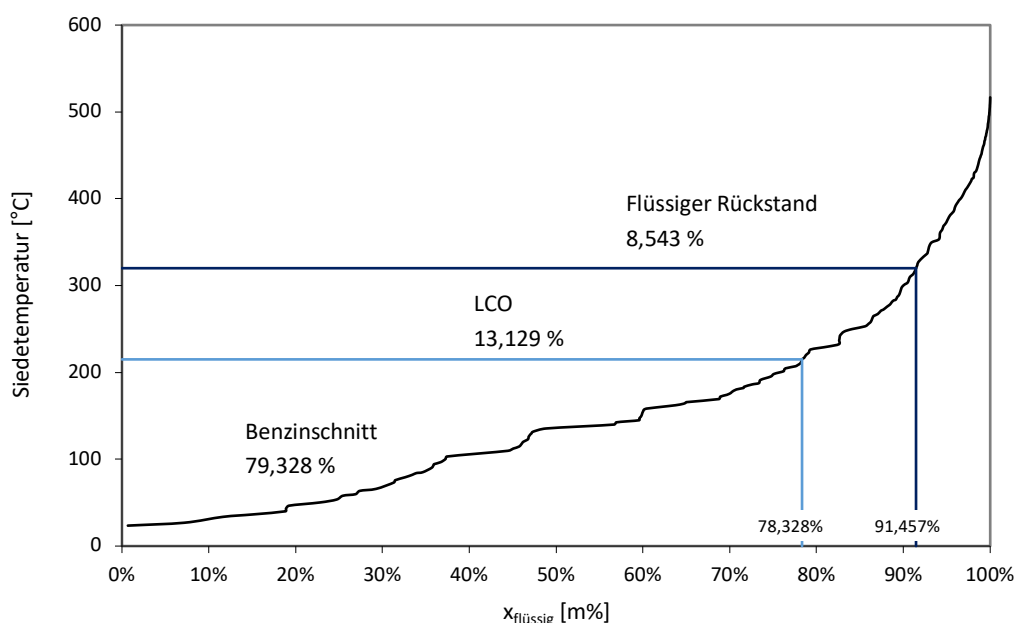


Abbildung 47: Siedekurve der SimDest des flüssigen Produktes

Die Analysatorparameter der simulierten Destillation sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: SimDest Parameter

SimDest Kenndaten	
Injektor	Split 30:1
Probenvolumen	1,5 µL
Trärgas	Wasserstoff
Detektor	FID
Trennsäule	Zebtron ZB-1
Dimension der Säule	30 m x 0,32 mm ID x 0,25 µm df
Stationäre Phase	100 % Polydimethylsiloxan
Temperaturprogramm	linearer Temperaturanstieg von 35 °C bis 350 °C

7.4.5 Analyse der gasförmigen Produkte

Das in dem Gassammelrohr gesammelte Produktgas kann direkt in dem GC-17A von Shimadzu analysiert werden. Über eine Spritze werden nach mehrmaligem Spülen 50 μL des gasförmigen Produktes aus dem Gassammelrohr entnommen und in den Gaschromatographen injiziert. Die Kalibration des Systems erfolgt über externe Standards, bei denen die Retentionszeiten für C_1 bis C_6 festgelegt werden, wobei die unterschiedlichen Kohlenwasserstoffe durch einen FID detektiert werden. Um eine geschlossene Bilanz durchführen zu können, muss auch der Stickstoff, der zur Fluidisierung der Anlage verwendet wird, vermessen werden. Hierzu wird ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor verwendet. Die Parameter des GC-Systems sind in Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19: Parameter des GC-Systems für die Gasanalyse

	GC (FID)	GC (WLD)
Injektor	Splitless	Splitless
Probenvolumen	50 μL	50 μL
Trärgas	Wasserstoff	Helium
Detektor	FID	WLD
Trennsäule	Varian CP- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$	CP CarboPLOT P7
Dimension der Säule	50 m x 0,25 mm ID x 4 μm df	27,5 m x 0,53 mm ID x 25 μm df
Stationäre Phase	100 % Polydimethylsiloxan	Carbon Porous Layer
Temperaturprogramm	50 °C bis 200 °C	50 °C bis 200 °C
Analysezeit	30 Minuten	30 Minuten

8 Ergebnisse

Im nachfolgenden Kapitel sind die Ergebnisse der Siebanalyse des Katalysators und der Mischbarkeitsversuche sowie die Auswertung der Gasanalyse und der simulierten Destillation zusammengefasst.

8.1 Siebanalyse des Katalysators

Die Partikelgrößenverteilung wurde für den Frischkatalysator, für den Gleichgewichtskatalysator und für den ausgeblasenen Feinanteil mit einem Mastersizer 2000 über Laserbeugung ermittelt. Die Verteilungsdichten der Analysen sind in Abbildung 48 dargestellt.

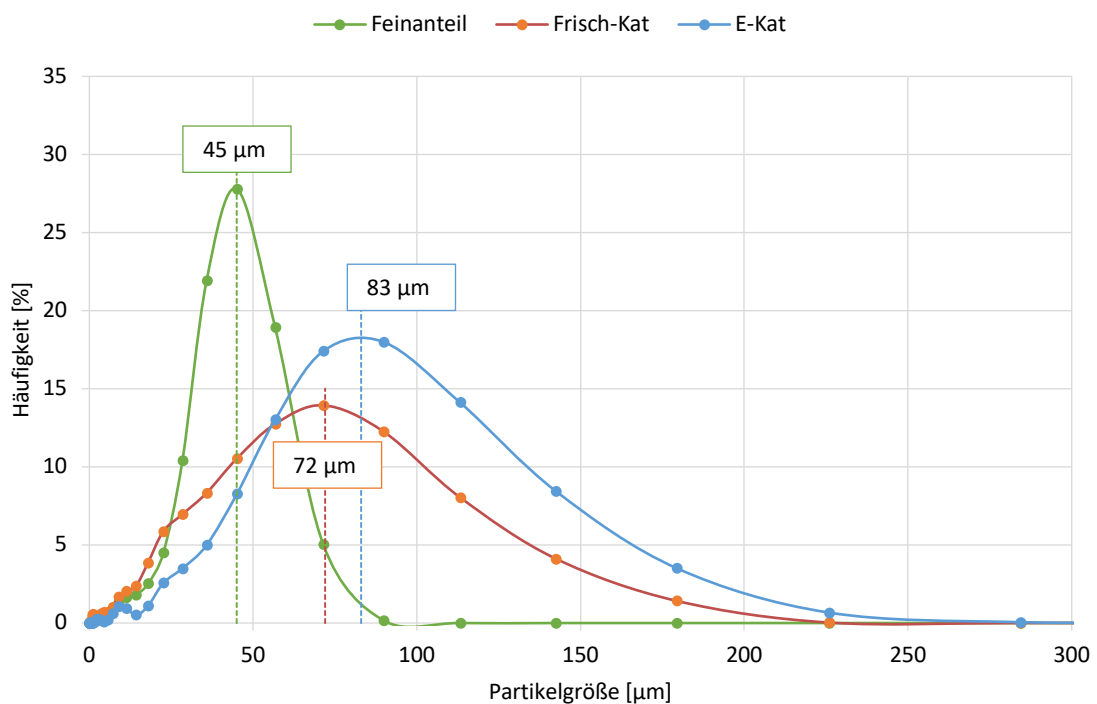


Abbildung 48: Laserbeugung des ProtAgon™ 4G-Katalysators

Wie in der Grafik ersichtlich, ist das Maximum der Verteilungsdichte des beladenen Gleichgewichtskatalysators (E-Cat) zu größeren Partikeln verschoben. Der Grund dafür liegt im Austrag des Feinanteils während des Betriebs der Anlage und der Beladung der Katalysatorpartikel mit Koks, der nicht vollständig im Regenerator abgebrannt wurde. Die erhaltene durchschnittliche Partikelgröße des E-Cat von 83 µm passt gut mit den von der OMV zur Verfügung gestellten Analysewerten von 78 µm zusammen.

Das Maximum der Verteilungsdichte für den Frisch-Katalysator liegt um etwa 13 % unter dem Gleichgewichtskatalysator, da er noch nicht mit Koks beladen wurde.

Zusätzlich wurde eine Siebanalyse durchgeführt und die Verteilungsdichte sowie die Verteilungssumme berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 49 und Abbildung 50 dargestellt.

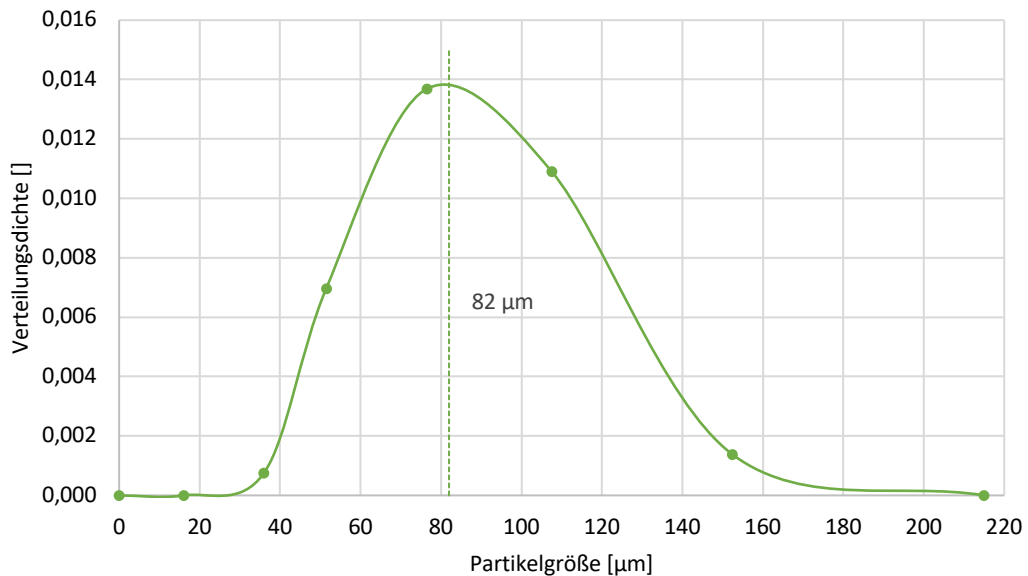


Abbildung 49: Verteilungssumme des Gleichgewichtskatalysators

Der Modalwert, also die Partikelgröße die am häufigsten im Partikelkollektiv vorhanden ist, von 83 µm des Mastersizers als auch die 82 µm der Siebanalyse validieren sich gegenseitig. Durch das Ausblasen des Feinanteils im Betrieb sind die gemessenen Partikelgrößen etwas höher als der Wert der Grace-Analyse der OMV.

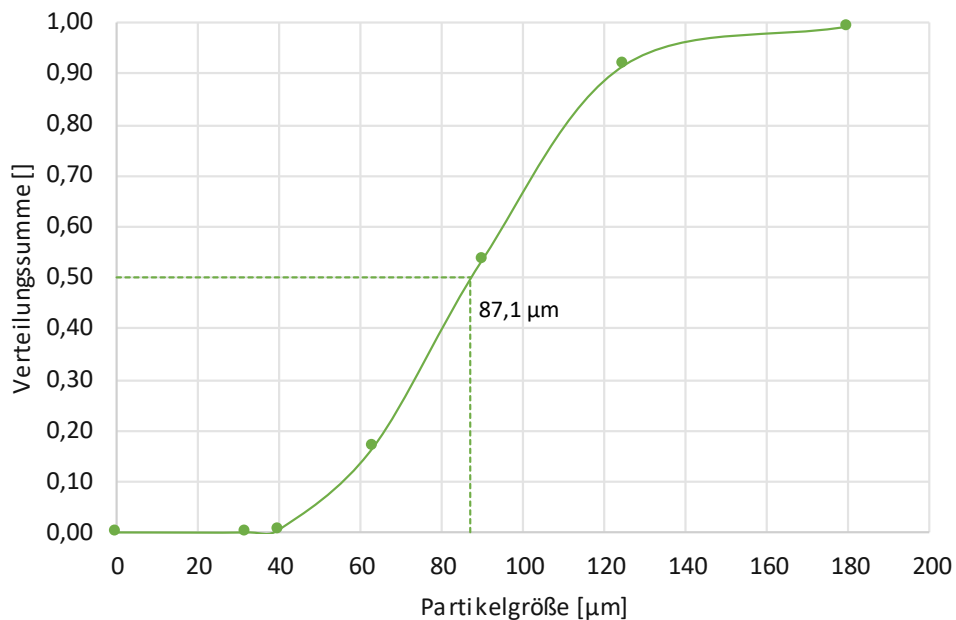


Abbildung 50: Verteilungsdichte des Gleichgewichtskatalysators

Die Verteilungssumme zeigt, dass 50 m% des Katalysators kleiner und 50 m% größer als 87,1 µm sind.

8.2 Veraschungs- und Mischbarkeitsversuche des A-Rückstandes

Ein hoher Gehalt an gelösten Metallsalzen im Einsatzstoff kann beim Verdampfen das Einleitrohr verstopfen. Um diesen Feststoffgehalt zu bestimmen, wurde der atmosphärische Rückstand verascht. Hierfür wurde eine durch Normen definierte Menge des Einsatzstoffes in einer Porzellanschale eingewogen und für 15 Stunden im Muffelofen erhitzt. Das Temperaturprogramm setzt sich aus einem linearen Anstieg der Temperatur auf 850 °C und einer konstanten Phase bei der Höchsttemperatur zusammen. Das Ergebnis der Veraschungsversuche war eine vernachlässigbare Menge an Salzurückstand. Somit war der Einsatz als Feed ohne Probleme möglich.

Die Mischbarkeit von VGO und dem atmosphärischen Rückstand wurde mit 2,5 m%, 5 m%, 10 m% und 20 m% Zumischungen getestet. Ab einer Temperatur von 40 - 50 °C waren die beiden Einsatzstoffe ohne Probleme homogen miteinander mischbar, wodurch die Feedeinleitung durch ein einziges Pumpsystem erfolgen konnte.

8.3 Auswertung des Lockerungspunktes

Der Lockerungspunkt wurde sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Betriebstemperatur ermittelt. Hierfür wurde der Regeneratordruckabfall über dem Volumenstrom gemessen und die Volumenströme der Fluidisierungen an die jeweilige Temperatur angepasst. Da die Pilotanlage bei Umgebungsdruck arbeitet, muss der Betriebsdruck nicht angepasst werden. Die benötigten Parameter, um die eingestellten Durchflüsse in die Betriebsbedingungen umzurechnen, sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: Messparameter der Lockerungspunktbestimmung

Messparameter	
Raumtemperatur [°C]	23
Betriebstemperatur [°C]	620
$d_{\text{Regenerator}}$ [m]	0,33
$d_{\text{Kat.-Rückführrohr}}$ [m]	0,058

Der Lockerungspunkt wurde dann über den Schnittpunkt der linearen Trendlinie der Wirbelschicht und der Trendlinie des Festbettes bestimmt. In Abbildung 51 ist die graphische Auswertung bei Raumtemperatur und in Abbildung 52 bei Betriebstemperatur dargestellt.

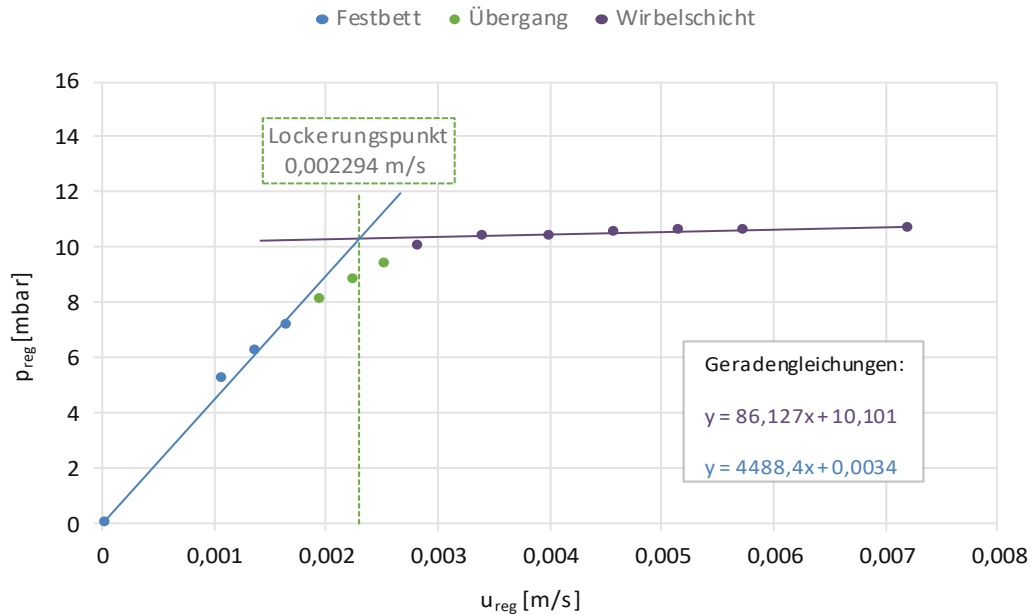


Abbildung 51: Lockerungspunktbestimmung bei Raumtemperatur

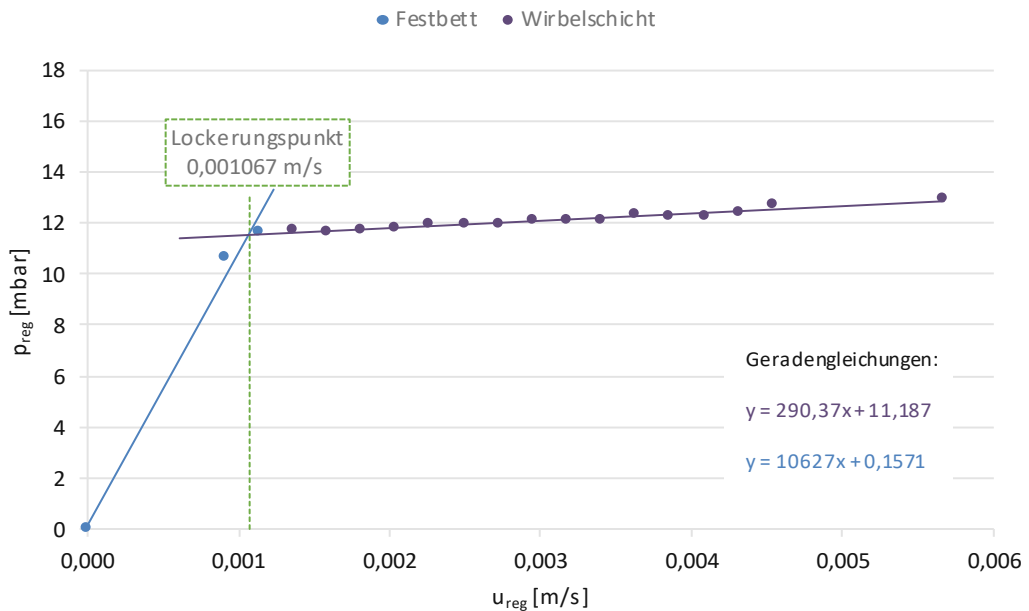


Abbildung 52: Lockerungspunktbestimmung bei Betriebstemperatur

Die Lockerungsgeschwindigkeit sinkt mit steigender Temperatur ab, somit wird der Lockerungspunkt, bei dem das Festbett in die Wirbelschicht übergeht, schneller erreicht. Der Grund für diesen Zusammenhang liegt in der Änderung der Viskosität und der Dichte des Fluidisierungsmediums.

Wie in Kapitel 4.2 beschrieben kann der Lockerungspunkt über die Archimedeszahl rechnerisch ermittelt werden. Die Partikelform des eingesetzten Katalysators wird am besten über einen Formfaktor von 0,8 beschrieben, was rechnerisch validiert werden konnte.

Die über die Archimedeszahl berechneten Lockerungsgeschwindigkeiten sind den graphisch ermittelten Werten in Tabelle 21 gegenübergestellt.

Tabelle 21: Gegenüberstellung der graphischen und rechnerischen Lockerungspunktbestimmung

Temperatur [°C]	U_L rechnerisch [m/s]	U_L graphisch [m/s]	Abweichung [%]
23	0,002318	0,002294	0,24
620	0,001061	0,001067	0,06

Die Gegenüberstellung zeigt, dass die Werte gut zusammenpassen. Die geringe Abweichung ergibt sich aus den idealisierten Annahmen der rechnerischen Methode, wie zum Beispiel dem Formfaktor. Zusätzlich ergibt sich auf Grund der Trendlinien eine gewisse Ungenauigkeit der graphischen Auswertung.

Die rechnerische wie auch die graphische Ermittlung des Lockerungspunktes zeigen, dass der Lockerungspunkt bei 620 °C doppelt so schnell erreicht werden kann. Der Grund hierfür ist, dass bei höheren Temperaturen die Dichte des Gases abnimmt und die Viskosität steigt.

8.4 Auswertung der Lump-Anteile

Die Einteilung in das Lump-Modell wird über eine Kombination aus Gas-GC und SimDest durchgeführt und erfolgt wie in Kapitel 7.4.2 beschrieben über die Siedepunkte. Der feste Koks kann indirekt und das gasförmige Kohlenmonoxid und Kohlendioxid können direkt über die Online-Messung des NGA 2000 bestimmt werden.

8.4.1 Base Case

Um den Einfluss des atmosphärischen Rückstandes bestimmen zu können, wurde ein Base Case erstellt. Dieser Versuch dient daher als Referenz beziehungsweise sogenannte Hintergrundmatrix für alle folgenden Vergleiche. In Tabelle 22 sind die erhaltenen Lump-Anteile der drei durchgeführten Absaugungen zusammengefasst.

Tabelle 22: Feedbezogene Lump-Anteile der Base Case Absaugungen

	1. Absaugung	2. Absaugung	3. Absaugung	Mittelwert	Abweichung [%]
Gas [m%]	38,71	39,27	36,92	38,30	1,227
Benzin [m%]	44,69	44,28	45,28	44,75	0,503
LCO [m%]	6,12	5,77	6,29	6,06	0,265
Rückstand [m%]	4,15	4,27	4,31	4,24	0,083
Koks [m%]	6,34	6,40	6,27	6,34	0,065

Im weiteren Verlauf, werden alle Ergebnisse mit dem Mittelwert der Base Case Absaugungen verglichen. Zu einem besseren Überblick ist die Produktzusammensetzung in Abbildung 53 dargestellt.

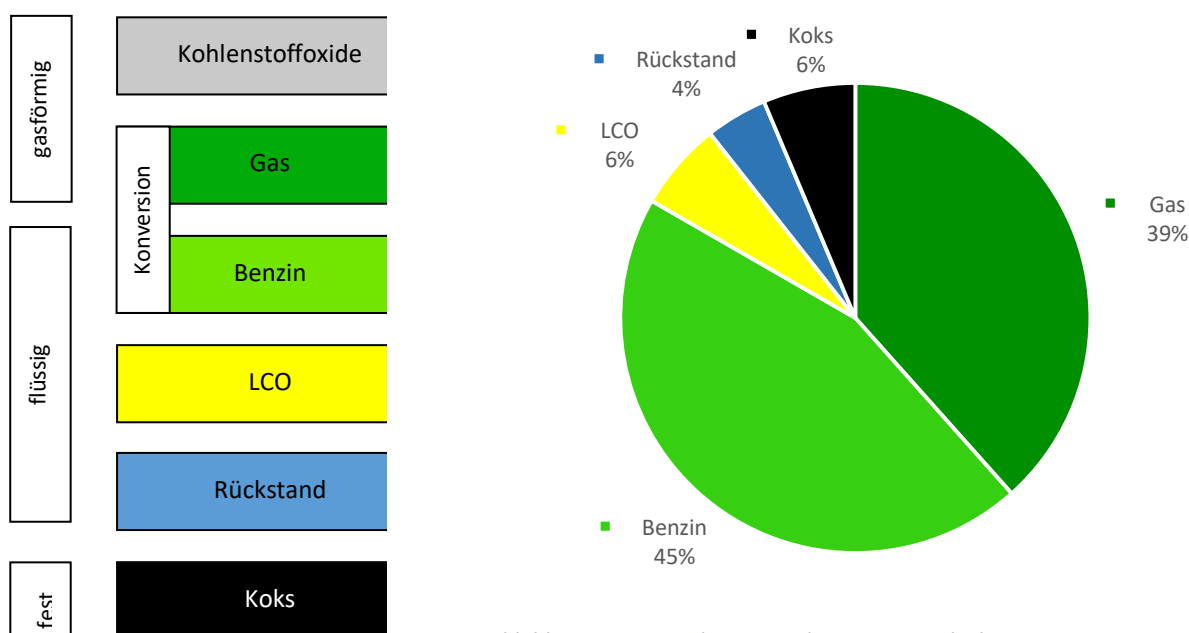


Abbildung 53: Tortendiagramm der Lump-Anteile des Base Case

8.4.2 Produktvergleich der Pilotanlage mit der Großanlage

Für diese Diplomarbeit war es entscheidend, dass die Ergebnisse reproduzierbar auf die OMV-Großanlage in Schwechat übertragen werden konnten. Deswegen wurden die Prozessparameter dementsprechend gewählt. In Abbildung 54 sind die Produktzusammensetzungen der Pilot- und Großanlage gegenübergestellt, wobei im Block Flüssig der Benzin- und LCO-Lump zusammengefasst sind.

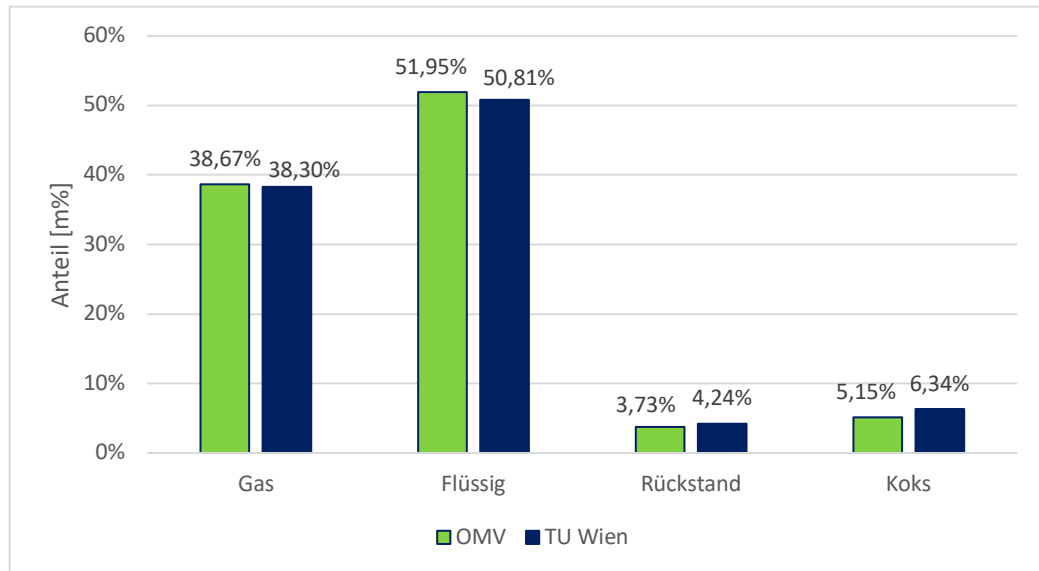


Abbildung 54: Vergleich Produktzusammensetzung OMV und TU Wien

Die Schwankungen in den beiden Produkten Gas und Flüssig sind sehr gering. Das Gasprodukt zeigt lediglich eine absolute Abweichung von 0,37 % und das flüssige Produkt von 1,14 %. Dadurch ergibt sich eine maximale relative Abweichung von 0,02 %, wodurch eine ausgezeichnete Repräsentativität und somit Skalierbarkeit auf die Großanlage der OMV gegeben ist. Der Grund für den höheren Flüssiganteil der OMV liegt im besseren Strippen des Katalysators. Da die Pilotanlage eine weniger effizientes Strippen des Katalysators ermöglicht, wird ein Teil des im Katalysator adsorbierten Produktgases im Regenerator mitverbrannt, was zu erhöhten Kokswerten und einem geringeren Flüssiganteil führt.

8.4.3 Versuche mit Zumischung von atmosphärischem Rückstand

Hier wurde die Frage untersucht, ob und inwiefern sich das Produktspektrum durch die Zumischung des unhydrierten atmosphärischen Rückstandes verändert. Die Auswertung erfolgte analog zum Base Case, wobei auch hier für jede Versuchsreihe der Mittelwert der Absaugungen herangezogen wurde. In Tabelle 23 sind die Mittelwerte der Einzelversuche zusammengefasst.

Tabelle 23: Lump-Anteile der Zumischungsversuchsreihe

	2,5 m% Zumischung	5 m% Zumischung	10 m% Zumischung
Gas [m%]	39,92	36,98	35,54
Benzin [m%]	43,54	46,31	45,80
LCO & Rückstand [m%]	10,56	10,26	11,72
Koks [m%]	5,68	6,16	6,58

Um die Trends einfacher vergleichen zu können, sind die Ergebnisse in Abbildung 55 veranschaulicht. Von besonderer Bedeutung ist die Konversion, welche die wertschöpfenden Produkte Gas und Benzin ins Verhältnis zur Menge Einsatzstoff setzt.

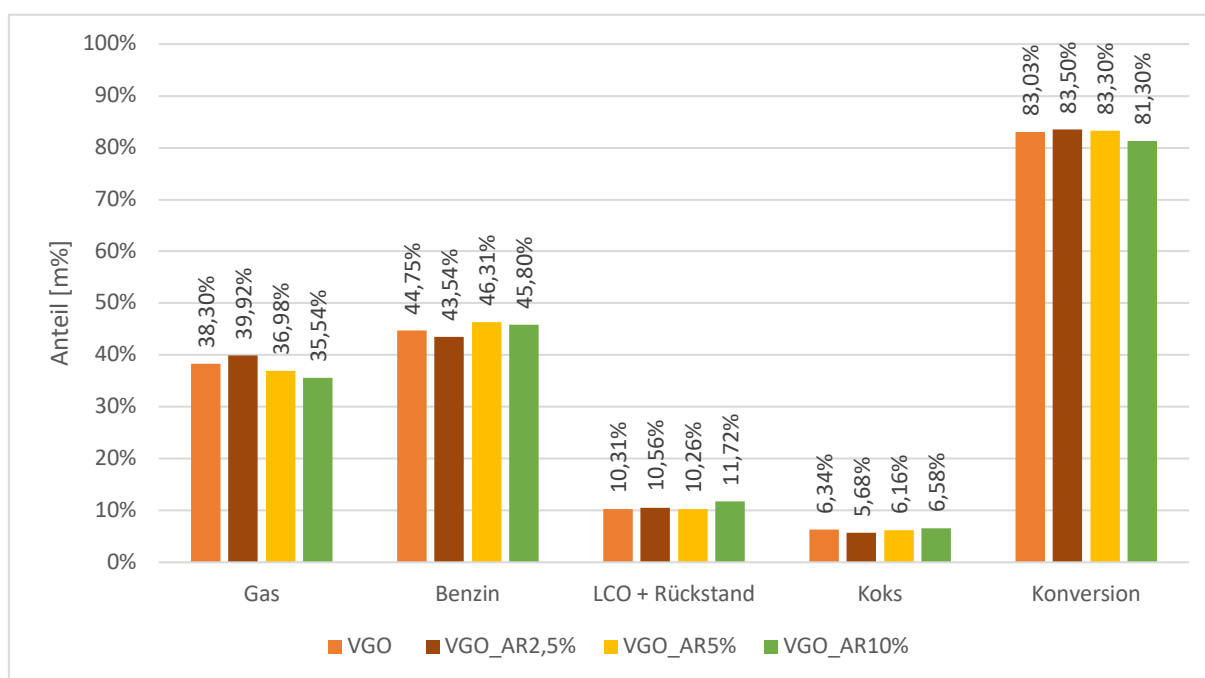


Abbildung 55: Lump-Anteile der unterschiedlichen Versuchsreihen

Wie in der Grafik ersichtlich steigt die LCO und Rückstandsmenge mit höherem Gehalt an atmosphärischem Rückstand an und die Gasmenge nimmt ab. Im Großen und Ganzen bleibt die Konversion und somit die Produktzusammensetzung jedoch recht konstant. Lediglich bei einer Zumischung von 10 m% A-Rückstand sinkt die Konversion um etwa zwei Prozentpunkte ab.

Um die Trendverläufe besser beurteilen zu können, wurden die einzelnen Lump-Anteile in Abbildung 56 zusammengefasst und Trendlinien eingezeichnet. Bis auf die Konversion lassen sich die einzelnen Lump-Anteile linear annähern.

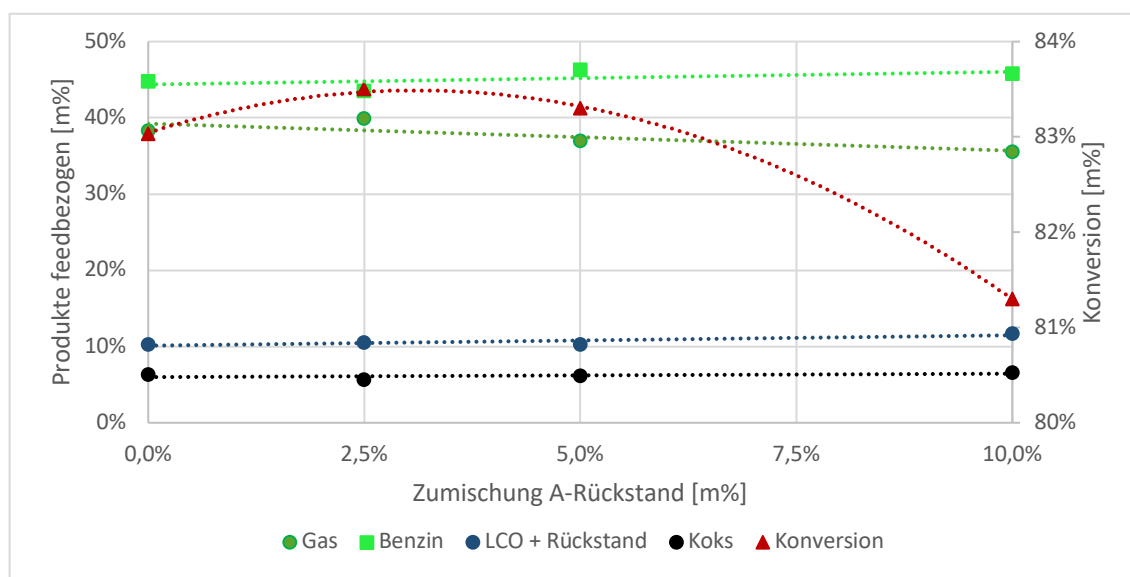


Abbildung 56: Lump-Anteile der Versuchsreihen mit Trendlinie

8.5 Gas-Lump

Der Gas-Lump stellt für diese Diplomarbeit die relevanteste Produktfraktion dar und beinhaltet alle Kohlenwasserstoffe von C₁ bis C₄. Das Gasproduktspektrum des Raffinerieprozesses von VGO setzt sich somit aus Butenen, Propylen, Ethylen, und den restlichen Gasen zusammen. Die Abgrenzung der einzelnen Fraktionen des Produktgases erfolgt über die Retentionszeiten der durchgeführten gaschromatographischen Analyse. Das Ergebnis der feedbezogenen Auswertung ist in Abbildung 57 dargestellt.

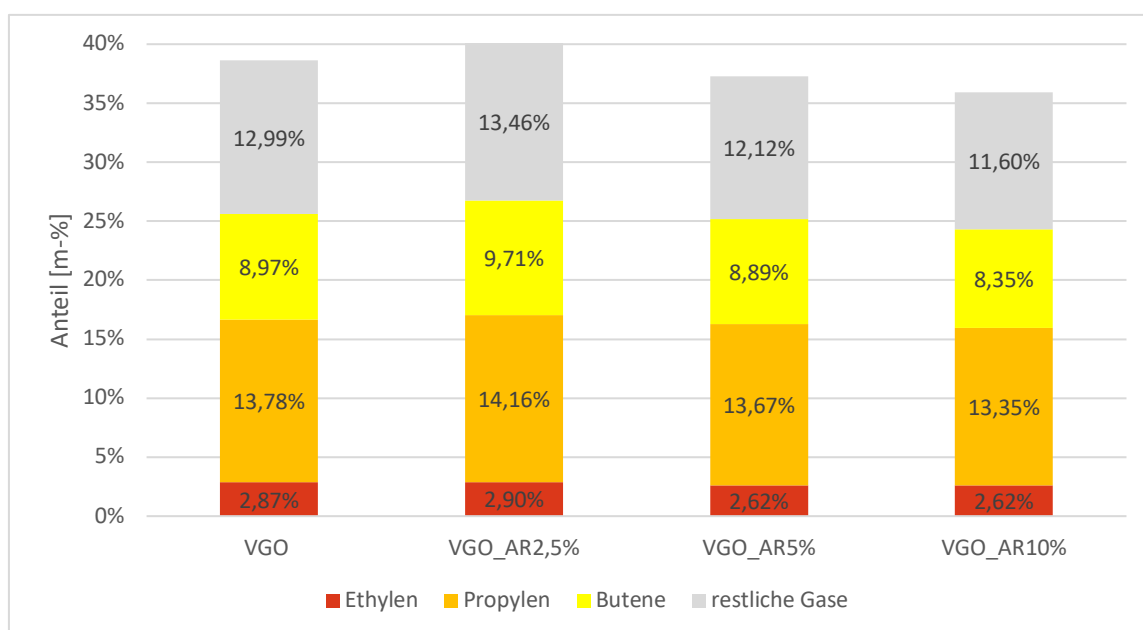


Abbildung 57: Zuordnung der feedbezogenen Gasmengen

Wie in Kapitel 8.4.3 besprochen nimmt die Gasmenge mit Ausnahme der 2,5 m% Zumischung mit steigendem Gehalt an atmosphärischem Rückstand ab. Vor allem die restlichen Gase nehmen verstärkt ab, wobei der Propylengehalt etwa gleichbleibt. Mit Ausnahme der 2,5 m% Versuchsreihe erfolgt eine annähernd lineare Gasabnahme der einzelnen Fraktionen, siehe Abbildung 58.

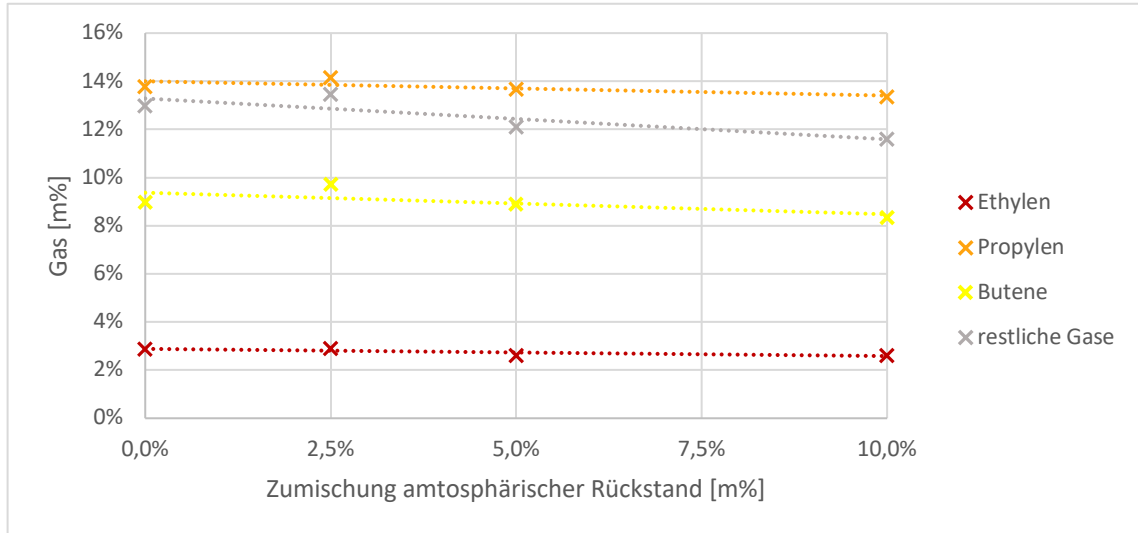


Abbildung 58: Abnahme der feedbezogenen Gasanteile

Um eindeutiger Aussagen über die Zusammensetzung und Veränderung des Gas-Lumps machen zu können, wurden die feedbezogenen Werte auf gasbezogene umgerechnet. In Abbildung 59 ist das gasförmige Produktspektrum des Base Case dargestellt.

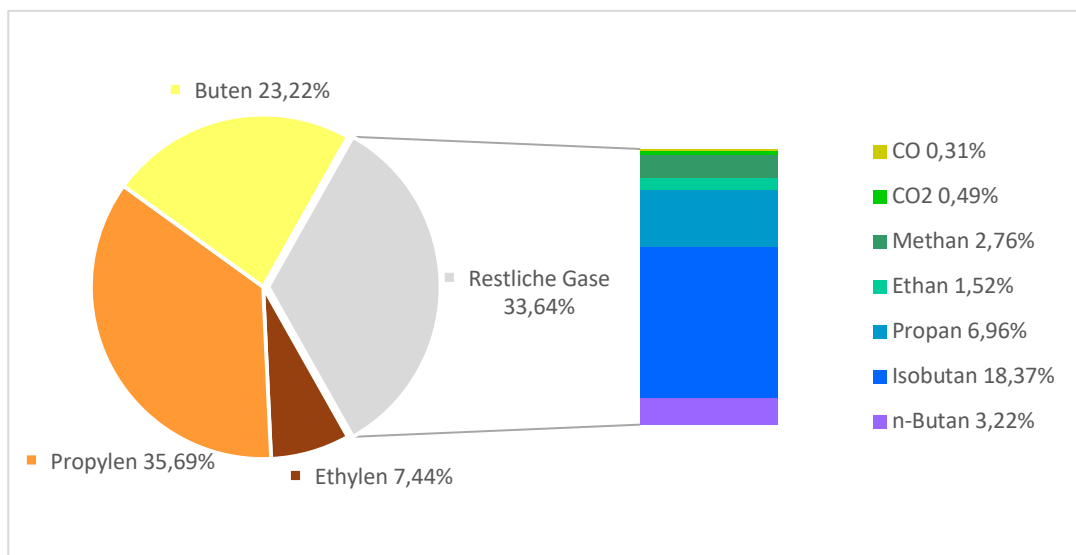


Abbildung 59: Gasproduktspektrum des Base Case

Die Hauptkomponenten Propylen, Ethylen und Butene machen gemeinsam ungefähr zwei Drittel des Gas-Lumps aus. Die restlichen Gase bilden das letzte Drittel und enthalten weitere n-Alkane. Der Einsatz dieser gasförmigen Produkte ist vielfältig: Methan, Ethan und Propan können als Heizgase verkauft oder direkt in der Raffinerie verheizt werden, Butan wird oft als Treibmittel verwendet, Isobutan befindet sich als Kühlmittel in Kühlschränken und Propylen wie auch Ethylen werden überwiegend in der Kunststoffindustrie verwendet.

Da vor allem die Kunststoffindustrie ein großer, wachsender Markt mit hoher Wertschöpfung ist, wird das Produktgasspektrum zu hohen Ausbeuten an Propylen und Ethylen optimiert.

Bei Zumischungen von 2,5 m%, 5 m% und 10 m% atmosphärischem Rückstand ändert sich das Produktspektrum wenig. Im Folgenden ist die Produktzusammensetzung der einzelnen Versuchsreihen aufgeschlüsselt, siehe Abbildung 60, Abbildung 61 und Abbildung 62.

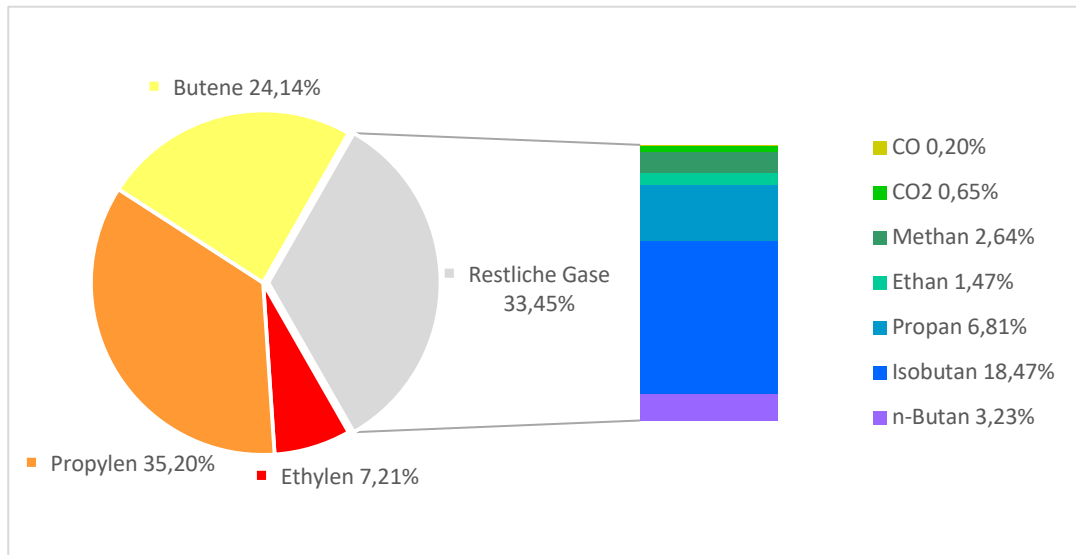


Abbildung 60: Gasproduktspektrum mit 2,5 m% Zumischung an atmosphärischem Rückstand

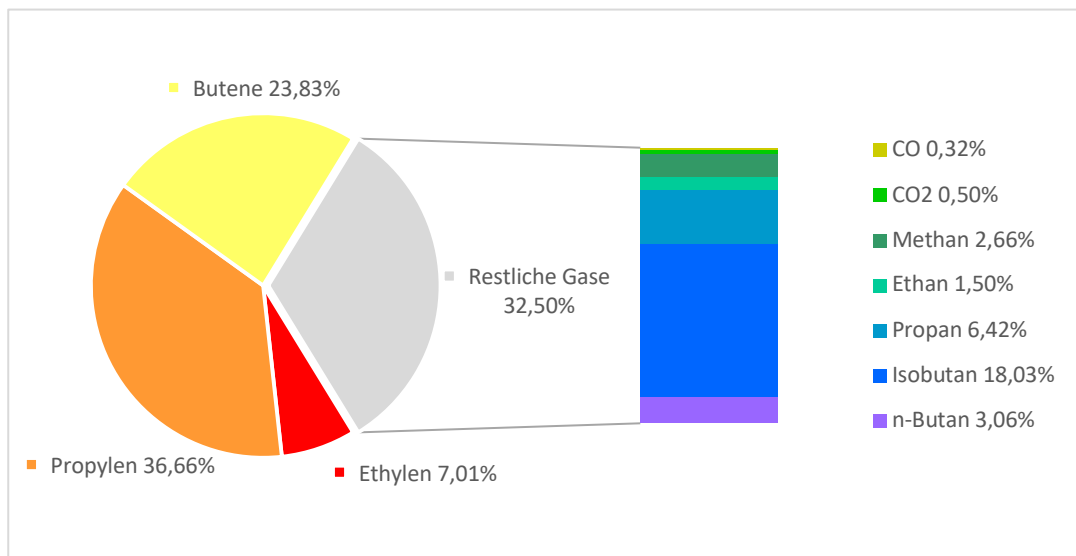


Abbildung 61: Gasproduktspektrum mit 5 m% Zumischung an atmosphärischem Rückstand

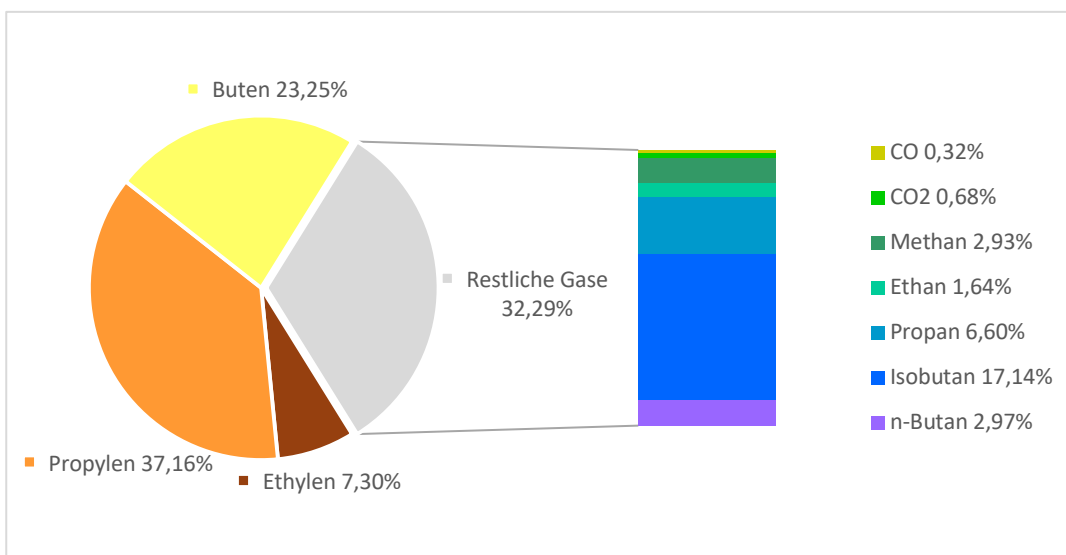


Abbildung 62: Gasproduktspektrum mit 10 m% Zumischung an atmosphärischem Rückstand

Generell lässt sich sagen, dass der Propylen-Gehalt mit steigendem Anteil an atmosphärischem Rückstand zunimmt, wobei vor allem Isobutan und n-Butan abnehmen. Im Bereich der restlichen Gase kann man diese leichte Verschiebung zu niedermolekularen Produkten wie Ethan und Propan ebenfalls gut erkennen. Der Butengehalt zeigt sich relativ unbeeinflusst von der Zumischung an atmosphärischem Rückstand. Im Wesentlichen bleibt das Produktspektrum somit unverändert, was sich positiv auf den Raffinerieprozess auswirkt. Zu einem besseren Überblick über die Trends der unterschiedlichen Versuchsreihen sind die Anteile des Gas-Lumps in Abbildung 63 gegenübergestellt.

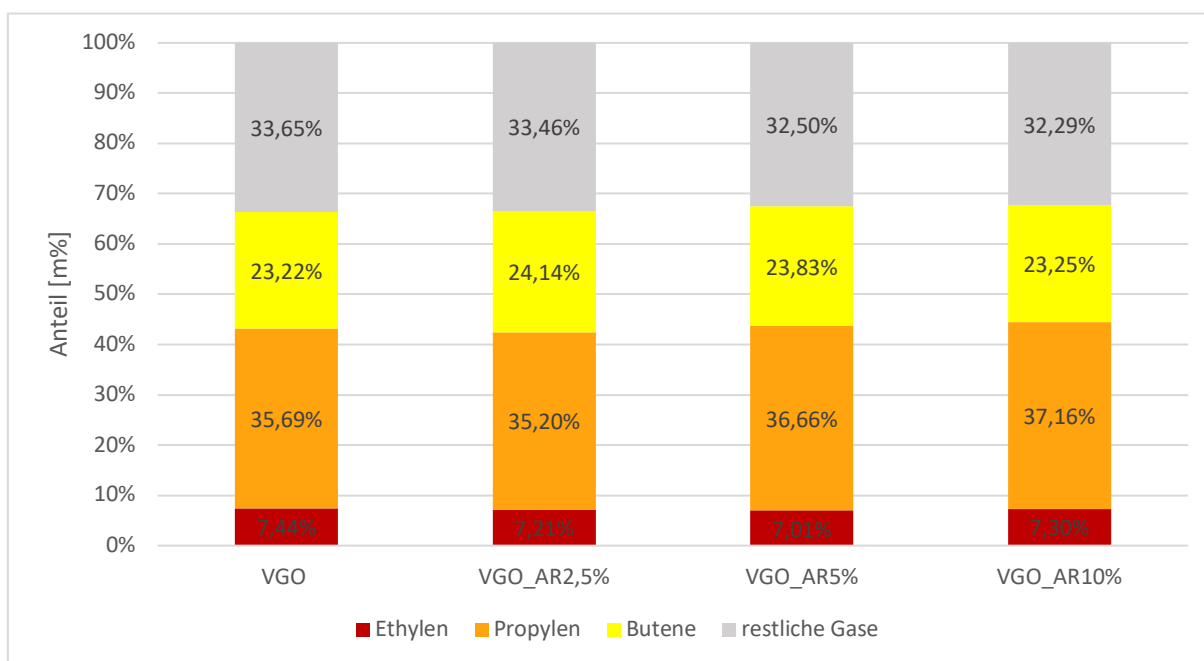


Abbildung 63: Gegenüberstellung der einzelnen Fraktionen des Gas-Lumps

Die Gegenüberstellung zeigt, dass der Propylengehalt bei 5 m% und bei 10 m% Zumischung jeweils um etwa einen Prozentpunkt steigt. Die restlichen Gase hingegen sinken mit steigender Zumischung an A-Rückstand um etwa einen Prozentpunkt ab. Für den Ethylengehalt lässt sich kein klarer Trend ableiten, weil die Werte im Schwankungsbereich der Genauigkeit der Messung liegen. Daraus lässt sich schließen, dass keine direkte Abhängigkeit von der Höhe der Zumischung besteht.

8.6 COS-Analyse

Die erhaltenen Messwerte der Quantenkaskadenlaser-Analyse der TU Wien, kurz QCL, und die online-Analysewerte der OMV sind in Abbildung 64 zusammengefasst.

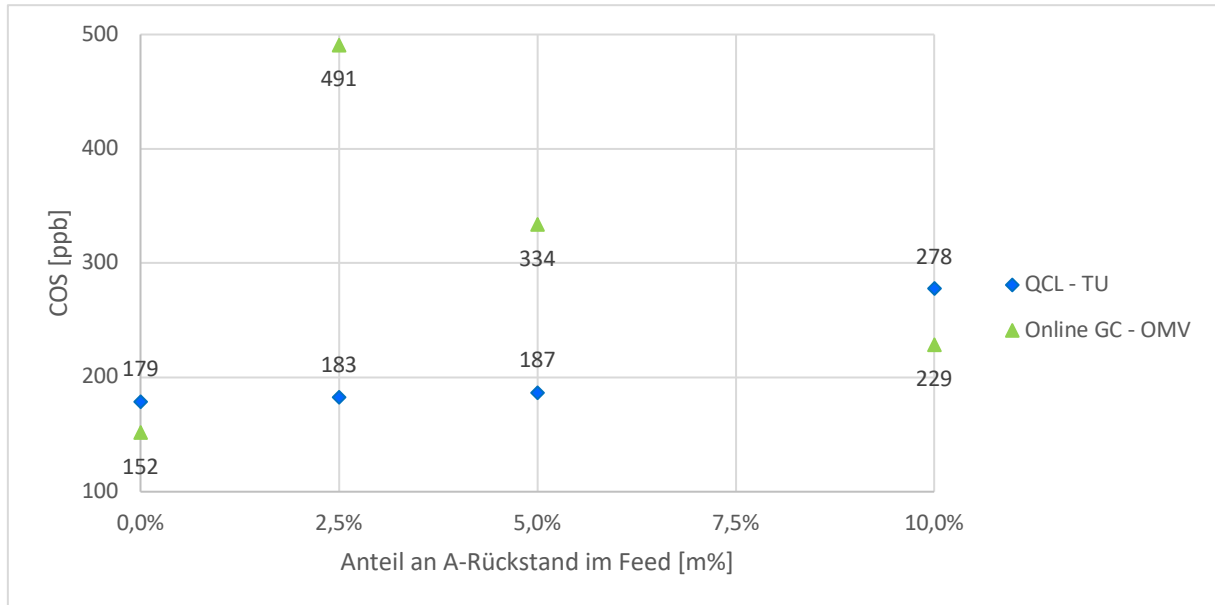


Abbildung 64: COS-Gehalt im Produktgas

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Zumischung von atmosphärischem Rückstand zu einem Anstieg an COS im Produktgas führt. Dieser Trend erscheint plausibel, da der eingesetzte Rückstand deutlich höhere Schwefelwerte aufweist.

Die Quantenkaskadenmessung der TU Wien zeigt einen Anstieg von COS von etwa 55 % vom Base Case zur 10 m% Zumischung an A-Rückstand. Die Online-Analyse der OMV zeigt für den gleichen Zusammenhang einen Anstieg von etwa 50 %. Für die höchste Zumischung des A-Rückstandes stimmen die Trends somit überein.

Die beiden eingesetzten Analysemethoden zeigen unterschiedliche Trends für die Versuchsreihen mit 2,5 m% und 5 m% Zumischung an. Während der Online-Analysator bei einer Zumischung von 2,5 m% A-Rückstand im Vergleich zum Base Case einen Anstieg von etwa 223% verzeichnet, misst der QCL lediglich einen Anstieg von etwa 2 %. Bei der Versuchsreihe mit 5 m% Zumischung ist der Unterschied nicht ganz so extrem, aber immer noch eindeutig. Was die Diskrepanz der beiden Messmethoden verursacht, kann an dieser Stelle nicht genau eruiert werden. Um den Sachverhalt der abweichenden Messergebnisse genauer untersuchen zu können, sind weitere Versuche mit den beiden eingesetzten Analysegeräten notwendig, was den Rahmen dieser Arbeit übersteigen würde. Mögliche Gründe sind jedoch die unterschiedlichen Transportwege und somit der Zeitpunkt der Analyse. Des Weiteren muss erwähnt werden, dass Messungen von COS im ppb-Bereich sehr nahe an der Nachweisgrenze sind und somit generell Schwankungen unterliegen.

Grundsätzlich erscheinen die Messwerte der QCL-Messung plausibler, weswegen im Weiteren hauptsächlich auf diese Analyseergebnisse eingegangen wird. Um die Zunahme an COS zu quantifizieren wurde mit verschiedenen Annäherungsverfahren gearbeitet. In Abbildung 65 ist der Verlauf mit einer polynomischen Trendlinie 2. Grades dargestellt.

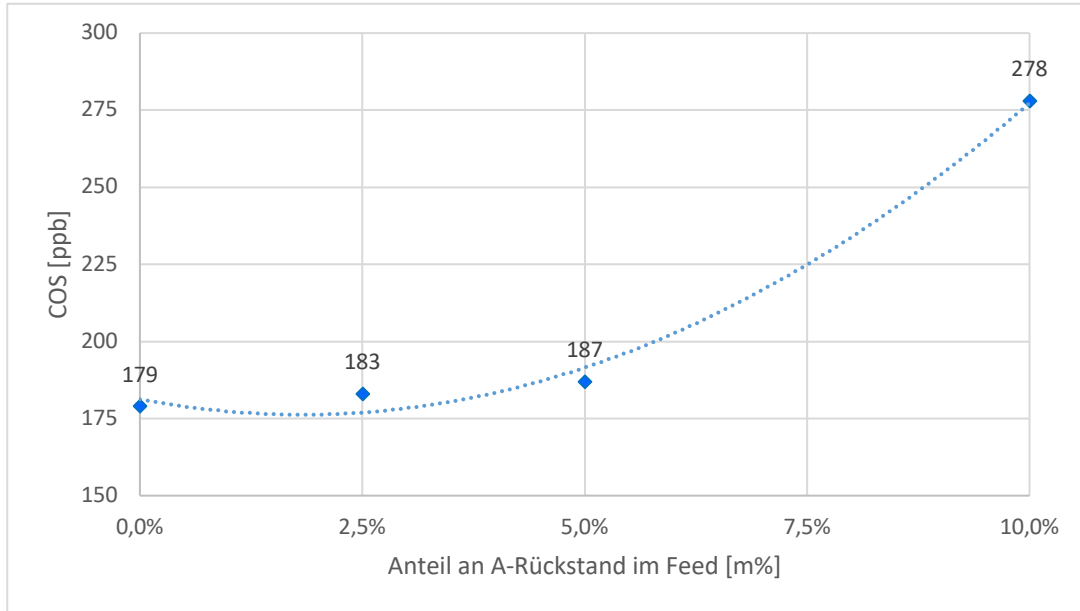


Abbildung 65: Polynomische Trendlinie des COS-Gehaltes im Produktgas

Wie in Abbildung 65 ersichtlich, zeigt die COS-Konzentration bis 5 m% einen linearen Trend und verzeichnet erst bei höheren Konzentrationen einen polynomischen Verlauf. Da die gemessenen Konzentrationen im ppb-Bereich liegen, lassen sich nur Trends ableiten. Für genauere Prognosen sind mehr Versuche notwendig, um die Messfehler der Analysegeräte zu eliminieren und reproduzierbare Ergebnisse zu gewährleisten.

Um genauere Aussagen über die Abhängigkeit vom Schwefelgehalt im Einsatzfeed zu machen, wurden die Gesamtschwefelkonzentrationen der eingesetzten Feeds berechnet und die Ergebnisse in Tabelle 24 zusammengefasst. Die Gesamtschwefelgehalte des Feeds ergeben sich aus der Summe des Schwefelgehaltes im VGO multipliziert mit dem Massenanteil an VGO im Feed und dem Anteil an A-Rückstand im Feed multipliziert mit seinem Schwefelgehalt.

Tabelle 24: Gesamtschwefelgehalte des Feeds

	Base Case	2,5 m% Zumischung	5 m% Zumischung	10 m% Zumischung
Gesamtschwefel des Feeds [ppm]	199	279	359	519

Wie aus Tabelle 24 ablesbar ist die letzte Versuchsreihe mit 10 m% zugemischtem A-Rückstand schon außerhalb des Maximalgrenzwertes von 500 ppm für Gesamtschwefel im Einsatzfeed (siehe Kapitel 7.1.1).

In Abbildung 66 ist der tatsächliche Schwefelgehalt des jeweiligen Feeds und die gemessenen COS-Konzentrationen im Produktgas für den linearen Bereich bis 5 m% gegenübergestellt. Da COS in viel geringeren Konzentrationen vorliegt, sind die Gehalte in ppb angegeben, während die Schwefelkonzentration in ppm dargestellt ist.

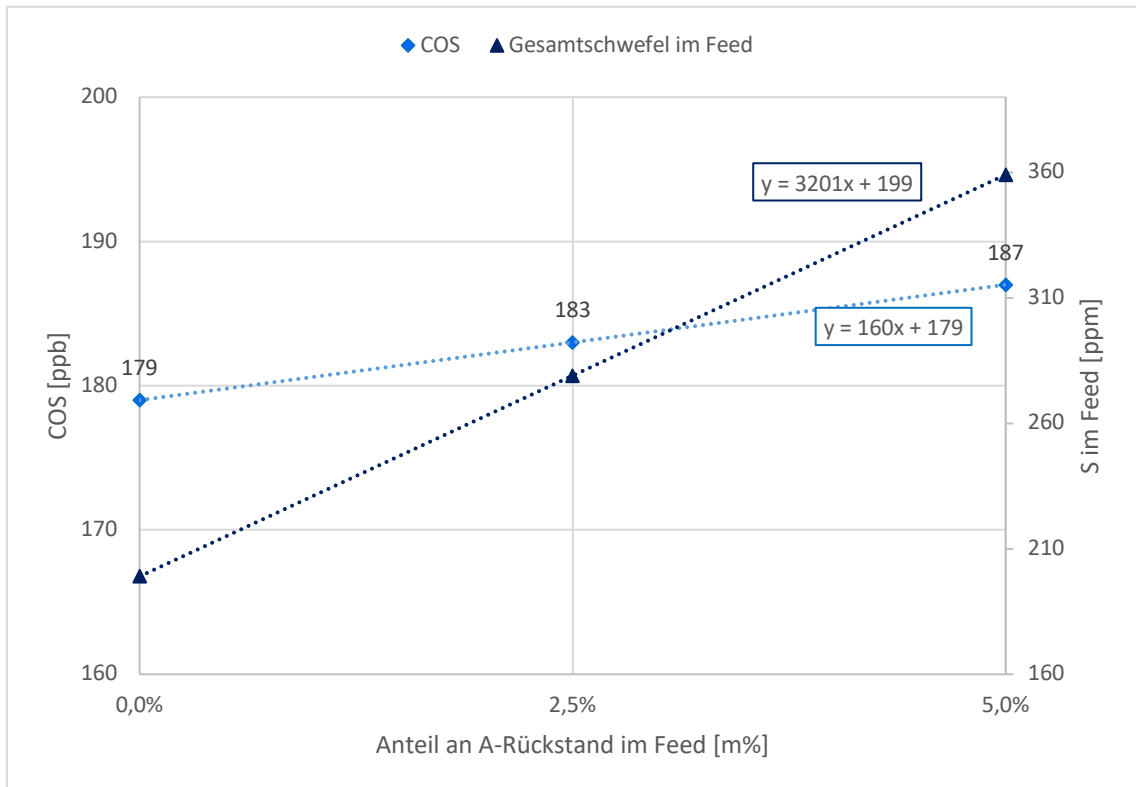


Abbildung 66: Gegenüberstellung der Gesamtschwefelgehalte und der COS-Konzentration

Durch die beiden linearen Trendlinien wird ersichtlich, dass der Anstieg der COS-Konzentration etwa um die Hälfte geringer ist, als der Anstieg des Gesamtschwefelgehaltes. Dieser Zusammenhang zeigt, dass unterschiedliche Schwefelverbindungen die Bildung von COS unterschiedlich beeinflussen. Der unhydrierte A-Rückstand erhöht die COS-Bildung in einem geringeren Maße als auf Grund der erhöhten Schwefelmenge angenommen.

8.6.1 Gesamtschwefel und Schwefelwasserstoff

Zusätzlich zu den Carbonylsulfid-Messwerten wurde der Gesamtschwefel- und der Schwefelwasserstoffgehalt im Produktgas für den Base Case sowie die Zumischung von 5 m% und 10 m% A-Rückstand über das Online-GC der OMV bestimmt. Vor allem der Schwefelwasserstoff hat einen Einfluss auf die COS-Konzentration, da die beiden Verbindungen in einem dynamischen Gleichgewicht miteinander vorliegen (siehe Kapitel 6.2). Die Ergebnisse sind in Abbildung 67 zusammengefasst.

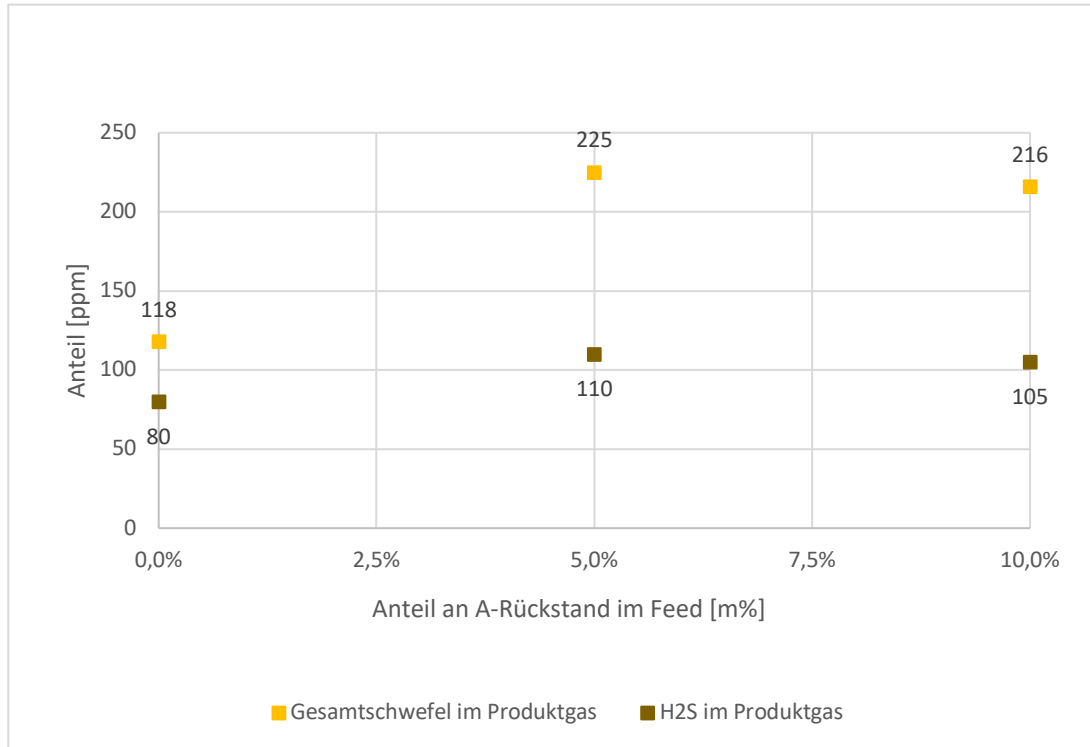


Abbildung 67: Gesamtschwefel und Schwefelwasserstoff online-Messwerte

Wie in der Grafik ersichtlich steigt der Schwefelwasserstoffgehalt vom Base Case bis zur 10 m% Zu-mischung an A-Rückstand von 80 ppm auf 105 ppm an und steigt somit um etwas mehr als ein Drittel. Der Gesamtschwefel steigt von 118 ppm auf 216 ppm und verdoppelt sich somit beinahe zwischen Base Case und 10 m% Zumischung. Entgegen der Erwartung, dass die Schwefelkonzentration bei einer 10 m% Zumischung höher liegt als bei einer 5 m% Zumischung, zeigen die Messwerte einen leicht abnehmenden Trend. Der Grund hierfür könnte darin liegen, dass sich während des Crackprozesses vorwiegend leicht flüchtige Schwefelverbindungen bilden oder der Katalysator mit Schwefel beladen wird. Eine andere Erklärung wäre ein Messfehler, da die Konzentrationsmessung in diesem Bereich sehr fehleranfällig ist. Die Messverfahren zur Analyse der COS- und Schwefelgehalte im ppb-Bereich wurden extra für diese Art der Anwendung entwickelt und befanden sich zum Zeitpunkt dieser Arbeit noch in der Kalibrier- und Testphase.

8.7 Kohlenstoffdioxid im Abgas

Da nicht nur die Kohlenstoffoxide im Produktgas eine Rolle spielen, wird nachfolgend auf die Trends im Abgas näher eingegangen. Dabei wird Kohlenstoffdioxid wegen seiner Eigenschaften als Treibhausgas näher analysiert.

Der Kohlenstoffdioxid-Anteil nimmt bei einer Zumischung von 2,5 m% A-Rückstand etwa um einen halben Prozentpunkt ab und steigt mit höherem Anteil des Rückstandes erneut an. Der Kohlenstoffdioxidverlauf der durchgeführten Versuchsreihen ist in Abbildung 68 dargestellt.

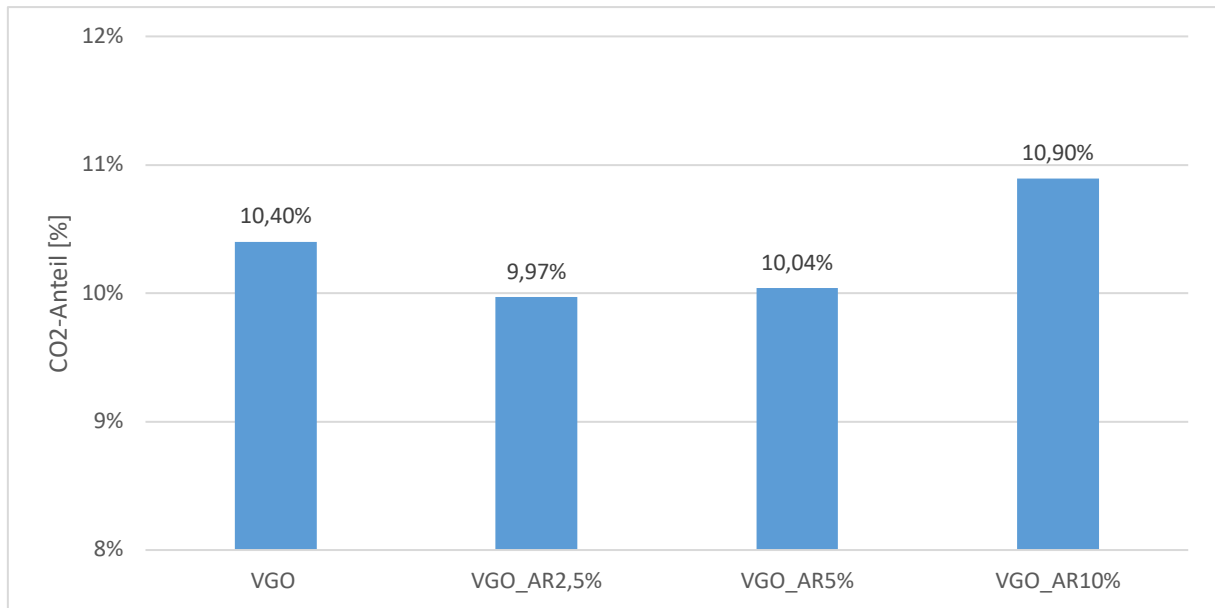
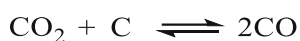


Abbildung 68: Kohlenstoffdioxidverlauf im Abgas

Das Kohlenstoffmonoxid liegt in viel geringeren Konzentrationen vor und wird daher nicht in Prozent sondern in ppm gemessen. Im Allgemeinen kann CO₂ entweder über vollständige Verbrennung oder durch Umwandlung aus CO entstehen. Letzteres wird über das Boudouard-Gleichgewicht bestimmt.



Bei diesem chemischen Gleichgewicht handelt es sich um eine endotherme Reaktion. Es bildet sich daher mehr Kohlenstoffdioxid, je niedriger die Temperatur ist. Durch eine Erhöhung des Druckes kann es ebenfalls zu einer vermehrten CO₂ Bildung kommen, da die Reaktion dem Prinzip des kleinsten Zwanges folgt.

Insgesamt sind jedoch keine signifikant höheren oder niedrigeren CO₂-Konzentrationen gemessen worden, wodurch sich der Einsatz mit einer Zumischung von bis zu 5 m% sogar positiv auf die CO₂ Bilanz auswirkt. Hier wurde weniger CO₂ gemessen, weil vermutlich weniger Koks gebildet und abgebrannt wurde (siehe Kapitel 8.4.3).

8.8 Analyse des C/O-Verhältnisses und der Umlaufrate

Zwei wichtige Parameter beim fluidkatalytischen Cracken sind der Katalysatormassenstrom in der Anlage und das Verhältnis von Katalysator zu Feed, das sich daraus ergibt. Wie in Abbildung 69 ersichtlich, verhalten sich die beiden Kenngrößen nicht linear. Für die gemessenen C/O-Verhältnisse lässt sich kein klarer Trend ablesen, wobei die geringen Unterschiede bei hohen C/O-Verhältnissen keinen Unterschied machen. Bei Werten von über 30 ist genug Katalysator für den Crackprozess vorhanden und die geringen Schwankungen wirken sich nicht auf das Ergebnis aus. Des Weiteren lässt sich erkennen, dass die Umlaufrate und das C/O-Verhältnis proportionale Schwankungen und denselben Verlauf aufweisen. Dadurch lässt sich ein systematischer Fehler weitestgehend ausschließen.

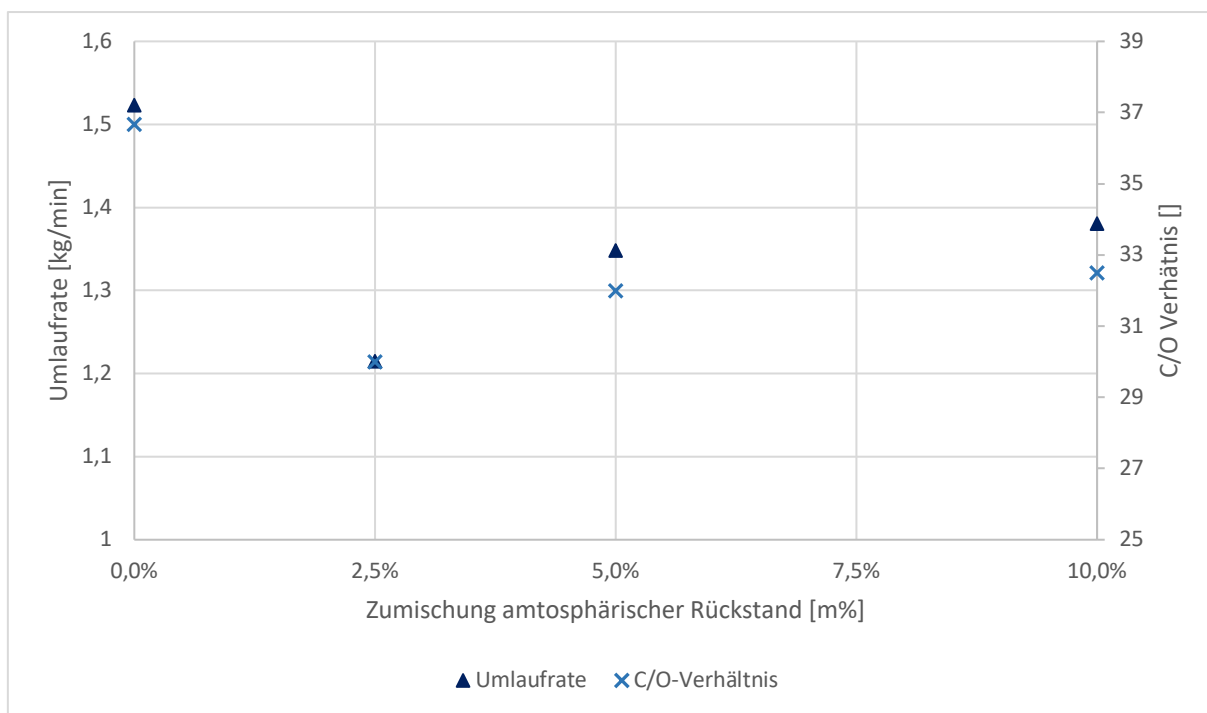


Abbildung 69: Umlaufratenmessung und C/O-Verhältnis

Generell entstehen bei den Versuchsreihen mit einer Zumischung von A-Rückstand weniger Gas. Jedoch scheint dieses Verhalten nicht proportional abhängig von der zugemischten Menge zu sein. Die Begründung für den Trend der schwankenden Gasabnahme könnte sein, dass der A-Rückstand zwar langkettigere Verbindungen aufweist jedoch auch leicht flüchtige Komponenten enthält, da er unhydriert eingesetzt wird.

Durch die langkettigen Bestandteile kann bei gleicher Verweilzeit in der Anlage weniger Gas gebildet werden. Da die Feedpumpe auf Masse bezogen und die durchschnittliche molare Masse vom A-Rückstand höher ist, werden weniger Mol an Feed in die Anlage geleitet. Durch die geringere Gasmenge verringert sich der Sog im Riser und die Umlaufrate sinkt.

Die Schwankungen könnten sich aus einer unzureichenden Homogenisierung der beiden Einsatzstoffe ergeben.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieser Diplomarbeit konnte gezeigt werden, dass eine Mischung von A-Rückstand und VGO gut in einer FCC-Anlage verarbeitet werden kann. Sowohl die Förderung bei 80 °C als auch der Crackprozess in der Pilotanlage verliefen problemlos. Bei Zumischungen von 0 - 5 m% konnte keine signifikante Veränderung der Konversion beobachtet werden und auch die Versuchsreihe mit 10 m% A-Rückstand hat nur eine leichte Abnahme von etwa zwei Prozentpunkten verzeichnet. Auch die Benzinmengen blieben weitgehend gleich. Dieses Ergebnis ist vor allem für die Wirtschaftlichkeit des FCC-Prozesses und den gleichbleibenden Anlagenbetrieb von Wichtigkeit.

Der Gas-Lump, der für diese Arbeit die wichtigste Produktkategorie darstellt, zeigte eine leicht abnehmende Tendenz von etwa einem Prozentpunkt. Die Gaszusammensetzung des Lumps wurde hingegen positiv beeinflusst, da der Propylenanteil um etwa 2 m% anstieg. Die beschriebenen Trends sind in Abbildung 70 dargestellt. Um genauere Aussagen zu den Trends durch die Zumischung von A-Rückstand machen zu können, sollten Zumischungsversuche mit höheren Gehalten des Rückstandes, wie zum Beispiel mit 20 m% oder 50 m%, durchgeführt werden.

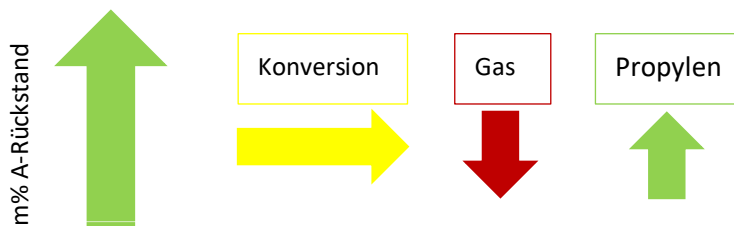


Abbildung 70: Zusammenfassung der Versuchsreihen-Trends

Durch die Experimente in der Pilotanlage konnte gezeigt werden, dass während des FCC-Prozesses COS gebildet wird. Das entstandene COS konnte im Produktgas durch die Messung mittels Quantenkaskadenlaser und mittels Online-Gaschromatographen bestimmt werden, wobei die beiden Messmethoden voneinander abweichende Ergebnisse lieferten (siehe Abbildung 71).

Die Analysen der TU Wien mit der eigens entwickelten QCL-Methode zeigte, dass höhere Anteile an A-Rückstand zu höheren COS-Konzentrationen im Produktgas führen. Dieser Zusammenhang ist auf Grund der 17-fachen Menge an Schwefel im Rückstand gut nachvollziehbar. Die Abhängigkeit der COS-Konzentration von der Menge an A-Rückstand war zwischen 0 und 5 m% annähernd linear. Bei der Versuchsreihe mit 10 m% A-Rückstand hingegen stieg die COS-Konzentration auf das 1,5-fache an.

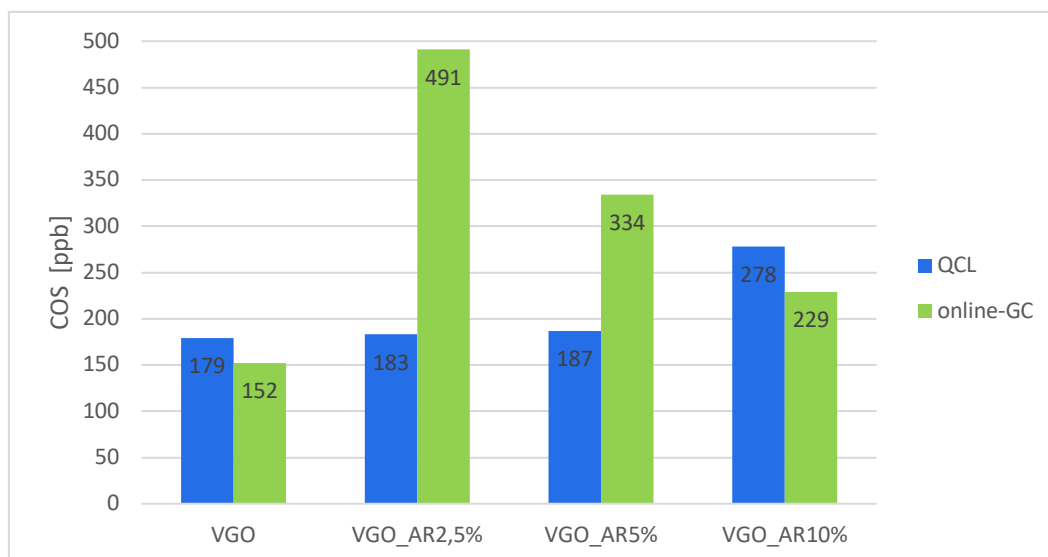


Abbildung 71: Zusammenfassende Gegenüberstellung der COS-Analysen

Die Online-Messung der OMV mittels GC hingegen zeigt keinen klaren Trend. Der höchste COS-Wert mit 491 ppb wurde bei der Versuchsreihe mit 2,5 m% gemessen, wobei die COS-Konzentration dann mit steigendem Gehalt an A-Rückstand absinkt. Bei einer Zumischung von 10 m% konnte ein COS-Gehalt von 229 ppb gemessen werden, was wiederum gut mit der Messung der TU Wien übereinstimmt. Diese drastischen Unterschiede (siehe Abbildung 71) lassen vermuten, dass zumindest eine der beiden Messmethoden einem Kalibrier- oder Messfehler unterliegt. In weiteren Projekten sollten die analytischen Messmethoden weiter untersucht werden, um eindeutigere Messwerte und eine bessere Übereinstimmung zu erzielen.

Die Bildung von COS kann auch über die reversible Hydrolyse von Schwefelwasserstoff stattfinden (vgl. siehe Kapitel 6.2). Durch erhöhte Mengen an Schwefelwasserstoff wird somit nach dem Prinzip von Le Chatelier das chemische Gleichgewicht zu COS verschoben. Weiters fördert daher auch der Entzug von Wasser bei einer Trocknung die Bildung des Katalysatorgiftes. Es empfiehlt sich, die Schwefelverbindungen an strategischen Stellen in der Gasnachverarbeitung zu messen und über zusätzliche COS-Entfernungsmethoden nachzudenken.

Der nächste Schritt wäre es, die Versuche kleiner 5 m% A-Rückstand in der Großanlage Schwechat zu wiederholen, um den A-Rückstand zukünftig dem VGO-Feed beizumischen. Bei erfolgreichen Versuchen könnte dadurch eine zusätzliche ökonomische Wertschöpfung erreicht werden. Die zugemischte Menge an A-Rückstand sollte dabei flexibel auf den Schwefelgehalt nach der HDS3-Anlage variiert werden, um den Grenzwert von 450 ppm einzuhalten. Um die Abhängigkeit der COS-Bildung von den unterschiedlichen Schwefelgehalten im VGO abzuklären, wäre eine VGO-Versuchsreihe mit unterschiedlichen Schwefelbeladungen aufschlussreich.

Um die maßgeblichen Einflussfaktoren der COS-Bildung weiter einzugrenzen, wäre eine Analyse des A-Rückstandes auf seine Schwefelverbindungen von Vorteil. Dadurch könnten genauere Vorhersagemodelle gebildet werden.

10.2 Glossar

2f-WMS.....	Second harmonic Wavelength Modulation Spectroskopy
A-Rückstand.....	Österreichischer Rückstand (Austria)
AGRU.....	Acid Gas Removal Unit
APS.....	Mittlere Partikelgröße (Average Particle Size)
ATR.....	abgeschwächte Totalreflexion
BRIC-Staaten.....	Brasilien, Russland, Indien, China und Südafrika
C/O-Verhältnis.....	Katalysator-Feed-Verhältnis
COS.....	Carbonylsulfid
CS ₂	Kohlenstoffdisulfid
E-Cat.....	equilibrierter Katalysator
FCC.....	Fluid Catalytic Cracking
FID.....	Flammen-Ionisationsdetektor
GC.....	Gaschromatographie
H ₂ S.....	Schwefelwasserstoff
KW.....	Kohlenwasserstoffe
LCO.....	light cycle oil
LDH.....	Layered Double Hydroxides
MTO.....	methanol-to-olefins
NMR.....	nuclear magnetic resonance (Kernresonanz)
OPP.....	on-purpose-propylen
PAK.....	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PDH.....	Propylendehydrogenation
QCL.....	Quantenkaskadenlaser
RE ₂ O ₃	Seltene Erdenoxide (Rare Earth Oxides)
RT.....	Raumtemperatur
SimDest.....	simulierte Destillation
SPS.....	Speicherprogrammierbare Steuerung
STA.....	simultane thermische Analyse
UCS.....	Unit Cell Size
UOP.....	Universal-Oil-Products
VGO.....	Vakuumgasöl
VGO_AR2,5%.....	Vakuumgasöl mit 2,5 m% Zumischung A-Rückstand
VGO_AR5%.....	Vakuumgasöl mit 5 m% Zumischung A-Rückstand
VGO_AR10%.....	Vakuumgasöl mit 10 m% Zumischung A-Rückstand
WLD.....	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

10.3 Formelzeichen

ρ_{abs}	absolute Dichte [kg/m ³]
A_r	Archimedes Zahl []
V_B	Bettvolumen [m ³]
δ	chemische Verschiebung [ppm]
ρ_g	Dichte des Fluidisierungsmediums [kg/m ³]
Δp	Druckverlust [Pa]
d_p	Durchmesser des Partikels [m]
μ	dynamische Viskosität [Pa·s]
A_{reg}	Fläche Regenerator [m ²]
ν_i	Frequenz der Probe [Hz]
ν_{ref}	Frequenz des Standards [Hz]
g	Gravitationskonstante [m/s ²]
H	Höhe der Wirbelschicht am Lockerungspunkt [m]
U_L	Lockerungsgeschwindigkeit [m/s]
M	Masse aller Partikel [kg]
M_p	Masse des Partikels [kg]
Δm	Massendifferenz [kg]
d_s	oberflächenbezogener Durchmesser [m]
d_v	volumenbezogener Durchmesser [m]
ρ_p	Partikeldichte [kg/m ³]
ϕ	Partikelform []
ϵ	Porosität []
ϵ_L	Porosität am Lockerungspunkt []
Re	Reynoldszahl []
d_{sv}	Sauterdurchmesser [m]
ρ_b	Schüttdichte [kg/m ³]
U_s	Schwebegeschwindigkeit [m/s]
V_{Poren}	Volumen der Poren [m ³]
V_p	Volumen des Partikels [m ³]
c_w	Widerstandsbeiwert []
Δt	Zeitdifferenz [s]

10.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: OMV Strategie auf einem Blick [1]	1
Abbildung 2: Globaler Marktwert der petrochemischen Industrie [2]	2
Abbildung 3: Kennzahlen des Downstreaming-Bereiches der OMV [1].....	2
Abbildung 4: weltweiter Propylenverbrauch [4]	3
Abbildung 5: Global nachgefragte Produktsegmente von Propylen in 2015 [4]	3
Abbildung 6: Verschiedene Technologien der Propylenproduktion [5].....	4
Abbildung 7: Überblick über die Propylengewinnungsmethoden [7].....	6
Abbildung 8: Prozess des Propandehydrogenierung [7]	7
Abbildung 9: Prozess des Steamcrackens [10].....	8
Abbildung 10: Propylenherstellung nach Regionen und eingesetzter Methode [7]	8
Abbildung 11: Wirbelschichtsysteme in Abhängigkeit der Fluidisierungsgeschwindigkeit [11].....	9
Abbildung 12: Kräftegleichgewicht in Schweben.....	10
Abbildung 13: Druck-Geschwindigkeitsdiagramm	10
Abbildung 14: Partikelklassifizierung nach Geldart [11]	15
Abbildung 15: Einteilung der Partikel nach Geldart.....	15
Abbildung 16: Bildung des Carbeniumions [13].....	18
Abbildung 17: Säurezentren in Alumosilikaten [14]	19
Abbildung 18: Carbokationbildung durch die Säurezentren	19
Abbildung 19: Mechanismus der β -Spaltung.....	19
Abbildung 20: Crackprodukte der wichtigsten Komponenten im Rohöl [16]	21
Abbildung 21: Grundaufbau eines FCC Katalysators [14].....	23
Abbildung 22: UOP Baumweise des FCC-Prozesses [12].....	24
Abbildung 24: Skizze der Technikumsanlage.....	25
Abbildung 25: Prozesse in der FCC-Pilotanlage [18]	27
Abbildung 26: Bildung von COS über Gasphasenreaktionen [27].....	32
Abbildung 27: Reaktionswege von Schwefelverbindungen im Regenerator [28]	32
Abbildung 28: Trennproblem von COS von Propylen [29]	33
Abbildung 29: Schema des BASF Prozesses [30].....	34
Abbildung 30: Selexsorb® Prozess [30]	35
Abbildung 31: Schematischer Aufbau des Sulfinol®-X Prozesses [32]	37
Abbildung 32: zwitterionischer Mechanismus der COS Hydrolyse [35].....	38
Abbildung 33: Struktur eines X-Zeolithen [37]	40
Abbildung 34: Effekt von COS Konzentration auf die Entfernung	41
Abbildung 35: Effekt von Reaktionstemperatur auf die COS Entfernung	41
Abbildung 36: 2-f Wellenlängenmodulationsspektroskopie für die COS Messung [40]	42
Abbildung 37: Prinzip der Laserstrahlerzeugung ein Vergleich [40]	43
Abbildung 38: Intersubband-Übergänge des Quantenkaskadenlasers [40].....	43
Abbildung 39: Siedeverlauf des VGO	45
Abbildung 40: Schwefelverlauf im VGO nach der HDS3.....	46
Abbildung 41: Vorteile des ProtAgon™ 4GP Katalysators [41]	47
Abbildung 42: Zeitlicher Ablauf des Anlagenbetriebs.....	48
Abbildung 43: Druck-Zeit Diagramm der Umlaufzeitenmessung	49

Abbildung 44: Graphische Ermittlung des Lockerungspunktes	51
Abbildung 45: Fließschema des Probenahmeprozesses	52
Abbildung 46: 6-Lumpmodell	53
Abbildung 47: Siedekurve der SimDest des flüssigen Produktes.....	54
Abbildung 48: Siebanalyse des ProtAgon™ 4GKatalysators	56
Abbildung 49: Verteilungssumme des Gleichgewichts-Katalysators	57
Abbildung 50: Verteilungsdichte des Gleichgewichts-Katalysators.....	57
Abbildung 51: Lockerungspunktbestimmung bei Raumtemperatur	59
Abbildung 52: Lockerungspunktbestimmung bei Betriebstemperatur.....	59
Abbildung 53: Tortendiagramm der Lump-Anteile des Base Case	61
Abbildung 54: Vergleich Produktzusammensetzung OMV und TU Wien	62
Abbildung 55: Lump-Anteile der unterschiedlichen Versuchsreihen	63
Abbildung 56: Lump-Anteile der Versuchsreihen mit Trendlinie	64
Abbildung 57: Zuordnung der feedbezogenen Gasmengen.....	64
Abbildung 58: Abnahme der feedbezogenen Gasanteile.....	65
Abbildung 59: Gasproduktspektrum des Base Case	65
Abbildung 60: Gasproduktspektrum mit 2,5 m% Zumischung an atmosphärischem Rückstand	66
Abbildung 61: Gasproduktspektrum mit 5 m% Zumischung an atmosphärischem Rückstand.....	66
Abbildung 62: Gasproduktspektrum mit 10 m% Zumischung an atmosphärischem Rückstand	67
Abbildung 63: Gegenüberstellung der einzelnen Fraktionen des Gas-Lumps.....	67
Abbildung 64: COS-Gehalt im Produktgas.....	68
Abbildung 65: Polynomische Trendlinie des COS Gehaltes im Produktgas.....	69
Abbildung 66: Gegenüberstellung der Gesamtschwefelgehalte und der COS-Konzentration	70
Abbildung 67: Gesamtschwefel und Schwefelwasserstoff Online-Messwerte	71
Abbildung 68: Kohlentsoffdioxidverlauf im Abgas.....	72
Abbildung 69: Umlaufratenmessung und C/O-Verhältnis.....	73
Abbildung 70: Zusammenfassung der Versuchsreihen-Trends	74
Abbildung 71: Zusammenfassende Gegenüberstellung der COS-Analysen	75
Abbildung 72: Fließbild der Technikumsanlage.....	76

10.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Qualitätskriterien des Propylen [6]	5
Tabelle 2: Widerstandsbeiwerte der unterschiedlichen Strömungsbereiche	12
Tabelle 3: Gegenüberstellung der Partikelklassen nach Geldart [11]	16
Tabelle 4: Überblick der wichtigsten Kenndaten der FCC-Pilotanlage	26
Tabelle 5: Überblick der verschiedenen Fluidisierungen in der FCC-Pilotanlage	27
Tabelle 6: Eigenschaften von COS [24]	29
Tabelle 7: Reaktanten und ihre Bedingungen zur COS Bildung [4]	30
Tabelle 8: Gleichgewichtskonstanten bei unterschiedlichen Temperaturen	31
Tabelle 9: Übersicht der relevantesten Amine zur Entfernung von COS [31]	36
Tabelle 10: Übersicht der COS Konversion durch LDH [36]	39
Tabelle 11: COS Konversion verschiedener metallausgetauschter X-Zeolithe [36]	40
Tabelle 12: Temperaturen der Anlagenversuche	44
Tabelle 13: Fluidisierungsraten der Anlagenversuche	44
Tabelle 14: Indirekt bestimmte Prozessparameter	44
Tabelle 15: VGO Parameter der OMV AG	45
Tabelle 16: Kenndaten des eingesetzten A-Rückstandes	47
Tabelle 17: Kenndaten des ProtAgon™ 4GP Katalysators	47
Tabelle 18: SimDest Parameter	54
Tabelle 19: Parameter des GC Systems für die Gasanalyse	55
Tabelle 20: Messparameter der Lockerungspunktbestimmung	58
Tabelle 21: Gegenüberstellung der graphischen und rechnerischen Lockerungspunktbestimmung ..	60
Tabelle 22: Feedbezogene Lump-Anteile der Base Case Absaugungen	61
Tabelle 23: Lump-Anteile der Zumischungsversuchsreihe	63
Tabelle 24: Gesamtschwefelgehalte des Feeds	69

10.6 Literaturverzeichnis

- [1] O. AG, "OMV Geschäftsbericht 2017," 2017.
- [2] Statista, "Market value of petrochemicals worldwide in 2014 and 2022." [Online]. Available: <https://www.statista.com/statistics/696921/petrochemical-market-value-worldwide/>. [Accessed: 15-May-2018].
- [3] OMV AG, "OMV - Annual Report 2016," 2016.
- [4] IHS Markit, "Propylene - Chemical Economics Handbook," 2017.
- [5] J. S. Plotkin, "The Propylene Quandary," 2016. [Online]. Available: <https://www.acs.org/content/acs/en/pressroom/cutting-edge-chemistry/the-propylene-quandary.html>. [Accessed: 13-Feb-2018].
- [6] CONCSI, "Impurities in polymer grade propylene," 2018. .
- [7] M. C. Techno-Research, "Global Supply and Demand of Petrochemical Products relied on LPG as Feedstock," 2017.
- [8] Chemgapedia, "Methanol zu Olefinen." [Online]. Available: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/26/eam/katalyse/mto/mto.vlu/Page/vsc/de/ch/26/eam/katalyse/mto/methanol2olefin_06.vscml.html. [Accessed: 18-May-2018].
- [9] W. Posch, *Applied Plastics Engineering Handbook*. William Andrew, 2011.
- [10] A. Kuhlmann, "Steamcracken." [Online]. Available: <http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/erdoel/aufarbeitung/aufarbeitung.vlu/Page/vsc/de/ch/10/erdoel/aufarbeitung/konversion/steamcracken.vscml.html>. [Accessed: 18-May-2018].
- [11] H. Hofbauer, *Wirbelschichttechnik 159.220*, 5. Auflage. 2016.
- [12] Winnacker and Küchler, *Chemische Technologie Band 5*, Sonderdruc. Wien: Carl Hanser Verlag, 1981.
- [13] J. Fimberger, "Untersuchungen zur Beurteilung der Betriebsfähigkeit einer Katalytischen Crackanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht," Technische Universität Wien.
- [14] M. Berchtold, "Optimierung der Prozesscharakteristik einer FCC-Pilotanlage zur katalytischen Konversion von schweren Einsätzen," Technische Universität Wien, 2016.
- [15] S. Raseev, *Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refinin*. Marcel Dekker, 2003.
- [16] J. Scherzer, *Studies in Surface Science and Catalysis: Correlation between catalyst formulation and catalytic properties*. 1993.
- [17] J. Scherzer, *Octane-Enhancing Zeolitic FCC Catalysts*. United States, 1990.
- [18] J. S. Magee and M. M. Mitchell, *Fluid Catalytic Cracking, Volume 76*. Elsevier Science, 1993.
- [19] M. Swoboda, "Katalytische Spaltung von Vakuumgasöl unter Verwendung von seltenerdenreduzierten Katalysatoren," Technische Universität Wien, 2012.
- [20] H. Römpp, J. Falbe, and M. Regitz, *Römpp Lexikon Chemie*. Stuttgart: Thieme.
- [21] F. Josef, "Untersuchungen zur Beurteilung der Betriebsfähigkeit einer Katalytischen Crackanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht," Technische Universität Wien, 2013.
- [22] A. Reichhold, "Entwicklung von Reaktions/Regenerationssysteme für Adsorptions/Desorptionsprozesse und katalytisches Cracken," Technische Universität Wien, 1996.
- [23] P. Bielansky, "Alternative Feedstocks in Fluid Catalytic Cracking," 2010.

- [24] J. Qiu *et al.*, “Removing carbonyl sulfide with metal-modified activated carbon,” *Front. Environ. Sci. Eng.*, vol. 10, no. 1, pp. 11–18, 2016.
- [25] S. Schmidt, “Lexikon waldschädigende Luftverunreinigungen und Klimawandel.” [Online]. Available: <http://bfw.ac.at/rz/wlv.lexikon?keywin=330>.
- [26] R. J. Ferm, “The Chemistry of Carbonyl Sulfide,” *Chem. Rev.*, vol. 57, no. 4, pp. 621–640, 1957.
- [27] P. J. Archer and S. J. Watson, “Carbonyl Sulfide (COS) Removal from Propane,” *GPA Res. No 991*, vol. Project No, pp. 1–53, 2001.
- [28] J. Yu, L. Chang, W. Xie, and D. Wang, “Correlation of H₂S and COS in the hot coal gas stream and its importance for high temperature desulfurization,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 28, no. 4, pp. 1054–1057, 2011.
- [29] M. T. Beck and G. B. Kauffman, “COS and C₃S₂: The discovery and chemistry of two important inorganic sulfur compounds,” *Polyhedron*, vol. 4, no. 5, pp. 775–781, 1985.
- [30] S. America, “Technology in Action Emission challenges in partial burn,” pp. 143–144, 2016.
- [31] P. D. N. Svoronos and T. J. Bruno, “Carbonyl Sulfide: A Review of Its Chemistry and Properties,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 22, pp. 5321–5336, 2002.
- [32] S. Watson, R. Kimmitt, and R. B. Rhinesmith, *Fundamentals of Petroleum Refining*. 2010.
- [33] P. D. Vaidya and E. Y. Kenig, “Kinetics of carbonyl sulfide reaction with alkanolamines: A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 148, no. 2–3, pp. 207–211, 2009.
- [34] Shell Global Solutions, “SWITCHING TO ADIP® -X OR SULFINOL® -X: Enhancing the economics and capabilities of acid-gas removal,” pp. 1–2.
- [35] E. Alper and W. Bouhamra, “Reaction kinetics of carbonyl sulfide with aqueous ethylenediamine and diethylenetriamine,” *Gas Sep. Purif.*, vol. 8, no. 4, pp. 237–240, 1994.
- [36] D. L. Nikolic, R. Wijntje, P. Prashant, H. Rao, and G. Van Der Zwet, “Sulfinol-X * : Second-generation Solvent for Contaminated Gas Treating,” *Int. Pet. Technol. Conf.*, p. IPTC-14017, 2009.
- [37] C. Rhodes, S. A. Riddel, J. West, B. P. Williams, and G. J. Hutchings, “Low-temperature hydrolysis of carbonyl sulfide and carbon disulfide: a review,” *Catal. Today*, vol. 59, no. 3, pp. 443–464, 2000.
- [38] A. Ryzhikov *et al.*, “Methyl mercaptan and carbonyl sulfide traces removal through adsorption and catalysis on zeolites and layered double hydroxides,” *Appl. Catal. A*, vol. 397, no. 1–2, pp. 218–224, 2011.
- [39] C. E. Mortimer and U. Müller, *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. Georg Thieme Verlag KG, 2007.
- [40] W. Wardencki, “Sulfur Compounds: Gas Chromatography,” *Encycl. Sep. Sci.*, pp. 4285–4301, 2000.
- [41] UMEA University, “Direct absorption and wavelength modulation spectroscopy. Detection of CO₂,” no. May, 2013.
- [42] B. Lendl and H. Moser, “Implementierung eines QCL basierten Gas Sensors für COS in einer Technikums FCC-Anlage,” 2017.
- [43] G. R. Technologies, “ProtAgon 4G Factsheet.”