



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna | Austria

Diplomarbeit

Untersuchung von hydrierten Pyrolyseölen biogenen Ursprungs als alternativer Einsatz im FCC-Prozess

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

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

Eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Technische Chemie

von
Elena Nowoshilowa



Wien, Juli 2023

(Elena NOWOSHILOWA)

Funding Acknowledgment



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



Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen und mich bei allen Menschen bedanken, die mich im Laufe meines Studiums unterstützt und mich auf diesem Weg begleitet haben.

In erster Linie möchte ich mich bei meiner Familie, insbesondere bei meinem Mann und meiner Tochter, bedanken. Ich danke euch, dass ihr mir das Studium in dieser Form ermöglicht habt. Ich konnte mich dank eurer Unterstützung stets vollkommen auf meine Ausbildung konzentrieren. Ich weiß es sehr zu schätzen!

Ich möchte mich auch ganz besonders bei meiner Mama bedanken! Ihre Unterstützung in allen Lebenslagen und ihr Glaube an mich haben diesen Erfolg möglich gemacht.

Mein sehr großer Dank geht auch an die Forschungsgruppe Raffinerietechnik und Wirbelschichtsysteme, insbesondere an deren Leiter Ass.-Prof. DI Dr. techn. Alexander Reichhold, sowie DI Helene Lutz und DI Florian Knaus. Danke, dass Sie mir die Möglichkeit dieser Arbeit gegeben und mich bei jeglicher Problemstellung tatkräftig unterstützt haben. Ihre fachliche Expertise, sowie die offene und freundliche Art weiß ich sehr zu schätzen!

Zu guter Letzt möchte ich mich noch bei allen Kommilitonen bedanken, die mit mir den Weg durch dieses Studium gegangen sind. Durch gemeinsames Lernen, gegenseitige Unterstützung wurde dieses Studium um vieles einfacher. Ich danke euch dafür!

Kurzfassung

Ziel dieser Diplomarbeit war es, die Kompatibilität von vier hydrierten Pyrolyseölen als Co-Feed in einer Fluid-Catalytic-Cracking-Pilotanlage (FCC-Pilotanlage) zu untersuchen. Zwei Pyrolyseöle wurden aus kontaminiertem Holz gewonnen, unterschieden sich jedoch in der Nachbehandlung. Nach einer ersten Hydrierung werden stabilisierte Pyrolyseöle (SPO) erhalten, nach Stabilisierung und einer weiteren Hydrierung werden stabilisierte und desoxygenierte Pyrolyseöle (SDPO) erhalten. Das dritte Pyrolyseöl wurde aus Sonnenblumenresten gewonnen, die bei der Ölherstellung anfallen. Das vierte Pyrolyseöl (HPO), ebenfalls hergestellt aus kontaminiertem Holz, war unter unbekanntem Bedingungen hydriert. Als typischer FCC-Einsatzstoff wird ein hydriertes Vakuumpgasöl (VGO) herangezogen. Es wurden Versuchsreihen mit 5 % und 10 % Beimischung von Pyrolyseöl durchgeführt, und die Analysedaten der Produkte, mit denen von Produkten aus reinem VGO verglichen.

Das Projekt Waste2Road wird vom „Horizon 2020 Research and Innovation Programme“ der Europäischen Union gefördert. Die Versuche, die im Rahmen dieses Projektes durchgeführt werden, bezwecken die Bestimmung des geringsten notwendigen Behandlungsgrades des Pyrolyseöls mittels hydrierender Verfahren, der dessen Einsatz in bestehender Raffinerieinfrastruktur ökonomisch sinnvoll macht. Erneuerbare Energieträger, wie das Pyrolyseöl, können in Raffinerien eingesetzt werden und tragen somit effektiv zur Reduktion der Treibhausgase bei und leisten so einen wichtigen Beitrag für die Klimaneutralität.

Die Durchführung von Versuchen mit stabilisiertem Pyrolyseöl (SPO) aus kontaminiertem Holz erwiesen sich wegen seiner hohen Verkokungsneigung als problematisch. Temperaturen bis zu 350 °C, die beim Prozess der Vorerwärmung von Rohstoffen vorherrschen, reichten aus, um eine Verkokung des Feedstranges zu bewirken. Aus diesem Grund konnte der Versuch mit 10 % SPO nicht durchgeführt werden, der Versuch mit 5 % SPO konnte mit Komplikationen durchgeführt werden.

Die Ausbeute an Gas sank dabei im Vergleich zum Base-Case mit reinem Vakuumpgasöl um knapp 2,7 Masseprozent (m%). Aufgrund einer Abnahme des Gasanteils wurde eine Verschiebung der Produkte in Richtung des Benzinanteils um 1,1 % beobachtet. Die Konversion sank von 86,2 m% auf 84,6 m%. Negativ ist die Erhöhung des Koks- und CO_x-Gehalts sowie das Vorhandensein von Wasser im Produkt zu vermerken, was sich entsprechend auf die Ausbeute auswirkt. Fraglich bleibt, ob der Einsatz von SPO aufgrund der größeren Versorgungsleitungen von Industrieanlagen trotz seiner hohen Verkokungsneigung möglich ist oder ob ähnliche Probleme wie in der Pilotanlage auftreten.

SDPO verursachte ebenfalls Probleme aufgrund der Bildung von Feststoffpartikeln in Experimenten, wenn es mit VGO gemischt wurde. Aus diesem Grund wurden Versuche mit Zusatzfördersträngen durchgeführt, um das Mischen des Feeds nach der Pumpe zu ermöglichen. Die Versuche endeten aufgrund des geringen Durchmessers der Leitungen mit einer Verstopfung der Rohre. Der einzige erfolgreiche Versuch mit 5 % SDPO war mit einer Pre-Pump-Mischung, es wurde jedoch die Ausfällung von gebildeten Feststoffen im Vorlagegefäß beobachtet.

Mit einer Beimischung von 5 % SDPO sinkt der Gasanteil um 1,4 % während der Benzinanteil um 0,8 % wächst. Die Verwendung von SDPO ist mit einem Rückgang der Konversion verbunden. Im Vergleich zum entsprechenden Referenzversuch sinkt dieser Indikator von anfänglich 86,2 % auf 85,58 %. Gemessen an der Verteilung innerhalb der Gas-Lumps erhöht sich die produzierte Menge an Propylen und Buten im Vergleich zu Versuchen mit reinem VGO leicht. Eine besonders interessante Entdeckung ist, dass die gemeinsame Zugabe von

SDPO als auch SPO den Anteil an gebildeten Feststoffen reduziert und somit höhere Beimischungen ermöglicht. Bei einem Beimischungsversuch von 3 % SPO 7 % SDPO zu VGO kam es zu einem Rückgang des Gasanteils um 2,3 % und dadurch zu einer Verschiebung der Produkte in Richtung Benzinanteil um 1,1 %. Die Konversion sank von 86,2 m% auf 84,83 m%. Innerhalb des Gas-Lumps wurde eine leichte Erhöhung der Propylen- und Buten-Fractionen beobachtet. Generell ist davon auszugehen, dass der Einsatz von SDPO und die Beimischung von SDPO und SPO in großen Anlagen aufgrund größerer Rohrlitungsdurchmesser zu keinen Problemen führen sollte. Die Frage ob der Einsatz von SPO bzw. SDPO von kontaminiertem Holz wirtschaftlich vorteilhaft ist, ist jedoch noch nicht geklärt.

Versuche mit SDPO aus Sonnenblumenschalen wurden aufgrund der Bildung von Klumpen beim Mischen mit VGO unter Laborbedingungen nicht durchgeführt.

Das Verhalten von HPO während des Versuchs war ähnlich dem Verhalten der Mischung von SDPO und SPO ohne der Bildung von Feststoffen. Die Beimischung von 5 % HPO hat größere Ausbeute an Benzinfraktion gezeigt und betrug 42,4 % im Vergleich zu 38,5 % im Referenzversuch. Die Reduktion der Gasfraktion belief sich auf 4,6 %. Gasbezogen führt dies zu einer großen Erhöhung an Buten-Fraktion. Bei einer Erhöhung der Beimischung von HPO auf bis zu 10 % wurde im Vergleich zum 5 %-Versuch eine geringere Produktverschiebung hin zur Benzinfraktion und im Vergleich zum Referenzversuch der größte Konversionsrückgang beobachtet. Der Einsatz von 5 % HPO-Beimischung sollte in großen Anlagen zu keinen Problemen führen.

Zusätzlich zu den Versuchen in der FCC-Anlage wurden auch Conradson Carbon Residue Analysis (CCR), Ascheanalyse und Sedimentanalyse durchgeführt.

Abstract

The aim of this thesis was to investigate the suitability of four hydrogenated pyrolysis oils as a co-feed in a Fluid Catalytic Cracking (FCC) pilot plant. Two of the pyrolysis oils were obtained from contaminated wood but differed in the post-treatment. After primary hydrotreatment stabilized pyrolysis oils (SPO) are obtained, after stabilization and secondary treatment stabilized and deoxygenated pyrolysis oils (SDPO) are obtained. The third pyrolysis oil was obtained from sunflower residues that occur during oil production. The fourth pyrolysis oil was obtained from contaminated wood but hydrogenated under unknown conditions. A hydrogenated vacuum gas oil (VGO) is used as a typical FCC feedstock. Trials were carried out with 5% and 10% admixtures of pyrolysis oil, and the analytical data of the products are compared with those of products made from pure VGO.

The Waste2Road project is funded by the “Horizon 2020 research and innovation program” of the European Union. The experiments that were carried out as a part of this project aimed at determining the necessary degree of treatment of the pyrolysis oil using hydrogenating processes that enables its use within the existing refinery infrastructure in an economically rational way. Renewable energy sources such as pyrolysis oil can be used in the refineries and, therefore, contribute to the reduction of greenhouse gases and thus make an important contribution to climate neutrality.

Carrying out the experiments with stabilized pyrolysis oil (SPO) from contaminated wood has proven to be problematic because of its high tendency to coke. Temperatures of up to 350 °C, which prevail during the process of preheating raw materials, were sufficient to cause coking of the feed strand. For this reason, the attempt with 10% SPO could not be performed and the attempt with 5% SPO was passed with complications.

The gas yield was reduced by almost 2.7 m% compared to the base case with pure vacuum gas oil. Due to a decrease in gas fraction, a 1.1% shift of products toward gasoline fraction was observed. Conversion dropped from 86.2 m% to 84.6 m%. The increase in coke and CO_x levels, as well as the presence of water, have a negative impact on the performance. It remains questionable whether the use of SPO in industrial plants is possible due to their bigger pipe size or if similar problems due to its high coking tendency as in the pilot plant occur.

Stabilized and deoxygenated pyrolysis oil (SDPO) also caused problems due to the formation of solid particles in experiments when mixed with VGO. For this reason, trials have been carried out that facilitate the mixing of the feed after the pump. Due to the small diameter of the pipes, the tests ended with the pipes becoming clogged from the particles. The only successful attempt with 5 % SDPO was with a pre-pump mix, but formation of solids was observed in the feed reservoir.

With the admixture of SDPO, the production of gas decreases by 1.4 % and the production of petrol increases by 0.8 %. Using SDPO is associated with a drop in conversion. Compared to the corresponding reference test, this indicator drops from initially 86.2 % to 85.58 %. Measured by the distribution within the gas lumps, the amount of propylene and butene produced slightly increases compared to pure VGO experiments. An interesting finding of this thesis is that the addition of SDPO and SPO reduces the produced solids, thus enabling the use of higher admixture ratios. In an admixture of 3 % SPO and 7 % SDPO in VGO resulted the fall of gas production by 2.3 % in a shift in the products towards the proportion of petrol by 1.1 %. The conversion dropped from 86.2 m% to 84.83 m%. A slight increase in propylene and butene fractions was observed within the gas lump. In general, it can be assumed that the use of SDPO and the mixture of SDPO and SPO in large systems should not lead to any problems due to larger pipe diameters. However, it is doubtful whether the high cost of processing PO to SDPO is economically justified, mainly due to the large amount of hydrogen required.

Trials with SDPO from sunflower hulls have not been conducted due to the formation of lumps when mixed with VGO under laboratory conditions.

The behavior of HPO during the experiment was similar to the behavior of the mixture of SDPO and SPO without the formation of solids. The addition of 5 % HPO showed a higher yield of gasoline fraction which is 42.4 % compared to the reference test 38.5 %. The gas fraction reduction is 4.6 %. Gas related this leads to a large increase in butene fraction to 5.8 %. When the admixture of HPO was increased to up to 10 %, a smaller product shift towards the gasoline fraction was observed compared to the 5 % experiment and the largest conversion drop compared to the reference experiment. The use of 5 % HPO admixture should not lead to any problems in large systems.

In addition to testing at the FCC facility, Conradson Carbon Residue Analysis (CCR), ash analysis and sediment analysis were also performed.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	4
Abstract	6
1. Einleitung	10
2. Grundlagen	14
2.1 <i>Bildung von Erdöl</i>	14
2.2 <i>Förderung</i>	14
2.3 <i>Erdöl</i>	14
2.4 <i>Raffinerietechnik</i>	15
2.4.1 <i>Atmosphärische Destillation</i>	17
2.4.2 <i>Vakuumdestillation</i>	18
2.5 <i>Crackingprozesse</i>	18
2.5.1 <i>Thermisches Cracken</i>	18
2.5.2 <i>Visbreaking</i>	19
2.5.3 <i>Coking</i>	19
2.5.4 <i>Steamcracken</i>	20
2.5.5 <i>Katalytisches Cracken</i>	20
2.6 <i>Katalytisches Reformieren</i>	20
2.7 <i>Isomerisierung</i>	21
2.8 <i>Alkylierung</i>	21
2.9 <i>Polymerisation</i>	21
2.10 <i>Hydrierende Verfahren</i>	21
2.11 <i>Der FCC-Prozess</i>	22
2.11.1 <i>Reaktionsmechanismus</i>	23
2.11.2 <i>Betrieb des FCC-Systems</i>	26
2.11.3 <i>Katalysatoren in den FCC-Prozessen</i>	27
2.12 <i>Fluid-mechanische Grundlagen und Wirbelschichttechnik</i>	30
2.12.1 <i>Allgemeines</i>	30
2.12.2 <i>Partikelklassifizierung nach Geldart</i>	34
2.13 <i>Biomasse und Herstellung von Pyrolyseölen</i>	36
2.13.1 <i>Biomasse</i>	36
2.13.2 <i>Thermochemisches Umwandlungsverfahren</i>	37
3. Versuchsanlage und Analytik	42
3.1 <i>Beschreibung der FCC-Pilotanlage</i>	42
3.1.1 <i>Feedzufuhr und -erwärmung</i>	43
3.1.2 <i>Reaktor und Regenerator</i>	44
3.1.3 <i>Probenahmeeinrichtung</i>	45
4. Betrieb der FCC-Anlage	46
4.1 <i>Versuchsdurchführung</i>	46
4.1.1 <i>Reinigung der Anlage</i>	47
4.2 <i>Feedanalyse</i>	47
4.2.1 <i>Conradson Carbon Residue (CCR)</i>	47
4.2.2 <i>Aschebestimmung</i>	50

4.2.3 Mischen von Rohstoffen mit VGO im Labor	50
4.2.4 Sedimentationsanalyse	50
5. Produktanalytik.....	51
5.1 Das Lump-Modell	51
5.2 Analyse des Produktes.....	52
6. Einsatzstoffe.....	54
6.1 FCC-Feeds	54
6.1.1 Vakuumgasöl	54
6.1.2 SPO aus kontaminiertem Holz	55
6.1.3 SDPO aus kontaminiertem Holz	55
6.1.4 SDPO aus Sonnenblumenschalen	56
6.1.5 HPO aus kontaminiertem Holz	56
7. Ergebnisse	57
7.1 Vorversuche.....	57
7.1.1 Conradson Carbon Residue	57
7.1.2 Aschebestimmung	59
7.1.3 Mischen von Rohstoffen mit VGO im Labor	60
7.1.4 Sedimentationsanalyse	62
7.2 FCC Versuche	63
7.2.1 SPO – Stabilisiertes Pyrolyse Öl	63
7.2.2 SDPO – Stabilisiertes u. Deoxygeniertes Pyrolyseöl	65
7.2.3 90% VGO + 10% (7% SDPO +3% SPO)	69
7.2.4 HPO – hydriertes Pyrolyseöl aus kontaminiertem Holz.....	72
8. Zusammenfassung.....	75
Formelzeichen.....	79
Literaturverzeichnis.....	80
Anhang A: R&I-Fließschema der Technikumsanlage	82
Anhang B: Ergebnisse Conradson-Carbon-Residue Analyse.....	83
Anhang C: Ergebnisse Aschengehalt	83
Anhang D: Ergebnisse Sedymentationsanalyse.....	84
Anhang E: Detaillierte Ergebnisse der Versuche an der FCC-Pilotanlage.....	84

1. Einleitung

In den letzten Jahren ist das Thema um den menschlichen Einfluss auf die Umwelt besonders wichtig geworden, und damit verknüpft die seit Jahrzehnten größte Energiekrise. Die Reserven an Öl, Gas und Kohle sind zwar riesig, aber endlich. Des Weiteren zeigt die 2022 begonnene Energiekrise, welche die größte seit Jahrzehnten ist, die Problematik auf, die durch eine Abhängigkeit von fossilen Stoffen entsteht. Seit Millionen von Jahren ist die Welt um uns herum sowohl wärmer als auch kälter als heute. Allerdings erleben wir jetzt eine beispiellose, von Menschen verursachte Erwärmung, und dies ist hauptsächlich auf die Verbrennung fossiler Brennstoffe zurückzuführen, die zu Treibhausgasemissionen führt. Die Folgen für die Bevölkerung in einigen Regionen der Welt sind lebensbedrohlich. Steigende Treibhausgasemissionen aus menschlichen Aktivitäten wirken wie eine Decke, die sich um die Erde legt, die Sonnenwärme einfängt und die Temperaturen erhöht.

Die Abbildung 1 zeigt die Entwicklung des Kohlendioxidgehalts in die Atmosphäre während der Eiszeitzyklen der letzten 400.000 Jahre. Heute ist die Konzentration von Treibhausgasen auf dem höchsten Stand seit zwei Millionen Jahren und steigt weiter an. [1]

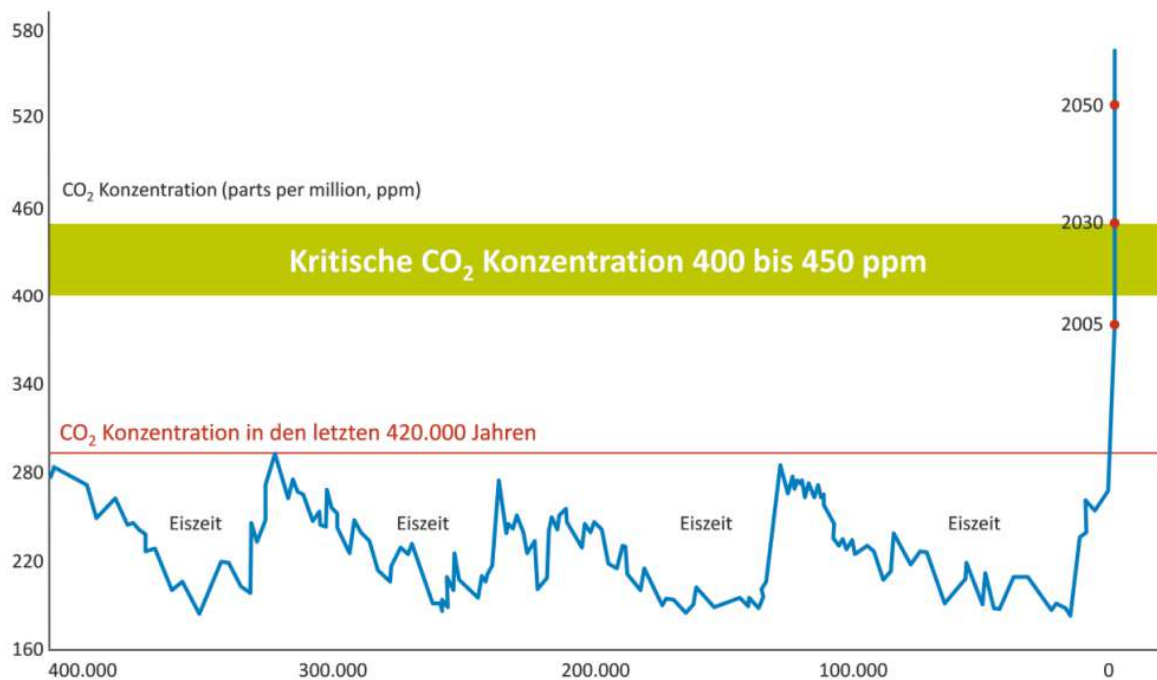


Abbildung 1: Entwicklung des Kohlendioxidgehalts während der Eiszeitzyklen der letzten 400.000 Jahre [1]

Die Forschung zeigt durchweg, dass die Verhinderung eines globalen Temperaturanstiegs von mehr als 1,5 °C die unerwünschten Klimaauswirkungen vermeidet und ein bewohnbares Klima aufrechterhält. Um die anthropogene globale Erwärmung zu begrenzen, müssen die kumulativen Kohlendioxidemissionen auf mindestens Netto-Null-Emissionen reduziert werden. Die Umstellung der Energiesysteme von fossilen Brennstoffen auf erneuerbare Energiequellen wird die Emissionen reduzieren.

Immer wieder wurden Klimaziele definiert, um der Erderwärmung entgegenzuwirken. Das europäische Klimagesetz sieht vor, die Emissionen in der EU bis 2030 um mindestens 55 % zu reduzieren und Klimaneutralität bis 2050 zu erreichen. [2]

Abbildung 2 zeigt den allmählichen Rückgang des Ölergieverbrauchs und das weltweite Wachstum erneuerbarer Energien in den letzten zwei Jahrzehnten. 2020 war der weltweit größte Rückgang der Energie- und Ölnachfrage zu verzeichnen, aber 2021 kam es zu einer deutlichen Erholung, als die Mobilität wegen der Corona-Krise wieder zunahm [3].

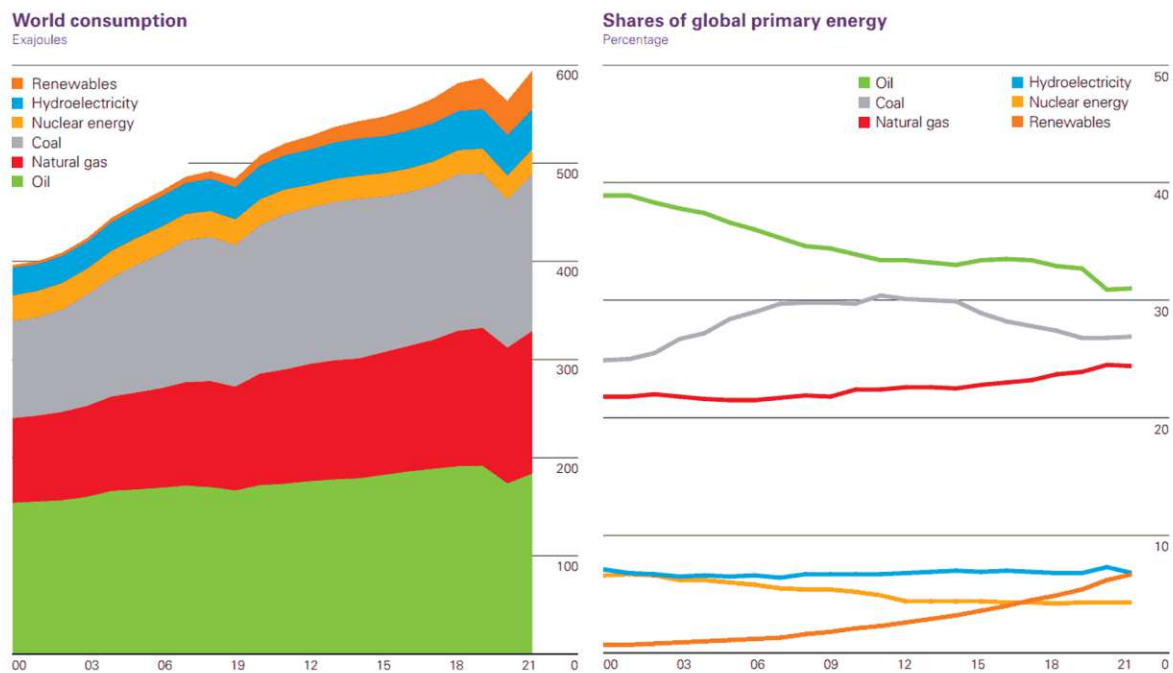


Abbildung 2: Weltweiter Primärenergieverbrauch nach Quelle [3]

Die russische Invasion in die Ukraine im Jahr 2022, die Beschädigung von Nord Stream sowie die Coronavirus-Pandemie und die damit verbundenen Auswirkungen auf die Lieferketten und Preise haben zu einer beispiellosen Energiekrise geführt. Die Energiepreise sind stark gestiegen, was den Menschen in Europa das Leben schwermacht. Die Europäische Kommission hat einen Planentwurf namens REPowerEU (gemeinsames europäisches Vorgehen für erschwinglichere, sichere und nachhaltige Energie) vorgelegt, der Europa bis 2030 von fossilen Brennstoffen aus Russland, beginnend mit dem Gas, unabhängig machen soll. Ziel der Union ist es, den Anteil erneuerbarer Energiequellen auf 45 % zu erhöhen, um damit die Abhängigkeit der EU von importierten Brennstoffen schnell zu beenden. [2]

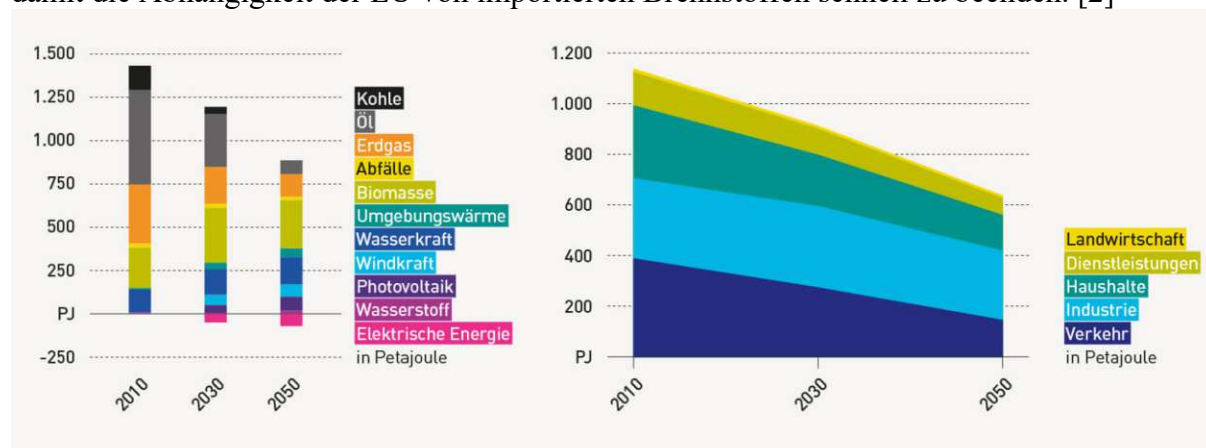


Abbildung 3: Umwelt Bundesamts-Szenario Erneuerbare Energie: Entwicklung Bruttoinlandsverbrauch (Österreich) nach Energieträgern und Energiebedarf nach Sektoren. [4]

Nicht nur der Ausbau der Erneuerbaren, sondern auch Reduktion des Energiebedarfs ermöglichen die Dekarbonisierung. Abbildung 3 zeigt das Szenario, das vom Umwelt Bundesamts bis 2050 erwartet wird.

Die Prozesselektrifizierung wird in den ehrgeizigsten Szenarien als wichtig erachtet. Dekarbonisierungsstrategien wurden identifiziert, um insbesondere die langfristigen Treibhausgasemissionen durch den Verkehr und die Industrie deutlich zu reduzieren. Wenn der Strom nicht nachhaltig erzeugt wird, wäre eine „echte“ Dekarbonisierung nicht möglich. Sowohl die Elektrifizierung von Prozessen als auch die Nutzung der auf Basis erneuerbarer Energien erzeugten synthetischen Gase und Treibstoffe ist als Dekarbonisierungsstrategie allerdings an einen stark steigenden Anteil erneuerbarer Energiequellen geknüpft.

Der bereits erwähnte Einsatz von Rohstoffen aus nachwachsenden Quellen in der bestehenden Raffinerieinfrastruktur wird bereits heute praktiziert. Der Ersatz von Erdölrohstoffen durch Stoffe aus erneuerbaren Quellen, kombiniert mit neuen, noch in der Forschung befindlichen Verfahren, wird die Herstellung CO₂-neutraler kohlenstoffbasierter Produkte ermöglichen. Zu diesen neuen Verfahren gehört die CO₂-Reinigung, bei der das CO₂ selbst in nutzbare Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden muss. Die OMV-Raffinerie in Schwechat ist ein aktuelles Beispiel für den Einsatz erneuerbarer Energien in einer Raffinerie. OMV plant, die fossilen CO₂-Emissionen bis 2025 jährlich um 360.000 Tonnen zu reduzieren, indem sogenanntes Bio-Öl verwendet wird, in diesem Fall hydriertes Pflanzenöl. [5]

Im Zuge dieser Diplomarbeit wird die Verwendung von Pyrolyseöl als Co-Feed in einer katalytischen Crackanlage betrachtet. Das EU-Projekt Waste2Road untersucht zusammen mit Projektpartnern die Auswirkungen der Verwendung von aus kontaminiertem Holz und Sonnenblumenschalen gewonnenen Pyrolyseölen verschiedener Hydrierungsstufen auf die Produktpalette einer FCC Anlage.

Abbildung 4 zeigt das Gesamtkonzept des Wastes2Road-Projekts, das ein Teil des Forschungs- und Innovationsförderprogramms Horizon 2020 der Europäischen Union ist. Die Ziele des Projekts sind nicht nur die Bereitstellung von hochwertigem Kraftstoff für den Straßenverkehr aus billigen biogenen Abfällen, sondern auch die Reduzierung der Treibhausgasemissionen im Verkehrssektor. Die gesamte Abfallproduktion in der Europäischen Union betrug im Jahr 2014 etwa 2,5 Milliarden Tonnen, von denen nur 36 % recycelt wurden. Ein großer Teil des wiederverwertbaren Abfalls in Höhe von fast 600 Millionen Tonnen wurde vergraben. Das hätte vermieden werden und etwa 16 % des aktuellen Bedarfs von Kraftstoffen hätten gedeckt werden können, wenn im Sinne des Waste2Road-Projekts biogene recycelbare Abfälle in der EU zur Herstellung von Biokraftstoffen verwendet worden wären. Das Projekt deckt alle Stufen von der Abfallsammlung, Produktion und Verarbeitung von Pyrolyseöl bis zur Verarbeitung und Produktion von Biokraftstoffen für den Straßenverkehr ab.

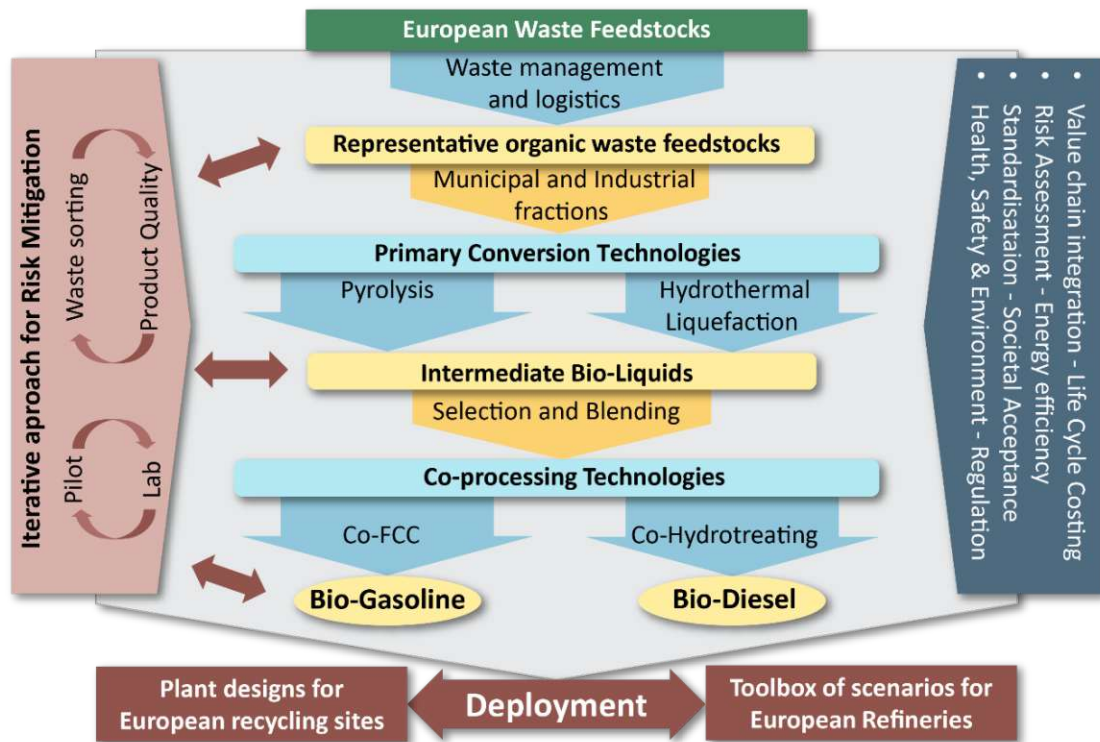


Abbildung 4: Waste2Road Konzept [6]

Im Zuge dieser Arbeit wurde PO aus kontaminiertem Holz und Sonnenblumenschalen auf unterschiedlichen Behandlungsstufen als Co-Feed an der FCC-Pilotanlage der TU-Wien verwendet. Ziel der Versuche war es, den bestmöglichen Einsatz von Pyrolyseöl hinsichtlich technologischer und wirtschaftlicher Effizienz zu finden. Als Ergebnis von den Versuchen an der FCC-Anlage wurde eine Analyse des Spektrums der erhaltenen Produkte durchgeführt. Selbst wenn das katalytische Cracken mit der Beimischung von PO zu einem etwas weniger wertvollen Produkt führt, kann dies dennoch wirtschaftlich eine gute Lösung sein, da die Pyrolyseölyhydrierung viel Wasserstoff und Energie benötigt.[6]

2. Grundlagen

2.1 Bildung von Erdöl

Erdöl zählt zu den nicht-erneuerbaren Energierohstoffen und kommt ursprünglich aus den Resten organischen Lebens, die sich unter bestimmten geologischen Bedingungen verändert haben. Bei dieser Umwandlung werden je nach Druck und Temperatur Kohlenwasserstoffablagerung gebildet die entweder in flüssiger Form als Erdöl oder in gasförmigem Zustand als Erdgas auftreten.

2.2 Förderung

Bei Erdöl ist eine Unterscheidung nach konventionellem und nicht-konventionellem Vorkommen üblich. Unter konventionellem Vorkommen versteht man solche, bei denen klassischen Explorations-, Förder- und Transporttechniken zur Anwendung kommen. Im Rahmen dieser klassischen Methode spricht man von fließendem Erdöl. In der Nutzung von nicht-konventionellen Vorkommen werden alternativer Technologien eingesetzt.

Bei der Erdölförderung unterscheidet man zwischen Primär-, Sekundär- und Tertiärförderung. Bei der **Primärförderung** steigt das Erdöl zu den Produktionssonden selbständig und eruptiv an die Erdoberfläche. Durch das Bohren und die kontinuierliche Förderung von Öl sinkt der Druck nach einer gewissen Zeit, sodass immer weniger Öl selbstständig aufsteigen kann und deswegen zusätzliche Förderungsverfahren benötigt werden. Zu den wichtigsten Primärförderungsmethoden gehören im Bohrloch installierte Bohrlochpumpen. Nur der Antrieb, der sogenannte Pferdekopf, ist über dem Boden sichtbar. Es kommen aber auch Hochdruckkreiselpumpen zum Einsatz, die in den Brunnen eingesetzt werden.

Sekundärförderung umfasst hauptsächlich Wasserflutung und Gasinjektion. Die gebräuchlichste Methode ist hier das Fluten, bei dem kontinuierlich Wasser in das Speichergestein gepumpt wird, um den Speicherdruck zu erhöhen oder aufrechtzuerhalten.

Tertiäre Förderung ermöglicht es, den Ausbeutungsgrad von Ölfeldern zu steigern. Durch das Einspritzen von heißem Wasser und Dampf kann die Viskosität des Öls reduziert und damit der Gewinn gesteigert werden. [7]

2.3 Erdöl

Erdöl ist ein Sammelbegriff für ein flüssiges, natürlich vorkommendes Vielstoffgemisch, welches zu einem großen Anteil aus verschiedensten Kohlenwasserstoffen besteht. [8]

Neben den Kohlenwasserstoffen enthalten Erdöle je nach Herkunft unterschiedliche Mengen an Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen sowie geringe Menge an Eisen-, Aluminium-, Mangan-, Nickel-, Vanadium-, Molybdän-, Kupfer- und anderen Verbindungen bzw. Verunreinigungen wie Wasser und Salze (Natriumchlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, auch Bromide und Sulfate). [9] Das Erdöl kann in seinen physikalischen Eigenschaften stark variieren. Die wichtigsten Eigenschaften, die der Erdöl-Charakterisierung dienen, sind die Dichte, die Viskosität und der Stockpunkt. Es enthält flüssige, als auch gasförmige und feste Kohlenwasserstoffe. Die Einteilung der Kohlenwasserstoffe erfolgt in folgende vier Hauptgruppen:

- Alkane
- Alkene
- Cycloalkane
- Aromaten

Je nachdem, ob das Erdöl überwiegend aus Alkanen (Paraffinen), Cycloalkanen (Naphthenen) oder Asphaltinen aufgebaut ist, unterscheidet man paraffinisches, naphthenisches oder asphaltinisches Erdöl. Paraffinöle haben in Regel einen niedrigen Schwefelgehalt, daraus produzierte Dieselkraftstoffe sind leicht entzündlich und Schmieröle haben einen hohen Viskositätsindex. Naphthenische Erdöle haben ein besseres Kälteverhalten und die daraus gewonnenen Ottokraftstoffe haben eine höhere Klopfestigkeit. [8]

2.4 Raffinerietechnik

Bevor das Rohöl zu einer Raffinerie transportiert wird, erfolgt zuerst eine Entgasung gefolgt von Entwässerung und Entsalzung, da die Salze meist in der wässrigen Phase gelöst sind und mit Wasser entfernt werden.

Da die einzelnen Komponenten des Vielstoffgemisches unterschiedliche Siedepunkte und Molmassen haben, sind mehrere Verfahrensschritte nötig, um das Rohöl so zu verarbeiten, dass alle Primärprodukte die Anforderungseigenschaften der Fertigprodukte erreichen. Der erste Verfahrensschritt, der für alle Rohöle verwendet wird, ist eine Rohölfractionierung. Dieser Schritt ermöglicht weitere chemischen Umwandlungen von Primärprodukten mit engeren Fraktionsbereichen. [9]

Abbildung 5 zeigt das Blockflussdiagramm einer Raffinerie am Beispiel der Raffinerie Schwechat.

Folgende Punkte sollen einen groben Überblick über die einzelnen Verfahrensschritte einer Erdölraffinerie bieten:

- Destillationsverfahren
 1. Atmosphärische Destillation
 2. Vakuumdestillation
- Konversionsverfahren
 1. Crackingverfahren (Thermisches Cracken, Katalytisches Cracken, Coking, Visbreaking)
 2. Reformieren
 3. Alkylierung
 4. Isomerisierung
 5. Polymerisation
 6. Hydrierende Verfahren
 7. Herstellung von Bitumen

Im folgenden Kapitel wird kurz auf die wichtigsten Verfahrensschritte eingegangen.

2.4.1 Atmosphärische Destillation

Die atmosphärische Rohöl-Destillation findet bei Normaldruck oder geringem Überdruck (2,5 bar) in sogenannten Rektifikationskolonnen statt. Die Endprodukte werden kontinuierlich sowohl in Kopf- und Sumpfprodukt, als auch drei bis vier Seitenfraktionen aufgetrennt. Abbildung 6 zeigt das Schema einer Rektifikationskolonne (2) mit dem Röhrenofen (1) für die Feedvorwärmung, der Stripperkolonne (4) für die weitere Auftrennung der entnommenen Fraktionen und dem Kondensat-Sammelbehälter (3) für Trennung von gasförmigen und flüssigen Fraktionen, die teilweise in die Kolonne rückgeführt werden.

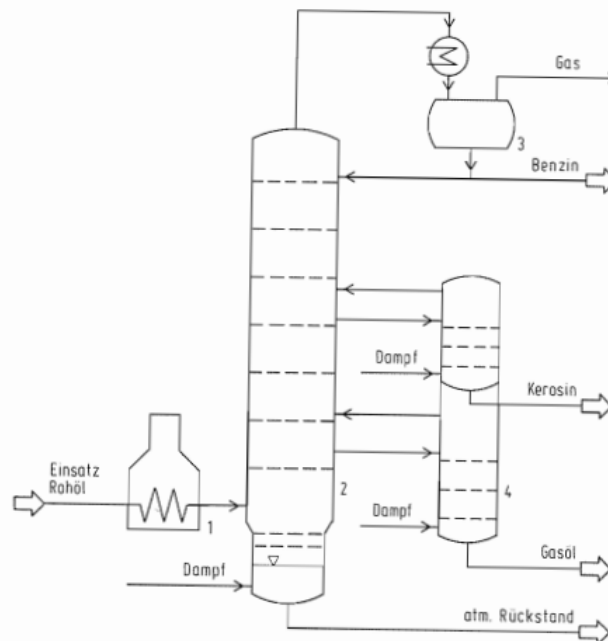


Abbildung 6: Schema einer Rektifikationskolonne [9]

Das auf ca. 400 °C erhitzte Öl wird unmittelbar nach dem Röhrenofen in eine Destillationskolonne bei Normaldruck eingeführt. Die bei dieser Temperatur dampfförmigen

Erdölanteile steigen hierbei nach oben. So kann das Ausgangsprodukt in Fraktionen mit unterschiedlichen Siedepunkten aufgetrennt werden. Die Fraktionen werden auf unterschiedlichen Höhen der Kolonne entnommen und zunächst werden kleine Anteile leichtsiedender Gase in kleinen Seitenkolonnen (Strippkolonnen) durch direktes Einblasen von Wasserdampf freigesetzt, die wiederum in die Hauptkolonne zurückgeführt werden. Es gibt eine grobe Einteilung nach Siedebereiche und abdestillierten Fraktionen:

- Gase (LPG) (bis 20°C)
- Leichtbenzin (20-80°C)
- Schwerbenzin (70-170°C)
- Kerosin (170-250°C)
- Gasöl (230-350°C)
- Destillationsrückstände (> 350°C)

Der Destillationsrückstand am Sumpf der Kolonne (Kopfrückstand) enthält hauptsächlich wertvolle Schmierölfraktionen. Sie können nur durch Vakuumdestillation aufgetrennt werden, da hohe Temperaturen bei Atmosphärendruck zum Abbau der Schmierölbestandteile (Cracken) führen können.

2.4.2 Vakuumdestillation

Die Vakuumdestillation ist eine weitere Trennstufe unter vermindertem Druck, bei der das Sumpfprodukt bei 40-70 mbar der atmosphärischen Destillation getrennt wird. Der Unterdruck dient dazu, den Siedebereich des Rückstands um etwa 150 °C gegenüber jenem beim Normaldruck abzusenken. Dieses Verfahren ermöglicht es, die Produkte ohne thermische Schäden (Cracken) weiter zu fraktionieren. Es können Schmieröle unterschiedlicher Viskosität (von leichten bis schweren Maschinenölen) gewonnen werden, während das Bitumen im Rückstand verbleibt. Aus Rohöl, das für die Herstellung von Schmierölen ungeeignet ist, werden die oberen Rückstände als Heizöl oder als Ausgangsmaterial für Crack-(Visbreaking-) Anlagen verwendet.

2.5 Crackingprozesse

Unter Cracken wird in Petrochemie ein Konversionsprozess von hochsiedenden Fraktionen in leichte flüchtige Reaktionsprodukte verstanden. Dieser Prozess findet unter Anwendung von hohen Temperaturen statt, unter Sauerstoff Ausschluss, mit oder ohne Katalysator. Es wird zwischen dem thermischen und dem katalytischen Cracken unterschieden. Der heutige Einsatz des katalytischen Crackens anstelle thermischer Verfahren wird durch seinen wirtschaftlichen Nutzen bestimmt. Spezielle Arten vom thermischen Cracken wie Visbreaking, Coking und Steamcracken finden trotzdem ihre Anwendung.

2.5.1 Thermisches Cracken

Früher war das Ziel des thermischen Crackverfahrens die Erhöhung der Benzinausbeuten. Als Einsätze wurden schwere Gasölfraktionen, atmosphärische Rückstände, Vakuumrückstände und getopptes Rohöl verwendet. Thermisches Cracken wurde durch das katalytische Cracken ersetzt, weil es wesentliche Vorteile hat.

Die Reaktionen, die beim thermischen Cracken ablaufen, sind überwiegend endotherm und verlaufen nach einem Radikalketten-Mechanismus. Die Bildung von Radikalen begründet sich auf Spaltung von Kohlenstoff (C-C)-Bindungen. Je höher die durchschnittliche molare Masse von Kohlenwasserstoffen ist, desto weniger Energie wird benötigt, um die Bindung zu spalten. Die Spaltenergie beträgt 630 kJ/kg für Spaltbenzin und 1260 kJ/kg für Spaltgas. Die Spaltung von C-C Bindung hat eine geringere Energie gegenüber der Spaltung einer C-H Bindung. Der

Prozess wird bei 400-800 °C durchgeführt. Neben dem Spalten von C-C Bindungen verlaufen auch andere Reaktionen wie Isomerisierung, Cyclisierung, Dehydrierung, Alkylierung und Kondensation.

2.5.2 Visbreaking

Visbreaking ist eine milde Form des thermischen Crackens. Das Ziel des Prozesses ist die Reduktion der Viskosität und Verbesserung des Kälteverhaltens der eingesetzten Fraktionen. Beim Visbreaking werden Mitteldestillate neben Crackgasen, wenig Benzin und ein Crackrückstand gewonnen. Als Ausgangsstoffe werden vorzugsweise paraffinische Top- oder Vakuumrückstände genommen. Nach der Vorwärmung im Wärmetauscher gelangen diese in den Röhrenofen, wo die Spaltreaktionen und gewünschten Eigenschaftsänderungen stattfinden. Das Visbreaking-Verfahren läuft bei niedrigen Temperaturen 480 - 490 °C und unter dem Druck von 5-80 bar ab. Nach dem Röhrenofen werden die Produkte über ein Quenchsystem der Fraktionierung zugeführt. Das Quenchsystem ist ein wichtiger Bestandteil des Prozesses, um Verkokungen zu vermeiden.

2.5.3 Coking

Das Coking ist eine spezielle Art des thermischen Crackens mit dem Ziel, schwerste Rückstände in Destillate umzuwandeln und die Ausbeute an Kraftstoffkomponenten zu erhöhen. Es gibt Delayed-Coking und Fluid-Coking sowie dessen spezielle Form - Flexicoking.

Beim **Delayed-Coking** werden schwere Rückstandsöle als Einsatzstoff verwendet. Die Einsätze werden zuerst direkt über die Fraktionierungskolonnen im Gegenstrom zu den aufsteigenden Produktgasen der Kokstrommel zugeführt. Dies hat eine reinigende Wirkung auf die Produktgase. Daraufhin werden die Einsätze erhitzt und zur Kokstrommel geliefert. Die Temperatur liegt bei etwa 440 °C, der Druck bei 2-4 bar. In der Kokstrommel verlaufen thermische Crackreaktionen mit der Bildung von Koks, flüssigen und gasförmigen Produkten. Die beiden letzteren werden abgeführt. Der Koks baut sich vom Reaktorboden nach oben zu einem Koksbett auf. Wenn eine Maximalmenge erreicht wird, wird der Prozess gestoppt und die Kokstrommel vom Koks gereinigt. Auf Grund des diskontinuierlichen Prozesses, werden diese Kokstrommeln paarweise ausgeführt.

Beim **Fluid-Coking** werden hauptsächlich Vakuumrückstände als Einsatzstoff verwendet. Dieses Verfahren geschieht in einem Wirbelschicht-Crackreaktor mit feinen Kokspartikeln statt. Die Ausgangsstoffe werden direkt aus dem Rektifikationssumpf ohne weitere Behandlung in den Wirbelschichtreaktor eingeführt. Bei einer Temperatur von 500-550 °C wird der Einsatzstoff in flüchtige Produkte unter Bildung von Koks gespalten. Die flüchtigen Produkte werden aus dem Reaktor über den Zyklonabscheider entfernt und weiter im Scrubber fraktioniert. Der Koks wird über einen Coke Heater im Kreis geführt. Im Coke Heater findet bei 600-650 °C eine Teilverbrennung des gebildeten Kokes statt und die dabei entstehende Wärme liefert die erforderliche Prozesswärme im Reaktor.

Flexicoking ist eine spezielle Form des Fluid Coking, bei der der entstehende Koks nahezu vollständig in gasförmige Produkte vergast wird, was den maximalen Konversionsgrad sicherstellt. Vorteilhaft ist die Möglichkeit, Öle mit unangenehmen Inhaltsstoffen zu verarbeiten, da die entstehenden gasförmigen Produkte einer Gasreinigung unterzogen werden können. [9]

2.5.4 Steamcracken

Steamcracken ist ein petrochemisches Verfahren, bei dem gesättigte Kohlenwasserstoffe in kleinere und oft ungesättigte Kohlenwasserstoffe gespalten werden. Das Ziel des Prozesses ist die Herstellung leichter Alkene, wie Ethylen und Propylen. Als Einsatzstoff wird Naphtha verwendet. Beim Steamcracken wird das Naphtha mit dem Dampf verdünnt und dann kurz in einem Ofen unter Ausschluss vom Sauerstoff erhitzt. Die Reaktion darf nur sehr kurz bei einer sehr hohen Reaktionstemperatur (ca. 850 °C) stattfinden. In modernen Cracköfen wird die Verweilzeit auf Millisekunden reduziert, um die Ausbeute an gewünschten Produkten zu verbessern. [11]

2.5.5 Katalytisches Cracken

Das katalytische Cracken ist das wichtigste Verfahren im Rahmen dieser Arbeit und wird deswegen in einem „Der FCC-Prozess“ Kapitel erörtert. Hier wird der Begriff nur der Vollständigkeit halber angeführt.

2.6 Katalytisches Reformieren

Reformieren spielt eine wichtige Rolle bei der Verarbeitung von Öl zur Herstellung von Fahrbenzinen mit hohen Oktanzahlen (OZ). Es dient nicht nur zur Erzeugung von hochkloppfesten Kraftstoffen, sondern auch zur dehydrierenden Isomerisierung und Aromatisierung von Alkanen bzw. Cycloalkanen. Das Ziel dabei ist es, die Oktanzahl des Benzins zu erhöhen. Als Nebenprodukt der Reformier-Verfahren wird Wasserstoff mit hoher Reinheit produziert und teilweise im Verfahren rezykliert. [9] Das aus dem Rohöl gewonnene Naphtha (schweres Naphtha) hat eine Oktanzahl im Bereich von 40 bis 70. Benzin erfordert eine Oktanzahl > 91. Das Reformieren erhöht die Oktanzahl vom Naphtha auf etwa 95-100. [12]

Schwerbenzinfractionen nach der atmosphärischen Destillation von Rohölen haben niedrige Oktanzahlen (etwa 40-60) und unzureichende Kloppfestigkeit. Thermische Reformierungs-Verfahren, die anfangs benutzt wurden, wurden mittlerweile durch katalytische Verfahren abgelöst. Als Katalysator wird Platin auf hochgereinigtem Aluminiumoxid als Träger verwendet. Reforming-Reaktionen werden im Temperaturbereich von 490-540 °C und unter einem Druck von 8-40 bar ausgeführt. Nebenreaktionen wie Cracken und Koksabscheidung führen dazu, dass der Katalysator deaktiviert wird. Nebenreaktionen können durch Wasserstoff mit hohem Partialdruck, der rückgeführt wird, gesteuert werden. [9] Allerdings lässt die Aktivität des Katalysators durch Koksablagerungen nach einer gewissen Betriebszeit nach. Daher muss der Katalysator regeneriert werden. Dies geschieht durch sorgfältiges Abbrennen von Ablagerungen. [12]

Nach der Art der Katalysatorregenerierung lassen sich die Reformierprozesse in Verfahren mit absatzweiser, cyclischer oder kontinuierlicher Arbeitsweise unterscheiden. Verfahren mit einer kontinuierlichen Katalysatorregenerierung ermöglichen höhere Reformierschärfe und niedrigeren Reaktordruck. [9]

Um diese Regeneration kontinuierlich in den Prozess zu integrieren, hat die Firma UOP ein entsprechendes Wanderbettverfahren entwickelt, bei dem die Reaktoren übereinandergestapelt werden. Der deaktivierte Katalysator wird aus dem unteren Reaktor entfernt und (pneumatisch) durch den Regenerator in den oberen Reaktor zurückgeführt. Zur besseren Steuerung des Reaktionsablaufs, hat sich die Aufteilung der Katalysatormenge auf mehrere Reaktoren bewährt, dadurch, dass der Temperaturabfall beim Reaktionsguts ausgeglichen wird. [12]

2.7 Isomerisierung

Katalytische Reformierverfahren liefern Komponenten mit einer hohen Oktanzahl in der schweren Benzinfraktion. Beim Isomerisieren ist es das Ziel, die Molekülstrukturen der leichteren Benzinfraktion umzuformen, da die normalen paraffinischen Komponenten, insbesondere Pentan und Hexan, schlechte Oktanzahlwerte haben. Die Umwandlung dieser Normalparaffine zu ihren Isomeren (Isomerisierung) ergibt Benzinkomponenten mit einer hohen Oktanzahl in diesem niedrigeren Siedebereich. Die Konversion erfolgt in Gegenwart eines Katalysators (Aluminiumchlorid, Edelmetalle). [13] Die katalytische Isomerisierung der Normalparaffine erfolgt über Carbeniumionen als Reaktionsträger. Die Carbeniumionen reagieren weiter unter intermolekularer Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts. Welche Isomere gebildet werden hängt von der Lage der thermodynamischen Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Kohlenwasserstoff-Isomeren bei den Reaktionstemperaturen ab. Deswegen sind hochaktive Katalysatoren für die bessere Prozessoptimierung erforderlich. Höhere Temperaturen begünstigen die einfach verzweigten Kohlenwasserstoffe gegenüber mehrfach methyl-verzweigten Isomeren. Bei Temperaturen unterhalb von 150 °C sinkt die Gleichgewichtskonzentration der mehrfach methyl-verzweigten Isomeren.

2.8 Alkylierung

Die Kombination von Olefinen und Paraffinen zu höheren Isoparaffinen wird als Alkylierung bezeichnet. Dieser Prozess führt zu Veredelung von Crackolefinen, da die Endprodukte flüssige Kraftstoffkomponente im leichten und im mittleren Siedebereich mit höheren Oktanzahlen und verbesserter Stabilität sind. Die Alkylierung läuft mit einem Säurekatalysator über einen Carbeniumion-Kettenmechanismus ab. [9]

2.9 Polymerisation

Die Polymerisierung in der Erdölindustrie ist der Prozess der Umwandlung von leichten Olefingasen, einschließlich Ethylen, Propylen und Butylenen, zu Kohlenwasserstoffen mit höherem Molekulargewicht und höherer Oktanzahl, die als Mischmaterialien für Benzin verwendet werden können. Die Polymerisation kombiniert zwei oder mehr identische Olefinmoleküle zu einem einzigen Molekül mit denselben Elementen und denselben Anteilen wie die der ursprünglichen Moleküle und erfolgt entweder thermisch oder katalytisch bei niedrigen Temperaturen. [14]

2.10 Hydrierende Verfahren

Bei den hydrierenden Verfahren wird zwischen Hydroprocessing und Hydrocracken unterschieden.

Hydroprocessing ist einer der wichtigsten Prozesse in der Rohölverarbeitung. Thermische und katalytische Crackverfahren können die Rohölrückstände nicht zu 100% in die Leichtfraktionen umwandeln, da die Crackreaktionen von Wasserstoffübertragungsreaktionen begleitet werden müssen, um das Produkt zu stabilisieren. Der Wasserstofftransfer erfolgt während der Crackprozesse von schweren Fraktionen zu leichten Crackprodukten. Außerdem neigen die in der Beschickung vorhandenen heteroatomaren Verbindungen dazu, Koks auf den Katalysatoren zu bilden. Der Wasserstoff wird benötigt, um heteroatomare Verbindungen zu entfernen, was die Übertragung vom Wasserstoff auf leichte Fraktionen begrenzt. Das katalytische Hydroprocessing wird verwendet, um die Heteroatomverbindungen aus flüssigen Erdölfraktionen zu entfernen. Diese Verbindungen beeinträchtigen Anlagen und Katalysatoren in der Raffinerie und die Qualität des Endprodukts, insbesondere die ökologischen Eigenschaften des Produkts. Die Reaktionen, die während des Hydroprocessings stattfinden können wie folgt eingeteilt werden:

- Reaktionen schwefelhaltiger Verbindungen
- Reaktionen stickstoffhaltiger Verbindungen
- Reaktionen sauerstoffhaltiger Verbindungen
- Reaktionen von Kohlenwasserstoffen (die Sättigung der ungesättigten Bindungen)

Hydrotreating-Anlagen werden nicht nur vor katalytischen Reformern installiert, um teure Platinkatalysatoren zu schützen, sondern auch vor dem katalytischen Cracken, um den Schwefelgehalt zu reduzieren und die Produktausbeute zu erhöhen. Modernes Hydroprocessing wird unter Verwendung von Katalysatoren durchgeführt. Die typischen Katalysatoren für dieses Verfahren sind Oxide und Sulfide von Nickel, Kobalt, Molybdän und Vanadium. Neue Hydrotreating-Katalysatoren wurden auf der Basis von Metallclusterverbindungen entwickelt. [15]

Beim Hydrocrackverfahren finden katalytische Crack- und Hydrierungsreaktionen statt, da dieses Verfahren in Gegenwart von Wasserstoff und einem Katalysator abläuft. Reaktionsprodukte des Hydrocrackens sind gesättigte Kohlenwasserstoffe mit hohen Anteilen an Isoparaffinen und Naphtenen. Die Wirtschaftlichkeit dieses Prozesses hängt von der Verfügbarkeit und den Kosten des Wasserstoffs ab. [9]

2.11 Der FCC-Prozess

Das katalytische Cracken zählt zu den Konversionsverfahren einer Erdölraffinerie. Die erste katalytische Crack-Anlage wurde nach dem Houdry-Verfahren (1936) mit einem Festbettreaktor gebaut. Das hat den Übergang vom thermischen zu katalytischen Crackverfahren gefördert. Die Vorteile des katalytischen Crackens gegenüber dem rein thermischen Cracken sind folgende:

- Kompakte Bauformen der Anlage dank höheren Reaktionsgeschwindigkeiten an der Katalysatoroberfläche
- Die Zusammensetzung der Crackgase ist vorteilhaft, da der Anteil C3/C4-Kohlenwasserstoffen hoch ist und diese in hochoktanige Isoparaffine umgewandelt werden können
- Verbesserte Eigenschaften der entstehenden flüssigen Crackprodukte (höhere Verzweigungsgrad der Komponenten und dadurch höhere Oktanzahlen)
- Niedriger Energieverbrauch durch niedrigere Prozesstemperaturen. Flexibilität hinsichtlich Ausgangsmaterialien und Produktpalette durch die Wahl des Katalysators. [9]

Die **Fluid Catalytic Cracking** (kurz FCC) Unit, war eine fortgeschrittene Version des katalytischen Crackreaktors mit festem Bett. Die FCC-Anlage wurde 1942 erstmals kommerziell in Betrieb genommen. Die FCC-Unit verwendet einen mikrokugelförmigen Katalysator, der sich wie eine Flüssigkeit verhält, wenn er mit Gas belüftet wird. [16]

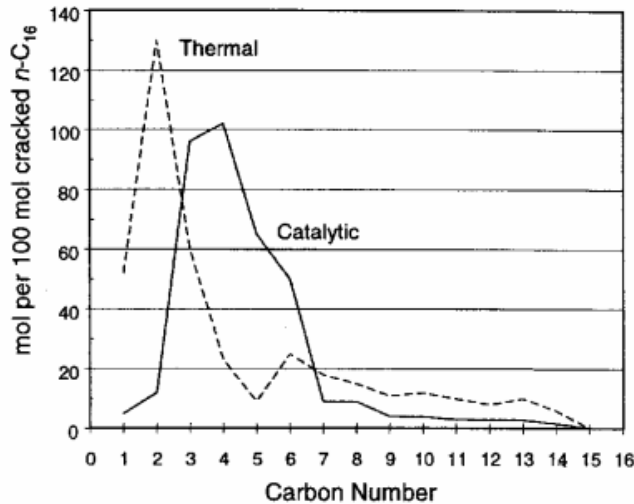


Abbildung 7: Thermisches und katalytisches Cracken - Vergleich der Produkteigenschaften [17]

Beim thermischen Cracken werden C3-C4 Fraktionen mit kurzen, leicht verzweigten Molekülen (hoher Olefingehalt) erzeugt. Beim katalytischen Cracken bilden sich bevorzugt C5-C6-C7 Fraktionen mit längeren, stark verzweigten Molekülen, wie aus der Abbildung 7 ersichtlich ist. Diese Unterschiede beruhen hauptsächlich auf den Unterschieden in den Reaktionsmechanismen der Prozesse. [17]

2.11.1 Reaktionsmechanismus

Beim katalytischen Cracken laufen unterschiedliche Reaktionen gleichzeitig und nebeneinander ab. Es handelt sich hierbei um einen ionischen Mechanismus, während es sich beim thermischen Cracken um Prozesse handelt, die auf einem radikalischen Mechanismus beruhen. Die Grundlage katalytischer Umwandlungen ist die Chemie des Carbeniumions. Die dominierenden Reaktionen von Carbeniumionen sind:

- Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung
- Isomerisierung
- Wasserstoffübertragung

Wenn der Feed mit dem regenerierten Katalysator in Kontakt kommt, verdampft er schlagartig. Die Kohlenwasserstoffe gelangen an die sauren Zentren des Katalysators und bilden positiv geladene Ionen, sogenannte Carbokationen. Als saure Zentren können entweder Brønsted oder Lewis Säure agieren.

Das Carbeniumion, $R-CH_2^+$, entsteht entweder durch Anlagerung einer positiven Ladung an das Olefin oder durch Entfernung von Wasserstoff und zwei Elektronen aus dem Paraffin. Wenn das saure Zentrum die Brønsted Säure ist, entsteht ein Carbeniumion durch die Anlagerung eines Protons.

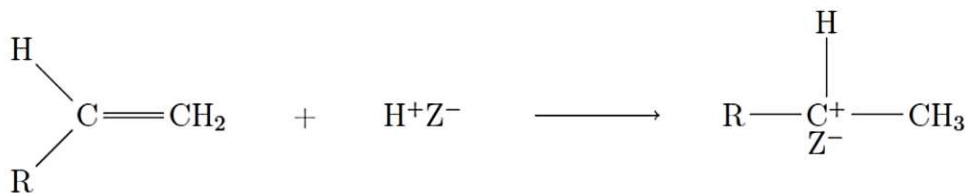


Abbildung 8: Bildung von Carbeniumionen an Brønsted-Säure-Zentrum [18]

Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung

Wenn das saure Zentrum die Lewis Säure ist, erfolgt die Entstehung des Ions durch die Abstraktion eines Hydridions.

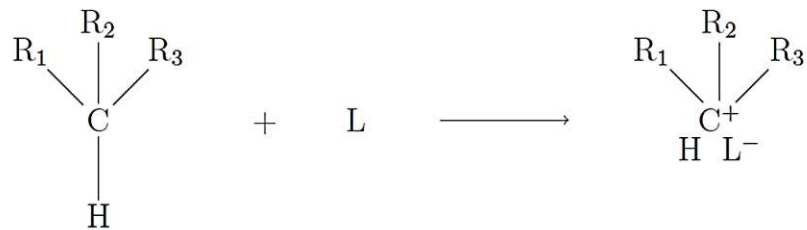


Abbildung 9: Bildung von Carbeniumionen an Lewis-Säure-Zentren [18]

Die Bronsted-Säure gibt ein Proton an das Olefinmolekül ab, während die Lewis-Säure Elektronen vom Paraffinmolekül aufnimmt.

Die Stabilität der gebildeten Carbeniumionen hängt von der Art der Alkylgruppen ab, die an die positive Ladung gebunden sind. Tertiäre Ionen sind aufgrund des positiven induktiven Effektes der Seitenketten am stabilsten. Die relative Stabilität von Carbeniumionen ist wie folgt:

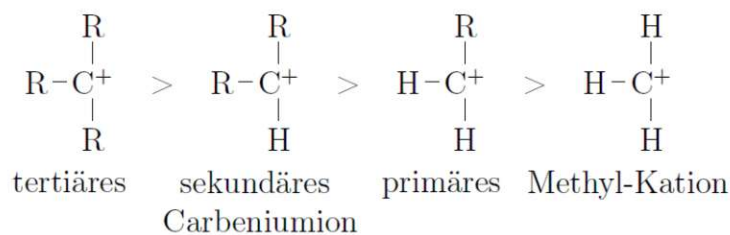


Abbildung 10: Die relative Stabilität von Carbeniumionen [18]

Spaltung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung

Das neu gebildete Carbeniumion setzt eine Reihe von Kettenreaktionen fort. Beim Cracking geschieht die Spaltung der C-C Bindung auf der β -Position, weil sie energetisch günstiger ist. Außerdem sind kurzkettige Kohlenwasserstoffe weniger reaktiv als langkettige Kohlenwasserstoffe, deswegen nimmt die Rate der Crackreaktionen mit abnehmender Kettenlänge auch ab. Bei kurzen Ketten ist es nicht möglich, stabile Carbeniumionen zu bilden. [16]

Der Mechanismus der β -Position erklärt den hohen Anteil an C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen im Crackprodukt beim katalytischen Cracken. Propylen ist das kleinste Molekül, das sich durch die β -Spaltung eines sekundären Carbeniumions bildet. [9]

Bei der Reaktion werden ein Olefin und ein primäres Carbeniumion gebildet.

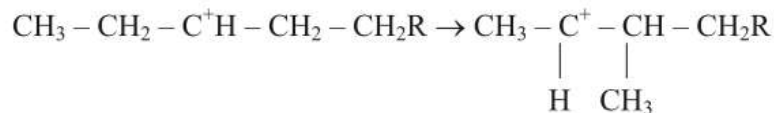


Abbildung 11: Bildung von ein Olefin und ein primäres Carbeniumion [18]

Isomerisierung

Isomerisierungsreaktionen treten häufiger beim katalytischen Cracken als beim thermischen Cracken auf. Während des katalytischen Crackens bilden Carbokationen tertiäre Ionen, die

stabiler als sekundäre und primäre Ionen sind. In weiter Folge verschieben sie sich und brechen, um verzweigte Moleküle zu bilden, die für hohe Oktanzahlen in der Benzinfraktion des Crackproduktes verantwortlich sind. Freie Radikale ergeben beim thermischen Cracken Verbindungen mit einer geraden Kette.



oder

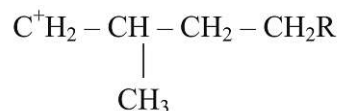


Abbildung 12: Mechanismus der Isomerisation [18]

Die Vorteile der Isomerisierung sind:

- Höhere Oktanzahl in der Benzinfraktion
- Niedrigerer Trübungspunkt im Dieselmotorkraftstoff, da Isoparaffine im Siedebereich von leichtem Kreislauföl den Trübungspunkt verbessern

Wasserstoffübertragung

Eine weitere Folgereaktion ist die Wasserstoffübertragung. Es handelt sich um eine bimolekulare Reaktion, bei der der Reaktanten ein Olefin ist.

Die Wasserstoffübertragung von Olefinen wandelt sie in Paraffine und Aromaten um. Bei der Reaktion zweier Olefine wird eines dieser Olefine zu einem Paraffin und das andere wird zu einem Cycloolefin, wenn der Wasserstoff von einem zum anderen übertragen wird. Weitere Wasserstoffübertragung von einem Cycloolefin zu dem Olefin führt zur Bildung von einem Paraffin und einem Cyclodi-Olefin. Cyclodi-Olefin lagert sich dann um, um einen Aromaten zu bilden. Die Reaktionskette endet dadurch, da Aromaten extrem stabil sind.



Abbildung 13: Bildung von Paraffinen und Aromaten [19]



Wenn Naphthene mit Olefinen interagieren, werden Paraffine und aromatische Verbindungen gebildet, wobei Naphtenen als Donoren agieren.

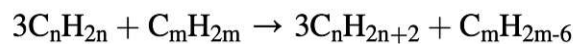
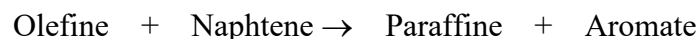


Abbildung 14: Bildung von Paraffinen und aromatische Verbindungen [19]



Wasserstoffübertragungsreaktionen erhöhen die Benzinausbeute und -stabilität.

Bildung von Koks

Die Chemie der Koksbildung ist komplex und nicht gut verstanden. Ähnlich zu den Wasserstoffübertragungsreaktionen ist die katalytische Koksbildung eine bimolekulare Reaktion. Die Reaktion verläuft entweder über ein Carbeniumionen oder über freie Radikale.

Theoretisch sollte die Koksausbeute steigen, wenn die Wasserstoffübertragungsgeschwindigkeit erhöht wird. Ungesättigte Verbindungen, wie Olefine, Diolefine und mehrringige polycyclische Olefine sind sehr reaktiv und können unter Bildung von Koks polymerisieren. Reaktionen, bei denen ungesättigte und mehrringige Aromaten entstehen, sind hauptsächlich für alle Koksabildung verantwortlich. [19]



Abbildung 15: Bildung von Koks [18]

2.11.2 Betrieb des FCC-Systems

Die Fluid Catalytic Cracking (FCC)-Anlage spielt in der Raffinerie als primärer Umwandlungsprozess eine wichtige Rolle. Hauptaufgabe der Anlage ist die Umwandlung von hochsiedenden Erdölfractionen in hochoktaniges Benzin. Vakuumgasöl (330-550 °C), Crack- und Cokergasöle sowie entasphaltierte Rückstände werden als konventionelle Einsätze für katalytische Crackanlagen verwendet.

Der FCC-Prozess ist sehr komplex und besteht aus 5 separaten Schritten:

- Feedvorwärmung
- Konversionsprozess (Reaktor, Regenerator)
- Produktfraktionierung
- Abgasbehandlung
- Weitere Produktveredelungsprozesse

Der Rohstoffrohthermer sorgt für die Steuerung des Katalysator-zu-Öl-Verhältnisses, das ein Schlüsselprozessparameter ist. Vom Vorwärmer gelangt der Feed in den Riser. Wenn der Feed mit dem Katalysator in Kontakt kommt, verdampft er schlagartig. Da die Reaktionen im Riser endotherm sind, kompensiert der zirkulierende heiße Katalysator den Temperaturabfall (typische Temperatur des regenerierten Katalysators beträgt 680-730 °C). Die katalytischen Reaktionen finden in der Dampfphase statt. Nach dem Verdampfen des Feeds beginnen die Crackreaktionen. Die erzeugten Dämpfe führen zu einem expandierenden Volumen, welches die Hauptantriebskraft ist, um den Katalysator im Riser hinauf zu tragen. Das Verhältnis von Katalysator zu Öl liegt üblicherweise im Bereich von 4:1 bis 9:1 (Massenverhältnis) und die Temperatur im Riser im Bereich von 496-565 °C. Alle Reaktionen erfolgen in 1,5 bis 3,0 Sekunden bevor der Katalysator und die Produkte getrennt werden. Die Koksablagerung auf dem Katalysator ist eine Folge der Crackreaktionen, wodurch die Katalysatoraktivität verringert wird.

Zur Abtrennung des Katalysators vom Produktgas dient ein Zyklonabscheider, der nach dem Riser kommt. Es ist wichtig, den Katalysator und die Produktgase schnell zu trennen, da die lange Kontaktzeit zu übercracken und unerwünschten Produkten führt. Verlängerte Verweilzeiten führen auch dazu, dass sich thermische Crackprodukte bilden. Die Produktdämpfe treten aus den Zyklonen aus und fließen zur Rückgewinnung in eine Hauptfraktionierung. Der Zyklon sammelt und führt den Katalysator zum Stripper zurück. Der Stripddampf wird verwendet, um Kohlenwasserstoffe zu entfernen, die zwischen den Katalysatorpartikeln eingeschlossen sind. Höhere Temperaturen und längere Verweilzeiten ermöglichen die Umwandlung der adsorbierten Kohlenwasserstoffe in sauberere und leichtere Produkte.

Danach wird der mit dem Koks beladene Katalysator in den Regenerator geleitet, wo der Koks unter der sauerstoffhaltigen Atmosphäre in einer Wirbelschicht verbrannt wird. Die

Regeneratortemperaturen liegen im Bereich von 650 °C bis 730 °C. Die Hauptfunktion des Regenerators ist es, die Katalysatoraktivität wiederherzustellen und die benötigte Wärme zum Cracken des Feeds zuzuführen. Nach der Regeneration wird der Katalysator zurück zum Riser transportiert und ein neuer Zyklus wird begonnen. [20]

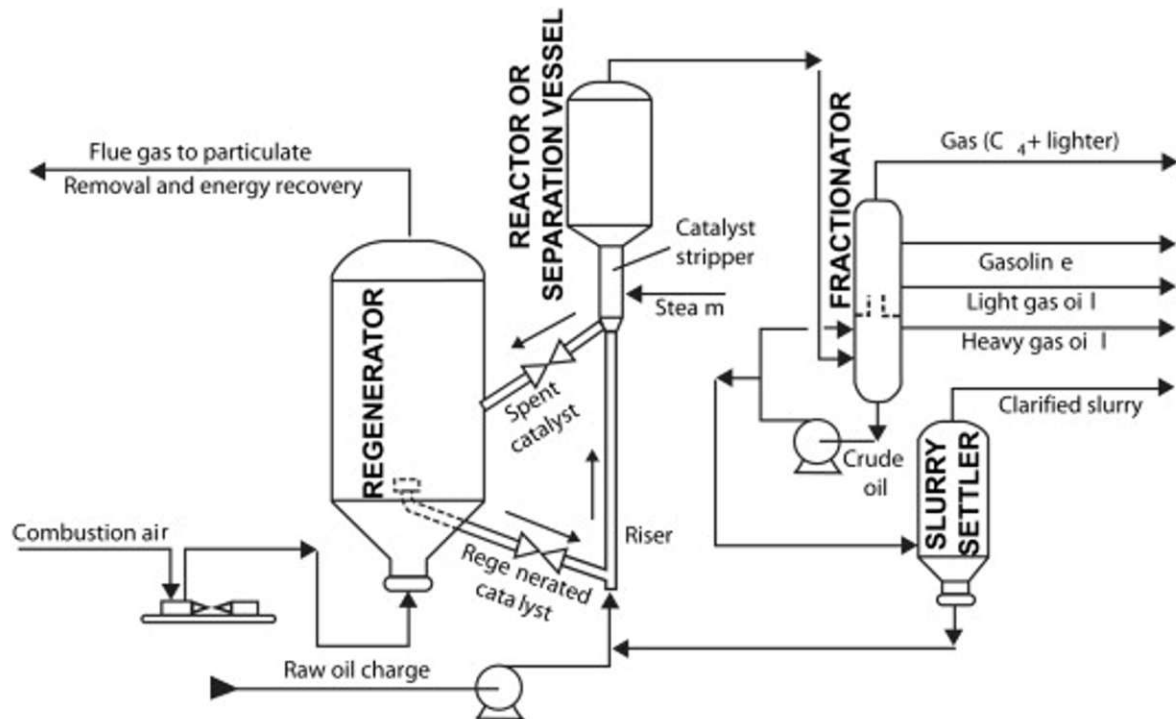


Abbildung 16: Das Schema einer FCC-Anlage mit dem Regenerator, dem Riser, dem Bereich zur Trennung von Katalysator und Produktgas sowie der nachgeschalteten Produktgasauftrennung. [19]

Die Endprodukte des katalytischen Crackens hängen von den Einsätzen und den Verfahrensbedingungen, so wie dem Katalysator ab. Dadurch gelingt es das Verfahren etwas zu steuern und die Zusammensetzung der Endprodukte zu variieren. Die grobe Verteilung der Endprodukte nach UOP (Universal Oil Produkt) ist wie folgt:

- 10-20% Crackgase
- 50-60% Crackbenzin
- 20-30% Crack-Rückstandöl
- 5-10 % Koks [9]

2.11.3 Katalysatoren in den FCC-Prozessen

Katalysatoren sind Substanzen, die die Kinetik chemischer Reaktionen beeinflussen, ohne deren Thermodynamik zu verändern. Sie beteiligen sich an Reaktionen, werden aber selbst nicht verbraucht. Die ersten kommerziellen Katalysatoren für FCC waren säurehaltige natürlich vorkommende Tone, die durch synthetische Alumosilikatmaterialien ersetzt wurden, die 10 bis 15 % Aluminiumoxid enthielten. Diese Katalysatoren haben eine bessere Stabilität gezeigt und überlegenerere Produkte erzeugt. Mitte der 1950er Jahre enthielten weiter verbesserte Katalysatoren 25 % Aluminiumoxid. Ihre Struktur bestand aus einer zufälligen Anordnung von Siliziumoxid und Aluminiumoxid, die tetraedrisch verbunden waren. Seit den frühen 1960er Jahre werden X- und Y-Zeolithe als Katalysatoren für die FCC-Anlagen verwendet. Zeolithe haben erhöhte katalytische Aktivität (1000-mal aktiver als ein amorphes

Aluminosilicat) und Selektivität und führen zu rentableren Ausbeuten an flüssigen Produkten und zusätzlicher Crackkapazität.

Der heutzutage verwendete Zeolith Y stellt die Produktselektivität und einen Großteil der katalytischen Aktivität bereit. Die Leistung des Katalysators hängt von der Beschaffenheit und Qualität des Zeoliths ab. Die bei der Herstellung des FCC-Katalysators verwendeten Zeolithe sind synthetischer Herkunft. Der Prototyp eines synthetischen Zeoliths ist ein natürlich vorkommender Zeolith, der Faujasit genannt wird. Ein typischer moderner Crackkatalysator hat vier Hauptkomponenten:

- Zeolith
- Matrix
- Füllstoff
- Binder

Der Zeolith hat eine wohldefinierte Gitterstruktur und besteht aus Siliciumdioxid- und Aluminiumoxid-Tetraeder (Pyramiden). Jeder Tetraeder hat einen Silizium- oder Aluminiumatom in der Mitte des Tetraeders und Sauerstoffatomen an den vier Ecken (Abbildung 17).

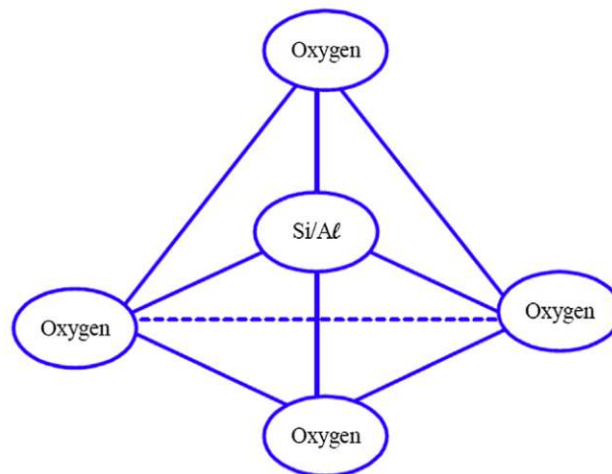
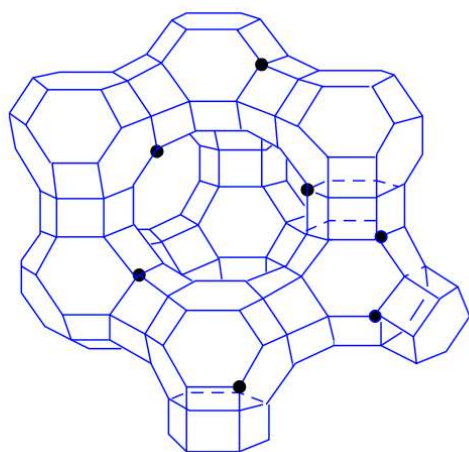


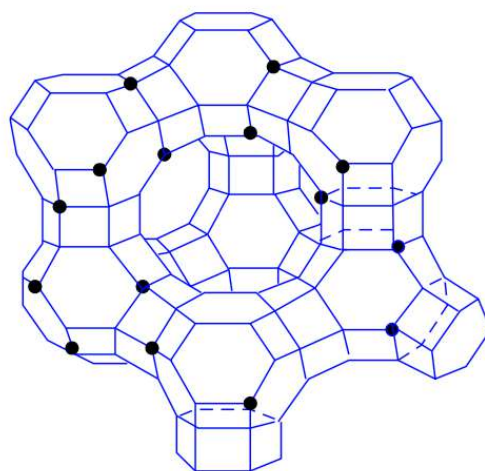
Abbildung 17: Eine Gitterstruktur des Zeoliths [19]

Silizium befindet sich im Oxidationszustand +4 und verbindet sich mit 4 Sauerstoffatomen, die positive Ladung neutralisieren. Folglich ist ein Tetraeder, das Silizium enthält, ladungsneutral. Das Aluminium befindet sich in einem Oxidationszustand von +3. Ein Tetraeder mit gebundenem Aluminium ist negativ geladen und muss durch ein Kation ausgeglichen werden. Als Kation dient das Natriumion aus der Lösung von Natriumhydroxid, die bei der Synthese des Zeoliths verwendet wird. Dieser Zeolith wird als Soda Y oder NaY bezeichnet. Aber das NaY ist wegen des hohen Natriumgehalts nicht hydrothermal stabil. Weswegen das Natriumion oft durch das Ammoniumion ersetzt wird.

In weiterer Folge wird Ammoniak verdampft, wodurch Brønsted- und Lewis Säuren entstehen. Die Bedeutung dieser Säurezentren und ihre katalytische Wirkung wurden bereits in den Reaktionsmechanismen ab Seite 27 erklärt. Der Zeolith mit einem niedrigen Aluminiumgehalt wurde aufgrund seiner höheren Stabilität als ultrastabiles Y (USY) bezeichnet. Die Brønsted Säuren können weiter mit Seltenerdmetallen (RE) wie Cer und Lanthan ausgetauscht werden, um Aluminiumatome in der Zeolithenstruktur zu stabilisieren. Sie verhindern die Trennung der Aluminiumatome vom Zeolithgitter, wenn der Katalysator im Regenerator hohen Temperaturen ausgesetzt wird.



USY Zeolite (~7 Al Atomen)
Einheitszellendimension = 24,25 Å



Equilibrium REY (~23 Al Atomen)
Einheitszellendimension = 24,39 Å

Abbildung 18: Geometrie von USY- und REY-Zeolithen [19]

2.12 Fluid-mechanische Grundlagen und Wirbelschichttechnik

2.12.1 Allgemeines

Für FCC Prozesse setzen sich so genannte Wirbelschichtreaktoren, bei denen die Feststoffpartikel von Brennstoff oder Katalysator durch den aufsteigenden Gasstrom in Bewegung gehalten werden, durch. Das Gas kommt durch einen Verteiler, der am unteren Ende des Reaktors liegt. Danach strömt es durch den Partikelhaufen auf dem Verteilerboden so, dass sich eine Wirbelschicht bildet.

Wirbelschichtreaktoren haben folgende Vorteile:

- Intensiver Kontakt zwischen Gas und Feststoff
- Günstige Stoff- und Wärmeübertragung
- Hohe Reaktionsgeschwindigkeiten
- Große Feststoffoberfläche
- Kurze Diffusionswege wegen kleiner Partikel
- Große Flexibilität des Gasdurchsatzes und damit eine gute Teillastfähigkeit
- Sehr gute Quervermischung dank Fluidisierung
- Kleine Temperaturgradienten durch Partikelbewegung
- Vergleichsweise niedriger Druckabfall, Partikelzugabe oder -abtrennung im Betrieb möglich [19]

Wenn das Gas durch das Partikelhaufwerk nach oben strömt, nimmt der Druckabfall mit der Gasgeschwindigkeit zu. Der Strömungswiderstand wirkt als Aufwärtskraft auf die Partikel. Partikel bleiben liegen, wenn der Strömungswiderstand kleiner als die Schwerkraft ist. Die Fluidisierung beginnt bei der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit (u_{mf}), da dabei beide Kräfte annähernd gleich groß sind. Abbildung 19 zeigt den durch eine Partikelschüttung verursachten Druckverlust (und Regime) in Abhängigkeit von der Leerrohrgeschwindigkeit.

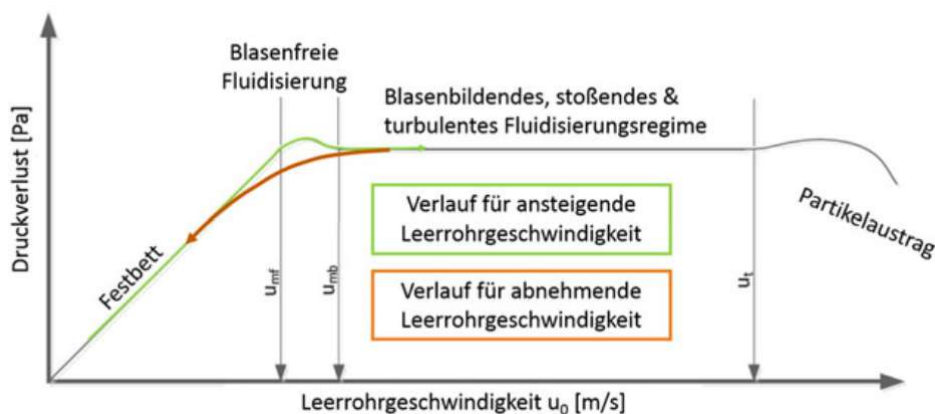


Abbildung 19: Druckverlust über eine Partikelschüttung in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit [21]

Ist die Geschwindigkeit hoch genug, so steigen die Partikel auf und beginnen im Gasstrom zu schweben. Dieser Punkt heißt Lockerungspunkt. Ab dem verhält sich die Mischung aus Partikeln und hochsteigendem Gas wie eine Flüssigkeit. Bei der weiteren Gasströmungserhöhung vergrößert sich der Abstand zwischen den Partikeln weiter. Dies führt zur Bildung der Blasen, die miteinander zu größerer Blasenbildung koaleszieren können. Im Gegensatz zu einer echten Flüssigkeit, besitzen die aufsteigenden Blasen keine echten Phasengrenzen. Mit steigendem Gasstrom bilden sich immer mehr Blasen, die auf die Größe des Reaktorquerschnitts anwachsen können. Diese können das Partikelbett anheben und so das

sogenannte Stößen der Wirbelschicht verursachen, bei dem das angehobene Material des Bettes wieder nach unten fällt. Eine weitere Erhöhung der Gasgeschwindigkeit führt zur Bildung immer größerer und unregelmäßiger Blasen, sodass die Wirbelschicht turbulent wird. Eine weitere Steigerung der Geschwindigkeit führt zum Austrag von Partikeln, der den Zustand des pneumatischen Transports charakterisiert. Da der Betriebsbereich der Wirbelschicht durch den Austrag von Feststoffpartikeln begrenzt ist, müssen dem System ständig neue Feststoffpartikel zugeführt werden, um in diesem Bereich einen kontinuierlichen Betrieb aufrechterhalten zu können. Dies kann durch Rückführung der ausgetragenen Partikel erfolgen („zirkulierende Wirbelschicht“).

In Abbildung 20 sind verschiedene Fluidisierungsregime von Wirbelschichten in Abhängigkeit von der Leerrohrgeschwindigkeit schematisch dargestellt.

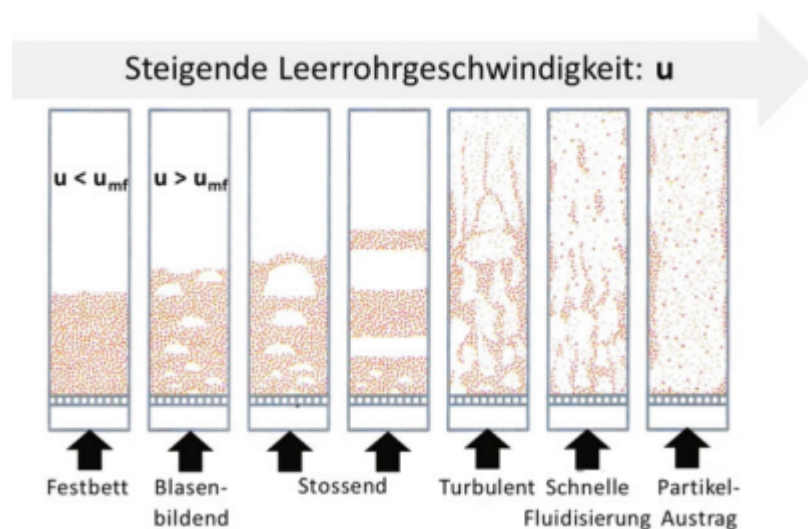


Abbildung 20: Graphische Darstellung verschiedener Fluidisierungsregimes von Wirbelschichten [21]

Für die Auslegung einer Wirbelschicht für einen technischen Prozess müssen die wichtigen Parameter und Kennzahlen wie

- Eigenschaften von Feststoffschüttung
- Wirbelschichtdruckverlust
- Berechnung von Lockerungs- und Schwebegeschwindigkeit
- Partikelklassifizierung nach Geldart

berücksichtigt werden. Dabei können wichtige Parameter der Wirbelschicht näherungsweise mit dimensionslosen Parametern und mathematischen Modellen berechnet werden.

Wichtige Eigenschaften der Feststoffschüttung sind:

- Partikelgröße (charakteristischer Durchmesser)
- Partikelform (Abweichung von der Kugel)
- Partikelverteilung über die Schicht
- Partikeldichte und Schüttdichte
- Porosität der Schüttung [21]

Berechnung vom Druckverlust in der Wirbelschicht

Wie bereits erwähnt, werden die Partikel in einer Wirbelschicht durch das sie umströmende Fluid in Schwebelage gehalten. Der Druckverlust des Fluids ist das Ergebnis einer Kräftebilanz, die das Gewicht und den Auftrieb der Partikel berücksichtigt.

Druckkraft = Gewichtskraft – Auftriebkraft

Unter der Voraussetzung, dass sich die Druckkraft aus dem Druckverlust des strömenden Gases ergibt, lässt sich die folgende Grundformel für den Druckverlust herleiten.

$$\Delta P \cdot A = A \cdot H_L \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g \quad (1)$$

ΔP ist für die gesamte Fläche der Wirbelschicht konstant.

$$\Delta P = (1 - \varepsilon) \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g \cdot H \quad (2)$$

Berechnung der Lockerungsgeschwindigkeit

Die Lockerungsgeschwindigkeit U_L (Umf) ist die Grenzgeschwindigkeit zwischen dem Festbett und der Wirbelschicht. Diese Grenze wird durch die sehr unterschiedlichen Druckverläufe in Fest- und Wirbelschicht bestimmt. An der Auflockerungsstelle muss der Druckabfall in der Festbettgleichung gleich dem Druckabfall in der Wirbelbettgleichung sein. Indem man die beiden Gleichungen gleichsetzt und entsprechend umstellt, erhält man:

$$\frac{\rho_g \cdot d_{sv}^3 \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{\mu^2} = \frac{150 \cdot (1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot d_{sv} \cdot U_L}{\mu} + \frac{1,75}{\varepsilon_L^3} \cdot \frac{\rho_g^2 \cdot d_{sv}^2 \cdot U_L^2}{\mu^2} \quad (3)$$

Der Term auf der linken Seite repräsentiert die Zahl von Archimedes und der auf der rechten Seite enthält die Reynolds Zahl. Die Lockerungsgeschwindigkeit wird in Form einer Abhängigkeit festgelegt:

$$Ar = C1 \cdot Re_L + C2 \cdot Re_L^2 \quad (4)$$

Die Re_L Zahl ist wie folgt definiert:

$$Re_L = \frac{U_L \cdot \rho_G \cdot d_{sv}}{\mu_G} \quad (5)$$

Die Archimedeszahl ist wie folgt definiert:

$$Ar = \frac{\rho_g \cdot d_{sv}^3 \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g}{\mu^2} \quad (6)$$

Die Gleichung (4) ist eine quadratische Gleichung, die sich nicht lösen lässt, da ε_L nicht bekannt ist. In der Praxis hat sich die Formel (7) für Re_L im Bereich von 0,001 bis 4000 sehr gut bewährt.

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

Berechnung der Schwebegeschwindigkeit

Die Schwebegeschwindigkeit (Sinkgeschwindigkeit) U_s bildet die Grenze zwischen Wirbelschicht und dem pneumatischen Transport. Um diese Grenze zu berechnen, wird die Kräftebilanz auf dem einzelnen kugelförmigen Partikel angewendet.

$$\text{Gewichtskraft} - \text{Auftriebkraft} - \text{Widerstandskraft} = \text{Beschleunigungskraft}$$

Wenn das Partikel seine Endgeschwindigkeit erreicht hat, wird die Beschleunigungskraft der Schwebegeschwindigkeit null. Die Formel (8) wird für die Berechnung der Schwebegeschwindigkeit verwendet:

$$U_s = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g} \cdot \frac{d_k \cdot g}{C_w}} \quad (8)$$

Der Widerstandsbeiwert ist eine Funktion der Re-Zahl, diese ist wie folgt zu bilden.

$$Re = \frac{\rho_g \cdot U_s \cdot d_k}{\mu} \quad (9)$$

Laminarer Bereich

$$Re_s < 0,2$$

$$c_w = \frac{24}{Re_s} \quad (10)$$

Daraus folgt die in diesem Bereich gültige Formel (11) zur Berechnung der Schwebegeschwindigkeit.

$$U_s = \frac{(\rho_p - \rho_g) \cdot g \cdot d_{SV}^2}{18 \cdot \mu_G} \quad (11)$$

Übergangsbereich

$$0,2 < Re_s < 1000$$

Für den Übergangsbereich gibt es verschiedene empirische Ansätze. In der Literatur findet sich häufig Folgendes:

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

Turbulenter Bereich

$$Re_s > 1000$$

$$c_w = 0,43$$

Einsetzen von c_w in die Gleichung (8) ergibt die Schwebegeschwindigkeit für eine turbulente Umströmung der Partikel. [22]

2.12.2 Partikelklassifizierung nach Geldart

Die Bestimmung eines repräsentativen Partikeldurchmessers ist kompliziert, da nicht nur die Partikelgrößenverteilung, sondern auch die unregelmäßige Form und die Oberflächenrauigkeit eine Rolle spielen. Für die Berechnung eines repräsentativen Partikeldurchmessers wird der sogenannte Sauter-Durchmesser verwendet. Der Sauter-Durchmesser ist der Durchmesser von Kugeln, die dasselbe Verhältnis von Gesamtoberfläche aller Partikel zum Gesamtvolumen aller Partikel entspricht:

$$d_{Sauter} = \frac{6V_P}{S_P} = \left(\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{d_{P,i}} \right)^{-1} \quad (13)$$

Die Abbildung 21 zeigt vier unterschiedliche Bereiche mit spezifischen Eigenschaften für breite Bereiche von Partikelgrößen und -dichten, die in der Praxis anzutreffen sind. Geldart klassifizierte Schüttgüter nach ihrer Fluidisierbarkeit, wobei Partikeldurchmesser und Dichteunterschied zwischen Partikel und Fluid als Kriterien herangezogen wurden. Geldart teilt Schüttgüter in vier Gruppen A – D ein:

- Geldart C-Partikel sind sehr klein ($< 30 \mu\text{m}$) und besitzen starke interpartikuläre Anziehungskräfte. Partikel der Klasse C finden keine große Bedeutung in Wirbelschichtsystemen, da sie zur Bildung von Pfropfen oder Kanälen neigen. Als Beispiele können Mehl oder feiner Staub genannt werden.
- Geldart A-Partikel haben eine Größe von $30\text{-}100 \mu\text{m}$ und passen gut für das Fluid Catalytic Cracking, die interpartikulären Anziehungskräfte sind schwach. Bei der minimalen Fluidisierungsrate wird eine homogene Wirbelschicht gebildet. Blasen bilden sich nur, wenn die Geschwindigkeit bis zur Blasenbildung zunimmt, und sie wachsen nur bis zu einer bestimmten Größe als Ergebnis eines Gleichgewichts zwischen Blasenkoaleszenz und Blasenbildung.
- Geldart B-Partikel sind sandartige Materialien mit einem Durchmesser von $100\text{-}800 \mu\text{m}$ und eignen sich wie A-Partikel gut für heterogen katalysierte Wirbelschichtreaktoren. B-Partikel haben sehr kleinen Anziehungskräften und neigen zur Blasenbildung, wobei die Blasen bis zum Durchmesser des Reaktors anwachsen können, so dass eine stoßende Wirbelschicht entsteht. B-Partikel eignen sich gut für Verbrennungen, und nicht für katalytische Reaktoren.
- Geldart D-Partikel sind sehr groß ($> 800 \mu\text{m}$) und haben praktisch keine Anziehungskräfte und oft für Sprudelschichten verwendet.

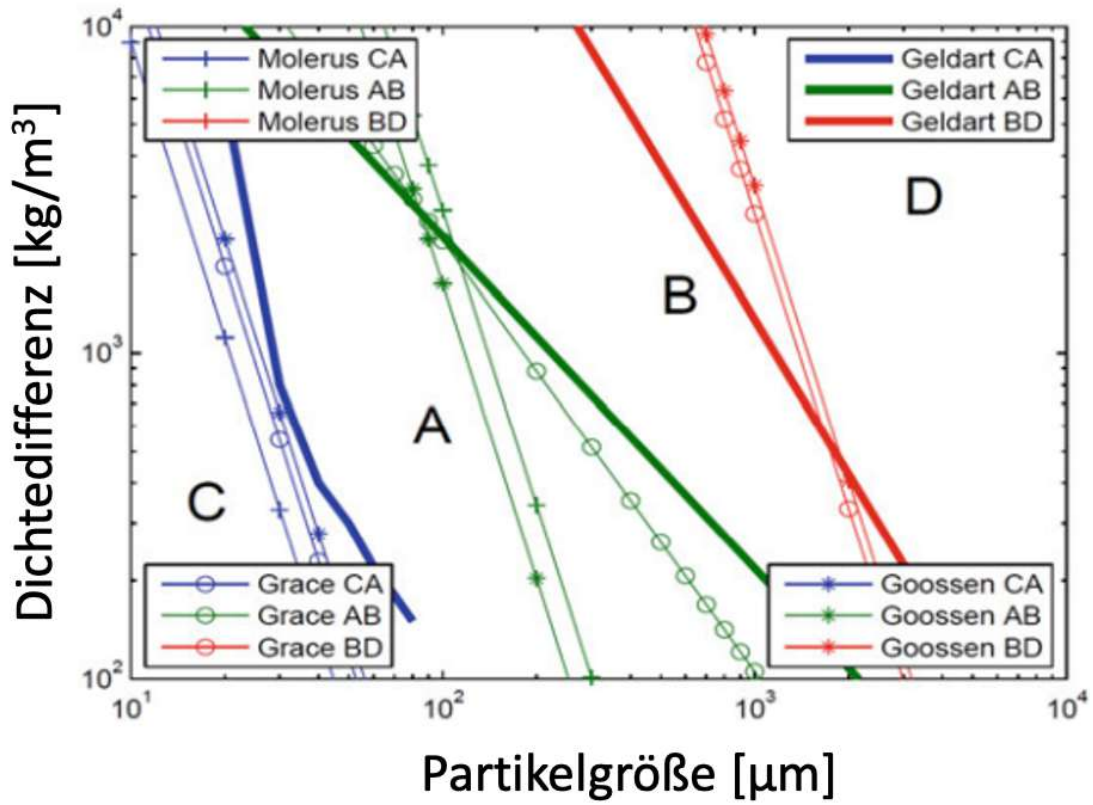


Abbildung 21: Einteilung in Geldart-Klassen in Abhängigkeit von Dichtedifferenz und Partikelgröße[21]

2.13 Biomasse und Herstellung von Pyrolyseölen

Pyrolyseöle aus Biomasse wurden in dieser Arbeit als Co-Feed verwendet, daher wird das Thema Biomasse und Pyrolyse in diesem Kapitel behandelt. Da im Zuge unserer Versuche stabilisierte Pyrolyseöle (SPO) und deoxygenierte Pyrolyseöle (SDPO) verwendet wurden, werden die Verfahren zur Stabilisierung und Deoxygenierung kurz erwähnt.

2.13.1 Biomasse

Der Begriff „Biomasse“ bezeichnet einen Großteil der Stoffe mit organischer Natur. Zur Biomasse gehören neben der gesamten lebenden Tier- und Pflanzenwelt auch deren Reste, nämlich Exkrememente, sowie abgestorbene Phyto- und Zoomasse. Die Abgrenzung von Biomasse zu fossilen Energieträgern beginnt beim Torf, da Torf zu den sekundären fossilen Produkten gehört.

Abbildung 22 zeigt die heutzutage technisch verwendete Biomasse, sowie ihre Umwandlungsprozesse in Produkte und deren Nutzung. Das in dieser Arbeit verwendete Biomasseumwandlungsverfahren (FCC) wurde in dieser Abbildung nicht berücksichtigt. Es ist ein Veredelungsprozess von den Produkten der thermo-chemischen Umwandlung und die stoffliche (als Ausgangsprodukt in der Petrochemie) und energetische (thermische und elektrische Energie) Nutzung von Biomasse.

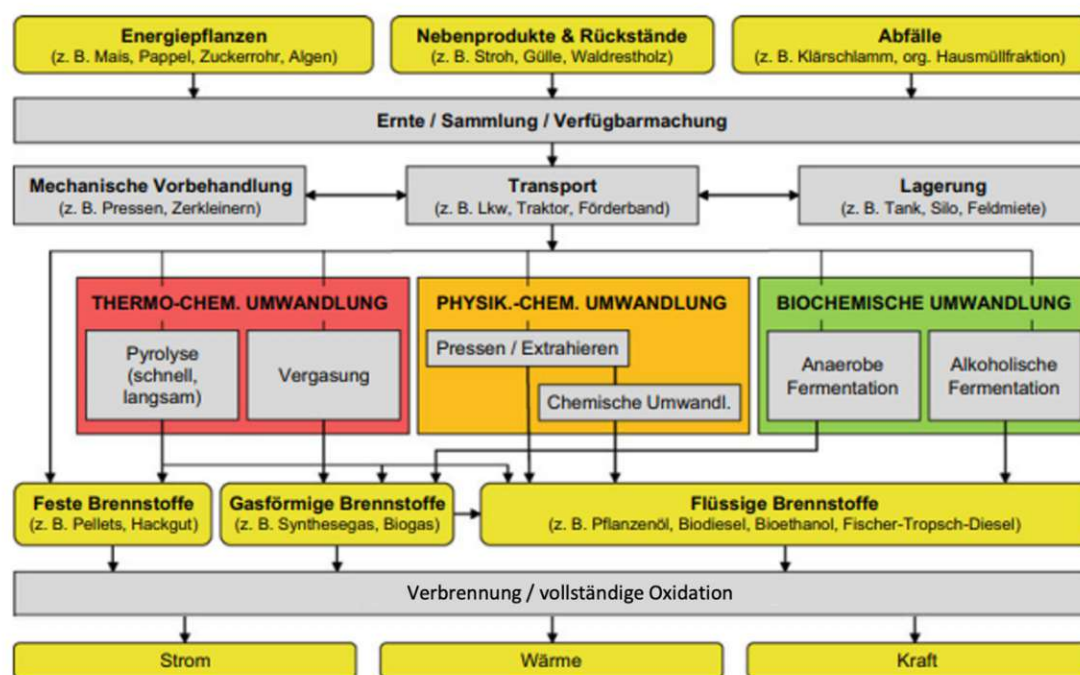


Abbildung 22: Nutzung von Biomasse [23]

Chemische Zusammensetzung

Die in Pflanzen vorkommenden Kohlenwasserstoffe bilden vier Gruppen:

- Strukturkohlenhydrate: Zellulose, Hemizellulose
- Lignin
- Speicherkohlenhydrate: Stärkes
- Fette und Öle

Außerdem sind 7 Hauptnährstoffe vermehrt vorhanden: Stickstoff, Kalium, Phosphor, Kalzium, Magnesium, Schwefel und Eisen.

Zellulose wird durch die Verknüpfung von D-Glukose-Molekülen in einer 1,4 β -glykosidischen Bildung aufgebaut. Zellulose bezieht sich auf unverzweigte Strukturen und kann einen hohen Polymerisationsgrad (bis mehr als 10000) haben.

Hemizellulose (Holzpolyosen) besteht aus verzweigten Polysacchariden, die aus verschiedenen Monomerbausteinen aufgebaut sind.

Lignin ist ein hochpolymerer Stoff, der aus Phenyl-Propan-Derivaten über radikalische Polymerisation aufgebaut wird. Lignin bildet ein dreidimensionales Netzwerk in den Zellwänden.

Stärke ist ein Polysaccharid, das aus 1,4 α -glykosidisch verknüpften Glucoseeinheiten besteht. **Fette und Öle** in Pflanzen bilden sich aus dem dreiwertigen Alkohol Glycerin und hohen Monocarbonsäuren.

SDPO aus kontaminiertem Holz und Sonnenblumenschalen

Das als co-Feed verwendete SDPO wurde aus **kontaminiertem Holz** bzw. **Sonnenblumenschalen** gewonnen und zählt deshalb zu biogenen Rohstoffen. Seine Nutzung gibt uns die Möglichkeit einen Beitrag zur Ersetzung fossiler Energieträger zu leisten. Abbildung 23 zeigt chemische Bestandteile von Holz.

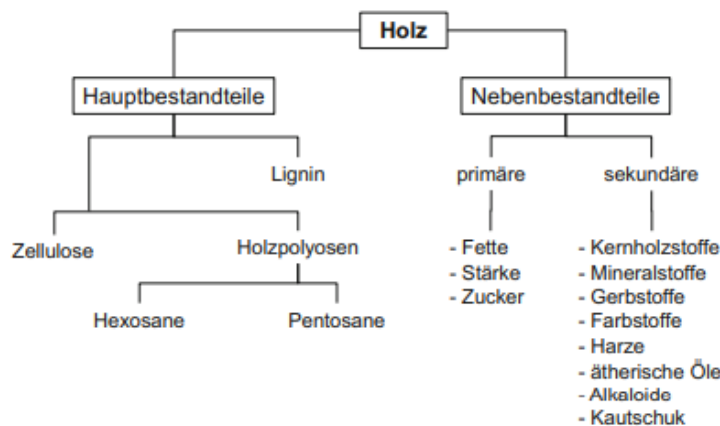


Abbildung 23: Chemische Bestandteile von Holz [23]

Sonnenblumenschalen sind ein Ölmühlen-Nebenprodukt und dienen als Biomasse in Biomassekraftwerken oder auch als Rohstoff zur Herstellung von Sonnenblumenschalen-Pellets. Zellulose ist der Hauptbestandteil von Samenschalen, daher finden sie immer mehr Verwendung. Verwendetes SDPO aus Sonnenblumenschalen wurde nicht nur aus Sonnenblumenschalen, sondern auch aus restlichen Teilen der Blumen: Blütenstängel, Korbboden, Laubblätter etc. hergestellt.

2.13.2 Thermochemisches Umwandlungsverfahren

Das Hauptziel thermochemischer Umwandlungsprozesse ist es, die in biogenen Festbrennstoffen gespeicherte chemische Energie in Form von Wärme möglichst effizient zu nutzen. Typische thermochemische Umwandlungsprozesse von Biomasse werden durch ein **Verbrennungsluftverhältnis λ** gekennzeichnet und sind:

- Pyrolyse ($\lambda = 0$)
- Vergasung ($0 < \lambda < 1$)
- Verbrennung ($\lambda > 1$)

Der Unterschied zwischen den einzelnen Verfahren liegt in der Menge an Sauerstoff, die für die Reaktion bereitgestellt wird. Die Pyrolyse erfolgt unter Ausschluss von Sauerstoff,

während die Vergasung im unterstöchiometrischen und die Verbrennung im überstöchiometrischen Bereich funktionieren. Abbildung 24 zeigt den Ablauf der thermochemischen Umwandlungen.

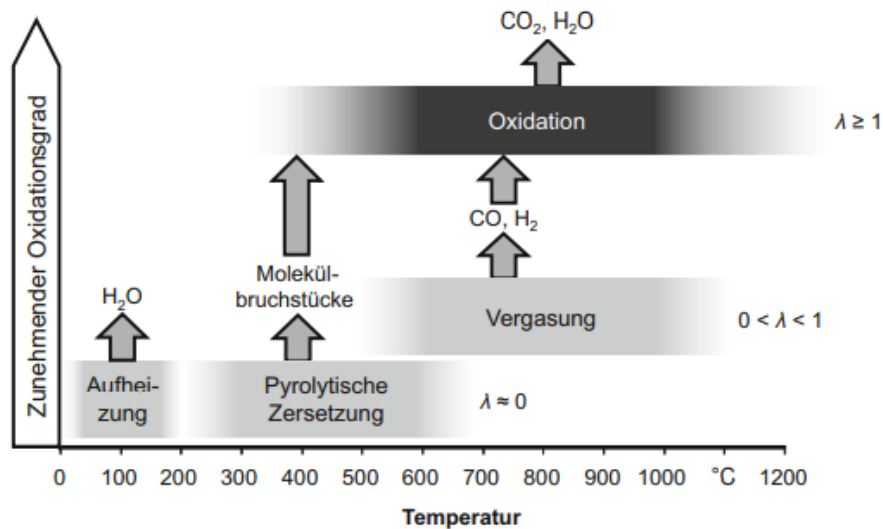


Abbildung 24: Ablauf der thermochemischen Umwandlungen in Luftatmosphäre [23]

Diese obigen Prozesse haben unterschiedliche Verwendungszwecke. Verbrennungsreaktionen dienen zur Herstellung von Nutzenergie, während Vergasung und Pyrolyse zur Erzeugung von Sekundärenergieträgern führen. Bei der Vergasung wird die Biomasse zu gasförmigen Produkten konvertiert. Bei der Pyrolyse ist das Ziel, eine möglichst hohe Ausbeute an festen oder flüssigen Produkten zu erzielen.

Pyrolyseverfahren

Die Verarbeitung von fester Biomasse erfolgt mittels pyrolytischer Zersetzung in Abwesenheit von Sauerstoff. Produkte der pyrolytischen Zersetzung sind überwiegend entweder flüssige Pyrolyse- oder Bioöle oder fester Biomassekoks und Holzkohle.

Pyrolyseöle (PO), die während des Versuchs als co-Feed verwendet wurden, wurden durch schnelle Pyrolyse in einem Konusreaktor mit ablativer Wirkung gewonnen.

Man unterscheidet zwischen schneller und langsamer Pyrolyse.

Langsame Pyrolyse

Unter langsamer Pyrolyse wird das Verfahren zur Herstellung von Holzkohle und der Torrefizierung verstanden. Das allgemeine Ziel dieser Verfahren besteht hauptsächlich darin, einen festen Brennstoff mit bestimmten kohlenstoffähnlichen Eigenschaften zu erhalten.

Schnelle Pyrolyse

Die schnelle Pyrolyse umfasst die sogenannte Flash-Pyrolyse (engl. Fast Pyrolysis) und die mittelschnelle Pyrolyse. All diese Verfahren zielen darauf ab, ein flüssiges Hauptprodukt zu erhalten.

Bei der schnellen Pyrolyse ist es wichtig, den Wärme- und Stoffaustausch so schnell wie möglich zu gestalten, um die Ausbeute an flüssigen Produkten zu erhöhen. Die Aufheizung der Biomasse erfolgt innerhalb von wenigen Sekunden auf etwa 1000 °C. Die Pyrolysetemperatur liegt im Bereich von 450 bis 500 °C. Die Verweilzeit der Pyrolyseprodukte in der heißen Reaktionszone beträgt < 2 bis 3 Sekunden.

Dabei spielt die Art der Biomasse eine entscheidende Rolle, da beispielsweise ein hoher Aschegehalt zu einer Verschlechterung der Qualität vom Bioöl führt.

Schnelle Pyrolyseprozesse umfassen üblicherweise drei Stufen:

- Vorbehandlung (Trocknung, Mahlung)
- Pyrolyse
- Veredelung (Aufreinigung oder Raffination zu marktfähigen Produkten)

Die technische Realisierung der schnellen Pyrolyse benötigt spezielle Reaktoren, die einen schnellen Wärme- und Stoffaustausch ermöglichen. Es gibt Reaktoren mit zirkulierender oder stationärer Wirbelschicht, bei denen der Sand als Wärmeträger zum Einsatz kommt. Alle Wirbelschichtreaktoren benötigen feine Biomassepartikel. Bei den Reaktoren mit einer Doppelschnecke muss der Feed getrocknet und zerkleinert werden. Größere Partikel, wie z.B. Hackschnitzel, können im Ablativ- und Vakuumreaktoren eingesetzt werden. Ablative Wirkung bedeutet im Bereich der Pyrolyse die Zersetzung von Biomasse beim Kontakt mit einer heißen Oberfläche. Der Ablationseffekt kann weiter verstärkt werden, indem die Partikel an die Oberfläche gedrückt werden.

Konusreaktoren, wie in Abbildung 25 gezeigt, bestehen aus einem inneren, rotierenden, beheizten Konus, der von einem äußeren, statischen Konus umgeben ist.

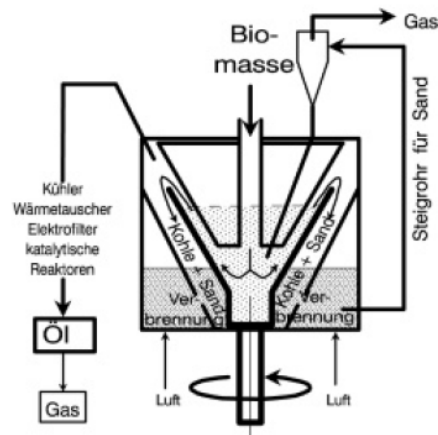


Abbildung 25: Aufbau eines Konusreaktors [23]

Zerkleinerte organische Stoffe und vorgewärmter Sand werden durch getrennte Leitungen durch den Boden des rotierenden Kegels eingeführt und vermischt. Durch die wirkenden Zentrifugalkräfte werden die Biomassepartikel gegen die heiße Innenwand des konischen Reaktors gepresst. Dann bewegen sie sich aufgrund der Drehung des Konus langsam nach oben. Beim Kontakt zersetzt sich die Biomasse thermisch. Koks- und Sandreste verlassen den Konus am oberen Rand. Abgezogenes Gas wird von Partikeln gereinigt und zur Zurückgewinnung des Öls zu einem Kühlsystem geleitet. Der entstehende Koks wird verbrannt und dient dazu, einen Teil der benötigten Prozessenergie bereitzustellen. Das schematische Fließbild einer Anlage mit Konusreaktor ist in Abbildung 26 dargestellt.

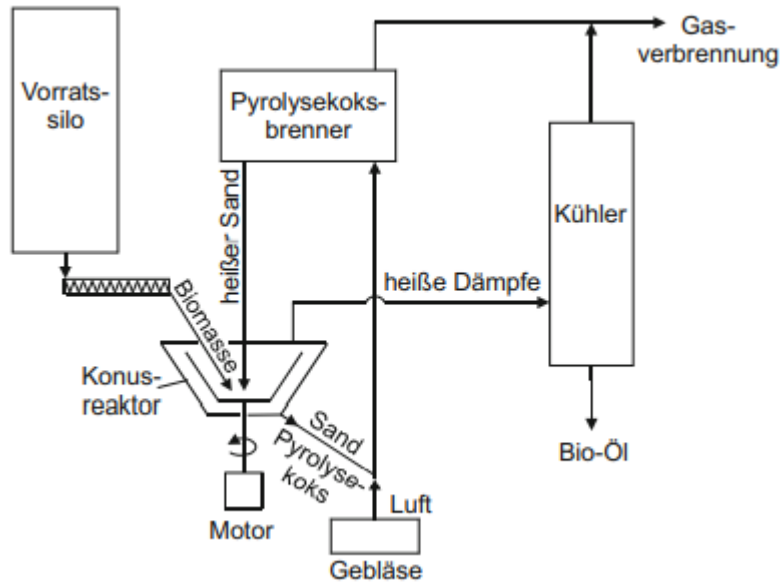


Abbildung 26: Fließbild einer Anlage mit Konusreaktor [23]

Produktaufbereitung

Produkte, die aus der pyrolytischen Zersetzung von Biomasse entstehen, können in 4 Gruppen eingeteilt werden:

- Wasser
- Gase (CH_4 , CO , CO_2)
- Pyrolyseöle
- Koks mit Ascheanteilen

Gewünschte Produkte konzentrieren sich in der Regel auf Pyrolyse- oder Bioöle. Pyrolyseöle bestehen aus einem Gemisch von Alkoholen, Furanen, Aldehyden, Phenolen, organischen Säuren und oligomeren Kohlenhydraten und Ligninprodukten. Sind organische Säuren vorhanden, die aus Hemizellulosen und Lignin stammen, so liegt der pH-Wert der Bioöle im saureren Bereich. Je nach Eigenschaft der organischen Phase vermischt sich das Wasser mit den Bioölen oder es bilden sich zwei Phasen. Der Wassergehalt kann bis zu 38% betragen. Hoher Wassergehalt führt zu einer Heizwertverminderung und zu einer Phasentrennung. Pyrolyseöle haben eine hohe Polarität und sind sehr schlecht mit Kohlenwasserstoffen mischbar, was bei unseren Versuchen zu Problemen beim Mischen des Feeds führte.

Die Eigenschaften von Pyrolyseölen sind je nach Einsatzzweck verbesserungsbedürftig. Es gibt physikalische und chemische Aufbereitungsverfahren.

Physikalische Methoden umfassen das Entfernen von Partikeln aus dem Pyrolysegas, was das Zyklonsystem ermöglicht, und das Einstellen der gewünschten Viskosität. Die Viskosität von Pyrolyseölen kann durch Zugabe einer geringen Menge Wasser oder niedermolekularer Alkohole reduziert werden.

Zu den chemischen Verfahren gehören sogenannte Hydrierprozesse, die das H/C-Verhältnis erhöhen und den Sauerstoff entfernen.

Stabilisieren

Bei der Stabilisierung werden die Doppelbindungen im Pyrolyseöl durch Behandlung mit Wasserstoff hydriert, was die Lagerstabilität verbessert, da unstabilisierte Öle zu

Kondensationsreaktionen neigen. Der Prozess verläuft bei relativ milden Temperaturen (ca. 200°C) und bei ca. 200 bar Wasserstoffdruck.

Deoxygenieren

Desoxygenierung oder Hydrocracken bedeutet hydrierendes Cracken von Pyrolyseölen. Die vorstabilisierten Produkte werden gespalten und weiter hydriert. Der Sauerstoff wird als Wasser entfernt und die ungesättigten Verbindungen werden mit Wasserstoff gesättigt und rekombiniert. [23]

Abbildung 27 zeigt einen Überblick über die heutige Nutzung von Pyrolyseölen.

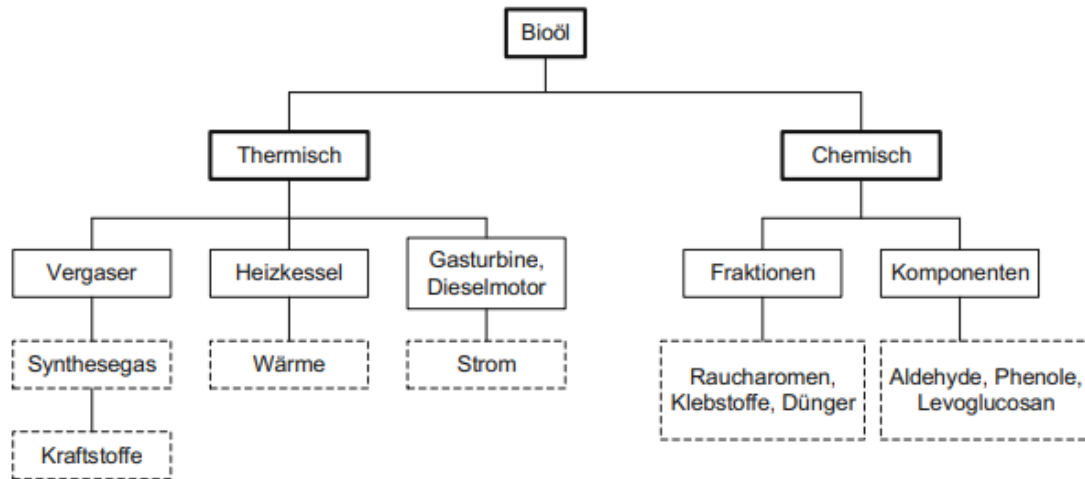


Abbildung 27: Verwendungsalternativen für Bioöl aus der schnellen Pyrolyse biogener Festbrennstoffe [23]

3. Versuchsanlage und Analytik

3.1 Beschreibung der FCC-Pilotanlage

In der Abbildung 28 wird die FCC-Pilotanlage mit der intern zirkulierenden Wirbelschicht im Technikumsmaßstab schematisch dargestellt. Die verwendete Anlage ist eine von Herrn Dr. Bielansky[24] verbesserte Version mit einem größeren Regenerator und Katalysatorkühlung. Die ursprüngliche Idee und Auslegung der Anlage stammen von Herrn Prof. Dr. Reichhold [25].

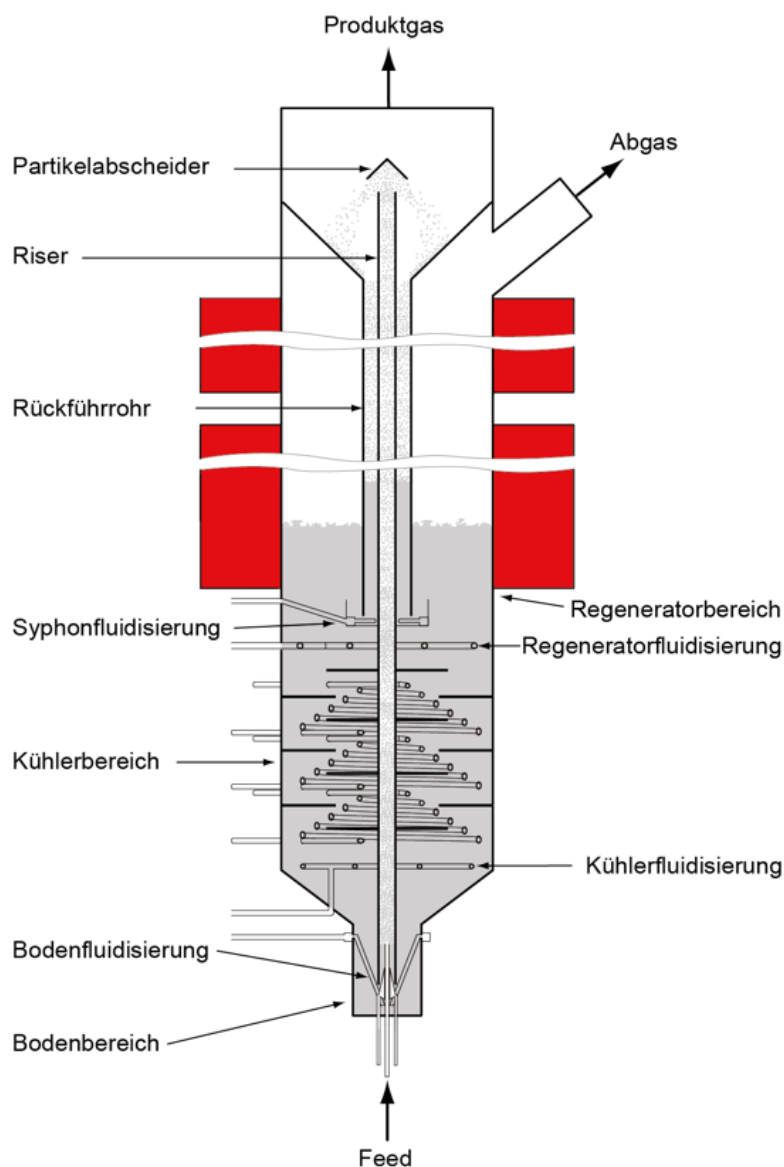


Abbildung 28: Schema der FCC-Pilotanlage

Der Vorteil einer intern zirkulierenden Wirbelschicht ist ihre kompakte Bauweise. Die Anlage hat eine elektrische Beheizung, die es ermöglicht Crack-Reaktionen in einem Temperaturbereich von 400-600 °C durchzuführen. Die eingebaute Kühlung hilft, die durch den Koksabbrand entstehende Wärme zu regeln und die Temperatur im Riser von der im Regenerator zu entkoppeln. Die Temperatur im Riser wird durch die Einstellung des Luftstroms durch die Kühlschlangen des Kühlers geregelt.

Tabelle 1: Parameter der FCC Pilotanlage

Risetemperatur	400 - 600	°C
Druck	atmosphärisch	bar
Regeneratortemperatur	550 - 800	°C
C/O-Verhältnis	10 - 60	-
Feedrate	2 - 12	kg/h
Höhe	2900	mm
Reisedurchmesser	21,5	mm
Reiserhöhe	2505	mm
Regeneratordurchmesser	330	mm
Katalysatormasse	50 - 70	kg

Abbildung 29 stellt ein vereinfachtes Blockschaltbild des Systems dar. Hier werden die einzelnen Ströme von Energie, Katalysator, Prozessgasen, Edukt und Produkt gezeigt.

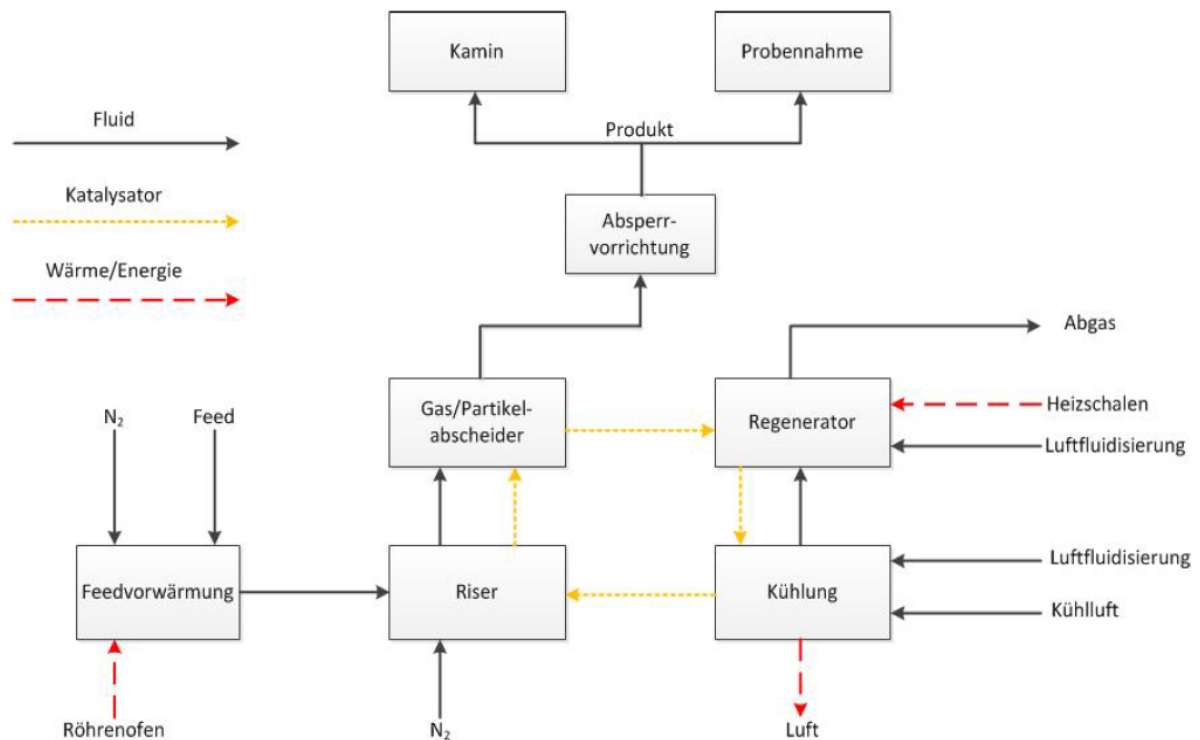


Abbildung 29: Vereinfachtes Blockschaltbild der FCC-Pilotanlage

3.1.1 Feedzufuhr und -erwärmung

Abbildung 30 zeigt den Aufbau der Feedzufuhr vom Vorlagegefäß zum Röhrenofen. Der gestrichelt umrandete Bereich markiert einen zusätzlichen Zuführungszweig, der bei Versuchen mit einem nicht mischbaren Feed zur getrennten Zufuhr der Feedanteile dient.

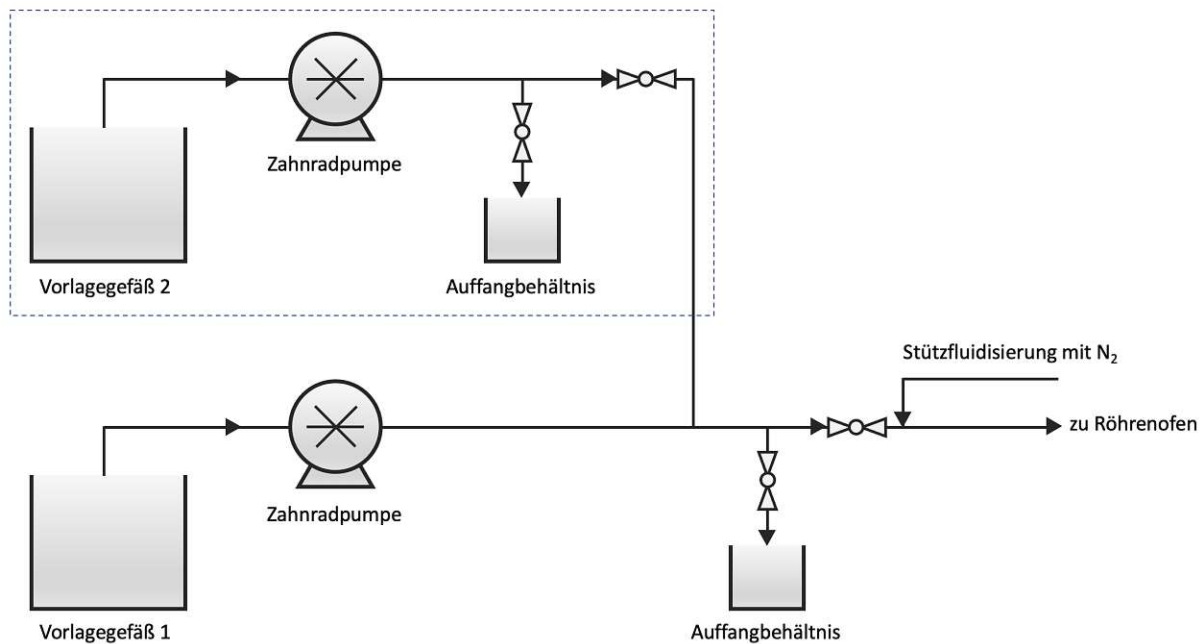


Abbildung 30: Prinzipskizze Feedzufuhr

Der Feed wird in einer Vorlage unter kontinuierlichem Rühren auf etwa 80 °C erwärmt und dann über eine Zahnradpumpe in den Röhrenofen gefördert. Die Vorwärmung ist notwendig, um Verstopfungen zu vermeiden, wenn die Viskosität des Feeds zu hoch ist. Die Spülung der Leitung wird mit Rapsöl beim An- und Abfahren der Anlage durchgeführt, was die Pumpe vor Schäden durch aushärtende Feeds schützt. Bei der Spülung werden die übriggebliebenen Reste des Feeds aus der Leitung entfernt. Wenn man mit einem Feed aus nicht mischbaren Stoffen arbeiten muss, zum Beispiel Pyrolyseölen und Kohlenwasserstoffen, so ist es notwendig ein Fördern mit 2 Feedsträngen zu verwenden, um eine homogene Feedzufuhr zu gewährleisten. Eine wichtige Rolle beim An- und Abfahren der Anlage spielt die in der Skizze dargestellte Stützfluidisierung des Feeds. Im Röhrenofen wird der Feed vor dem Eintritt in den Reaktor (Riser) auf etwa 350 °C erwärmt.

3.1.2 Reaktor und Regenerator

Der Reaktor ist ein Rohr, das Riser genannt wird. Vorgewärmter Feed kommt am unteren Eintritt an und trifft auf den heißen regenerierten Katalysator. Nach dem ersten Kontakt wird der Feed verdampft und durch den Riser beschleunigt. Die Katalysatorpartikeln werden mittels pneumatischen Transports durch den Riser bewegt. Auf dem Weg nach oben finden im Riser Crackprozesse mit Koksabscheidung auf dem Katalysator statt. Die Risertemperatur variiert zwischen 400 und 600 °C. Die Verweilzeit im Riser beträgt knapp 1 Sekunde. Die Katalysatorpartikel werden vom Produktgas mittels eines Partikelabscheiders abgetrennt, der sich im Kopf der Anlage befindet. Der abgeschiedene Katalysator kommt über den Siphon in den Regenerator. Der Siphon bildet eine Gassperre zwischen dem Regeneratorbereich und dem Riser, entfernt am Katalysator adsorbierte Kohlenwasserstoffe und wird zur Bestimmung der Katalysatorumlauftrate verwendet.

Der Koks, der sich an den Katalysatorpartikeln angelagert hat, wird im Regenerator abgebrannt. Der Regenerator wird mit Luft fluidisiert und als bunsenbildende Wirbelschicht ausgeführt. Das Abgas am Kopf der Anlage abgeführt und sein Sauerstoff-, CO- und CO₂-Gehalt wird kontinuierlich überwacht. Die Prozesstemperatur im Regenerator beträgt 610 °C. Regenerierter Katalysator bewegt sich nach unten und landet wieder im Riser, um einen neuen Zyklus zu beginnen. Der sogenannte Bottom befindet sich am unteren Ende der Anlage und dient als Gassperre.

Ein R&I-Fließschema der Technikumsanlage ist im Appendix zu finden.

3.1.3 Probenahmeeinrichtung

Die Probenahmeeinrichtung ist in Abbildung 31 schematisch dargestellt. Bei der Probenahme wurde die Quetschklemme entfernt und das Produktgas mittels einer Membranpumpe abgezogen. Das heiße Produkt strömt über 3 Wasserkühler, einen Ethanolwärmer mit -15 °C und eine Glasfritte, da ein wesentlicher Teil des Produkts aus langkettigen Kohlenwasserstoffen besteht. Die flüssigen Produkte werden so vom Gas abgeschieden und mittels simulierter Destillation mit Gaschromatografie (GC) analysiert. Das Produktgas strömt weiter durch ein Gassammelrohr und eine Gasuhr und fließt danach entweder zur Fackel oder zur Messung von CO , CO_2 und O_2 . Das Gassammelrohr wird installiert und laut der Probenummer nummeriert. Die Gasproben werden mittels GC analysiert.

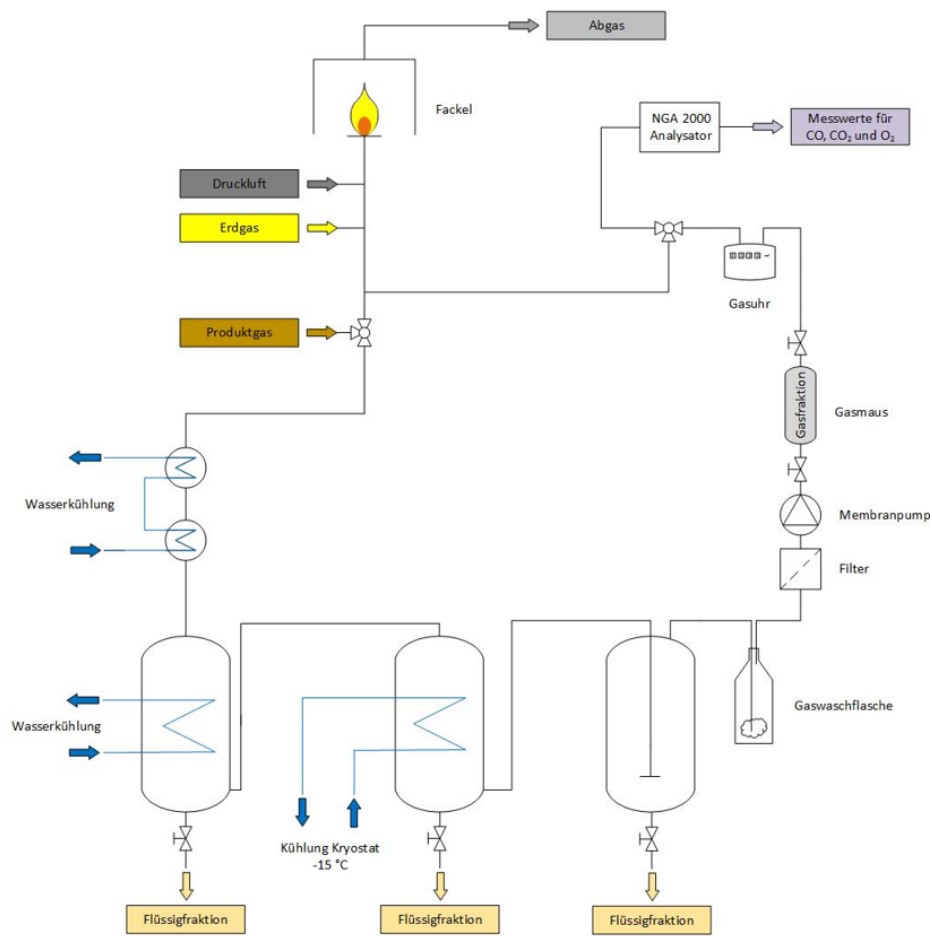


Abbildung 31: Schematischer Aufbau der Probenahmeapparatur [26]

4. Betrieb der FCC-Anlage

In diesem Kapitel wird der Vorgang des Crackversuches beschrieben.

4.1 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung besteht aus 3 Schritten: der Versuchsvorbereitung, dem eigentlichen Versuch und der Analyse der Proben. Der Ablauf zum Starten des Versuchs ist in der Betriebsanleitung beschrieben. Die Anlage muss nach dem letzten Versuch gereinigt werden. Die Probengläser und Gassammelrohre für die Probenahme müssen vorbereitet und beschriftet werden. Der Stickstoff und der Feed sollen in ausreichender Menge vorhanden sein. Am Anfang des Versuchstages, wird die Heizung der Anlage eingeschaltet, um das Rohmaterial vorzuwärmen (um die Viskosität zu verringern und möglichen Verstopfungen vorzubeugen) und ein bestimmtes Temperaturregime der Anlage einzustellen. Die Feed-Vorwärmung erfolgt mittels Heizmantel, der sich außerhalb des Vorlagefasses befindet, sowie mit dem Magnetrührer des Vorlagegefäßes. Danach werden die Gasmessgeräte und der Kryostat zur Ethanol Kühlung eingeschaltet, da diese eine bestimmte Vorlaufzeit brauchen. Vor dem Einschalten des Wassers, das den drei Kühlungen zugeführt wird, müssen die drei darunter liegenden Schläuche überprüft werden, damit sichergestellt wird, dass das Abwasser in den Abfluss fließt.

Nachdem die Anlage ausreichend aufgewärmt ist, wird sie gestartet, was aus den folgenden Schritten besteht:

- Stickstoff aufdrehen, um die Fluidisierungen von Riser, Boden und Siphon umzustellen
- Fackel einschalten, um des Abbrennes des Produktgases zu ermöglichen
- Wasser für die Wasserkühler einschalten
- 2 Gasdetektoren bei der Anlage aufstellen
- Spülen der Produktgasleitung mit Stickstoff
- Feedpumpe mit Rapsöl spülen
- Beginn der schnellen Zufuhr von Feed (Pumpleistung 10%) über den Bypass, damit die Leitung mit dem Feed gespült wird und der Schlauch ausreichend aufgeheizt wird, damit Verstopfungen vermieden werden können (ein paar Sekunden)
- Beginn der langsamen Zufuhr vom Feed in die Anlage.
- Die Feedrate wird schrittweise erhöht und die Fluidisierung über den „small Riser“ wird auf den erforderlichen Wert gebracht.

Es ist wichtig, während des Crackprozesses eine konstante Temperatur im Reaktor aufrechtzuerhalten, da der Prozess bei einer bestimmten Temperatur stattfindet. Die Temperaturtoleranz beträgt grob ± 3 °C. Die Temperaturregelung erfolgte über die Regeneratorkühlung, die aber eine Zeitverzögerung von ca. 4 min hat. Die Feedrate musste ebenfalls konstant sein und wurde mittels Pumpleistung gesteuert. Nachdem die gewünschte Feedrate und Reaktortemperatur (550 °C) erreicht wurde und sich die Konzentrationen von O₂ und CO₂ im Abgas stabilisiert haben, konnte die erste Probe entnommen werden. Der Koksanteil, der produziert wurde, kann aus den Konzentrationen von CO und CO₂ im Abgas errechnet werden. Pro Versuch wurden, wenn möglich, 3 flüssige und 3 gasförmige Proben entnommen. Vor der Gasabsaugung wurden der aktuelle Gasuhrstand und die Leermasse der Probeflasche notiert. Zur Produktgasabsaugung wurde die Quetschklemme auf der Produktgasleitung gelöst und gleichzeitig wurde die Membranpumpe aktiviert. Die Gasabsaugung dauerte 15 Minuten. Am Ende der Absaugung wurde die Membranpumpe gestoppt und die Produktgasleitung mit der Quetschklemme verschlossen. Bevor das Gassammelrohr zur Gasprobenauswertung entnommen werden konnte, mussten die Ventile geschlossen werden. Danach wurden die flüssigen Produkte in die vor der Messung abgewogenen Glasflaschen eingelassen, gewogen und zur Analyse geschickt. Nach der

Absaugung wurde der Gasuhrstand notiert. Für die Bestimmung von CO-, CO₂- und Sauerstoffgehalt im Produktgas wurden der Eingang der Messgeräte auf Produktgas gestellt, die Quetschklemme wieder geöffnet und die Membranpumpe aktiviert. Die Messung dauerte so lange, bis sich die Konzentration von CO/CO₂ nicht mehr änderten und die Sauerstoffkonzentration Null wurde. Nach der Messung wurde der Eingang der Messgeräte wieder auf Abgas gestellt, die Produktgasleitung abgesperrt und die flüssigen Produkte entlassen und verworfen. Zur Bestimmung der Katalysatorumlaufzeit wurde die Fluidisierung des Siphons für einen definierten Zeitraum von 90 s auf null gestellt. Nachdem sich der Betriebszustand der Anlage wieder stabilisiert hatte, wurde die nächste Probe entnommen. Zum Herunterfahren der Anlage nach dem Abschluss aller benötigten Messungen, wurde zuerst die Feedzufuhr beendet und die Stützfluidisierung auf den Ausgangswert eingestellt. Nach der Spülung von Produktgasleitung mit Stickstoff wurden alle Fluidisierungen auf Pressluft umgeschaltet. Danach wurde die Feedpumpe mit Rapsöl gespült, die Feedheizung, die Wasserkühlung, der Kryostat und die Fackel ausgeschaltet. Zum Ausbrennen des sich in der Anlage befindenden Restkokes wurden die Heizungen von Röhrenofen, Regenerator und Freeboard auf 700 °C, sowie die Heizungen der Produktgasleitung auf 500 °C gestellt. Nach dem erfolgreichen Ausbrennen wurden die Heizungen der Anlage und die Gasmessgeräte abgedreht.

4.1.1 Reinigung der Anlage

Nach dem Abkühlen der Pilotanlage wurde die Reinigung durchgeführt, die aus den folgenden Schritten bestand:

- Reinigung von Produktgasleitung mittels Staubsauger und Bürste
- Reinigung der Leitung zwischen der Abgasleitung und dem Gasmessgerät mittels Druckluft von einer Seite der Leitung und Staubsauger von der anderen Seite
- Staubsaugen des Gefäßes im Fackelbereich

4.2 Feedanalyse

4.2.1 Conradson Carbon Residue (CCR)

Dieses Verfahren umfasst die Bestimmung der Menge an Kohlenstoffrückständen, die nach der Verdampfung und Pyrolyse eines Öls zurückbleibt und beschreibt seine Neigung zur Koksbildung. Der Carbon-Residue-Wert (CR-Wert) eines Öls korreliert auch mit anderen Eigenschaften, wie in der Abbildung 32 dargestellt wird. Der CR-Wert gibt die Masse des gewonnenen Kokes bezogen auf die eingesetzte Ölmenge in Prozent an.

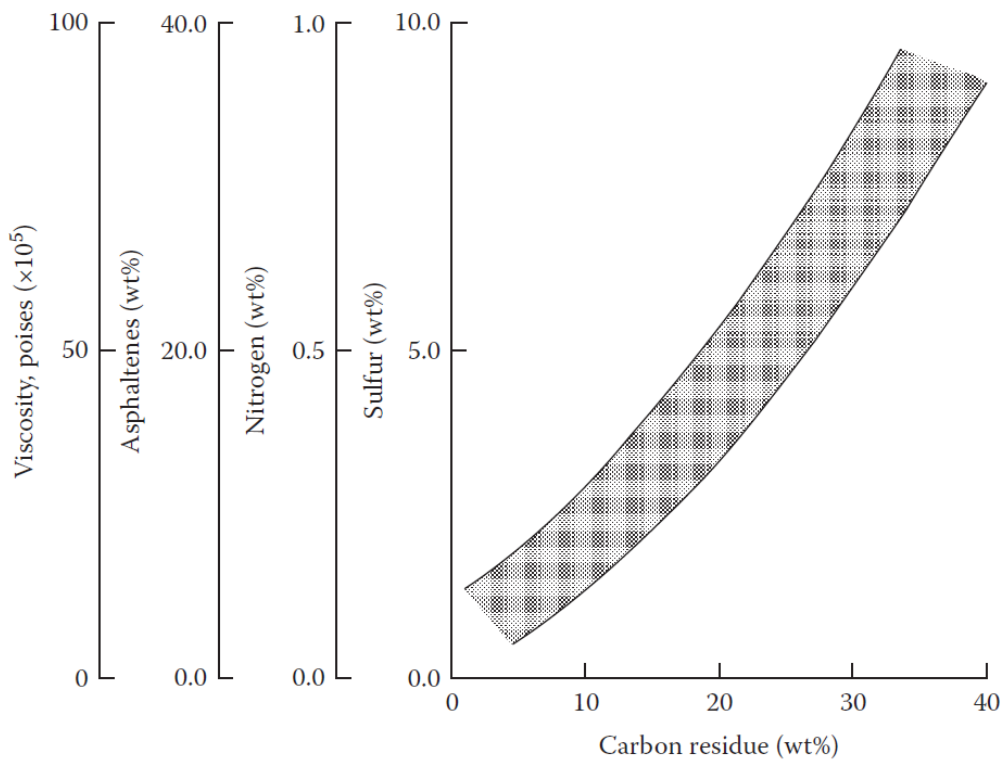


Abbildung 32: Korrelation von CR-Wert und weiteren Eigenschaften [27]

Zuerst wird der Probe entnommen. Die Menge der abgezogenen Probe hängt von dem erwarteten CCR-Wert ab. Je höher dieser liegt, desto geringer ist die Probenmenge. Ein leerer Porzellantiegel wird vorab gewogen. Da Pyrolyse-Öle einen hohen CCR-Wert haben, wird eine Probe von ca $5 \pm 0,5$ g auf 5 mg mit 2 definierten Glaskugeln in einem Porzellantiegel genau abgewogen. Der innere Tiegel wird in einen anderen Skidmore-Tiegel gestellt und mit einem Deckel mit Löchern verschlossen. Die entstehenden Gase können durch die Öffnungen im Deckel abgeführt werden. Der Skidmore-Tiegel wird dann in einen anderen äußeren Tiegel gestellt, der leicht mit Sand gefüllt ist. Der äußerste Tiegel wird lose mit einem Deckel abgedeckt und knapp über dem Gasbrenner auf ein Drahtdreieck gestellt. Zum Schluss wird ein Edelstahlhornstein installiert. Abbildung 33 zeigt den Aufbau einer Conradson Carbon Residue Apparatur.

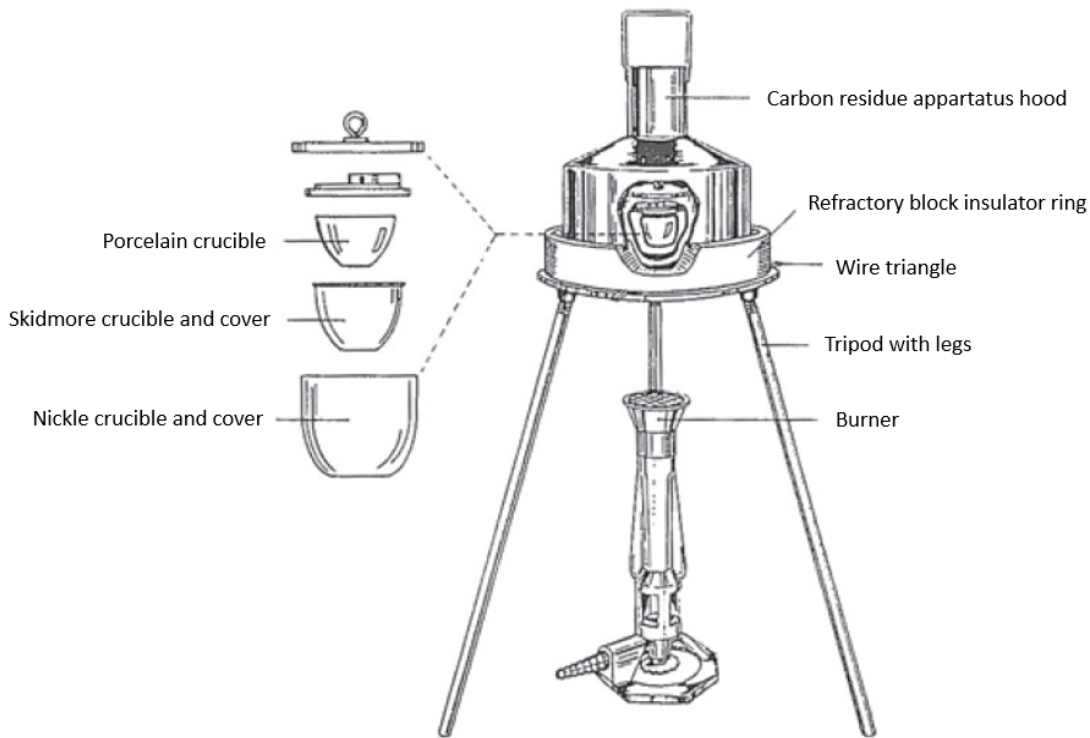


Abbildung 33: Conradson Carbon Residue Apparatur [28]

Der Versuch selbst lässt sich in 4 Teile gliedern:

- Aufwärmphase (~ 10 min)
- Brennen (~ 13 min)
- Glühen (~ 7 min)
- Abkühlen (~ 15 min)

Nach der Norm ASTM D189 [29] sollen die Aufwärm-, Brenn- und Schwelphase jeweils 30 Minuten (± 2 Minuten) dauern. Beim Übergang von der Aufwärmphase in die Verbrennungsphase entsteht brennbarer Rauch. Um den Rauch zu entzünden, wird der Brenner leicht zur Seite gekippt, um die Flamme am Tiegel vorbeizulenken. Die Wärmezufuhr muss während der Verbrennung so reguliert werden, dass die entstehende Flamme unterhalb des Kamingriffs bleibt. Nach 13 Minuten Brenndauer erlischt die Flamme langsam und weißer, nicht brennbarer Rauch steigt auf. In diesem Fall wird der Brenner auf maximale Flamme eingestellt und die Probe 7 Minuten getempert. Nach dem Brennen folgt eine 15-minütige Abkühlphase. Der Porzellantiegel mit dem Rückstand wird 24 Stunden zum Trocknen in einen Exsikkator gestellt. Nach jedem Versuch werden die gebrauchten Porzellantiegel nach einem bestimmten Temperaturprogramm in einem Muffelofen gebrannt und so von Koksresten befreit.

Zur Ermittlung des CCR-Wertes sind folgende Daten erforderlich:

- m_{VOR} - Masse Porzellantiegel mit 2 Glaskugeln vor Versuch
- m_p - Masse Probe
- m_{NACH} - Masse Porzellantiegel mit 2 Glaskugeln und Koksrückstand nach Versuch

$$CCR = \frac{m_{NACH} - m_{VOR}}{m_p} * 100\% \quad (14)$$

4.2.2 Aschebestimmung

Dieses Verfahren umfasst die Bestimmung der Menge an Asche, die nach der Verbrennung eines Öls zurückbleibt.

Laut der EN ISO 6245 erfolgt die Aschebestimmung in einen elektrischer Muffelofen mit einer Temperatur von $(775 \pm 25) ^\circ\text{C}$. Eine Probe wird in einen Porzellantiegel (Verdampfungsgefäß) gelegt und gewogen. Das Verdampfungsgefäß wird in einem Muffelofen 240 Minuten auf 775°C erhitzt und anschließend 300 Minuten bei 775°C gehalten. Die Probe wird dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Zunächst wird die Probe für 24 Stunden in einen Exsikkator gestellt und gewogen.

Zur Ermittlung des Aschengehalts A werden folgende Daten benötigt:

- m_1 die Masse der Asche, in Gramm
- m_0 die Masse des Probeteils, in Gramm

$$A = \left(\frac{m_1}{m_0}\right) * 100\% \quad (15)$$

4.2.3 Mischen von Rohstoffen mit VGO im Labor

Die Feeds wurden im Labor mit VGO gemischt, bevor versucht wurde, den Grad der Vermischung mit VGO zu bestimmen. Dazu wurden 10 % SDPO und 10 % SPPO aus kontaminiertem Holz und 10 % SDPO aus Sonnenblumenschalen mit VGO bei einer Temperatur von etwa $80 ^\circ\text{C}$ für 1 Stunde erhitzt. Somit werden die Vorwärmbedingungen des Rohmaterials wie im Experiment modelliert und die Bildung eines Feststoffs beobachtet. Basierend auf den Ergebnissen des Experiments wurde eine Schlussfolgerung über die Möglichkeit / Unmöglichkeit des Mischens von Feeds mit VGO gezogen und der Mischgrad bestimmt.

4.2.4 Sedimentationsanalyse

Ziel der Sedimentationsanalyse war es, die Niederschlagsmenge von 5 % und 10 % SDPO im VGO zu bestimmen. Zunächst wurde eine Probe entnommen und gewogen. Für 5% SPDO wurden 35 Gramm genommen und für 10% SPDO - 70 Gramm. Das VGO wurde in zwei vorgewogene Bechergläser gegeben und zusammen mit dem Glas gewogen. Das der VGO entnommene Gewicht betrug für beide Versuche 700 Gramm. Danach wurde das VGO mit SDPO in einem Becherglas vermischt und unter kontinuierlichem Rühren 30 Minuten lang auf etwa 80°C erhitzt. Damit wurden die Bedingungen der Feedvorwärmung, wie beim Versuch modelliert. Nach dem Abkühlen der Mischung wurde der gebildete Niederschlag gesammelt und gewogen.

Zur Ermittlung des Niederschlaggehalts N werden folgende Daten benötigt:

- m_1 die Masse der Niederschlag, in Gramm
- m_0 die Masse des VGO, in Gramm

$$N = \left(\frac{m_1}{m_0}\right) * 100\% \quad (16)$$

5. Produktanalytik

5.1 Das Lump-Modell

Der FCC-Prozess erzeugt eine große Anzahl organischer Verbindungen, die alle im Endprodukt zu finden sind. Da die Analyse jeder einzelnen Verbindung schwierig wäre, werden die Produkte in Stoffklassen (Lumps) eingeteilt. Wie in Abbildung 34: Das Lump-Modell [30] darstellt, lässt sich die Analyse der resultierenden Produkte grob in den feste, flüssige und gasförmige Produkte unterteilen.



Abbildung 34: Das Lump-Modell [30]

Ein wichtiger Indikator für die Rentabilität des FCC-Systems ist die sogenannte Konversion, auch bekannt als Total Fuel Yield (TFY). Dies setzt die Menge der produzierten gewünschten Produkte (normalerweise Gase und Benzin) ins Verhältnis zur Menge des verwendeten Ausgangsmaterials. Das Verhältnis ist:

$$\text{TFY} = \frac{m_{\text{Gas}} + m_{\text{Benzin}}}{m_{\text{Feed}}} \quad (16)$$

Die Dieselfraktion des sogenannten Light Cycle Oil (LCO) ist aufgrund ihres hohen Aromatengehalts minderwertig und wird in der Regel in den Crackprozess zurückgeführt oder als Blendkomponente für Endprodukte verwendet, sodass sie nicht in TFY enthalten ist.

Analysemethoden

Eine klare Abgrenzung der Analysemethoden ist nicht immer möglich. Beispielsweise werden bei der Analyse einer Gasprobe mit einem Gaschromatographen niedrigsiedende Fraktionen dem Benzinanteil der Flüssigkeitsanalyse zugeordnet. Abbildung 35 gibt einen Überblick über die Analyse der erhaltenen Substanzen.

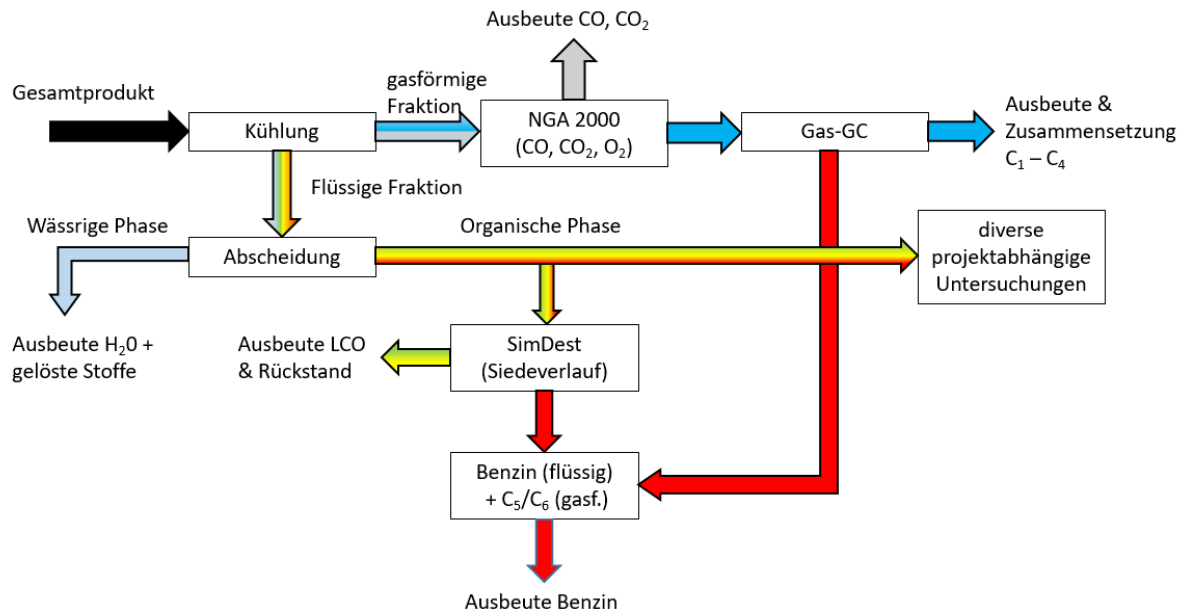


Abbildung 35: Schema – Analyse flüssiger und gasförmiger Produkte

5.2 Analyse des Produktes

Der Rosemount NGA2000 Gasanalysator dient nicht nur zur kontinuierlichen Betriebskontrolle der Abgasparameter des Regenerators, sondern auch zur Bestimmung des CO-, CO₂- und O₂-Gehalts im Produktgas. Ein konventioneller Gaszähler wurde verwendet, um die beprobte Gasmenge während einer Produktgasabsaugung zu bestimmen.

Ein Gaschromatograph (GC) vom Typ Shimadzu GC17A wurde verwendet, um die Zusammensetzung einer mit einem Gassammelröhrchen entnommenen Probe zu analysieren. Die Konfigurationseinstellungen dieses Gaschromatographen sind in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** angeführt. In den gasförmigen Anteilen (C₅-C₆) enthaltene Benzinkomponenten wurden mathematisch dem Benzinlump zugerechnet.

Gaschromatographen werden mit Gasen bekannter Zusammensetzung (sog. Kalibriergase) kalibriert. Zur Analyse wird eine 50 µL Probe mit einem Injektor in den GC injiziert. Die Kohlenwasserstoffe werden mit dem Wasserstoff als Trägergas und einem Flammenionisationsdetektor gemessen, während der Stickstoffgehalt mit Helium als Trägergas und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor in der zweiten Trennsäule gemessen wird.

Tabelle 2: Konfiguration des Gaschromatographen für die Gas-Analyse

	Kohlenwasserstoffe	Stickstoff
GC-Typ	Shimadzu GC17A	
Injektor	Splitless, 50µl, @200°C	
Temperaturprogramm	50°C auf 200°C, Analysezeit 30 min	
Trennsäule	Varan CP-AL ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄	CP CarboPLOT P7
Stationäre Phase	100% Polydimethylsiloxan	Carbon Porous Layer
Trägergas	Wasserstoff	Helium
Detektor	Flammenionendetektor	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Dimensionen	50 m x 0,25mm ID x 4µm df	27,5m x 0,53mm ID x 25µm df

Die flüssige Fraktion besteht je nach Rohstoff aus einer organischen oder einer wässrigen und einer organischen Phase, welche durch Absetzen voneinander getrennt werden können. Das organische Flüssigprodukt wird nach dem Siedebereich in Benzin, LCO und Rückstand eingeteilt. Die Siedekurve wurde durch die Destillationssimulation (SimDest) mit einem Gaschromatographen GC-17A der Firma Fima Shimadzu AG bestimmt. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** listet die Parametereinstellungen des Gaschromatographen auf, die zur Bestimmung der Siedekurve verwendet wurden.

Tabelle 3: Konfiguration des Gaschromatographen für SimDest-Analyse des org. Flüssigkeites

GC-Typ	Shimadzu GC-17A
Injektor	Split 30:1; 1,5µL @ 350°C
Temperaturprogramm	35°C auf 350°C, Analysezeit 24 min
Trennsäule	Zebron ZB-1
Stationäre Phase	100% Polydimethylsiloxan
Trägergas (mobile Phase)	Wasserstoff
Detektor	Flammenionisationsdetektor
Dimensionen	30 m x 0,32 mm ID x 0,25 µm df

Der aus den Crackreaktionen resultierende Koks wurde zusammen mit geringen Mengen an gasförmigen Kohlenwasserstoffen durch den Bettmaterialkreislauf zur Verbrennung zum Regenerator geleitet. Die Zusammensetzung des Abgases (CO, CO₂ und O₂) wurde unter Verwendung eines Gasanalysators von NGA32000 Rosemount gemessen. Aus der Massenbilanz über dem Regenerator kann die Menge des verbrannten Kokes berechnet werden.

6. Einsatzstoffe

In diesem Kapitel werden die besprochenen Materialien näher betrachtet. Neben den FCC-Feeds werden auch die für die CCR-Analyse verwendeten Materialien betrachtet.

6.1 FCC-Feeds

Insgesamt werden in dieser Masterarbeit sechs Versuche mit einer FCC-Anlage behandelt, von denen ein Versuch ein sogenannter Referenzversuch mit 100 m% VGO ist.

Tabelle 4: Versuche FCC-Anlage

Hauptbestandteil	Beimischung	Mischungstyp
100 m% VGO	-	Nach Pumpe
95 m% VGO	5 m% SDPO aus kontaminiertem Holz	Vor Pumpe
95 m% VGO	5 m% SPO aus kontaminiertem Holz	Nach Pumpe
95 m% VGO	5 m% HPO	Nach Pumpe
90 m% VGO	10 m% HPO	Nach Pumpe
90 m% VGO	7 m% SDPO aus kontaminiertem Holz + 3 m% SPO aus kontaminiertem Holz	Nach Pumpe

6.1.1 Vakuumgasöl

Vakuumgasöl ist das Kopfprodukt der Vakuumdestillation und das Haupteinsatzmaterial für katalytische Wirbelschicht-Crackanlagen. Vakuumgasöl ist demnach ein Mehrstoffgemisch aus hochsiedenden langkettigen Kohlenwasserstoffen. Der Siedepunkt von Vakuumgasöl liegt im Bereich von 350-560 °C. Je nach Qualität des Rohöls sind auch Begleitelemente vorhanden. Dies sind unerwünschte Verunreinigungen wie Schwefel, Stickstoff, Vanadium und Nickel. Oft wird Vakuumgasöl vor der Verwendung in den FCC-Anlagen mit Wasserstoff behandelt, um Begleitstoffe zu entfernen.

Die folgende Tabelle enthält die wichtigsten Informationen zu den Eigenschaften von VGO. Die Abbildung 36 zeigt die Siedekurve von VGO.

Tabelle 5: Eigenschaften VGO

Dichte bei 15 °C	0,885	kg/m ³
Viskosität bei 100 °C	5,584	mm ² /s
Schwefel	291	mg/kg
Stickstoff	275	mg/kg
Nickel	2	mg/kg
Vanadium	2	mg/kg
CCR	0,294	wt%
Aromatengehalt	23,8	wt%

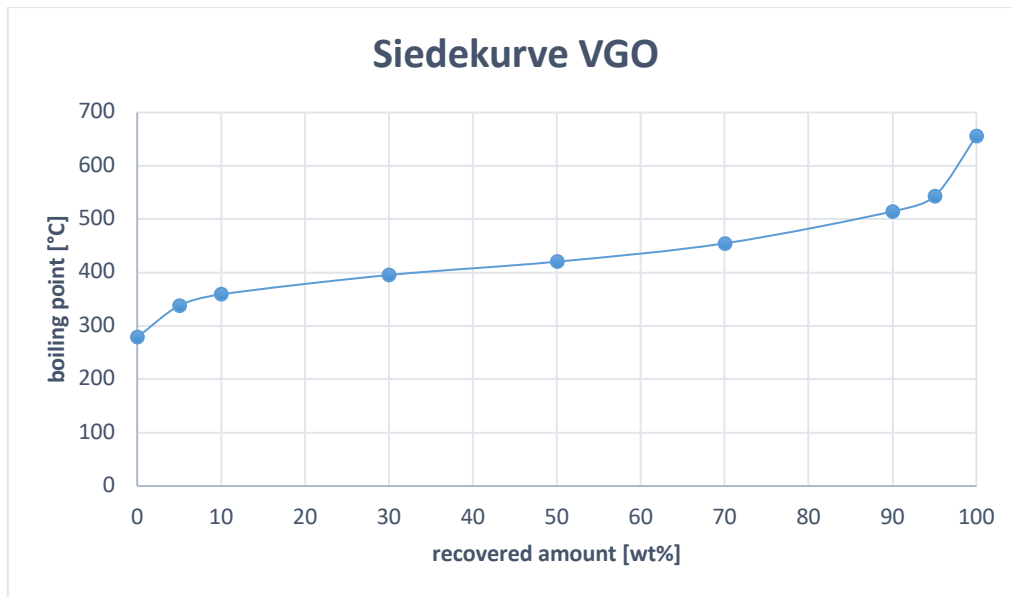


Abbildung 36: Siedekurve VGO

6.1.2 SPO aus kontaminiertem Holz

Die Herstellung von SPO aus Pyrolyseöl, das aus dem Pyrolyseprozess gewonnen wird, beinhaltet einen zusätzlichen Veredelungsschritt in Form eines Stabilisierungsprozesses. Die Stabilisierung umfasst einen Hydrierungsprozess bei 70–250 °C und 200 bar unter Verwendung eines Nickel- und Kupferkatalysators. Der Stabilisierungsschritt reduziert nicht nur den Wassergehalt auf 10 Gew.-% gegenüber dem Original, sondern auch den Sauerstoffgehalt um ca. 10 Gew.-%.

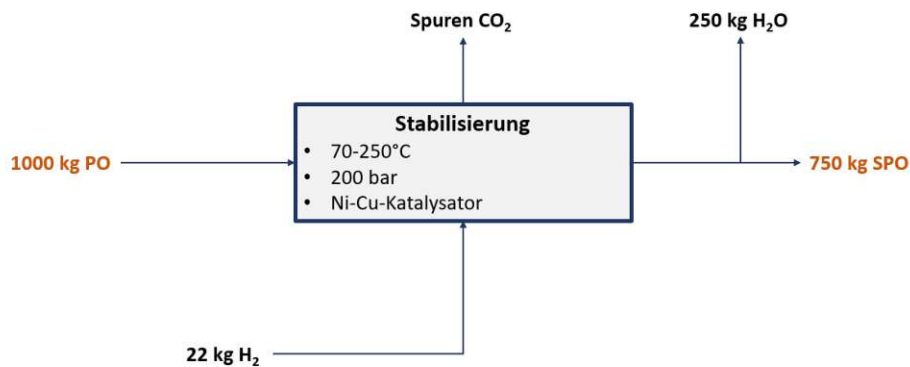


Abbildung 37: Stabilisierung von PO

6.1.3 SDPO aus kontaminiertem Holz

Die Herstellung von SDPO fügt einen weiteren Reinigungsschritt hinzu, die sogenannte Desoxygenierung. Der Prozess findet bei einem Druck von 200 bar und einer Temperatur von bis zu 350 °C statt, was bedeutet, dass während der Oxygenierung auch Hydrocrack-Reaktionen stattfinden. Im Vergleich zur Stabilisierung werden mehr Doppelbindungen gesättigt und aromatische Moleküle wie Lignine gespalten oder umgewandelt. Außerdem erfolgt die Entfernung von Sauerstoff unter Bildung von Wasser.

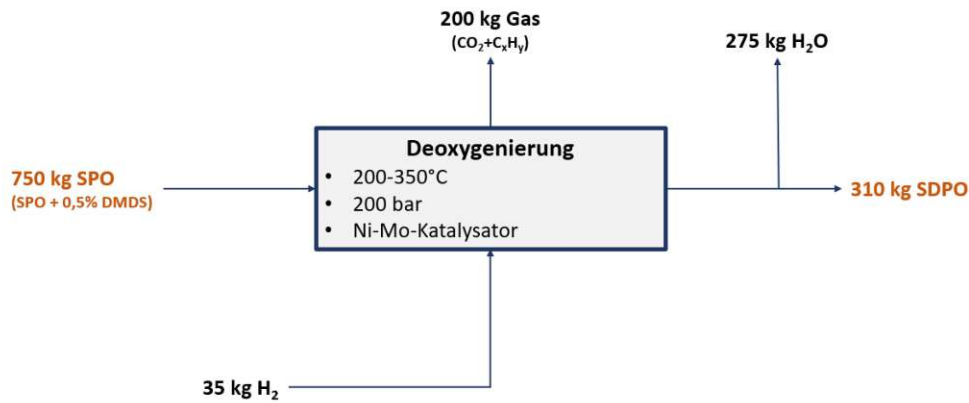


Abbildung 38: Oxygenierung von SPO

6.1.4 SDPO aus Sonnenblumenschalen

Die Veredelungsschritte von SDPO aus Sonnenblumenschalen ist gleich wie bei SDPO aus kontaminiertem Holz.

Tabelle 6: Analysedaten der eingesetzten Pyrolyseöle (Daten von BTG zur Verfügung gestellt)

	SPO kont. Holz	SDPO kont. Holz	SDPO Sonnenblumenschalen
Kohlenstoff	54,66 m%	77,6 m%	72,65 m%
Wasserstoff	8,1 m%	10,47 m%	10,45 m%
Sauerstoff	36,76 m%	11 m%	15,47 m%
Stickstoff	0,48 m%	0,93 m%	1,43 m%
Wassergehalt	12,85 m%	5,31 m%	33,42 m%
pH-Wert	k.A.	k.A.	8,71
Säurezahl	k.A.	k.A.	7,3 mg KOH/g
MCRT	17,5 m%	3 m%	3,5 m%
Carbon Residue	k.A.	m%	k.A.
Aschegehalt	k.A.	m%	k.A.

6.1.5 HPO aus kontaminiertem Holz

HPO ist ein hydriertes Pyrolyseöl aus kontaminiertem Holz, das unter unbekanntem Bedingungen hydriert wurde.

7. Ergebnisse

7.1 Vorversuche

In diesem Kapitel werden sämtliche Versuchsergebnisse vorgestellt. Dies sind CCR-Testergebnisse, Aschetestergebnisse und FCC-Versuchsergebnisse.

Zuerst wurden die Feeds auf ihren CCR-Wert und Aschegehalt geprüft. CCR-Werte weisen auf die Neigung von Substanzen zur Koksbildung hin. Zu hohe CCR-Werte bzw. Aschegehalte können die Versuche erschweren. Anschließend wurde ein Basecase mit reinem VGO durchgeführt, um die Leistung des Systems bewerten zu können. Der Basecase Versuch ist ein Versuch mit der Standardversorgung des Systems, in unserem Fall Vakuumgasöl. Später soll dieses Experiment als Leitfaden dienen und zeigen, wie sich die Veränderung der Zusammensetzung von Rohstoffen auf die Produkte auswirkt. Der Basisversuch wurde bei 550 °C Risertemperatur und einer Feedrate von 2 kg/h durchgeführt. Alle weiteren Versuche orientierten sich streng am Baseline-Szenario hinsichtlich Zulaufmenge und durchschnittlicher Reiserterperatur.

Die Ergebnisse wurden mit Hilfe des Lump-Modells präsentiert und interpretiert. Die Zusammensetzung der Lumps und ihre relativen Änderungen in ihnen werden nachstehend ausführlicher erörtert.

Prinzipiell kann die Verteilung innerhalb des Gas-Lumps entweder auf das Gas oder auf den Feed bezogen werden. In der gasbezogenen Darstellung beziehen sich die Anteile der jeweiligen Gase auf die im Zusammenhang stehende versuchsproduzierte Gesamtgasmenge. In der Feedbezogenen Ansicht beziehen sich die Anteile auf die eingesetzte Feedmenge.

Versuche mit SDPO aus Sonnenblumenschalen wurden wegen der starken Neigung zur Feststoffbildung nicht durchgeführt.

7.1.1 Conradson Carbon Residue

Die Analyse der in der FCC-Pilotanlage verwendeten Einsatzstoffe auf ihre CCR-Werte dient der Bewertung der zu erwartenden Verkokung während der Prüfung und etwaiger damit verbundener Probleme. Hohe CCR-Werte bedeuten, dass die Stoffe eine hohe Neigung zum Koks bilden haben. Pyrolyse Öle haben hohe CCR-Werte, was dazu führte, dass Versuche aufgrund von Koksablagerungen in der Zuleitung abgebrochen werden mussten. Da die Conradson-Analyse ohne Katalysator durchgeführt wird, spiegelt sie die Natur des thermischen Crackens wider, weswegen Ergebnisse aus der Conradson Analyse nicht 1:1 auf das FCC-System übertragen werden können. Die Beziehung des erhaltenen CCR-Wertes mit der Koksbildung in einer FCC-Anlage ist ungenau, folgt jedoch dem selben Trend - dieser ist in Abbildung 39 dargestellt.

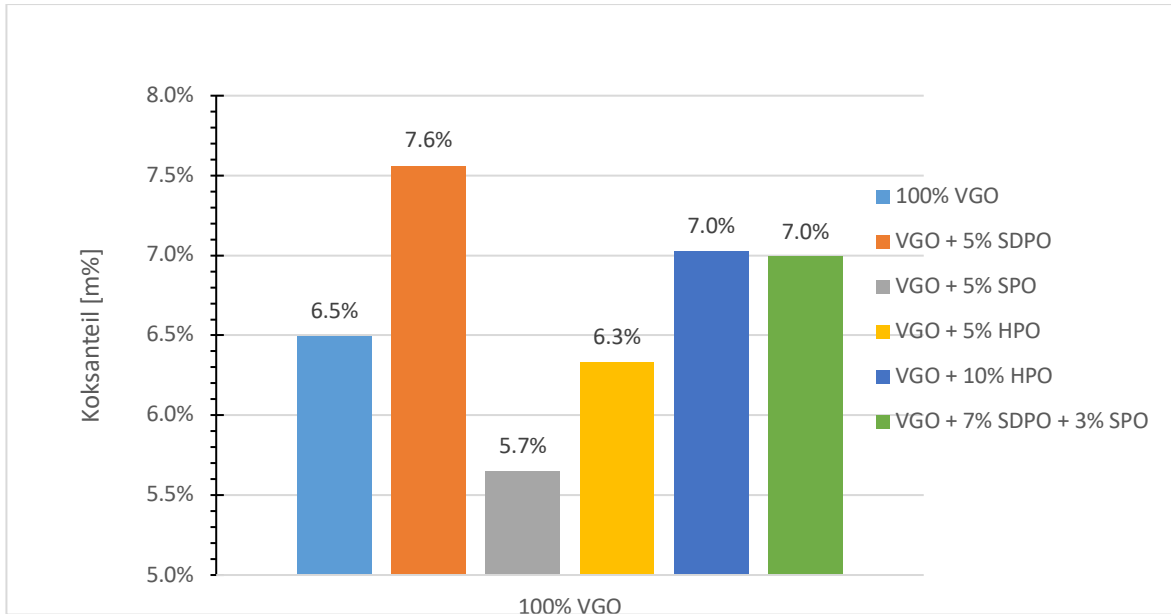


Abbildung 39: Massenanteil des gebildeten Koks bei den jeweiligen Versuchen

In Abbildung 40 werden die Ergebnisse der CCR-Analyse der in dieser Arbeit betrachteten Substanzen vorgestellt. Sie umfassen sowohl den Standard-VGO-Rohstoff als auch stabilisierte Pyrolyseöle aus kontaminiertem Holz und SDPO aus kontaminiertem Holz und Sonnenblumenschalen. Alle Analysen wurden nach den Vorgaben des Standards (ASTM D189 [24]) zur Bestimmung des CCR-Wertes durchgeführt.

Der Unterschied im CCR-Wert zwischen SPO und SDPO aus kontaminiertem Holz ist so groß, weil beim ersten eine Aufarbeitungsstufe fehlt.

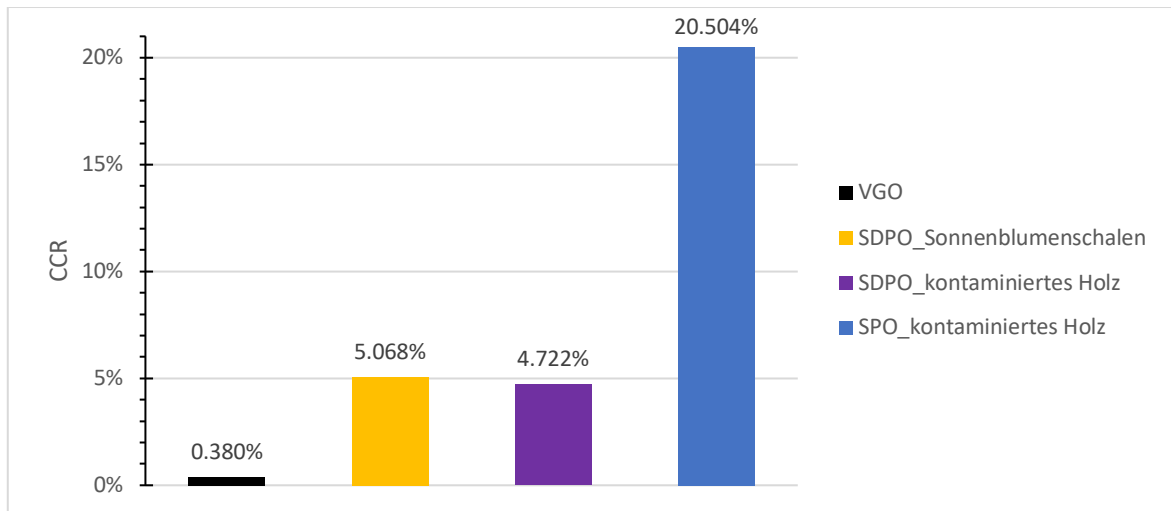


Abbildung 40: CCR-Ergebnisse der FCC-Feeds dieser Masterarbeit.

Das SDPO aus Sonnenblumenschalen wurde nicht nur aus Sonnenblumenschalen, sondern auch aus Wurzeln, Stängeln mit Blättern, Blütenköpfen, Zungenblütenständen und Blütenscheiben gewonnen. Aufgrund der Tatsache, dass die Pflanzenasche mehr Salze enthält als Holz, ist der CCR-Wert von SDPO aus Sonnenblumenschalen viel höher als der von SDPO aus reinem Holz (Abbildung 41). Kontaminiertes Holz enthält viele Fremdstoffe, wie Lacke, Farbstoffe etc., die die Stabilisierungs- und Sauerstoffentzugsprozesse unwirksam machen. Da kontaminiertes Holz per Definition kontaminiert und verarbeitet wird, enthält es mehr anorganische Bestandteile als sauberes Holz. Daher ist der Unterschied zwischen dem CCR-Wert von SDPO aus kontaminiertem Holz und SDPO aus Sonnenblumenschalen nicht so groß

im Vergleich zu SDPO aus sauberem Holz (Abbildung 41). Dies erklärt auch den zweifachen Unterschied im CCR-Wert zwischen SPO aus kontaminiertem Holz und SPO aus sauberem Holz, wie in Abbildung 42 dargestellt.

Auf der Abbildung 41 ist ein Vergleich der CCR-Ergebnisse zwischen SDPO aus kontaminiertem Holz und Sonnenblumenschalen und SDPO aus reinem Holz. Die Ergebnisse für SDPO/SPO aus reinem Holz stammen aus einer Publikation von Helene Lutz et.al.. [31]

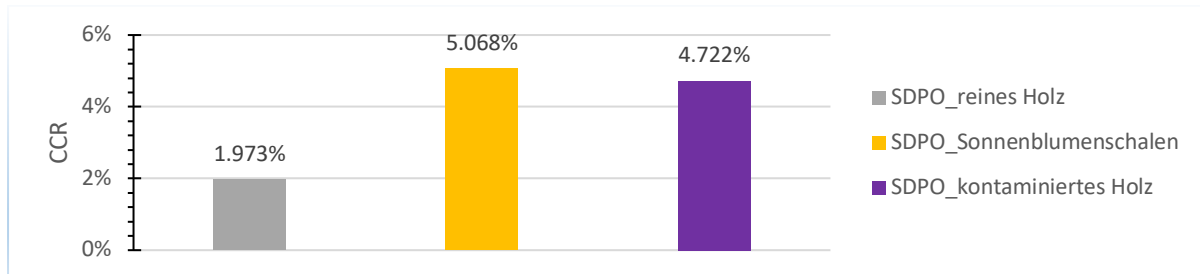


Abbildung 41: CCR-Ergebnisse der FCC-Feeds: SDPO aus reinem Holz vs. SDPO aus kontaminiertem Holz und SDPO aus Sonnenblumenschalen

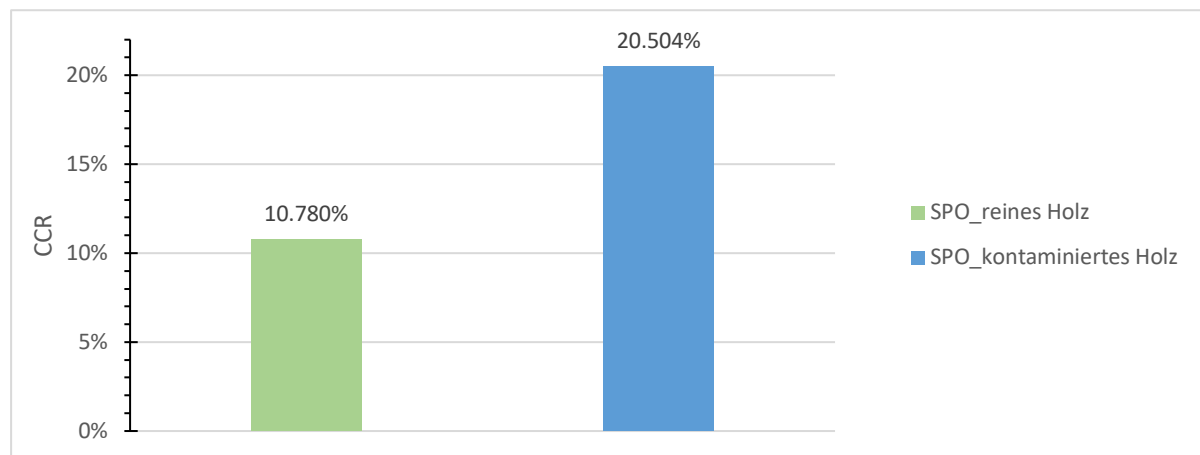


Abbildung 42: CCR-Ergebnisse der FCC-Feeds: SPO aus reinem Holz vs. SPO aus kontaminiertem Holz

Generell kann gesagt werden, dass die in den Diagrammen aufgeführten CCR-Werte immer das arithmetische Mittel aus drei Messungen darstellen. Eine Liste mit allen Testergebnissen und der Standardabweichung als statistische Größe findet man in der Tabelle 8 im Anhang.

7.1.2 Aschebestimmung

Wie Abbildung 43 zeigt, enthält die SPO-Probe aus kontaminiertem Holz mehr Asche als die SDPO-Probe aus kontaminiertem Holz. Das SPO aus kontaminiertem Holz enthält mehr Wasser als SDPO und folglich mehr gelöste Stoffe. Das bedeutet, dass nach der Behandlung im Mufflofen mehr Asche zurückbleibt. Dies erklärt sich auch aus der Tatsache, dass das SDPO aus kontaminiertem Holz mehr Verarbeitungsstufen durchlief.

Die Ascheprobe aus Sonnenblumenschalen enthält mehr Asche als die Ascheprobe aus kontaminiertem Holz, was die unterschiedliche Zusammensetzung der Substanzen bestätigt.

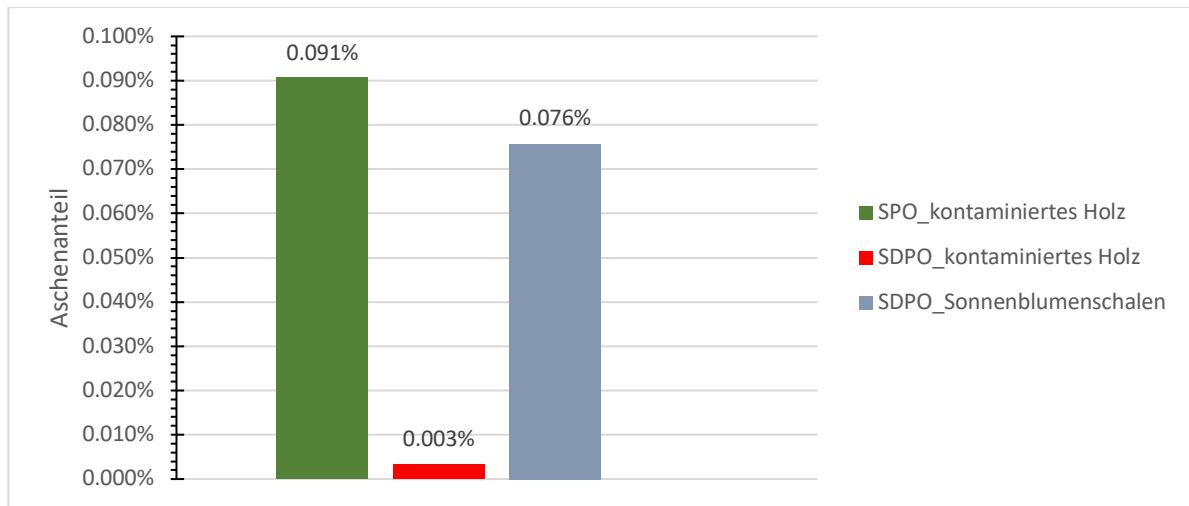


Abbildung 43: Aschenbestimmungsergebnisse der FCC-Feeds dieser Diplomarbeit vs. FCC-Feeds sauberes Holz.

Der Ascheanteil in der Probe aus kontaminiertem Holz ist höher als der in der Probe aus sauberem Holz. Die SDPO-Ascheprobe aus sauberem Holz verbrannte im Vergleich zur SDPO-Ascheprobe aus kontaminiertem Holz vollständig. Wie bereits erwähnt, enthält kontaminiertes Holz mehr anorganische Bestandteile als sauberes Holz, weshalb der Unterschied in der Aschemenge so groß ist.

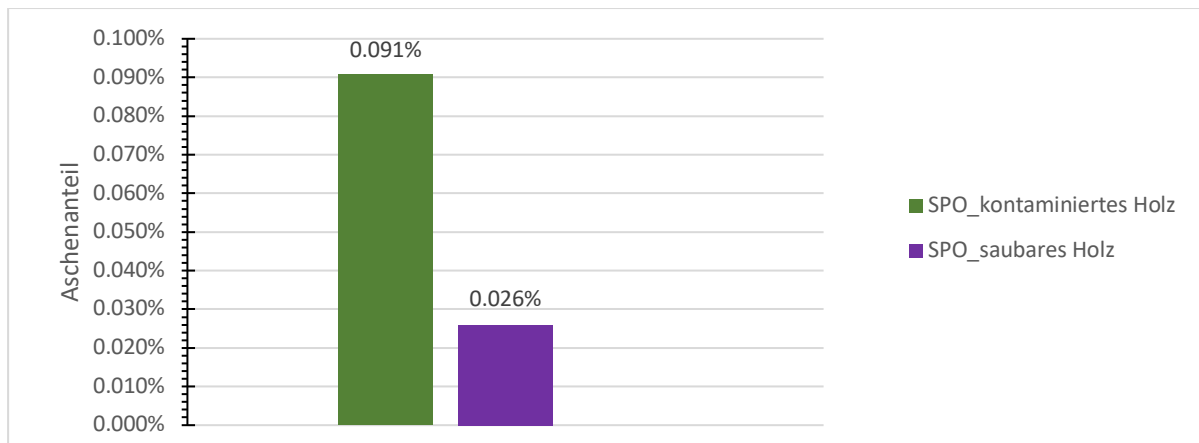


Abbildung 44: SPO-Aschenprobe aus kontaminiertem Holz vs. SPO-Aschenprobe aus sauberem Holz.

Die in den Diagrammen angegebenen Aschewerte sind immer das arithmetische Mittel aus drei Messungen. Eine Liste mit allen Testergebnissen und der Standardabweichung als statistische Größe findet man in Tabelle 9 im Anhang.

7.1.3 Mischen von Rohstoffen mit VGO im Labor

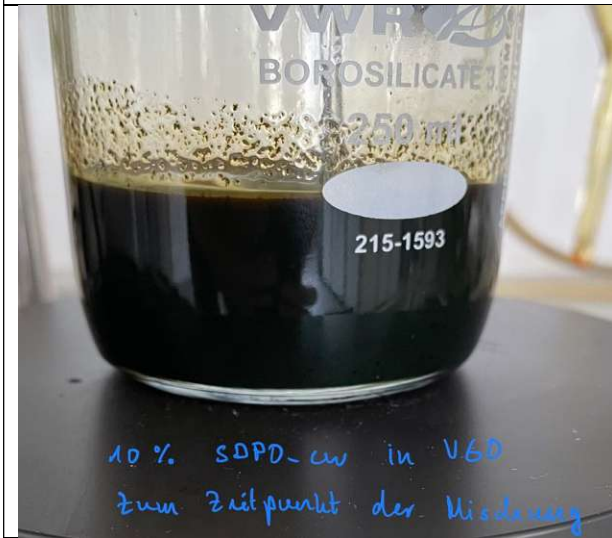
Abbildung 45 a-f zeigt, dass das SPO aus kontaminiertem Holz sich nicht mit VGO vermischt, sondern zwei Phasen bildet. Beim Mischen von SDPO aus kontaminiertem Holz wurden kleine Partikel von Feststoff gefunden. Das SDPO aus Sonnenblumenschalen ist nicht mit VGO mischbar.



a



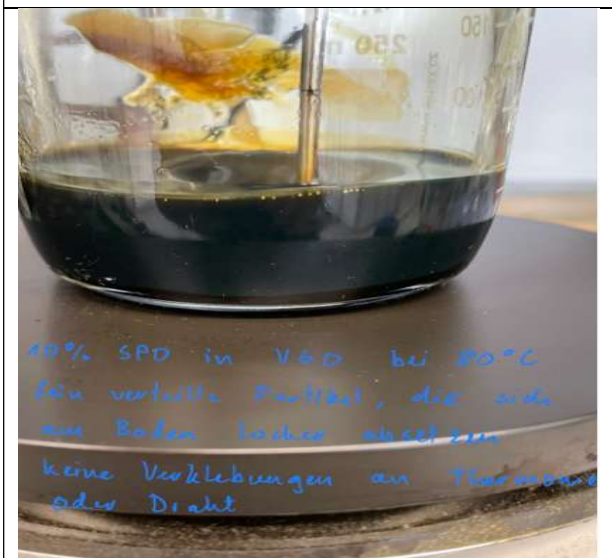
b



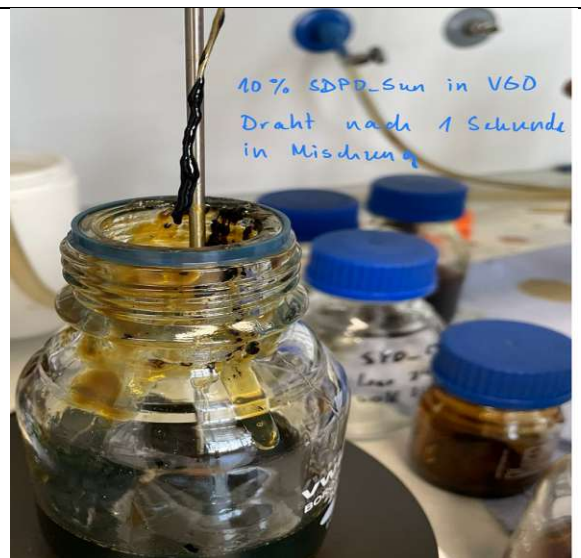
c



d



e



f

Abbildung 45: SDPO und SPO aus kontaminiertem Holz, SDPO aus Sonnenblumenschalen mit VGO

In Abbildung 46 wird die Bestimmung des Mischungsgrades SPO und SDPO in VGO dargestellt. Für den Versuch in der FCC-Anlage wurde eine 10%-ige Mischung (30% SPO und 70% SDPO) als Co-Feed gewählt. Eine Liste mit allen Testergebnissen und der Standardabweichung als statistische Größe findet man in der Tabelle 10 im Anhang.



Abbildung 46: Bestimmung der Mischungsgrad von SPO und SDPO im VGO

7.1.4 Sedimentationsanalyse

Die Sedimentationsanalyse werde mit Zumischungen von 5 % bzw. 10 % vom SDPO in VGO durchgeführt (Tabelle 7):

Tabelle 7: Sedimentationsanalyse

Probe	5% SDPO	10% SDPO
Niederschlaganteil	4,8%	5,8%

Gemäß den Ergebnissen des Experiments ist die Niederschlagsmenge bei 10 % SDPO größer als bei 5 % SDPO, aber deutlich weniger als das Zweifache. Mehr Niederschlag erklärt den gescheiterten Versuch mit 10 % SDPO.

Tabelle 10 mit den detaillierten Daten ist im Anhang zu finden.

7.2 FCC Versuche

7.2.1 SPO – Stabilisiertes Pyrolyse Öl

Die Versuche mit SPO wurden aufgrund der schlechten Mischbarkeit mit VGO unter Verwendung des in Abbildung 30 gezeigten zusätzlichen Zusatzfeedstranges durchgeführt. Wie schon aus den Ergebnissen der CCR-Analyse ersichtlich ist, neigt SPO aus kontaminiertem Holz stark zur Koksbildung. Das führt dazu, dass die Versuchsdurchführung erschwert wird und die Wahrscheinlichkeit von Anlageverstopfungen erhöht wird. Im Laufe des Versuchs bildete sich immer mehr Koks in der Zuleitung, der diese verengte und eine konstante Feedzufuhr der Anlage unmöglich machte was zum Abbruch des Versuchs führte. Der Versuch mit der Beimischung von 5% SPO lieferte auswertbare Ergebnisse, während der Versuch mit der Beimischung von 10% SPO fehlschlug.

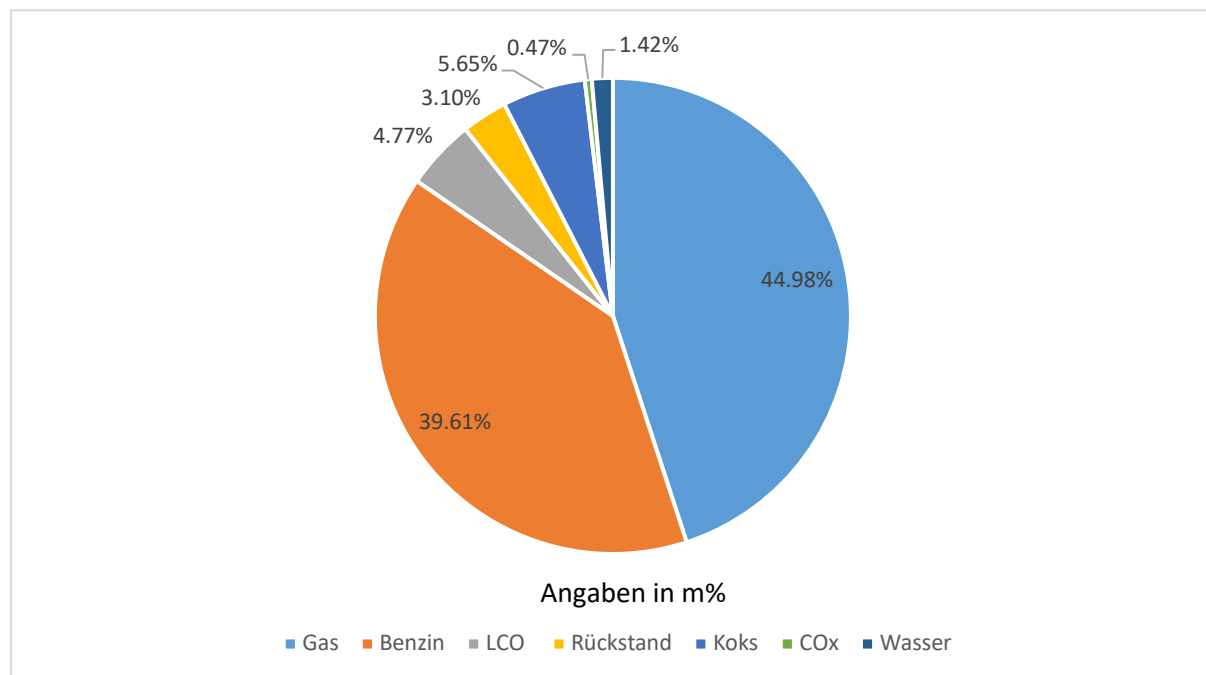


Abbildung 47: Ergebnis 95 % VGO + 5 % SPO

Das Ergebnis des SPO Versuches in Form einer Lump-Verteilung wird im Abbildung 48 dargestellt. Im Vergleich zum 100 % VGO-Versuch stieg der CO_x -Gehalt an und Wasser trat auf. Dies ist auf den hohen Gehalt an Sauerstoff und Wasser im SPO zurückzuführen. Der Sauerstoffgehalt im SPO führt zur Bildung von Produktwasser und CO_x . Die thermische Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff beginnt erst bei einer Temperatur von etwa 2000 K, sodass sich das vorhandene Wasser im SPO entweder im Produkt befindet oder in der organischen Phase gelöst ist. [32]

Der Versuch wird in den nächsten Diagrammen mit dem Base-Case als Benchmark verglichen, um die verbleibenden Produktlumps zu bewerten.

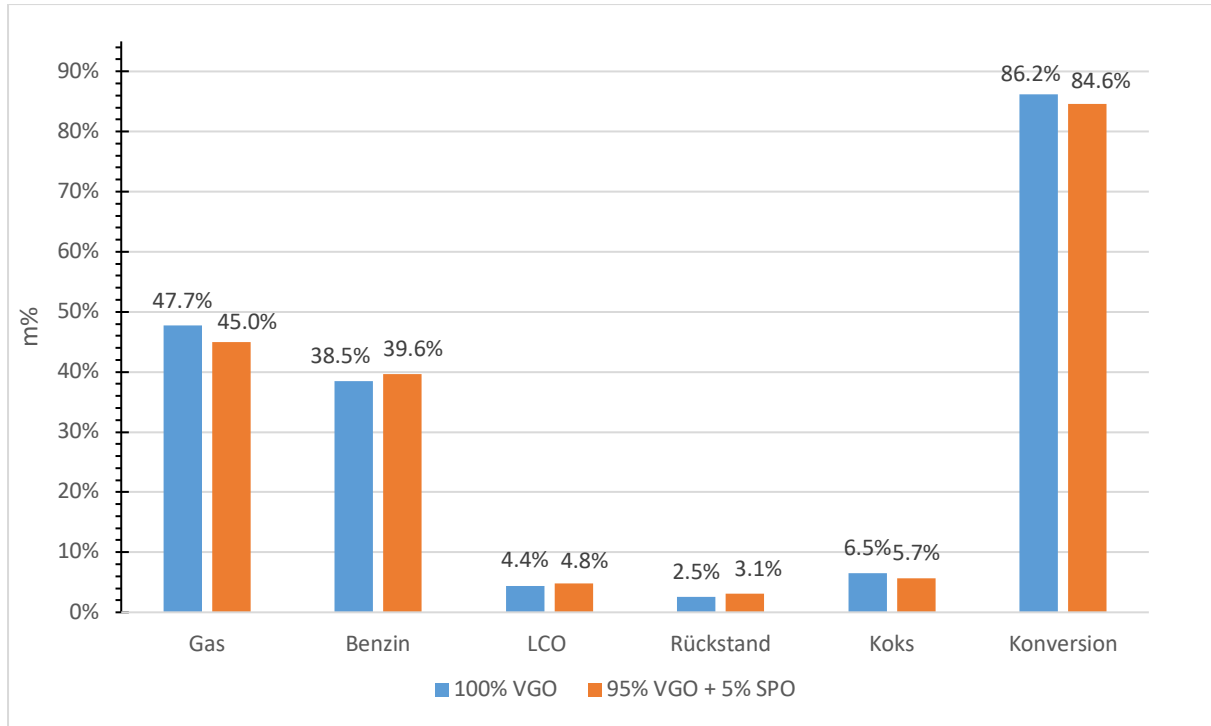


Abbildung 48: Vergleich 100 % VGO mit 95 % VGO + 5 % SPO

Abbildung 48 zeigt die Veränderung der einzelnen Lumps. Die Beimischung von 5 m% SPO bewirkt in erster Linie eine Abnahme der Gasmasse und der Konversion bei gleichzeitiger kleiner Zunahme der Werte für Benzin, LCO und Rückstand. Der Wert für Koks nimmt ab, was laut den CCR-Ergebnissen unerwartet ist.

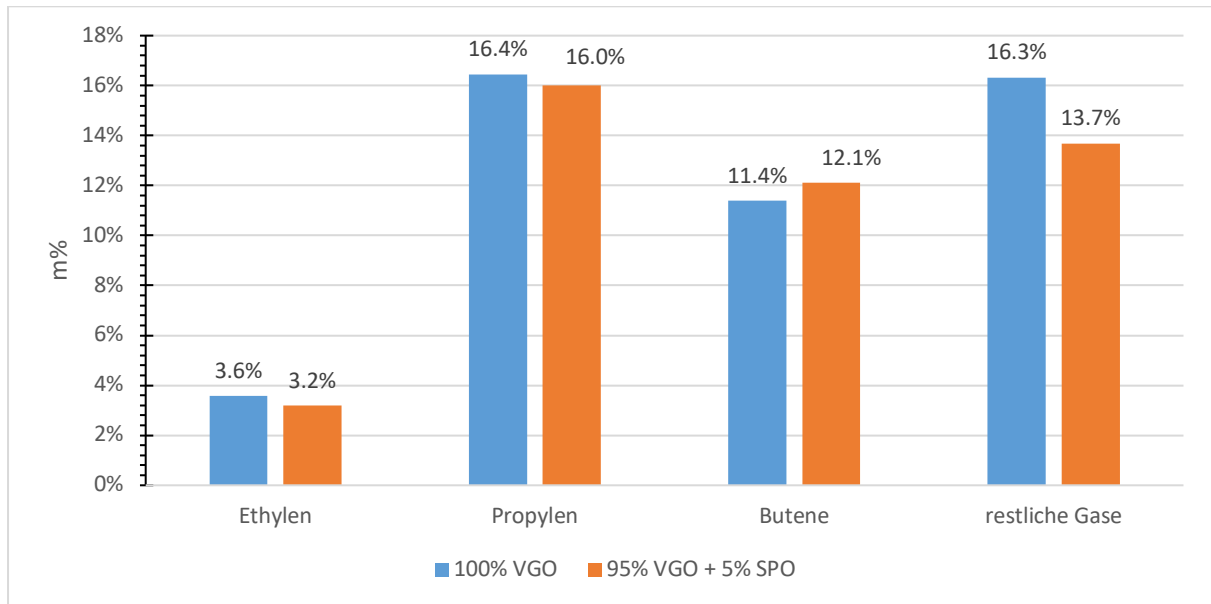


Abbildung 49: Aufteilung innerhalb des Gas-Lumps bei 100 % VGO und 95 % VGO + 5 % SPO_feedbezogen

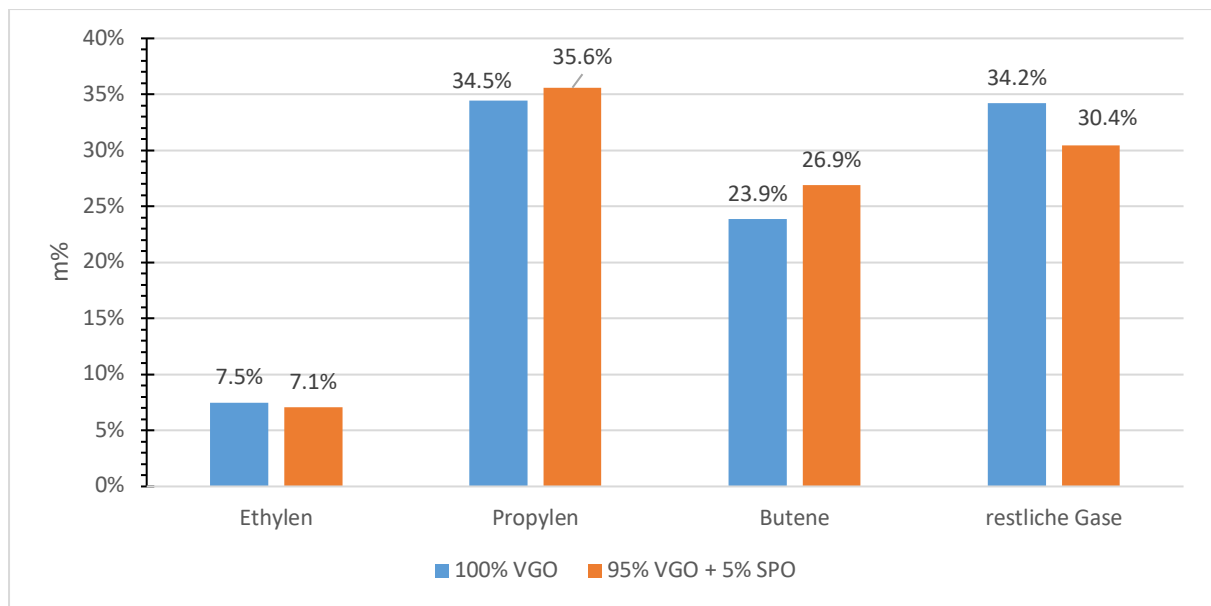


Abbildung 50: Aufteilung innerhalb des Gas-Lumps bei 100 % VGO und 95 % VGO + 5 % SPO_gasbezogen

Betrachtet man die gasbezogene Verteilung in den Gas-Lumps in Abbildung 50, so bewirkt die Beimischung von 5 m% SPO nicht nur einen Abfall des Gases sondern auch eine positive Veränderung bei der Buten- und Propylenausbeute. Die Werte für Ethylen gehen etwas zurück. Die entstehenden gasförmigen Alkane von C1 bis C4 werden unter der Gesamtmasse der restlichen Gase aufsummiert. Dazu gehören Methan, Ethan, Propan, Isobutan und n-Butan. Zusammenfassend erhöhte die Beimischung von 5 % SPO die Ausbeute an Butenen und Benzin vor dem Hintergrund einer Gesamtreduktion an gasförmigen Produkten. Es führte auch zu einer Abnahme der Konversion und einer Zunahme von CO_x, LCO, Rückstand und Wasser. Wie auch schon beim Überprüfen der Korrelation zwischen ermittelten CCR-Werten und der Koksbildung im FCC-Versuch, weichen die Werte des Versuches mit 95 % VGO und 5 % SPO vom eigentlichen Trend ab. Die Analyse ergab keine Zunahme der Koksbildung, was nicht erwarten war, da das Hauptproblem bei der Verwendung von SPO seine hohe Verkokungsneigung ist, die neben der Bildung von Ablagerungen in der Zuleitung auch zu einer starken Temperaturerhöhung im Riser führt. Der Versuch mit Beimischung von 10 % SPO scheiterte und endete mit einer Verkokung der Anlage.

7.2.2 SDPO – Stabilisiertes u. Deoxygeniertes Pyrolyseöl

Im Gegensatz zu herkömmlichen PO und SPO enthält SDPO aufgrund der Verarbeitungsschritte deutlich weniger Sauerstoff und Wasser. Im Zuge der Versuchsreihe mit SDPO wurden mehrere Versuche mit 5 % und 10 % SDPO-Beimischung durchgeführt, trotz Variationen in der Durchführung konnte nur ein Versuch mit 5 % SDPO-Beimischung erfolgreich durchgeführt werden. Für den Versuch wurde die gewünschte Feedmischung unter ständigem Rühren in ein großes Becherglas gegeben. Dieser Versuch wurde mit einem Feedstrang durchgeführt und führte zur Bildung von Feststoff im Vorlagegefäß, was die schlechte Mischbarkeit mit VGO bestätigt.

Versuch mit 5 % SDPO-Beimischung mit einem Feedstrang

In den Abbildungen 51 und 52 sind die Ergebnisse der Versuche mit SDPO dargestellt. Daraus können folgende Trends abgeleitet werden:

- Anteil des Gas-Lumps sinkt
- Anteil des Benzin-Lumps steigt
- Ein steigender Trend für Koks
- Ein sinkender Trend für LCO und Rückstand
- Konversion sinkt

Wie beim Versuch mit SPO, hat sich der Anteil an CO_x vergrößert und das Auftreten von Wasser war ersichtlich. Beim Überprüfen der Korrelation zwischen den ermittelten CCR-Werten und der Koksbildung im FCC-Versuch, folgten die Werte des Versuches mit 95 % VGO und 5 % SDPO dem erwarteten Trend.

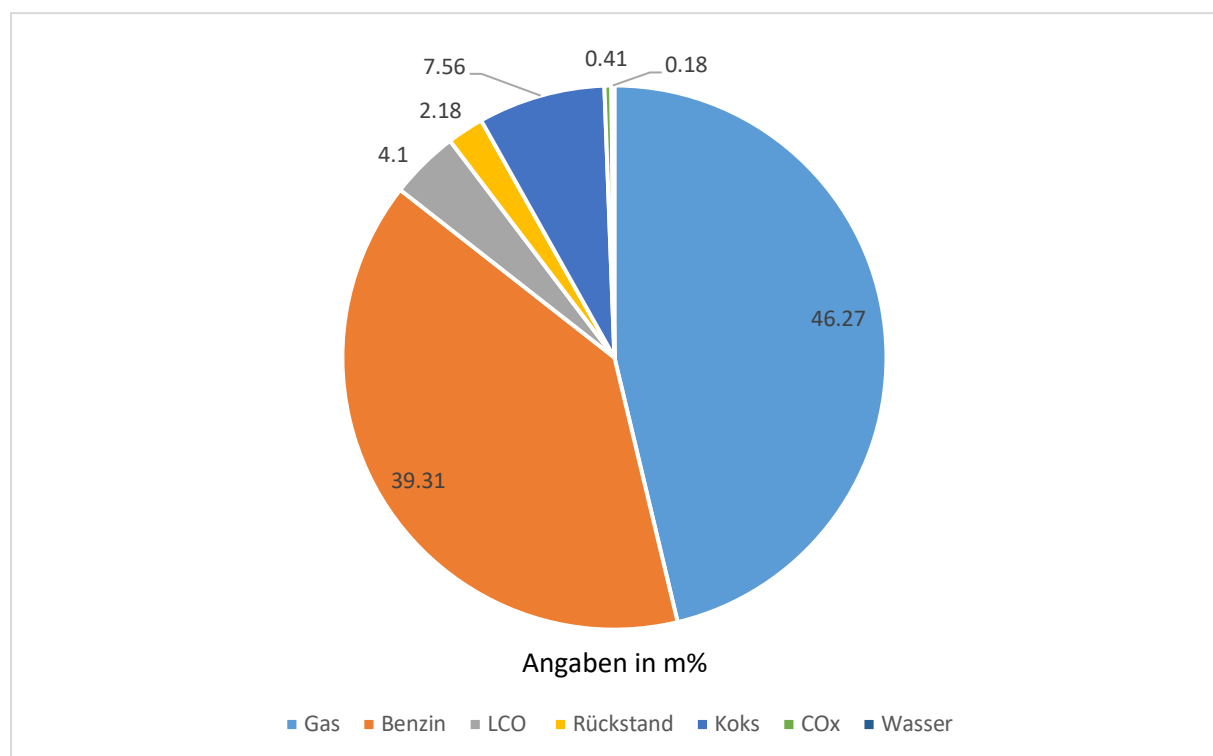


Abbildung 51: Lumpverteilung 95% VGO + 5% SDPO

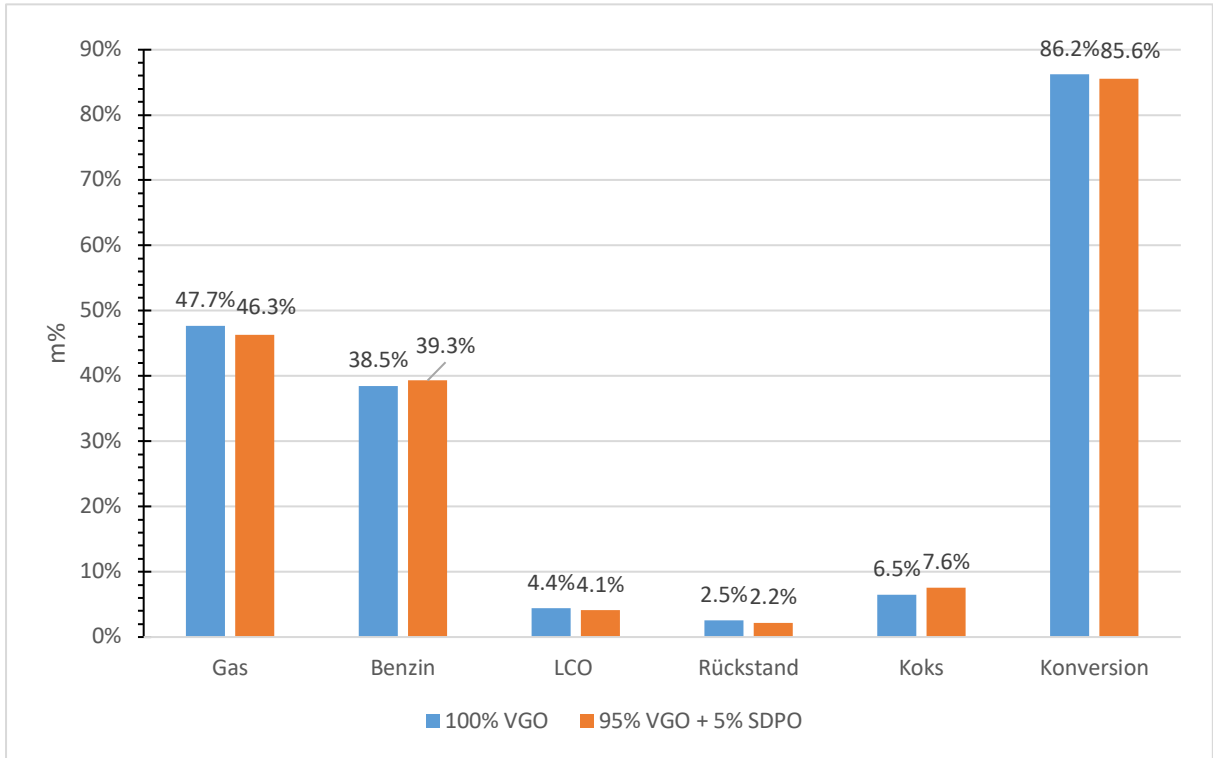


Abbildung 52: Vergleich 100 % VGO mit 95 % VGO + 5 % SDPO

Abbildung 53 zeigt die erzeugte Gasmenge in Abhängigkeit von der eingesetzten Feedmenge. In der Abbildung 54 beziehen sich die Gasmengen auf die während des Versuchs produzierte Gesamtgasmenge.

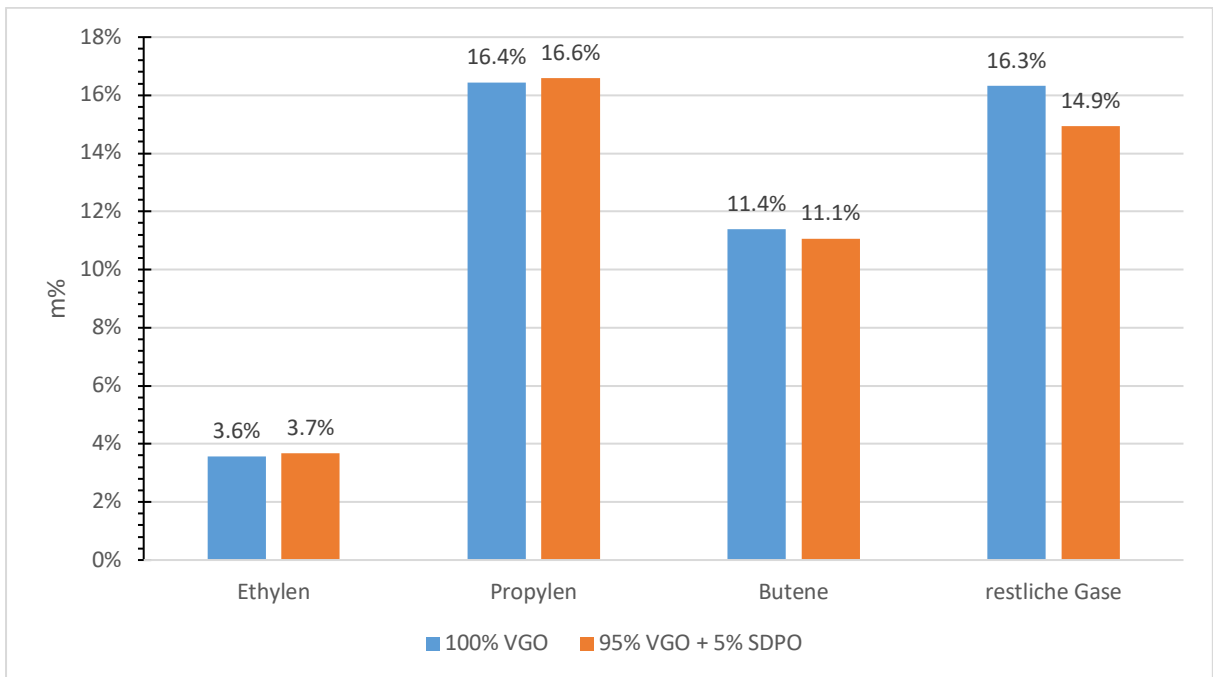


Abbildung 53: Aufteilung innerhalb des Gas-Lumps bei 100 % VGO und 95 % VGO + 5 % SDPO_feedbezogen

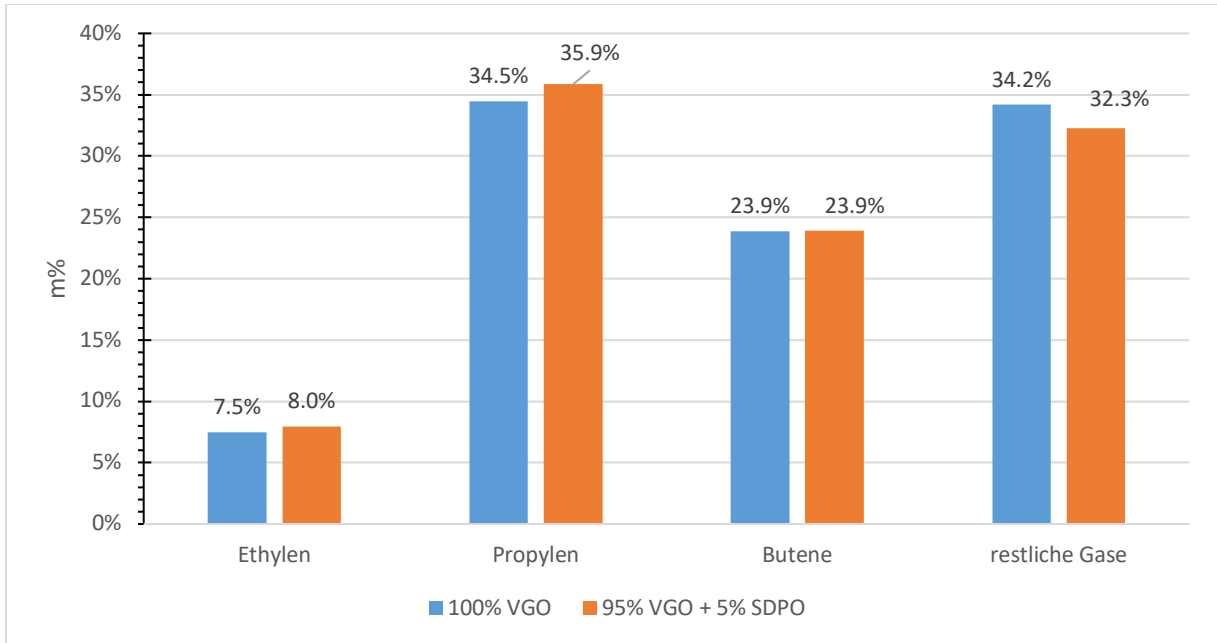


Abbildung 54: Aufteilung innerhalb des Gas-Lumps bei 100 % VGO und 95 % VGO + 5 % SDPO_gasbezogen

Im Vergleich zum Base-Case steigt der Anteil an Ethylen, Propylen leicht, während der der restlichen Gase sowohl feedbezogen als auch gasbezogen leicht zurück geht. Der Anteil der Butene ist bezogen auf den Feed leicht rückläufig was an der geringeren produzierten Menge Gas liegt und da der Anteil im Gas unverändert ist.

Wie die Abbildung 55 a-d zeigt, hat sich bei der 10% SDPO-Beimischung so viel Feststoff gebildet, dass die Versuchsdurchführung unmöglich war.



a



b



c d
Abbildung 55: Feststoffbildung bei der 10% SDPO-Beimischung

Ein anderer Versuch wurde mit einer 5 % SDPO-Beimischung mit Zusatzfeedstrang durchgeführt, aber endete mit einer Verstopfung der Anlage. Feststoffe bildeten sich direkt in den Rohren, wie in der Abbildung 56 a,b ersichtlich ist.



a b
Abbildung 56: Feststoffbildung in den Leitungen bei der 5% SDPO-Beimischung mit zusätzlichem Feedstrang

7.2.3 90% VGO + 10% (7% SDPO + 3% SPO)

Im Zuge der Versuchsreihe mit SPO und SDPO wurde ein Versuch mit 10 % Beimischung (7% SDPO und 3% SPO) durchgeführt. Die Abbildungen 57-60 stellen die Ergebnisse dieses Versuchs dar. Zum Versuch selbst lässt sich sagen, dass sich im Laufe der Zeit Ablagerungen in der Zuleitung gebildet haben, die zu Verstopfungen im System führten.

Wie auch schon bei den Versuchen mit SPO und SDPO, sinkt der Anteil des Gas-Lumps. Ebenfalls ident ist der Anstieg des Benzin-Lumps. Die Anteile des LCO- und Koks-Lumps stiegen durch den Einsatz von 7% SDPO + 3% SPO an. Die Konversion sank etwas und der Anteil an Rückstand-Lump blieb mit Verwendung der Beimischung von SDPO und SPO unverändert.

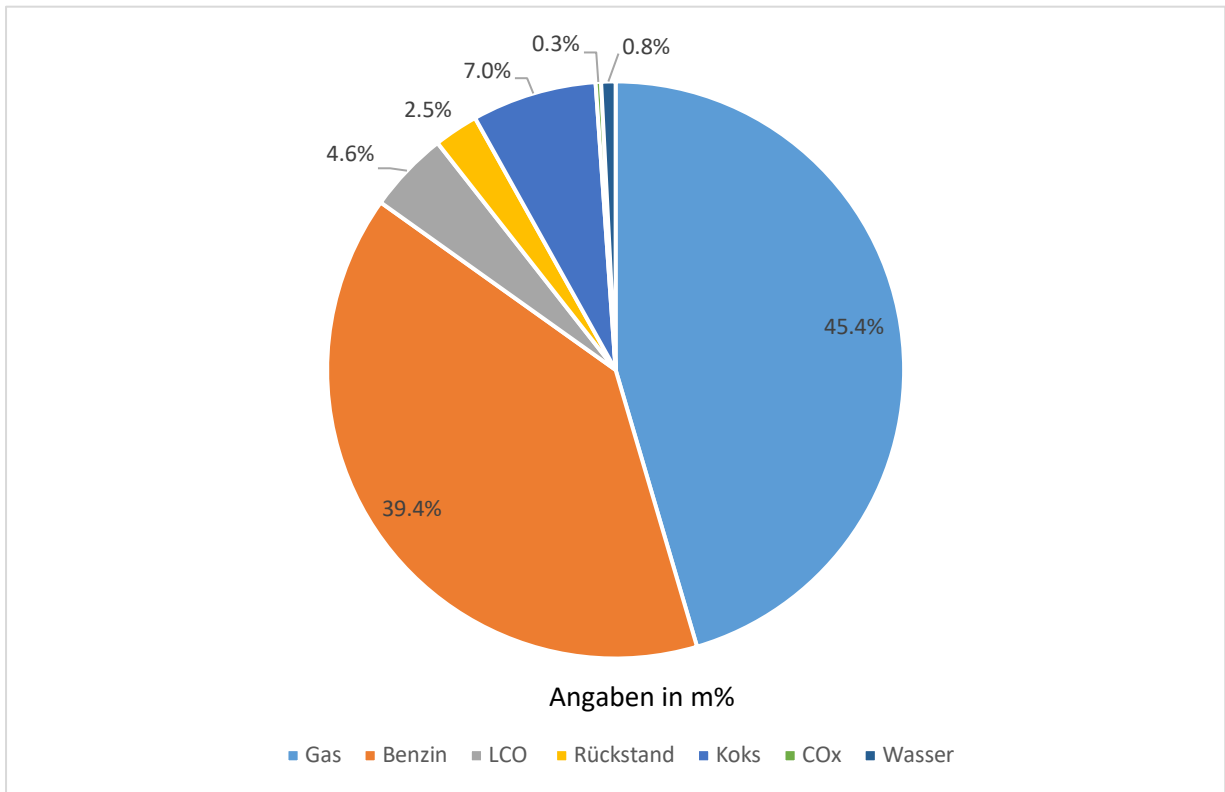


Abbildung 57: Lumpverteilung 7% SDPO + 3% SPO

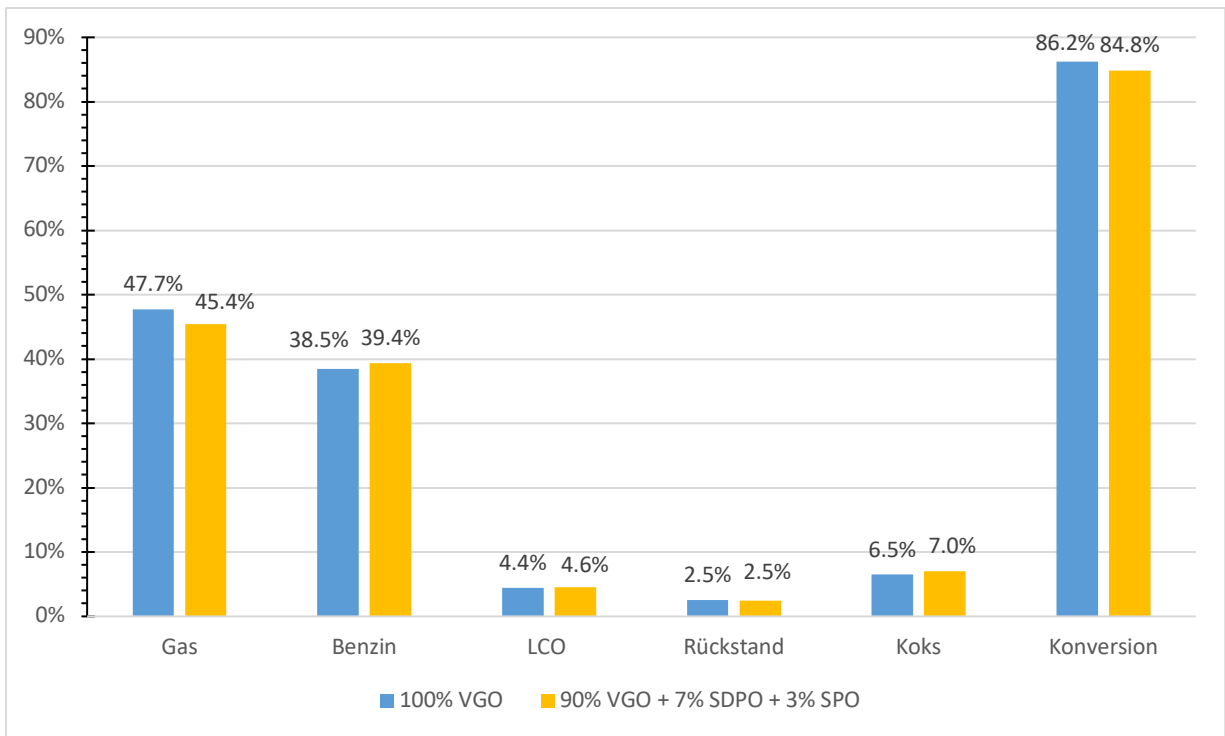


Abbildung 58: Vergleich 100 % VGO mit 90 % VGO + 7 % SDPO + 3 % SPO

Die Abbildungen 58 und 59 zeigen die Ergebnisse der Versuche mit SDPO und SPO. Im Vergleich zu VGO sinkt der Gasanteil, wie aus der Abbildung 58 ersichtlich ist. Etwas deutlicher ist die Zunahme beim Benzinanteil. Die Ausbeute der LCO steigt leicht an,

während der Anteil an Rückstand unverändert bleibt. Die Koksbildung steigt dem erwarteten Trend entsprechend leicht an. Die Konversionsrate sinkt im Vergleich mit dem VGO-Versuch.

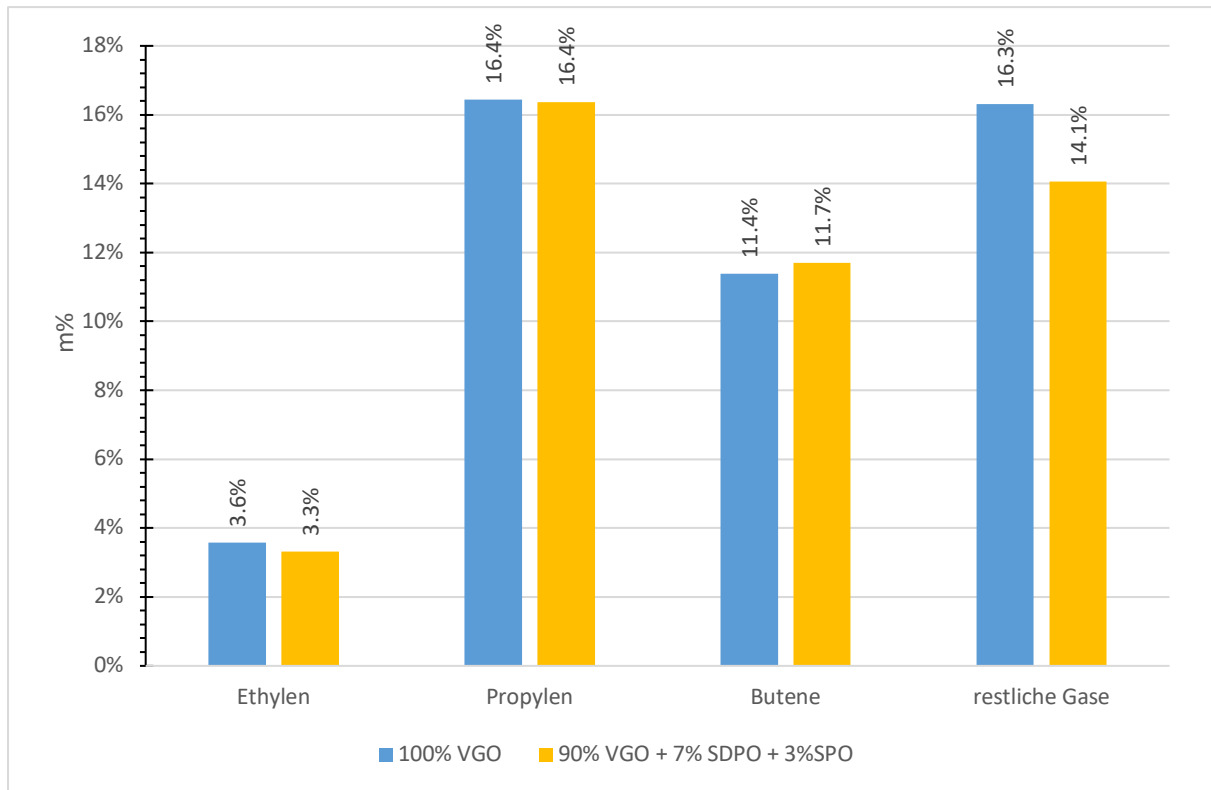


Abbildung 59: Aufteilung innerhalb des Gas-Lumps bei 100 % VGO und 90 % VGO + 7 % SDPO+3 % SPO_feedbezogen

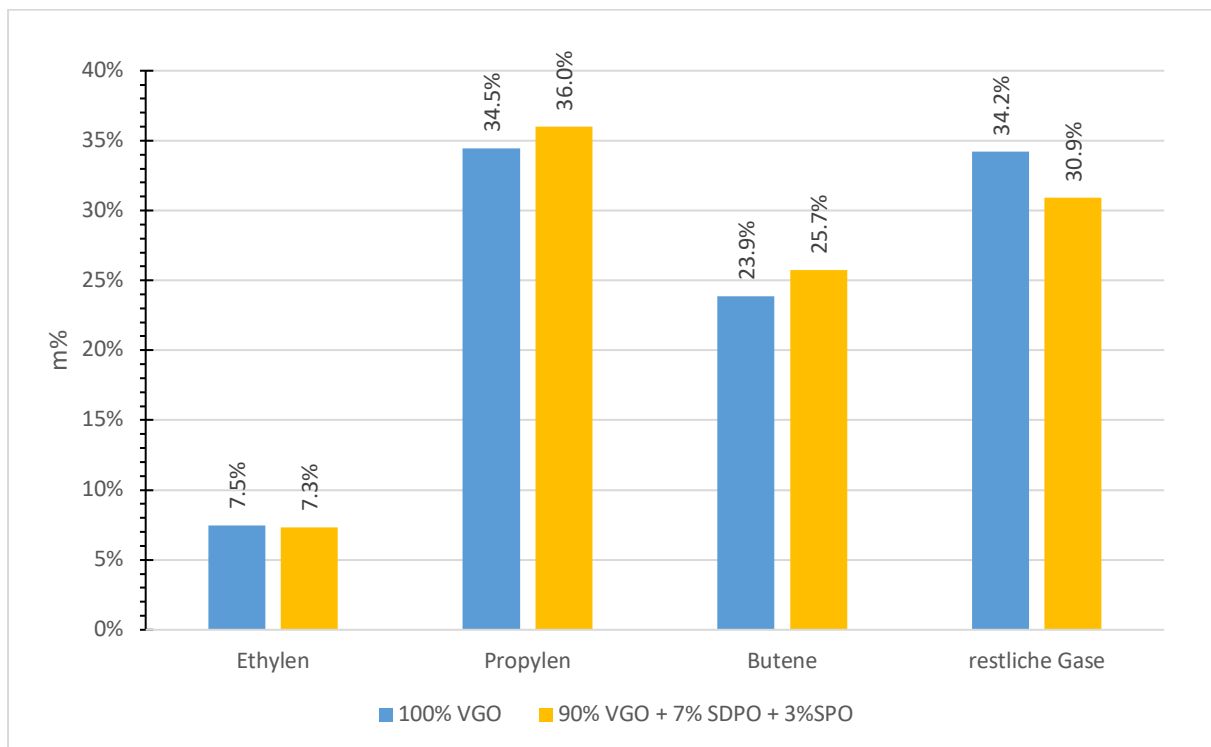


Abbildung 60: Aufteilung innerhalb des Gas-Lumps bei 100 % VGO und 90 % VGO + 7 % SDPO + 3 % SPO_gasbezogen

Aufgrund der Beobachtungen lassen sich folgende Aussagen treffen:

- Der Ethylen Anteil sinkt sowohl feed- als auch gasbezogen.
- Im Falle das Propylen die erhaltene gasbezogene Gasmenge steigen. Feedbezogene Propylenmenge ist mit Base Case ident.
- Der Anteil an Butene kann durch Zugabe von 7% SDPO + 3% SPO erhöht werden.
- Berücksichtigt man die Anteile der restlichen Gase, zeigen beide Diagramme einen Abwärtstrend.

7.2.4 HPO – hydriertes Pyrolyseöl aus kontaminiertem Holz

HPO wurde unter unbekanntem Bedingungen hydriert. In den Abbildungen 62-65 sind die Ergebnisse der Versuche mit 5% und 10% HPO dargestellt.

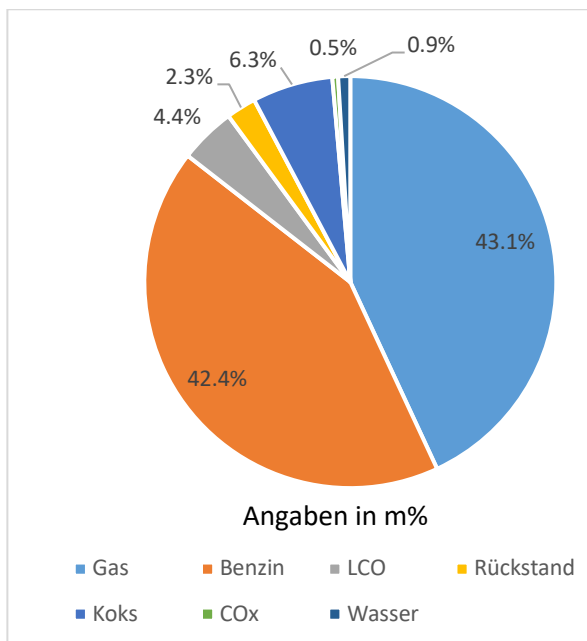


Abbildung 61: Lumpverteilung 5% HPO

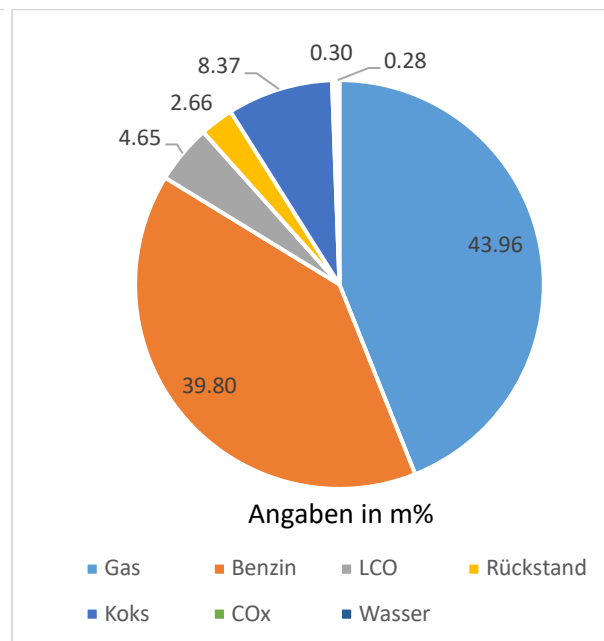


Abbildung 62: Lumpverteilung 10% HPO

Je höher der HPO-Gehalt, desto höher der Kokosanteil und desto geringer die Konversion. Die Anteile des LCO-Lumps mit 5 % HPO-Beimischung unterscheiden sich nicht vom Base Case. Anteile LCO-Lumps mit 10% HPO-Beimischung zeigen einen leichten Aufwärtstrend, jedoch ist der Unterschied zwischen den 5 m%- und 10 m%- HPO Versuchen jedoch sehr gering. Hohe HPO-Beimischung führt zu leicht höheren Gas-Lumps und niedrigeren Benzin-Lumps. Bei 5 % HPO-Beimischung ist die Situation bei Gas- und Benzinlumps umgekehrt. Rückstand-Lump ist beim 10% HPO-Versuch etwas höher als beim 5% HPO-Versuch.

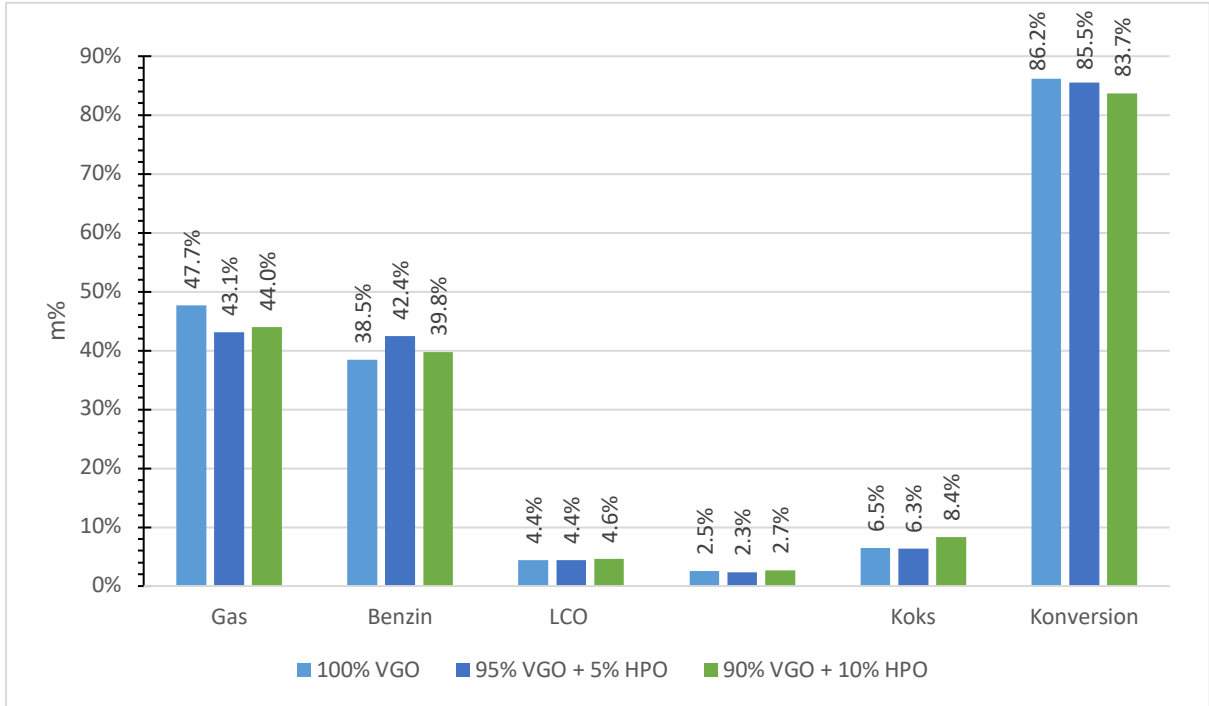


Abbildung 63: Aufteilung innerhalb des Gas-Lumps bei 100 % VGO, 95 % VGO + 5% HPO und 90 % VGO + 10 %_HPO feedbezogen

Wie die Abbildung 63 zeigt, ergibt sich die höchste Benzinausbeute beim 5% HPO – Versuch. Die höchste Koksausbeute und die niedrigste Konversion waren beim 10 % HPO – Versuch zu beobachten.

Die Auswirkungen des Einsatzes von HPO auf die Verteilung innerhalb des Gaslumps sind in den Abbildungen 64 und 65 dargestellt.

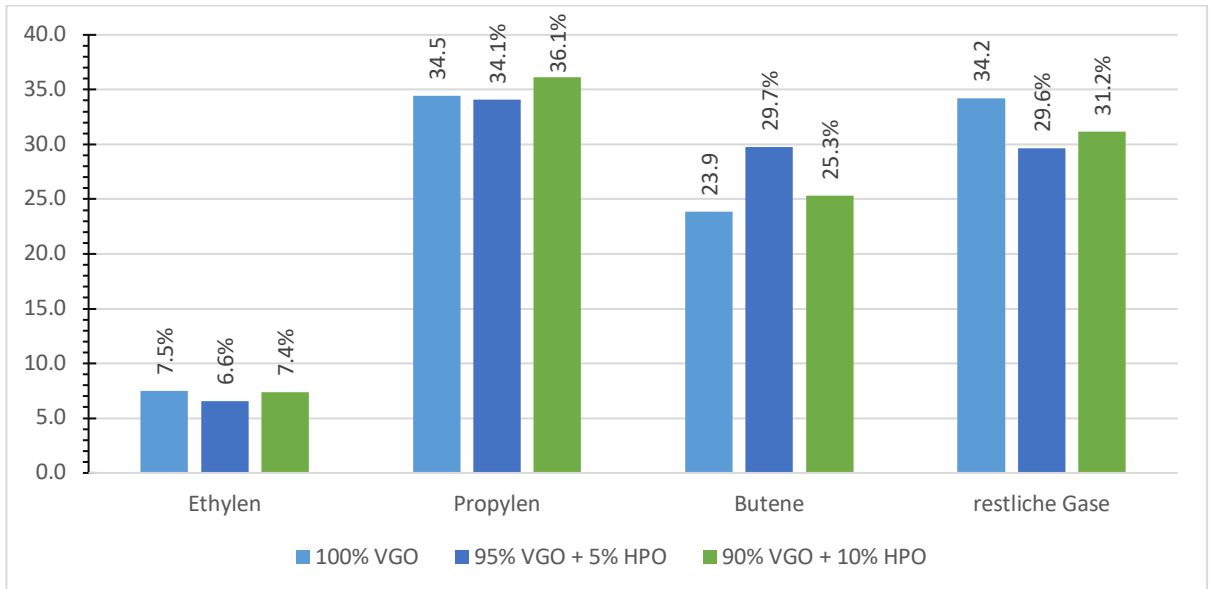


Abbildung 64: Aufteilung der Gase - gasbezogen

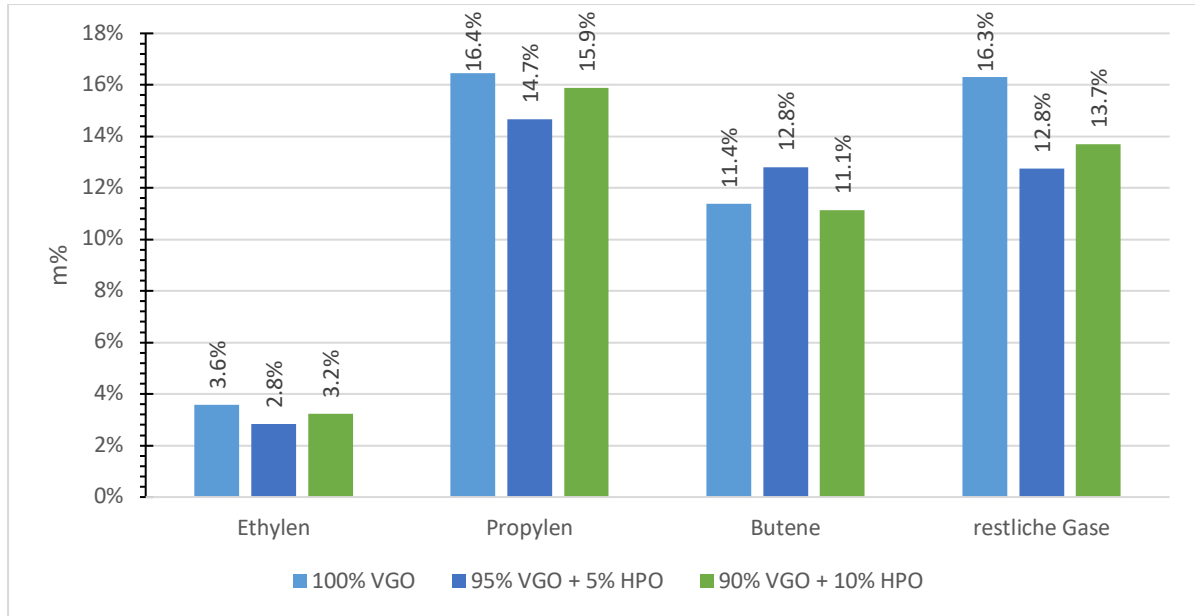


Abbildung 65: Aufteilung der Gase - feedbezogen

Aufgrund der Beobachtungen lassen sich folgende Aussagen treffen:

- Der Anteil an Ethylen geht sowohl feedbezogen als auch gasbezogen mit HPO-Anteil leicht zurück.
- Der Anteil an Propylen mit 10 % HPO-Beimischung sinkt bezogen auf Feed und steigt bezogen auf Gas. Bei einer 5 % HPO-Beimischung sinken beide Werte.

Im Falle der Butene steigt die erhaltene Gesamtmenge bei dem 5% HPO-Versuch bezogen auf Gas und auf Feed an. Der Anteil an Buten mit 10 % HPO sinkt bezogen auf Feed und steigt bezogen auf Gas.

Werden die Anteile der restlichen Gase betrachtet, so zeigt sich ein Rückgang der Werte mit steigender Beimischung an HPO feedbezogen und gasbezogen.

Eine Tabelle mit den genauen Betriebsparametern der Versuchsreihen ist im Anhang zu finden.

8. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Auswirkungen des Einsatzes von Pyrolyseölen aus kontaminiertem Holz und Sonnenblumenschalen verschiedener Hydrierungsstufen als Co-Feed zu Vakuumgasöl (VGO) auf den Betrieb einer FCC-Pilotanlage und deren Produktspektrum zu untersuchen. Das Ziel des Projekts Waste2Road ist es zu zeigen, dass durch die stoffliche Verwertung von Abfällen nicht nur die Herstellung von Qualitätskraftstoff für Fahrzeuge aus billigen biogenen Abfällen möglich ist, sondern auch zur Reduktion von Treibhausgasemissionen, insbesondere von Kohlendioxid, beizutragen.

Als Pyrolyseöle wurden stabilisiertes (SPO), stabilisiertes und desoxygeniertes (SDPO) und hydriertes (HPO) Pyrolyseöl verwendet. Verglichen wurden die Versuche mit 5% SPO Mischung vor der Pumpe, 5% SDPO, 7% SDPO + 3 % SPO, 5% HPO und 10% HPO. Versuche mit anderen Beimischungen wurden zwar getestet, führten aber aufgrund von feedseitigen Problemen zu keinen verwertbaren Ergebnissen (10% SDPO Mischung vor der Pumpe – der dabei gebildete Feststoff ist ausgefallen; 10 % SPO und 5% SDPO Mischung nach der Pumpe - die Anlage wurde verstopft). Zu beachten ist auch, dass sich nicht alle Ergebnisse als arithmetischen Mittel aus 3 Absaugungen zusammensetzen. Aufgrund von frühzeitigen Versuchsabbrüchen konnten manchmal nur 1 bis 2 Absaugungen durchgeführt werden. In Abbildung 66 werden die Ergebnisse aller in dieser Arbeit betrachteten Versuche zusammengefasst.

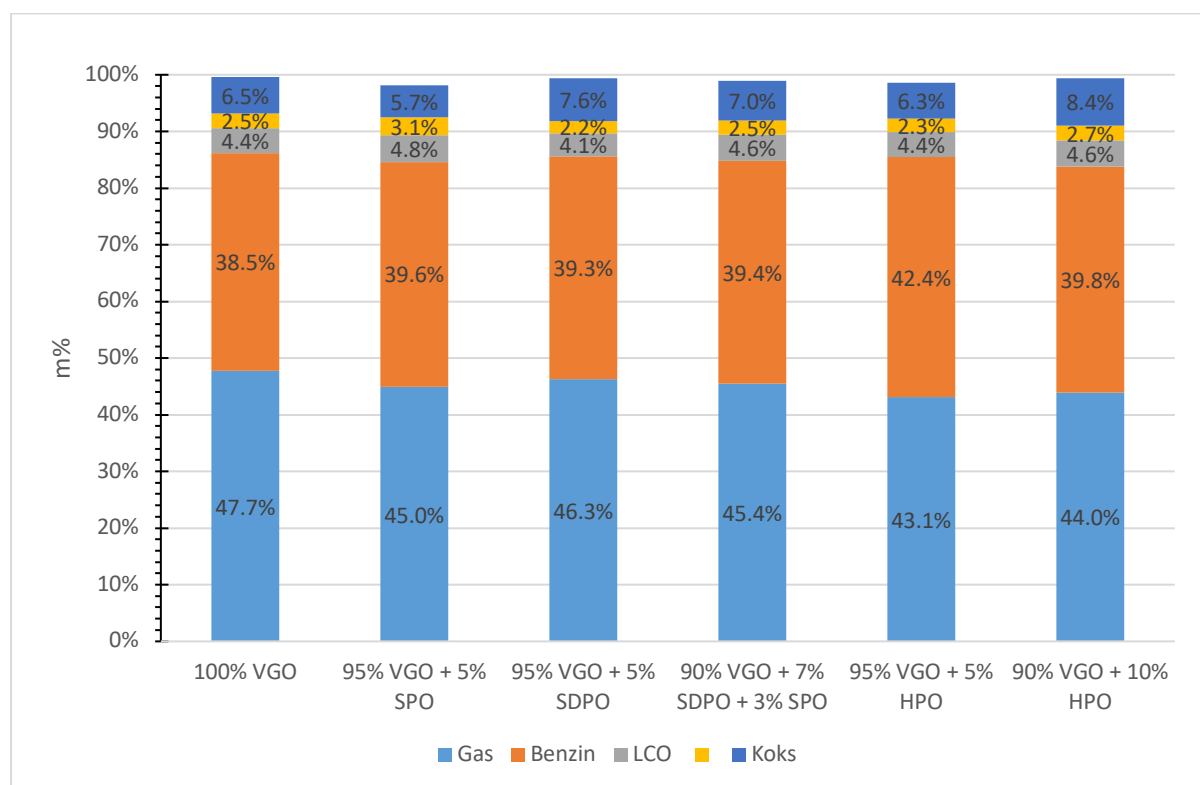


Abbildung 66: Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Interessant ist, dass der Referenzversuch die maximale Gasausbeute von 47,7 % liefert und die Versuche mit HPO (5 % und 10 %) minimale Gasausbeute von 43,1 % und 44 % liefern. Genau umgekehrt verhält es sich beim Benzin-Lump: da ist die Ausbeute bei HPO am höchsten (44%) und beim Referenzversuch am geringsten (38,5 %). Ein Anstieg der Gasfraktion auf Kosten des Benzinanteils im Fall des Referenzversuchs erhöht üblicherweise den Ertrag der wertvollen Olefine. Beim LCO- und Rückstand-Lump war ein anderer Trend zu beobachten. Der Versuch

mit 5 % SPO lieferte die maximale LCO- und Rückstandsausbeute, allerdings lieferte der Versuch mit 5 % SDPO die minimale LCO- (4,1 %) und Rückstandsausbeute (2,2 %).

Die Ergebnisse von Koks-Lump waren in den Versuchen mit SPO und HPO unerwartet. Der höchste CCR-Wert war laut der Conradson Analyse beim SPO aus kontaminiertem Holz, die Koksausbeute war jedoch beim SPO-Versuch am geringsten, was man durch die Wirkung der Koksablagerung in der Feedleitung erklären kann. Der 5 % HPO-Versuch ergab jedenfalls eine niedrige Koksausbeute, was unerwartet ist, da die höchste Koksausbeute mit dem 10 % HPO-Versuch erzielt wurde.

Wie es in Abbildung 67 zu erkennen ist, liegen die ermittelten Wasser- und CO_x-Anteile im erwarteten Bereich. Das Wasserverhältnis aus dem SPO-Versuch zum SDPO-Versuch liegt im gleichen Bereich, wie das Verhältnis des Wassergehalts des SPO zum SDPO selbst. Es ist jedoch auch wahrscheinlich, dass eine kleine Menge Wasser in der organischen Phase gelöst ist. Um das beurteilen zu können, wäre eine detaillierte Analyse der Zusammensetzung des Flüssigprodukts erforderlich. Der CO_x-Gehalt korreliert mit dem Sauerstoffgehalt des Feeds und steigt daher insbesondere bei 5% SPO und 5% HPO deutlich an. Der Referenzversuch weist die höchste Konversion auf (86,2 %), während der 10 % HPO-Versuch die niedrigste Konversion (83,7%) zeigt.

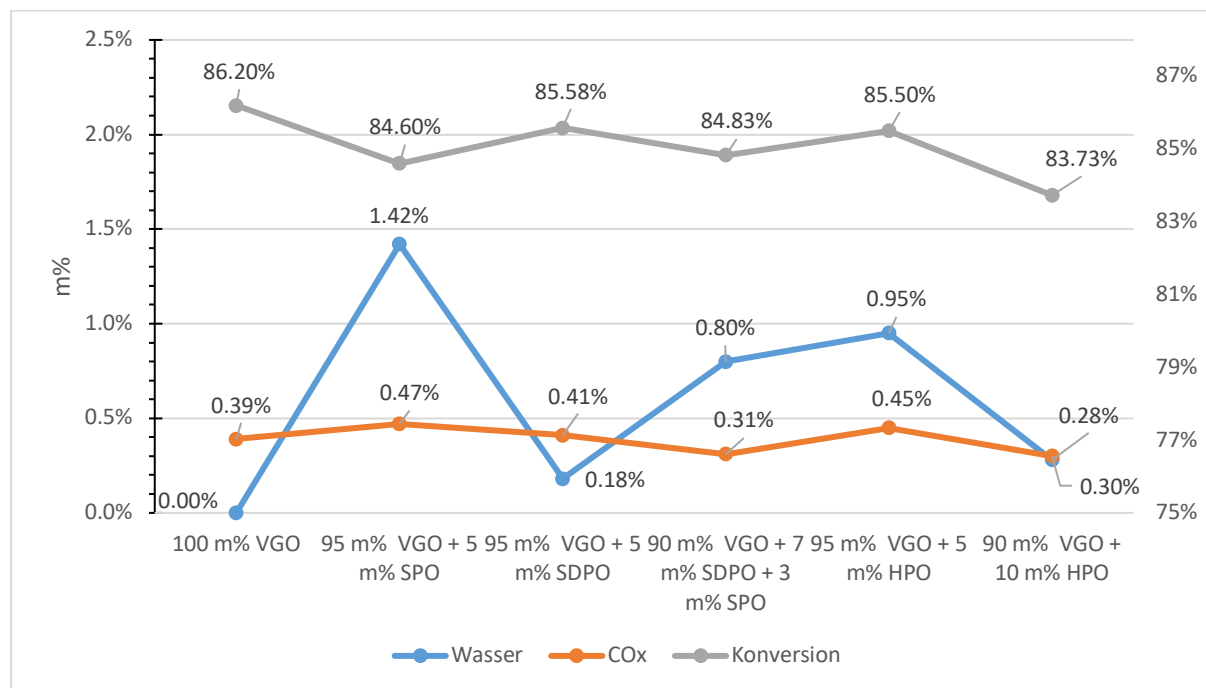


Abbildung 67: Wasser- und CO_x-Lump sowie Konversion

In Abbildung 68 werden die Verteilungen innerhalb der einzelnen Gas-Lumps aller durchgeführten Versuche dargestellt. Bei der feedbezogenen Verteilung innerhalb des Gaslumps zeigte der Versuch mit 5% SDPO den höchsten Wert an Ethylen (3,7%) und Propylen (16,6%) im Vergleich zu VGO und anderen Pyrolyseölen. Der Versuch mit 5% HPO ergab den niedrigsten Wert an Ethylen (2,8%) und Propylen (14,7%). Beim Butene-Lump war die Situation genau umgekehrt: dort waren die Anteile der Gase am höchsten (12,8%) bei HPO und beim 5% SDPO am geringsten (11,1%). Die Menge an restlichen Gasen war beim Referenzversuch am höchsten und betrug 16,3%.

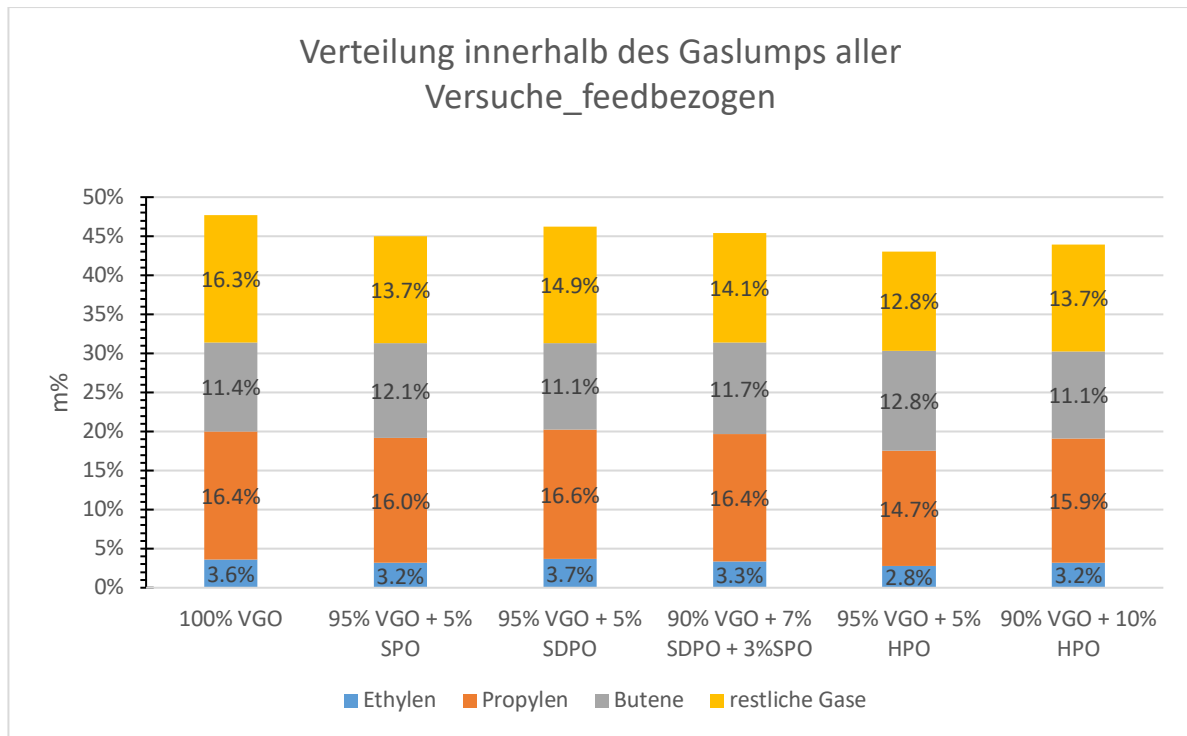


Abbildung 68: Verteilung innerhalb des Gaslumps aller Versuche_feedbezogen

Gasbezogen sind folgende Anmerkungen zu machen:

- Der Ethylengehalt ist am höchsten beim 5% SDPO und am geringsten beim 5% HPO
- Der Propylengehalt ist am höchsten im 10% HPO-Versuch und ist am niedrigsten im 5% HPO-Versuch.
- Beim Butene-Lump ist der höchsten Wert im 5% HPO-Versuch und der niedrigste im 5% SDPO-Versuch.
- Der Anteil anderer Gase steigt zwar mit dem Grad der Pyrolyseölveredelung, allerdings erreichen diese Versuche den Wert von VGO nicht.

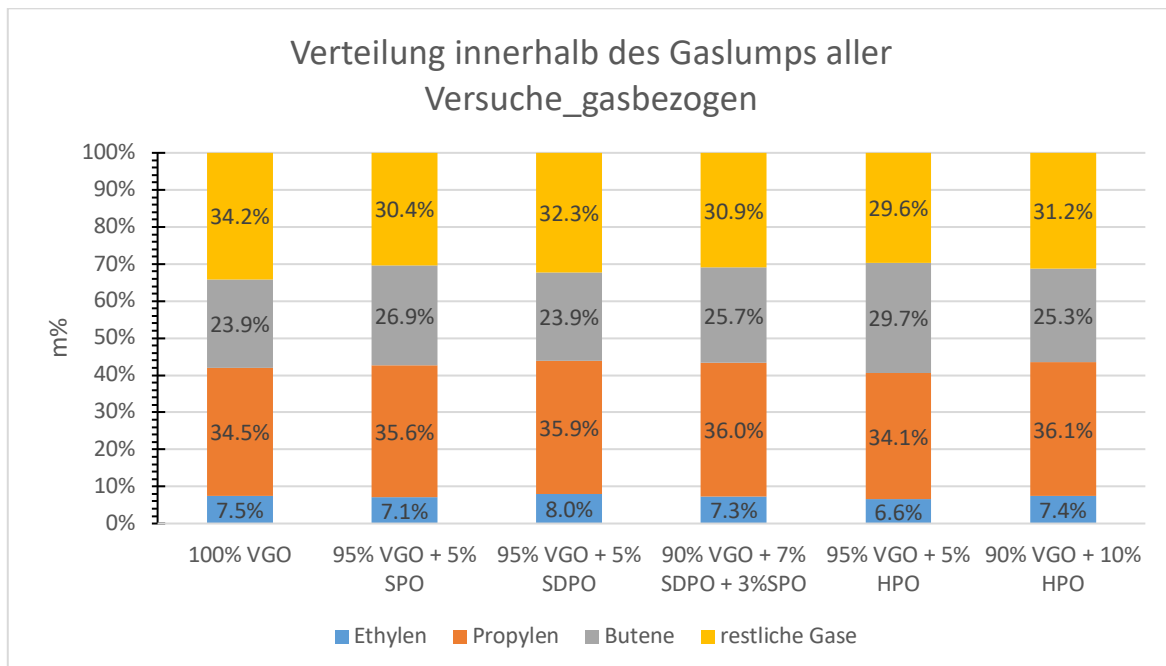


Abbildung 69: Verteilung innerhalb des Gaslumps aller Versuche_gasbezogen

Die Durchführung der Versuche mit SPO aus kontaminiertem Holz verliefen mit Komplikationen. Aufgrund des höheren CCR-Wertes der SPO, wurde die Ablagerung von Koks im Feedstrang beobachtet. Inwieweit sich das Problem der Ablagerungen in der Vorlaufleitung auf Großanlagen mit großen Rohrdurchmessern übertragen lässt, ist schwer zu sagen. Die Tendenz zur Koksbildung beim Vorwärmen des Rohstoffs tritt aber auch dann auf, wenn die Temperaturführung ähnlich den Bedingungen in der Pilotanlage ist.

Die Durchführung der Versuche aus SDPO aus kontaminiertem Holz, wie auch aus SDPO- und SPO-Mischung verlief auch mit Komplikationen. Sowohl SDPO wie auch dessen Mischung mit SPO bildeten beim Mischen mit VGO beim Erhitzen feste Partikel, die ausfielen und eine Verstopfung der Anlage verursachten. Die Zugabe einer Mischung von SDPO + SPO bildet allerdings weniger feste Partikel, als das Zumischen von reinem SDPO. Somit kann eine Beimischung von SDPO + SPO bis zu 10% zu VGO erfolgreich verarbeitet werden.

SDPO aus Sonnenblumenschalen wurde aufgrund seiner Klumpenbildung beim Mischen mit VGO nicht in Pilotanlagenversuchen getestet.

Neben den Versuchen an der FCC-Pilotanlage wurden im Rahmen der Diplomarbeit auch Conradson-Carbon-Residue (CCR) Messungen, Ascheanalysen und Sedimentationsanalyse durchgeführt. Die Ergebnisse der CCR-Analysen zeigen die Eigenschaften der Einsatzstoffe im Bezug auf ihre Verkokungsneigung vorab auf, um sie beim späteren Einsatz in FCC-Anlagen besser beurteilen zu können. Die Analyse von Pyrolyseölen zeigte mit zunehmender Intensität der Hydrierung einen deutlichen Abfall des CCR-Wertes.

Aus technischer Sicht ist die Verwendung von Pyrolyseölen aus kontaminiertem Holz in seinen behandelten Formen als SDPO und SPO, deren Mischungen sowie als HPO möglich, allerdings kann es im Betrieb zu Problemen während des Versuchs kommen. Daher werden weitere Untersuchungen empfohlen.

FCC-Versuche mit Pyrolyseölen haben einen allgemeinen Trend hin zur Verschiebung der Anteile vom Gas-Lump zum Benzin-Lump gezeigt. In einigen Fällen wird auch eine Erhöhung der Ausbeute an Butenen beobachtet. Beispielsweise führte die Zugabe von 5 % HPO zu einer höheren Ausbeute der Benzinfraktion im Vergleich zum Referenzversuch und führte zu der größten Steigerung der Butenfraktion.

Generell führt PO Zusatz zu Erhöhung von CO_x -Konzentration im gasförmigen Produkt.

Der allgemeine Konversionsgrad war in allen Versuch im Vergleich zu 100 % VGO leicht reduziert.

Ein höherer Koksanteil beim Einsatz von Pyrolyseölen erhöht die Prozesstemperatur, da bei der Verbrennung im Regenerator mehr Wärme freigesetzt wird. Aus diesem Grund war während des Versuchs eine zusätzliche Kühlung erforderlich.

Grundsätzlich liegt die Verschiebung von Anteilen des Gas-Lumps zum Benzin-Lump im Interesse des Projekts Waste2Road, um den Straßenverkehr mit hochwertigem Kraftstoff zu versorgen. Wenn es darum geht, die CO_2 -Emissionen von Raffinerien zu reduzieren, kann die Verwendung von Pyrolyseölen aus kontaminiertem Holz als erneuerbare Energiequelle sicherlich einen kleinen Beitrag leisten.

Formelzeichen

ΔP	Druckverlust
A	Querschnittsfläche der Wirbelschicht
H_L	Höhe der Schicht am Lockerungspunkt
ε_L	Porosität am Lockerungspunkt
g	Gravitationskonstante
ρ_p	Partikeldichte
ρ_g	Gasdichte
H	Höhe
μ	Dynamische Viskosität
d_{sv}/d_{Sauter}	Sauterdurchmesser
U_L/U_{mf}	Lockerungsgeschwindigkeit
U_{mb}	Blasenbildungsgeschwindigkeit
C_1, C_2	Konstante
Re	Reynoldszahl
Ar	Archimedeszahl
U_s	Schwebegeschwindigkeit
C_w	Widerstandsbeiwert
d_K	Durchmesser der Kugel
x_i	Partikelgröße
d_P	Partikel Durchmesser
V_P	Gesamtoberfläche aller Partikel
S_P	Gesamtvolumen aller Partikel

Literaturverzeichnis

- [1] Altmann-Mavaddat, Naghmeh *u. a.*, „Klima und Energie: Wissen kompakt“. Österreichische Energieagentur – Austrian Energy Agency, Mai 2019. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.klimafonds.gv.at/wp-content/uploads/sites/16/Klima-und-Energie-Wissen-kompakt-final.pdf>
- [2] RICHTLINIE DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES zur Änderung der Richtlinie (EU) 2018/2001 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen, der Richtlinie 2010/31/EU über die Gesamtenergieeffizienz von Gebäuden sowie der Richtlinie 2012/27/EU zur Energieeffizienz. 2022. [Online]. Verfügbar unter: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:52022PC0222&from=EN>
- [3] „bp Statistical Review of World Energy 2021“. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>
- [4] „Faktencheck Energiewende 2017/2018“, *DIE DEKARBONISIERUNG DES ENERGIESYSTEMS IST MACHBAR*. <https://faktencheck-energiewende.at/fakt/die-dekarbonisierung-des-energiesystems-ist-machbar/>
- [5] „OMV-Aktie gewinnt: OMV investiert in Bioöl-Produktion“, 15. Dezember 2020. <https://www.finanzen.net/nachricht/aktien/millionen-investition-omv-aktie-gewinnt-omv-investiert-in-biooel-produktion-9614099>
- [6] „Waste2Road Proposal“.
- [7] „Moderne Bohrtechnik zum Erschließen neuer Lagerstätten“, *BVEG*, 16. Dezember 2022. <https://www.bveg.de/umwelt-sicherheit/moderne-bohrtechnik-zum-erschliessen-neuer-lagerstaetten/>
- [8] Cramer, Bernhard, *Energiestoffe 2009: Reserven, Ressourcen, Verfügbarkeit Erdöl, Erdgas, Kohle, Kernbrennstoffe, Geothermische Energie*. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) Federal Institute for Geosciences and Natural Resources Stilleweg 2 30655 Hannover Germany, 2009. [Online]. Verfügbar unter: https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Energie/Downloads/Energierohstoffe_2009_Teil1.pdf;jsessionid=3557855C4ED06ED7CE39CF57A7FD9E00.1_cid284?__blob=publicationFile&v=2
- [9] Winnacker-Küchler, *Chemische Technik. Prozesse und Produkte. Band 5, Organische Technologie I. 4. Auflage*. München Wien, 1987.
- [10] „OMV Refining & Marketing ‚Fließschema Raffinerie Schwechat““.
- [11] W. Posch, „Polyolefins“, in *Applied Plastics Engineering Handbook*, Elsevier, 2011, S. 23–48. doi: 10.1016/B978-1-4377-3514-7.10003-0.
- [12] „Chemgaroo Chemgapedia Erdölaufbereitung“. <https://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/erdoel/aufarbeitung/aufarbeitung.vlu/Page/vsc/de/ch/10/erdoel/aufarbeitung/destillation/destillation.vscml.html>
- [13] J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 0 Aufl. CRC Press, 2006. doi: 10.1201/9781420008388.
- [14] „Set Laboratories Inc. Resources Refinung Polymerisation“. <http://www.setlab.com/resources/refining/polymerization/#1498503298829-9704cdcf-e64b>
- [15] V. Simanzhenkov und R. Idem, *Crude Oil Chemistry*, 0 Aufl. CRC Press, 2003. doi: 10.1201/9780203014042.
- [16] R. Sadeghbeigi, *Fluid catalytic cracking handbook*. Houston, Tex: Gulf Pub. Co, 1995.
- [17] „Chemische Produktionsprozesse Vom Erdöl zum Kraftstoff“. https://uol.de/f/5/inst/chemie/ag/tcgme/Grundlagen_TC_Wark_3%5b1%5d.pdf
- [18] F. Knaus, „Einsatz von Mixed Feedstocks aus Rückstands- und Recyclingfraktionen im FCC-Prozess“, S. 90 pages, 2019, doi: 10.34726/HSS.2019.73500.
- [19] R. Sadeghbeigi, *Fluid catalytic cracking handbook: an expert guide to the practical*

operation, design, and optimization of FCC units, Fourth edition. Oxford [England]; Cambridge, MA: Butterworth-Heinemann, 2020.

[20] N. P. Cheremisinoff und P. E. Rosenfeld, *Best practices in the petroleum industry*. Oxford: William Andrew, 2009.

[21] W. Reschetilowski, Hrsg., *Handbuch Chemische Reaktoren: Chemische Reaktionstechnik: Theoretische und praktische Grundlagen, Chemische Reaktionsapparate in Theorie und Praxis*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2020. doi: 10.1007/978-3-662-56434-9.

[22] Hofbauer, Hermann, „Wirbelschichttechnik. Tu Wien – Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften. Unterlagen zur Vorlesung.“ 2011.

[23] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, und H. Hofbauer, Hrsg., *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*, 3., Aktualisierte und Erweiterte Auflage. Berlin Heidelberg: Springer Vieweg, 2016. doi: 10.1007/978-3-662-47438-9.

[24] P. Bielansky, *Alternative feedstocks in fluid catalytic cracking*. 2012.

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

[26] M. Czech, „Katalytisches Niedertemperatur-Cracken von pflanzlichen Ölen in einem intern zirkulierenden Wirbelschichtsystem“, S. 79 pages, 2016, doi: 10.34726/HSS.2016.36032.

[27] J. H. Gary, J. H. Handwerk, M. J. Kaiser, und D. Geddes, *Petroleum Refining*, 0 Aufl. CRC Press, 2007. doi: 10.4324/9780203907924.

[28] „Humboldt Mfg. Co.: Conradson Carbon Residue Appartus - product manual“. 2007. [Online]. Verfügbar unter: https://www.humboldtmfg.com/manuals/H-2495_man_1111.pdf

[29] D02 Committee, „Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products“, ASTM International. doi: 10.1520/D0189-06R19.

[30] H. Gruber, „Einsatz von raffiniertem Glycerin in einer intern zirkulierenden FCC-Pilotanlage“, S. 95 pages, 2016, doi: 10.34726/HSS.2016.38951.

[31] H. Lutz, M. Büchele, F. Knaus, A. Reichhold, W. Vollenhofer, und R. Venderbosch, „Wood Derived Fast Pyrolysis Bio-liquids as Co-feed in a Fluid Catalytic Cracking Pilot Plant: Effect of Hydrotreatment on Process Performance and Gasoline Quality“, *Energy Fuels*, Bd. 36, Nr. 17, S. 10243–10250, Sep. 2022, doi: 10.1021/acs.energyfuels.2c01736.

[32] W. Carl-Jochen, Hrsg., *Wasserstoff als Energietrager Technik, Systeme, Wirtschaft*. Place of publication not identified: Springer Berlin Heidelberg, 2013.

Anhang A: R&I-Fließschema der Technikumsanlage

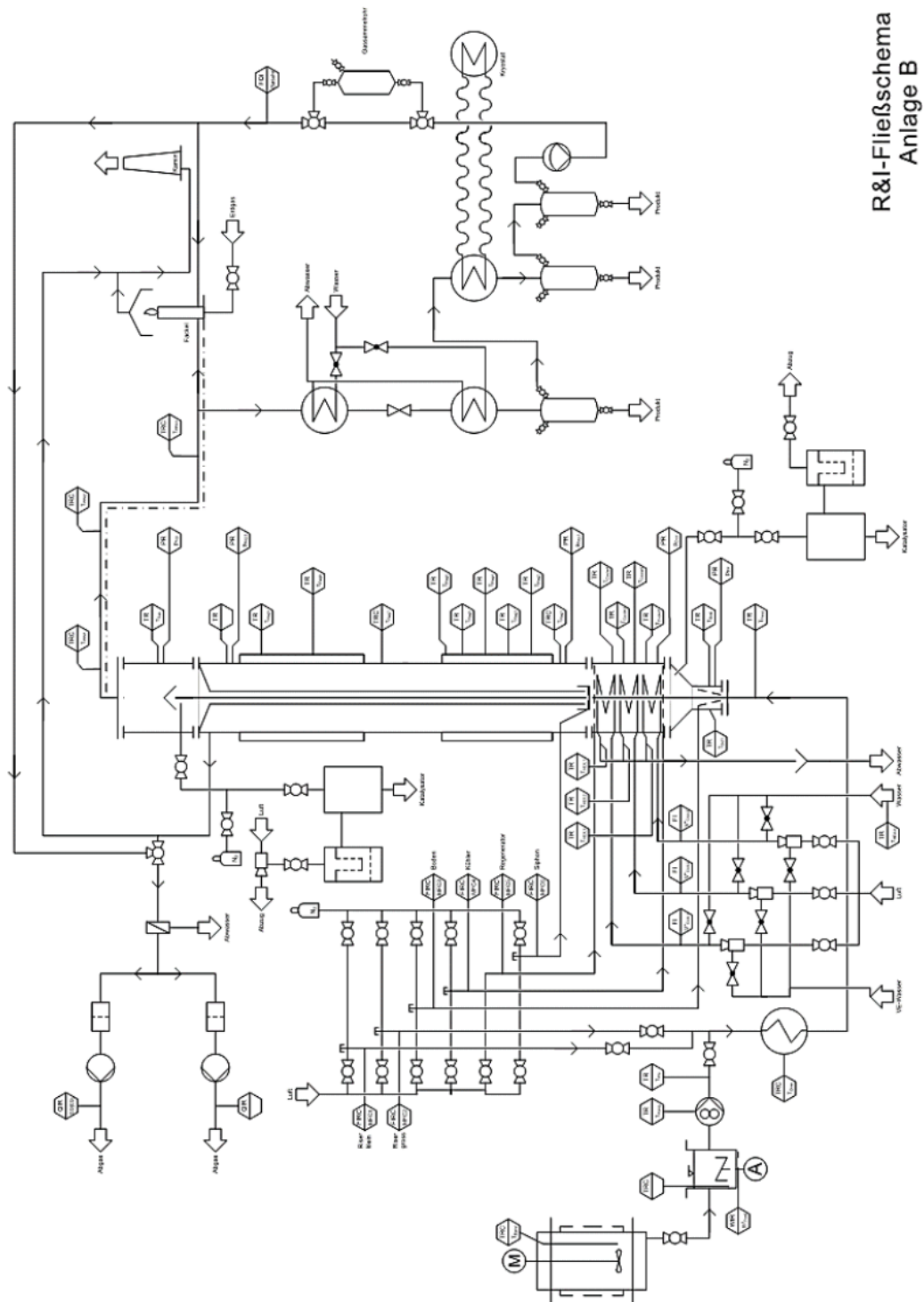


Abbildung 70: R&I-Fließschema der Technikumsanlage

Anhang B: Ergebnisse Conradson-Carbon-Residue Analyse

Tabelle 8: Ergebnisse Conradson-Carbon-Residue Analyse

Probe	Menge (g)	CCR (g)	CCR (%)	Θ CCR(%)	σ
VGO	10,1375	0,0035	0,346239	0,3763	0,0273
	10,0108	0,0040	0,399568		
	10,1528	0,0038	0,383146		
SPO_kontaminiertes Holz	3,0142	0,1951	19,5110	20,5040	1,4043
	3,1623	0,2150	21,4970		
SDPO_kontaminiertes Holz	5,2466	0,0475	4,7497	4,7220	0,02882
	5,2874	0,0473	4,7339		
	5,3372	0,0468	4,6822		
SDPO_Sonnenblumenschalen	5,0127	0,0505	5,0532	5,0683	0,0225
	5,2459	0,0552	5,5157		
	5,0803	0,0510	5,1001		

Anhang C: Ergebnisse Aschengehalt

Tabelle 9: Ergebnisse Aschengehalt

Probe	Menge (g)	Asche (g)	Asche (%)	Θ Asche (%)	σ
SPO_kontaminiertes Holz	6,1186	0,0056	0,092%	0,091%	0,0001
	6,4531	0,0066	0,102%		
	6,2638	0,0049	0,078%		
SDPO_kontaminiertes Holz	5,1328	0,0002	0,004%	0,003%	1,20587E-05
	5,6604	1E-04	0,002%		
	5,2473	0,0002	0,004%		
SDPO_Sonnenblumenschalen	6,7771	0,0043	0,063%	0,076%	0,0001
	5,576	0,0043	0,077%		
	6,0794	0,0053	0,087%		

Anhang D: Ergebnisse Sedymentationsanalyse

Tabelle 10: Ergebnisse Sedymentationsanalyse

Probe	VGO (g)	Niederschlag (g)	Niederschlag (%)
5% SDPO kontaminiertes Holz	454,41	21,89	4,8
10% SDPO kontaminiertes Holz	424,37	24,81	5,8

Anhang E: Detaillierte Ergebnisse der Versuche an der FCC-Pilotanlage

Tabelle 11: Detaillierte Ergebnisse _ Lumpanteile

Probe	Gas	Benzin	LCO	Rückstand	Koks	Konversion
100% VGO	47,71	38,48	4,41	2,54	6,49	86,20
95% VGO + 5% SPO	44,98	39,61	4,77	3,10	5,65	84,60
95% VGO + 5% SDPO	46,27	39,31	4,10	2,18	7,56	85,58
90% VGO + 7% SDPO + 3% SPO	45,45	39,41	4,55	2,49	6,99	84,83
95% VGO + 5% HPO	43,07	42,44	4,41	2,34	6,33	85,50
90% VGO + 10% HPO	43,96	39,80	4,65	2,66	8,37	83,73

Tabelle 12: Detaillierte Ergebnisse _ Gaslump feedbezogen

feedbezogen	Ethylen	Propylen	Butene	restliche Gase	Gesamt
100% VGO	3,57	16,45	11,38	16,32	47,72
95% VGO + 5% SPO	3,19	16,02	12,11	13,69	44,99
95% VGO + 5% SDPO	3,68	16,58	11,06	14,94	46,26
90% VGO + 7% SDPO + 3% SPO	3,32	16,37	11,70	14,05	45,44
95% VGO + 5% HPO	2,83	14,67	12,81	12,76	43,07
90% VGO + 10% HPO	3,24	15,88	11,14	13,71	43,96

Tabelle 13: Detaillierte Ergebnisse _ Gaslump gasbezogen

gasbezogen	Ethylen	Propylen	Butene	restliche Gase	Gesamt
100% VGO	7,49	34,47	23,86	34,19	100
95% VGO + 5% SPO	7,08	35,60	26,91	30,42	100
95% VGO + 5% SDPO	7,96	35,85	23,90	32,29	100
90% VGO + 7% SDPO + 3% SPO	7,31	36,02	25,74	30,93	100
95% VGO + 5% HPO	6,57	34,07	29,74	29,62	100
90% VGO + 10% HPO	7,37	36,12	25,33	31,18	100

Tabelle 14: Wasser und CO_x-Gehalt sowie Konversion

Versuch	Wasser	CO _x	Konversion
100 m% VGO	-	0.39 m%	86.20 m%
95 m% VGO + 5 m% SPO	1.42 m%	0.47 m%	84.60 m%
95 m% VGO + 5 m% SDPO	0.18 m%	0.41 m%	85.58 m%
90 m% VGO + 7 m% SDPO + 3 m% SPO	0.80 m%	0.31 m%	84.83 m%
95 m% VGO + 5 m% HPO	0.95 m%	0.45 m%	85.50 m%
90 m% VGO + 10 m% HPO	0.28 m%	0.30 m%	83.73 m%