



Diplomarbeit

Katalytisches Hochtemperaturcracken von Vakuumgasöl, Bioöl und Kunststoffpyrolysekondensat

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs

unter der Leitung von

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Alexander Reichhold

(E166-03-3 - Forschungsgruppe Wirbelschichtsysteme und Raffinerietechnik)

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Technische Chemie

von

Jakob Kremmel

01325182

Goldschlagstraße 93/35

1150 Wien

Wien, im Oktober 2023

Jakob Kremmel

BSc

Danksagung

Vielen Dank, Herr Professor Alexander Reichhold, für die Möglichkeit, diese Diplomarbeit erstellen zu können, sowie für die hervorragende Betreuung und die inspirierenden Gespräche.

Ein herzliches Dankeschön geht auch an Florian Knaus und Helene Lutz für ihre großartige Betreuung. Ebenfalls möchte ich Florian und Helene, sowie Daniel Kuca, meinem Mitdiplomanden, für die Unterstützung, die angenehme Zusammenarbeit und die schöne Zeit danken.

Vielen Dank an Max für die erste Korrektur, an Michi für die Feinüberprüfung der Rechtschreibung des deutschen Textes und an meine Tante Barbara für die Überprüfung des englischen Textes.

Betty, meiner Lebensgefährtin, gebührt ein besonderer Dank. Während meines Studiums und besonders während meiner Diplomarbeiten hast du mir immer den Rücken freigehalten.

Ein herzlicher Dank geht auch an meine Eltern für ihren Rückhalt und ihre Unterstützung während des Studiums.

Abschließend möchte ich mich bei Allen, die mich während des Studiums und der Diplomarbeit begleitet und unterstützt haben, von Herzen bedanken!

Kurzfassung

Im Sinne der Nachhaltigkeit ist es wichtig, dass alternative Rohstoffquellen genutzt werden und ihr Einsatz möglichst optimiert wird. Deswegen wurde in dieser Arbeit die Verwendung von Altspeiseöl und Kunststoffpyrolysekondensat als Feed beim Fluid Catalytic Cracking untersucht, sowie der Einfluss der Erhöhung der Cracktemperatur von 550 °C auf 570 °C ermittelt.

Altspeiseöl und Kunststoffpyrolysekondensat sind besonders interessante Feeds, da es sich um Abfallstoffströme handelt und die Verwendung als Feed eine Recyclingvariante dieser Stoffe darstellt. Die Kunststoffpyrolyse weist als Verwertungsmethode von Kunststoffabfällen den Vorteil auf, dass kein sortenreiner Kunststoff benötigt wird und der Prozess eine höhere Toleranz gegenüber Verunreinigungen der Kunststoffabfälle besitzt. Die Erhöhung der Cracktemperatur soll zu einer Erhöhung des Total Fuel Yields, besonders der Gasausbeute, führen, und damit eine erhöhte Produktionsmenge der wertvollen leichten Olefine Ethen, Propen und Butene ermöglichen.

Im Rahmen der durchgeführten Arbeit wurden an einer Fluid Catalytic Cracking Pilotanlage Versuche mit reinem Vakuumgasöl, Vakuumgasöl mit 10% Pyrolysekondensat, Altspeiseöl und Altspeiseöl mit 10% Pyrolysekondensat als Feed bei 550 °C und bei 570 °C durchgeführt und die Produkte der Versuche analysiert. Nach der erfolgreichen Durchführung der Versuche wurde ein Vorversuch, ob sich reines Kunststoffpyrolysekondensat als Feed für den Fluid Catalytic Cracking Prozess eignet, durchgeführt.

Die Experimente haben gezeigt, dass von einer Risertemperaturerhöhung nur das Cracking von reinem Altspeiseöl profitiert und reines Kunststoffpyrolysekondensat einen für zukünftige Versuche interessanten Feed darstellt. Die Erhöhung der Cracktemperatur bei Altspeiseöl führt zu einem höheren Total Fuel Yield und zu einer höheren Gasausbeute. Der Vorversuch mit reinem Kunststoffpyrolysekondensat wies ein vergleichbares Produktspektrum auf, wie es bei reinem Vakuumgasöl auftritt. Im Versuch erwies sich die Förderung in den Reaktor als problematisch.

Abstract

In the context of sustainability, it is important to utilize alternative sources of raw materials and optimize their usage. Therefore, this study examined the use of used cooking oil and plastics pyrolysis condensate as feed in fluid catalytic cracking, along with investigating the impact of raising the cracking temperature from 550°C to 570°C.

Used cooking oil and plastics pyrolysis condensate are particularly interesting feeds because they involve waste streams, and using them as feeds represents a recycling option for these materials. Plastics pyrolysis, as a method for utilizing plastics waste, has the advantage of not requiring single-variety plastics and the process has a higher tolerance for impurities present in plastics waste. Increasing the cracking temperature is expected to enhance the total fuel yield, especially the gas output, thereby enabling higher production of the valuable light olefins such as ethene, propene and butene.

Within the scope of this study, experiments were conducted using a fluid catalytic cracking pilot plant with pure vacuum gas oil, vacuum gas oil with 10% pyrolysis condensate, used cooking oil and used cooking oil with 10% pyrolysis condensate as feed at both 550°C and at 570°C. The products of the experiments were analyzed. After successfully completing these tests, a preliminary experiment was conducted to determine if pure plastics pyrolysis condensate is suitable as a feed for the fluid catalytic cracking process.

The experiments demonstrated that only the cracking of pure used cooking oil benefits from an increase in cracking temperature. Pure plastics pyrolysis condensate represents an interesting feed for future experiments. Raising the cracking temperature for used cooking oil results in higher total fuel yields and greater gas production. The preliminary experiment with pure plastics pyrolysis condensate exhibited a product spectrum similar to that of pure vacuum gas oil. However, conveying the material into the reactor proved to be problematic during the experiment.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	7
1 Einleitung	8
2 Theoretische Grundlagen.....	11
2.1 Katalytisches Cracken	11
2.2 Wirbelschichttechnik.....	15
2.3 FCC-Prozess	20
2.3.1 Katalysator.....	22
2.4 Katalytisches Cracken bei hohen Temperaturen.....	23
2.5 Katalytisches Cracken von Bioölen	24
2.6 Kunststoffpyrolyse	25
3 Methodik	27
3.1 Versuchsplanung und Feeds.....	27
3.1.1 VGO.....	28
3.1.2 UCO.....	28
3.1.3 PC.....	29
3.2 Katalysator	31
3.3 Versuchsanlage.....	31
3.3.1 Funktionsweise	33
3.3.2 Probennahme/Produktabsaugung	35
3.4 Analytik.....	36
3.4.1 Lump-Model	36
3.4.2 Gaschromatographie	37
3.4.3 Probenvorbereitung der Flüssigproben und Wassermengenbestimmung...38	
3.4.4 Simulierte Destillation	38
3.4.5 Onlinegasmessung	39
3.4.6 Umlaufrate und C/O-Verhältnis Bestimmung	39
4 Durchführung der Versuche	41
4.1 FCC-Versuche.....	41
4.1.1 PC-Versuch.....	42
4.2 Polymerisationsversuche.....	43
5 Resultate.....	44

5.1	Versuchsparameter und Beobachtungen	44
5.2	Vergleich zwischen VGO und UCO	46
5.3	VGO mit PC.....	48
5.4	UCO mit PC.....	50
5.5	PC	52
6	Conclusio	55
7	Anhang.....	57
8	Literaturverzeichnis	59
9	Abbildungsverzeichnis	62
10	Formelverzeichnis.....	63
11	Tabellenverzeichnis	64
12	Symbolverzeichnis.....	65

Abkürzungsverzeichnis

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer
C/O-Verhältnis	Katalysator zu Öl Verhältnis
C_xH_y	Steht für ein Kohlenwasserstoffmolekül, das aus x Kohlenstoffatomen und y Wasserstoffatomen besteht.
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
HD-PE	High density polyethylene
+I Effekt	Positiver Induktiver Effekt in der organischen Chemie
KW	Kohlenwasserstoffe
LCO	Light Cycle Oil
LD-PE	Low density polyethylene
PC	Kunststoff Pyrolysekondensat
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
Sdp	Siedepunkt
SimDist	Simulierte Destillation
TFY	Total Fuel Yield
UCO	Used Cooking Oil
VGO	Vakuum Gasöl
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

1 Einleitung

Der weltweit steigende Rohstoff- und Energiebedarf, sowie die Klimaerwärmung, stellen die Menschheit vor die Herausforderung, Ersatz für die fossilen Rohstoffe zu finden und alle Rohstoffe möglichst effektiv und nachhaltig zu nutzen.

Im Jahr 2021 wurde weltweit Erdöl mit einem Energieinhalt von 184,21 Exajoule verbraucht. Davon entfällt ein Anteil von 0,48 Exajoule auf Österreich. [1] Diese Menge entspricht 11,5 Millionen Tonnen Erdöl. [2] Dabei wurden im Jahr 2020 über 80% des Erdöls für den Verkehr verwendet. [3] Das erklärte Ziel von Österreich und der EU ist, „bis zum Jahr 2050 keine Treibhausgasemissionen mehr freizusetzen bzw. verbleibende Emissionen durch natürliche und technische "Senken" zu kompensieren.“ [4]

Deswegen ist es wichtig, einerseits Alternativen für fossile Rohstoffe zu finden, und andererseits die verwendeten Rohstoffe und Prozesse möglichst effektiv zu nutzen. Es ist nachhaltiger und billiger, Raffinerien zuerst für das Cofeeding von nachhaltigen Rohstoffen anzupassen, sobald der Wechsel von fossilen Arten der Heizung und Fortbewegung hin zu nachhaltigen geschafft wurde und die Raffinerien möglichst nachhaltig zur Chemikalienproduktion zu verwenden, da hier schon eine Infrastruktur besteht, die mit weniger Aufwand und Rohstoffeinsatz angepasst werden kann.

Um eine effektive Nutzung der Rohstoffe, die den Umweltschutz mit einbezieht, sicherzustellen, ist es notwendig den gesamten Lebenszyklus eines Produkts, von der Gewinnung der Rohstoffe über die Nutzungsdauer bis hin zum Ende der Lebensdauer zu betrachten. Am Ende der Lebensdauer ist es wichtig, das Produkt nicht einfach zu entsorgen, sondern dieses wiederzuverwenden, oder die verwendeten Rohstoffe zu recyceln und diese wieder als Produkte in den Umlauf zu bringen. Nur Stoffe, bei denen es nicht möglich ist, diese im Kreislauf zu halten, sollten endgültig entsorgt werden. Durch die ganzheitliche Betrachtung von Produkten und die Rückführung in den Produktkreislauf nach dem Ende ihrer Lebensdauer kann Verschwendung von Energie und Wertstoffen minimiert werden. Bei diesem Prinzip spricht man von einer Kreislaufwirtschaft, wie in Abbildung 1 dargestellt ist.

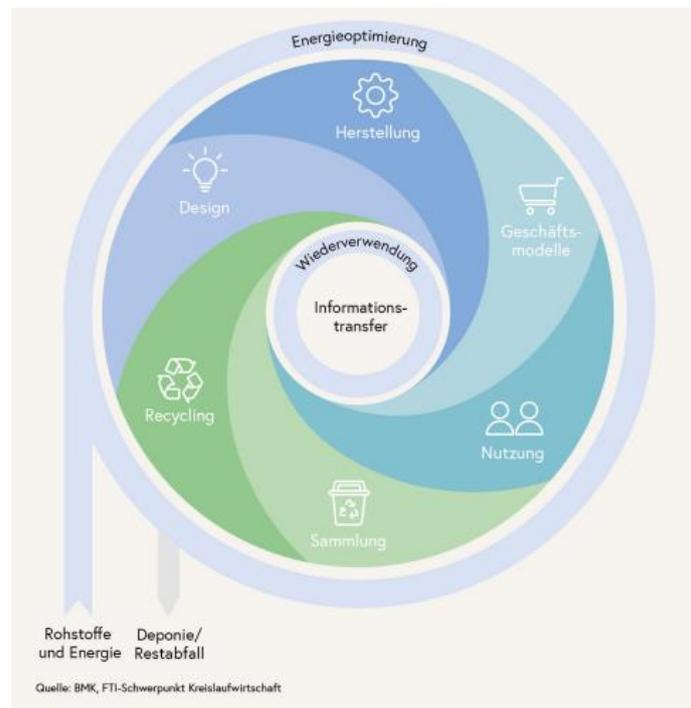


Abbildung 1 Schematische Darstellung der Kreislaufwirtschaft [5]

Unter dem Gesichtspunkt der Verwertung von Abfallprodukten, bzw. der Effizienzsteigerung in der Produktion von Rohstoffen, wurde in dieser Arbeit der teilweise und vollständige Ersatz von fossilem Feed mit alternativen nachhaltigeren Feeds im Fluid Catalytic Cracking (FCC) untersucht. Im Speziellen war der Einfluss einer Erhöhung der Risertemperatur beim Cracken von 550 °C auf 570 °C auf den Prozess und die Produkte im Fokus dieser Arbeit. Dabei wurde nicht nur der klassische Einsatzstoff für FCC-Anlagen, Vakuumgasöl, untersucht, sondern auch der biogene und unkonventionelle Einsatzstoff Altspeiseöl. Diese Ausgangsstoffe wurden in Reinform und unter Zugabe von 10 %wt Kunststoffpyrolysekondensat in der FCC-Anlage verarbeitet und die Produkte und Betriebsbedingungen untersucht.

Die Verwendung von Altspeiseöl und Kunststoffpyrolysekondensat ist von Interesse, da beides Abfallstoffe sind, die, wenn sie mittels FCC-Prozess umgesetzt werden, als Ersatz für Erdölprodukte verwendet werden könnten. Zurzeit reicht die anfallende Menge beider Abfallstoffe nicht aus, um das aus Erdöl gewonnene Vakuumgasöl zu ersetzen, doch könnte durch Zumischen die benötigte Menge reduziert werden. Das Altspeiseöl ist ein ideales Ausgangsprodukt, da dieses nicht mehr in Konkurrenz mit der Nahrungsproduktion steht. Jährlich fallen in Wien allein über 320 t altes Speiseöl an [6], die zurzeit für die Herstellung von Biodiesel verwendet werden.

In Abbildung 2 sind die Ströme der Kunststoffabfälle in Österreich zu sehen. Dabei ist erkennbar, dass fast nur sortenreiner Kunststoff als Recyclingmaterial verwertet wird. Dies liegt daran, dass für viele Recyclingverfahren sauberer, sortenreiner Kunststoff benötigt wird. Daraus ergibt sich das Interesse an Kunststoffpyrolysekondensat, da die Kunststoffpyrolyse den Einsatz von Kunststoffgemischen erlaubt, wobei geringe

Verschmutzungen und der Alterungsgrad des Materials keine Rolle spielen. Von diesen gemischten Kunststoffabfällen werden im Jahr 2020 in Österreich jährlich 671 000 t der thermischen Verwertung zugeführt.

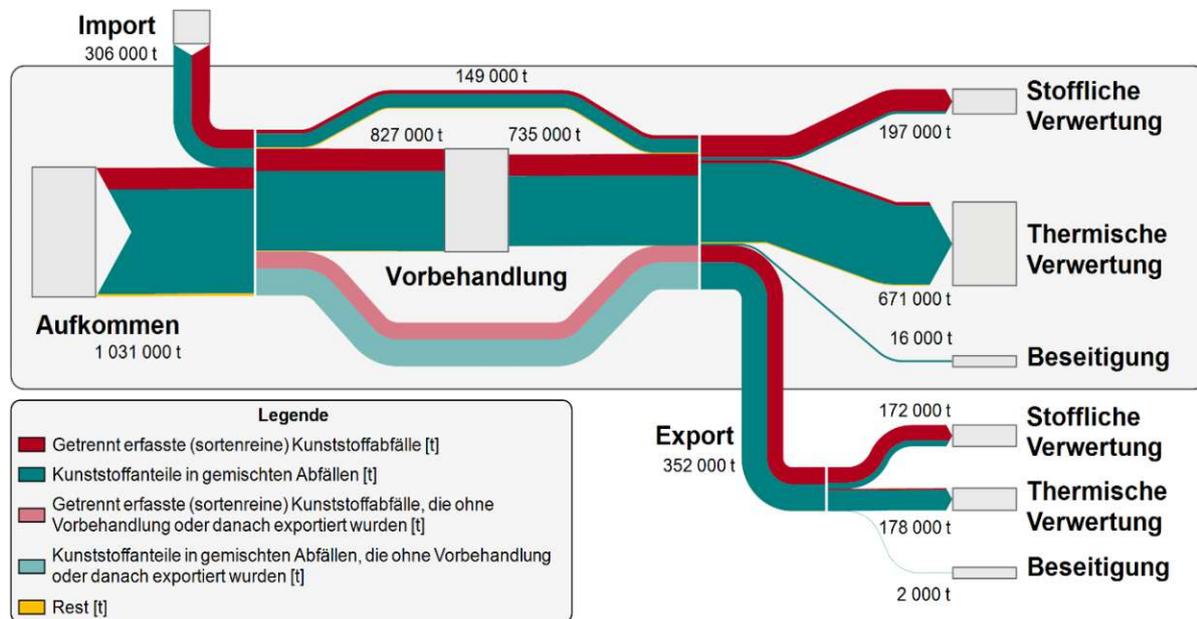


Abbildung 2 Kunststoffabfälle in Österreich [7]

Während Altspeiseöl nur gesammelt werden muss und durch das Abtrennen der Feststoffe als Einsatzstoff für die FCC-Anlage ist, können Kunststoffabfälle nicht so direkt in die FCC-Anlage eingesetzt werden. Dieses gereinigte Speiseöl wird in dieser Arbeit als UCO bezeichnet. Aus den Kunststoffabfällen muss hingegen mittels Pyrolyse ein flüssiger Einsatzstoff für die FCC-Anlage gewonnen werden. Dafür werden die bei der Kunststoffpyrolyse entstehenden Gase kondensiert und filtriert. Der entstehende Einsatzstoff wird als Kunststoffpyrolysekondensat oder kurz PC bezeichnet.

Die Einsatzstoffe werden mittels des FCC-Prozesses in kurzkettige Kohlenwasserstoffe aufgespalten. Dabei sind die zwei wichtigsten Produktfraktionen die gasförmigen Kohlenwasserstoffe und die Benzinfraktion, dabei wird davon ausgegangen, dass durch eine Erhöhung der Cracktemperatur sich das Produktspektrum zu kurzkettigeren Kohlenwasserstoffen verschiebt.

In der Arbeit soll die Hypothese überprüft werden, dass eine Erhöhung der Cracktemperatur von 550 °C auf 570 °C zu einer Erhöhung des Konversionsgrades und einer Verschiebung des Produktspektrums zu gasförmigen Produkten führt. Diese gasförmigen Produkte sind reich an den ungesättigten Kohlenwasserstoffen Ethen, Propen und Butenen, die wichtige Edukte für die chemische Industrie - zum Beispiel für die Kunststoffherstellung - sind.

2 Theoretische Grundlagen

Im Zentrum dieser Arbeit steht der Prozess des Fluid Catalytic Crackings, kurz FCC. Beim FCC-Prozess werden langkettige Kohlenwasserstoffe katalytisch in einer Wirbelschicht-Anlage gecrackt. Im Speziellen geht es in dieser Arbeit um das Cracken von hydriertem Vakuumgasöl und Bioöl mit und ohne Zusatz von Kunststoffpyrolysekondensat aus pyrolysierten Kunststoffabfällen bei erhöhten Temperaturen. Hydriertes Vakuumgasöl entspricht einem der meist eingesetzten Ausgangsstoffe für den FCC-Prozess.

2.1 Katalytisches Cracken

Cracking-Prozesse sind Umwandlungsprozesse und spielen eine wichtige Rolle in der Erdölraffinerie. Nach der Erdölförderung und der anschließenden Stabilisierung (Entfernung von austretendem Methan und Liquid Petrol Gas) und der Entfernung des emulgierten Salzwassers, wird das erhaltene Rohöl fraktioniert. Wie in Abbildung 3 zu sehen ist, werden beim Cracken die hochsiedenden Schnitte der atmosphärischen Destillation und die Schnitte der Vakuumdestillation zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen gespalten, für die ein höherer Bedarf besteht. Beim Cracken der hochsiedenden Produkte zu den kurzkettigen Kohlenwasserstoffen fällt Koks als Nebenprodukt an. Dieser Koks wird zur Gewinnung von Prozesswärme verbrannt.

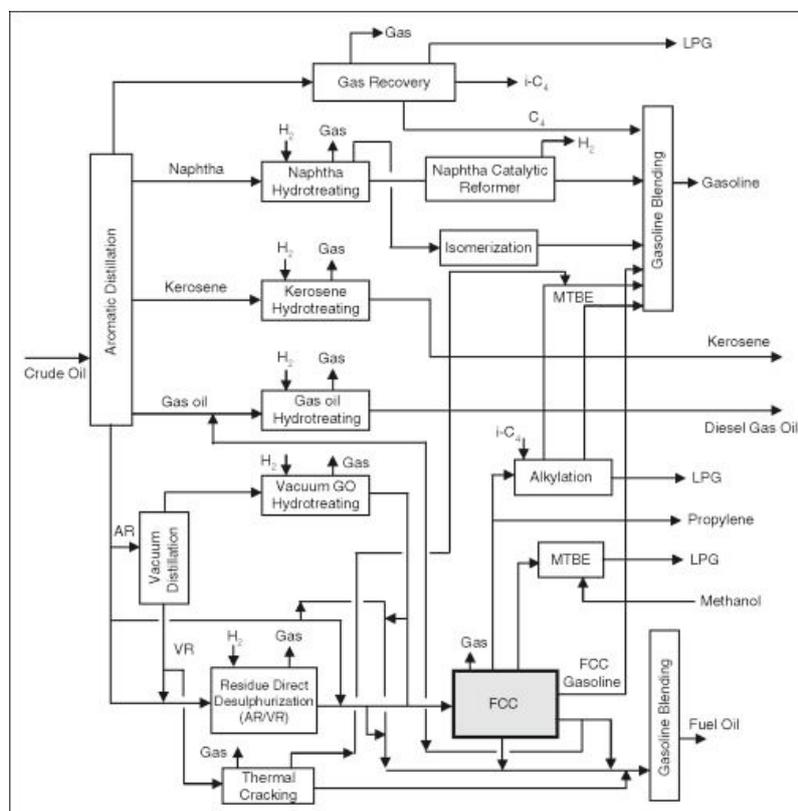


Abbildung 3 Beispielschema des Raffinerie-Prozesses [8]

Bei Cracking-Prozessen wird zwischen thermischem und katalytischem Cracken unterschieden.

Beim thermischen Cracken wird der hochsiedende Schnitt der Vakuumdestillation bei hohen Temperaturen (ca. 450-900 °C) mit der Entstehung radikalischer Zwischenprodukte zu niedriger siedenden Komponenten gespalten. Bei den gewünschten niedrig siedenden Komponenten handelt es sich um kurzkettige Olefine wie Ethen, Propen und Butene. Beim Visbreaking, Delayed coking und Flexicoking wird im Gegensatz zum katalytischen Cracken ohne Katalysator gearbeitet. Was bei einem hohen Schwefelgehalt von Vorteil sein kann, da Schwefel ein Katalysatorgift ist und den Katalysator beim Cracken deaktivieren würde. Der im Feed vorhandene Schwefel findet sich Großteils im beim Cracken anfallenden Koks wieder und wird mit diesem abgeschieden [8]. Die Produkte des thermischen Crackens wurden früher als Destillat-Treibstoffe verwendet [9]. Mittlerweile werden mittels Steamcracking die für die chemische Industrie unerlässlichen Edukte Ethen, Propen, 1,3-Butadien sowie verschiedene Aromaten gewonnen. Steamcracking ist der aktuell bedeutendste thermische Crackprozess, dabei wird unter Anwesenheit von Wasserdampf gecrackt. [10] Im Gegensatz zu den anderen thermischen Crackmethoden ist die Innenseite des Steamcrackers mit einem Katalysator beschichtet, was diese Cracking-Methode anfälliger gegenüber Verunreinigungen und Katalysatorgiften macht.

Beim katalytischen Cracken wird durch einen stark sauren Zeolith-Katalysator ein ionischer Reaktionsmechanismus ermöglicht, da durch diesen die Entstehung von Carbeniumionen begünstigt wird. Durch diesen ionischen Reaktionsmechanismus läuft das katalytische Cracken schneller und bei niedrigeren Temperaturen als das thermische Cracken ab. [11] Auch beim katalytischen Cracken entstehen Olefine, die dank ihrer hohen Reaktivität für die chemische Industrie besonders interessant sind. Olefine sind dadurch ein besonders wertvolles Produkt, deswegen wird versucht auch die Ausbeute dieser zu optimieren. Wie in Abbildung 4 zu sehen ist, unterscheidet sich das Produktspektrum von thermischem und katalytischem Cracken sehr, das Hauptprodukt des thermischen Crackens sind gasförmige Produkte inklusive C2-C4 Olefine, während das Hauptprodukt des katalytischen Crackens eine Benzinfraktion ist.

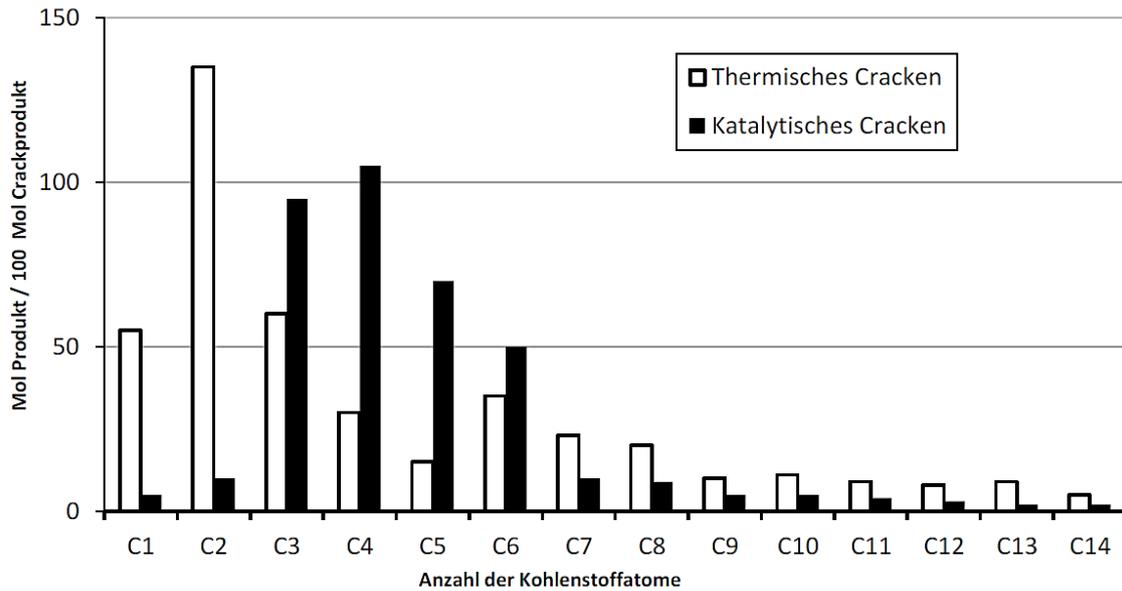
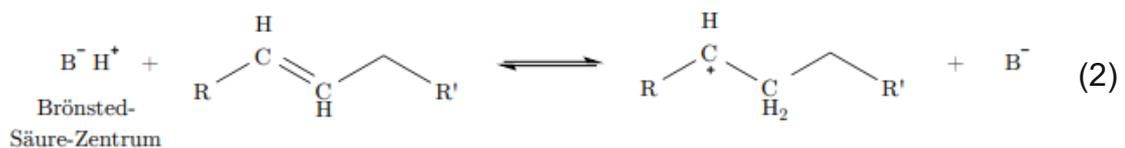
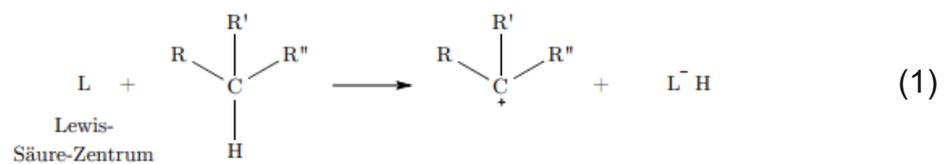
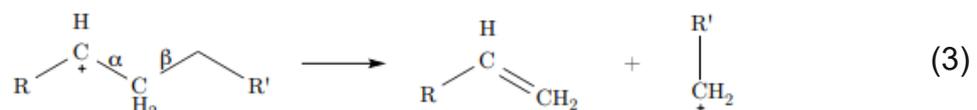


Abbildung 4 Produktspektren des thermischen und katalytischen Crackens [12]

Der Primärschritt des katalytischen Crackens ist die Entstehung des Carbeniumions. Dies kann über zwei Wege geschehen: entweder über die Abstrahierung eines Hydridions an der Oberfläche des Katalysators durch ein Lewis-Säure-Zentrum, oder durch das Anlagern eines Protons von einem Brønsted-Säure-Zentrum im Inneren des Katalysators an eine Doppelbindung.



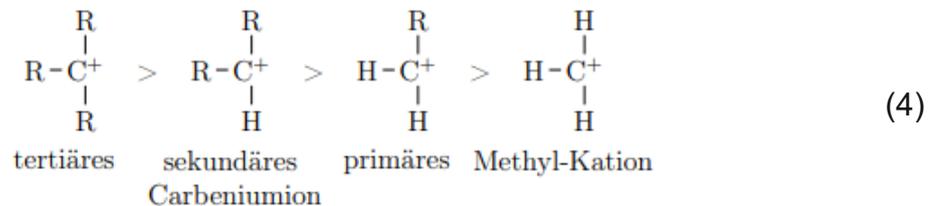
Nach der Bildung des Carbeniumions kommt es zur eigentlichen Crackreaktion, der β -Spaltung von einer C-C-Bindung, die in Formel (3) dargestellt ist.



Das sich dabei bildende Carbeniumion kann nun wieder eine β -Spaltung durchführen. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis das Carbeniumion ein Proton an den Katalysator abgibt und sich ein Olefin bildet, oder bis das Carbeniumion ein Hydridion von einem Donor, wie zum Beispiel vom entstehenden Koks, abspaltet und sich zum Paraffin umwandelt [8]. Da durch die β -Spaltung Olefine entstehen, enthält das Produkt des katalytischen Crackens einen hohen Anteil an Olefinen.

Neben der gewünschten β -Spaltung treten auch andere Reaktionen, wie Isomerisierungsreaktionen und Hydridübertragungsreaktionen, auf.

Die Isomerisierungsreaktionen treten auf, da die Stabilität der Carbeniumionen durch Alkyl-Gruppen mittels +I Effekt erhöht wird. So ist, wie in Formel (4) zu sehen ist, die Stabilität des tertiären Carbeniumions am höchsten und sinkt mit der sinkenden Anzahl der stabilisierenden Alkylgruppen.



Daher kommt es beim katalytischen Cracken häufig zu Isomerisierungsreaktionen, bei denen sich die Carbeniumionen zu stabileren Formen umwandeln, wodurch die vermehrt verzweigten Crackprodukte entstehen. Diese verzweigten Produkte bringen den Vorteil mit sich, dass sie die Oktanzahl von Benzin erhöhen.

Die Hydridübertragungsreaktion spielt beim katalytischen Cracken eine zentrale Rolle, da diese zum Abbruch des katalytischen Crackens unter Entstehung eines Olefins und der Entstehung von Koks beiträgt [8]. Dabei gibt ein Donor an ein Carbeniumion ein Hydridion ab, wodurch dieses ein Paraffin bildet, wobei der Donor sich durch Zyklisierungen, Umlagerungen und weiterer Hydrid-Abgabe zu einem Aromaten oder einem cyclischen Olefin umwandelt. Diese Hydrid-Abgabe ist notwendig, damit sich niedrigmolekulare Produkte bilden können, da diese ein höheres Wasserstoff-zu-Kohlenstoff-Verhältnis haben als die hochmolekularen Edukte. Die entstehenden Aromaten und cyclischen Olefine bilden durch Alkylierungs-, Kondensations- und Polymerisationsreaktionen polycyclische Verbindungen, welche den Koks bilden.

Dieser Koks belegt die Oberfläche des Katalysators und deaktiviert diesen, weswegen der Cracking-Prozess heute als Wirbelschicht und nicht wie früher als Festbettprozess realisiert wird. Mit einer Wirbelschicht ist es möglich, den Katalysator kontinuierlich auszutragen, um ihn in einem anderen Reaktor zu regenerieren und einen hohen Grad an thermischer Homogenität im Reaktor und Regenerator zu erreichen. Außerdem

erhält man eine kürzere Kontaktzeit vom Feed im Reaktor mit intensivem Kontakt mit dem Katalysator. Durch diese Vorteile ist der Wirbelschichtprozess besser steuerbar und es kommt zu weniger Overcracking.

2.2 Wirbelschichttechnik

Als Wirbelschicht bezeichnet man eine Schüttung von Feststoffpartikeln, die von einem vertikalen Fluidstrom mit geringerer Dichte in Schwebelage gebracht wird. Dieser Vorgang wird als Fluidisierung bezeichnet. Dabei nimmt die Schüttung der Feststoffpartikel einen flüssigkeitsähnlichen Zustand an. Durch diesen flüssigkeitsähnlichen Zustand kommt es zu einer relativ homogenen Temperatur- und Stoffverteilung in der Wirbelschicht, einem hohen Wärmeübergang zwischen Wirbelschicht und Heiz- bzw. Kühlflächen, sowie durch die kleine Korngröße zu einer großen Austauschfläche zwischen Gas und Feststoff. [15]

Damit es zur Fluidisierung kommt, muss der Druckabfall, der beim Durchströmen des Festbettes auftritt, größer sein als die Gewichtskraft abzüglich der Auftriebskraft der Feststoffschüttung im Fluid. Dadurch ergibt sich die grundlegende Fluidisierungsbedingung:

$$\Delta p = (1 - \varepsilon)(\rho_p - \rho_f) \cdot g \cdot H \quad (5)$$

Solange eine Wirbelschicht vorliegt, bleibt dieser Druckverlust praktisch konstant, da die Wirbelschicht sich zwar mit zunehmender Gasgeschwindigkeit ausdehnt, aber dadurch auch die Porosität zunimmt (H und ε nehmen zu).

Beim vertikalen Durchströmen einer Feststoffpartikelschüttung kann dieser annähernd konstante Druckverlust auch beobachtet werden, siehe Abbildung 5.

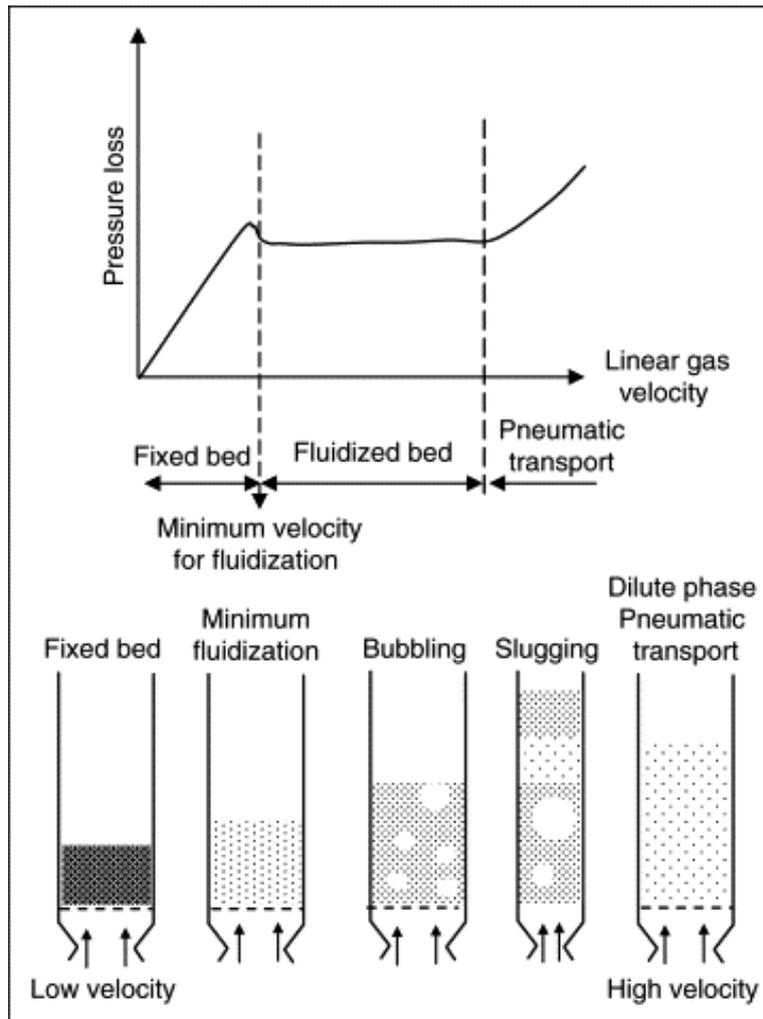


Abbildung 5 Druckverlauf bei der Durchströmung einer Partikelschüttung [8]

In Abbildung 5 ist zu sehen, wie sich der Druckverlust in der Schüttung mit der Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit des Fluids verändert und welche Zustände die Partikelschüttung dabei durchwandert. Bei geringen Geschwindigkeiten bildet sich eine homogene Wirbelschicht aus, bei der das Fluid und der Feststoff gleichmäßig verteilt sind. Bei höherer Geschwindigkeit bilden sich inhomogene Wirbelschichten aus. Zu diesen zählen die blasenbildende und die stoßende Wirbelschicht. Bei noch höherer Geschwindigkeit kommt es zum Partikelaustrag (pneumatischem Transport). Dieser Betriebszustand wird in zirkulierenden Wirbelschichten ausgenutzt. Der ausgetragene Feststoff wird vom Fluidstrom abgeschieden und wieder rückgeführt.

In Abbildung 5 sind auch die zwei Grenzen der Wirbelschicht zu sehen: zum einen die Lockerungsgeschwindigkeit, also die minimale Fluidgeschwindigkeit bei der es zur Fluidisierung kommt, und zum anderen die Schwebegeschwindigkeit, nach deren Überschreitung, es zum Feststoffaustrag kommt.

Die Lockerungsgeschwindigkeit kann entweder experimentell bestimmt werden, oder rechnerisch durch die Gleichung:

$$U_L = \frac{\mu}{\rho_g \cdot d_{sv}} (\sqrt{33,7^2 + 0,0408 \cdot Ar} - 33,7) \quad (6)$$

Wobei die Archimedeszahl durch den folgenden Zusammenhang gegeben ist:

$$Ar = \frac{\rho_g \cdot d_{sv}^3 \cdot (\rho_p - \rho_f) \cdot g}{\mu^2} \quad (7)$$

Die Schwebegeschwindigkeit ist die Obergrenze der Fluidgeschwindigkeit für eine stationäre Wirbelschicht, da es nach deren Überschreitung zum Feststoffaustrag kommt. Die Schwebegeschwindigkeit ist jene Geschwindigkeit, bei welcher das Partikel noch nicht aus der Wirbelschicht ausgetragen wird. Diese ist erreicht, wenn die Widerstandskraft, die der Fluidstroms am schwebenden Einzelpartikel ausübt, plus der Auftriebskraft des Partikels im Fluid, gleich der Gewichtskraft des Partikels ist, siehe Abbildung 6. Wenn die Summe der Auftriebskraft und Widerstandskraft größer als die Gewichtskraft ist, kommt es zum Austrag des Partikels.

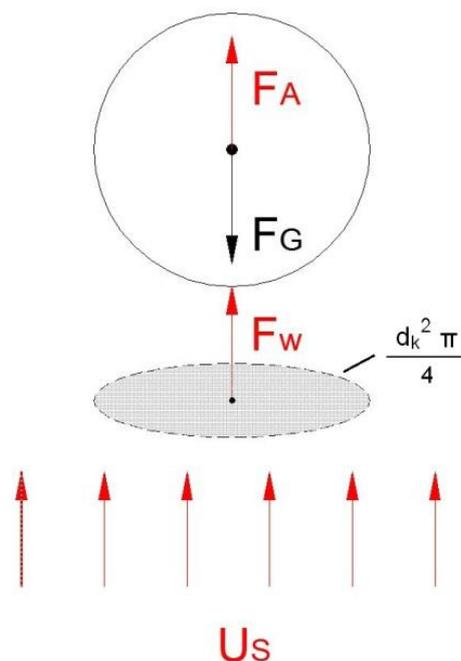


Abbildung 6 Kräftegleichgewicht für einen Einzelpartikel [16]

Dieser Zusammenhang wird durch die nachfolgende Formel beschrieben:

$$F_G = F_A + F_W$$

$$\frac{\pi}{6} \cdot d_K^3 \cdot \rho_p \cdot g = \frac{\pi}{6} \cdot d_K^3 \cdot \rho_f \cdot g + c_W \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d_K^2 \cdot \frac{\rho_f \cdot U_S^2}{2} \quad (8)$$

Daraus ergibt sich für die Schwebegeschwindigkeit:

$$u_S = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_p - \rho_f}{\rho_f} \cdot \frac{d_K \cdot g}{c_W}} \quad (9)$$

Der Widerstandsbeiwert c_W muss in Abhängigkeit von der Reynoldszahl, die Auskunft über den Strömungszustand gibt, bestimmt werden.

Das Verhalten von Gas - Feststoff - Wirbelschichten lässt sich nach der Partikelklassifikation nach Geldart abschätzen. Bei der Partikelklassifikation nach Geldart wurden anhand des Partikeldurchmessers und der Dichtedifferenz zwischen Fluid und Partikel vier Gruppen von Partikelklassen bestimmt. Anhand dieser zwei Größen leiten sich die entscheidenden Kräfte für das Verhalten einer Partikelschüttung ab: die Kräfte, die das Fluid auf die Partikel ausübt, und die Anziehungskräfte zwischen den Partikeln.

Geldart's powder classification

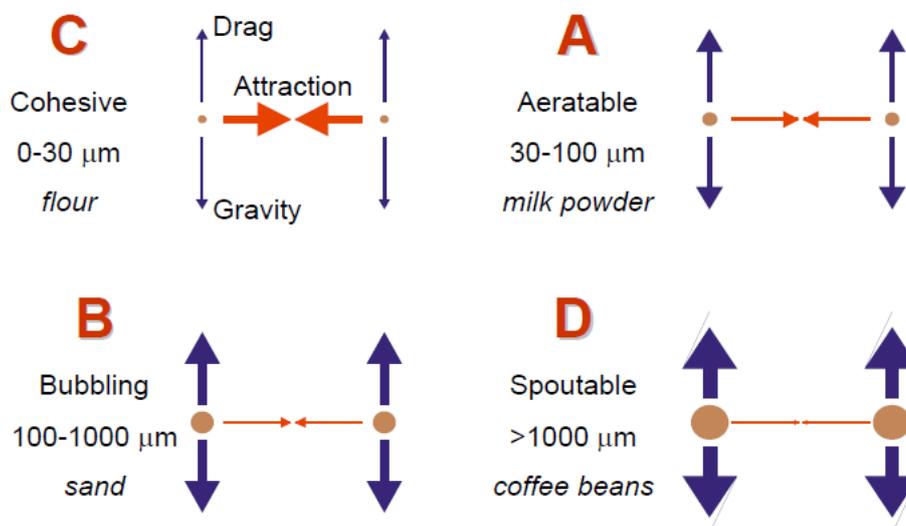


Abbildung 7 Geldart-Gruppen [16]

C- Gruppe: Alle Materialien mit kohäsiven Verhalten fallen in diese Gruppe. Da hier Anziehungskräfte zwischen den Partikeln überwiegen, bilden die Materialien, statt zu fluidisieren, Kanäle und Pfropfen aus. Eine Fluidisierung kann nur durch zusätzliches Rühren oder Vibrationen erreicht werden, deshalb werden für diese Gruppe nur Wirbelschichtprozesse verwendet, wenn der Einsatz anderer Techniken nicht möglich ist.

A- Gruppe: Bei dieser Gruppe kommt es nach dem Überschreiten der Lockerungsgeschwindigkeit zuerst zu einer homogenen Expansion und erst bei höheren Geschwindigkeiten zur Blasenbildung. Diese Gruppe ist gut geeignet für expandierende und zirkulierende Wirbelschichten, sowie für den pneumatischen Transport. Industrielle katalytische Crackanlagen arbeiten meistens mit dieser Art von Partikeln.

B- Gruppe: Hier beginnt, durch die vernachlässigbaren Anziehungskräfte zwischen den Partikeln, die Blasenbildung direkt nach der Lockerungsgeschwindigkeit, dadurch ist eine gute Feststoffdurchmischung gegeben.

D- Gruppe: Partikel dieser Gruppe bilden sprudelnde Wirbelschichten, wegen der großen Partikeldurchmesser und hohen Dichte der Feststoffschüttung aus. Das Gas erreicht im Vergleich zu den Gasblasen hohe Geschwindigkeiten.

In Abbildung 8 sind Beispiele für verschiedene Partikelschüttungen und ihrer Einteilung in die Geldart-Gruppen zu sehen.

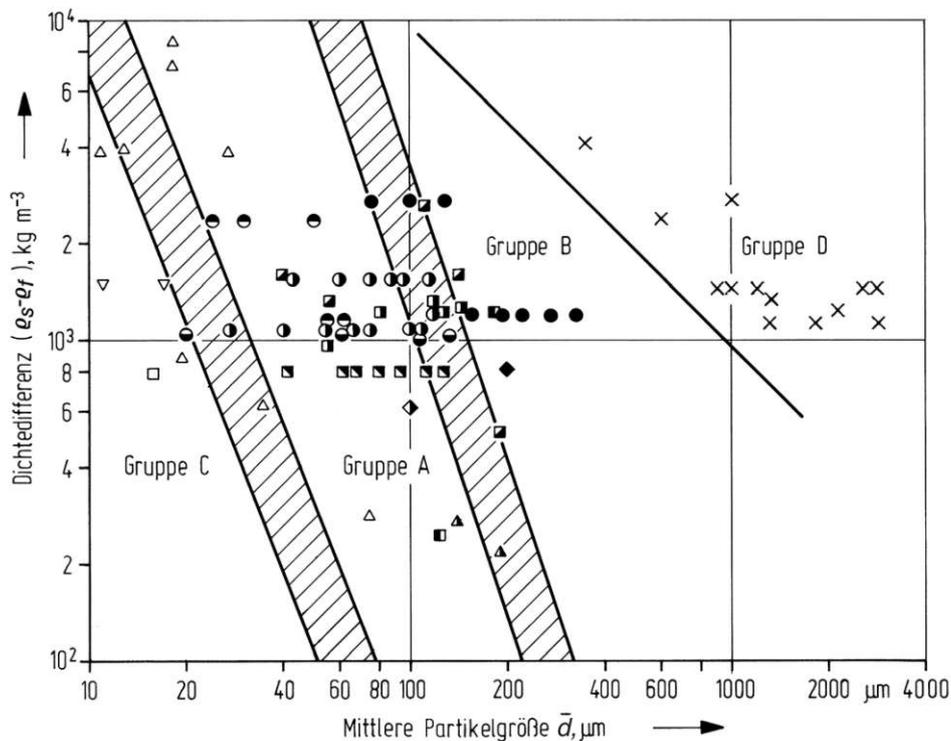


Abbildung 8 Partikelklassifikation nach Geldart [16]

2.3 FCC-Prozess

Beim katalytischen Cracken entsteht Koks, der sich am Katalysator absetzt und dessen Aktivität verringert. Früher war deswegen entweder ein diskontinuierlicher Betrieb, bei dem der Prozess unterbrochen wurde, um den Katalysator durch Abbrennen des Kokes zu regenerieren, oder ein Betrieb, bei dem Katalysator über Förderanlagen zwischen Reaktor und Regenerator hin und her bewegt wurde, nötig. Um gleichbleibende Katalysatoraktivität gewährleisten zu können, wird heutzutage in zirkulierenden Wirbelschichtanlagen katalytisch gecrackt. Die typische industrielle FCC-Einheit, siehe Abbildung 9, teilt sich in drei Prozesszonen, Riser, Stripper und Regenerator auf.

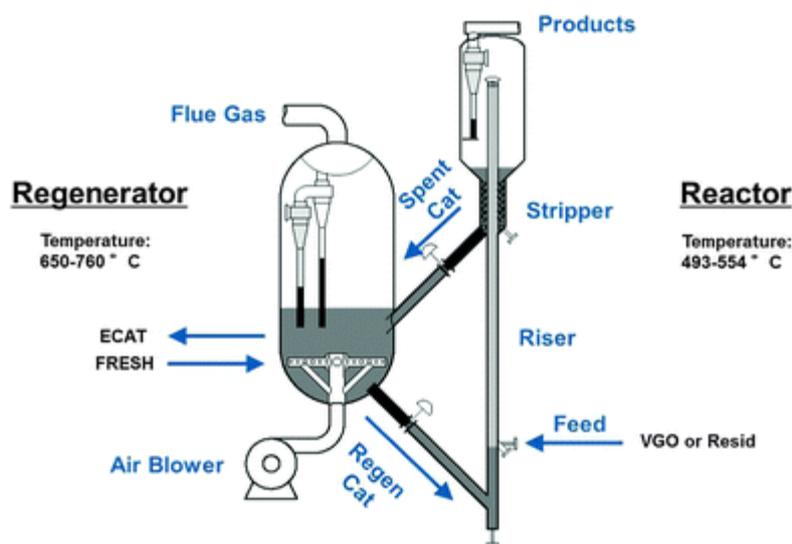


Abbildung 9 FCC-Einheit [17]

Im Betrieb wird der auf zwischen 300-420 °C vorgeheizte Feed mit Wasserdampf in den Riser eingesprüht.[8] Dieser Prozessdampf dient zur effektiven Zerstäubung des Feeds, um zu verhindern, dass sich große Tröpfchen des Feeds am Katalysator festsetzen. Des Weiteren muss die Vorwärmtemperatur des Feeds so hoch gewählt werden, dass dieser beim Kontakt mit dem Katalysator verdampft und nicht als Tröpfchen direkt zu Koks umgewandelt wird, aber nicht so hoch, dass es im Vorwärmofen durch thermisches Cracken zur Koksablagerung kommt. Außerdem dient der Wasserdampf dazu, den Feed in der Gasphase zu verdünnen, um die Ausbeute zu erhöhen. Dazu kommt der frisch regenerierte, 650-760 °C heiße, Katalysator in den Riser. Der Katalysator bringt die benötigte Wärme, die für Verdampfung und die endothermen Crackreaktionen, die im Riser stattfinden, mit. Die Reaktionstemperatur wird durch die Menge an zugeführtem Katalysator gesteuert. Durch die Verdampfung des Feeds und die Vergrößerung des Gasvolumens durch das Cracken kommt es im Riser zu einem pneumatischen Transport, während dem die Reaktionen des katalytischen Crackens ablaufen. Die Aufenthaltszeit der Kohlenwasserstoffe im Riser beträgt zwischen 1 und 5 s.

Nach dem Austritt aus dem Riser wird das Produktgas vom Katalysator mittels Zyklonen abgetrennt. Der abgetrennte Katalysator wird in den Stripper geleitet, wo er im Gegenstrom mit Prozessdampf fluidisiert wird. Dadurch wird gewährleistet, dass der Katalysator kein Produktgas mit in den Regenerator schleppt, da der Dampf das am Katalysator anhängende Produktgas vom Katalysatorstrom in den Produktgasstrom mitreißt. Gleichzeitig kann der Dampf dazu genutzt werden, die Temperatur nach dem Riser schnell zu senken, damit es im Produktgas ohne Anwesenheit des Katalysators nicht zu sekundären thermischen Crackreaktionen kommt. Durch das Strippen wird die Ausbeute an Produktgas erhöht und die benötigte Sauerstoffmenge zum Regenerieren des Katalysators gesenkt.

Nach dem Stripper gelangt der mit Koks beladene Katalysator in den Regenerator. Der Katalysator wird hier mit Luft zu einer turbulenten Wirbelschicht fluidisiert, um eine möglichst homogene Temperatur während dem Koksabbrand zu gewährleisten und eine gute Durchmischung zwischen Katalysator und Luft zu erhalten. Wenn möglich, wird Luft im geringen Überschuss zugeführt, um ein möglichst vollständiges Abbrennen des Koks zu gewährleisten. Bei manchen Anlagen wird der Koks unter hohem Kohlenstoffmonoxidaustoß nur teilweise abgebrannt. Bei dieser Betriebsweise spricht man von Partial Burn. Die bei der Verbrennung freigewordene thermische Energie wird genutzt, um den Katalysator auf die benötigte Temperatur zu bringen, bevor dieser zurück in den Riser geführt wird.

Wie in Abbildung 10 zu sehen ist, wird das aus dem Riser kommende Produktgas fraktioniert, vom Wasser getrennt und an die weiteren Raffinerieprozesse weitergeleitet. Das Abgas des Regenerators wird durch Zyclone vom Katalysator befreit, zur Erzeugung von überhitztem Dampf genutzt und dann der Gasreinigung zugeführt.

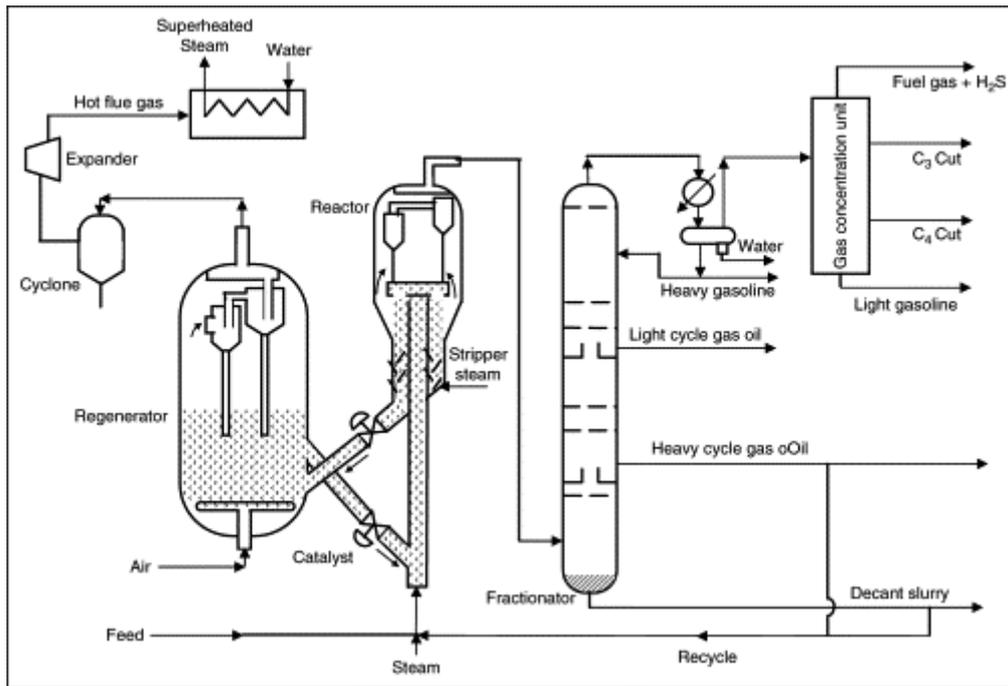


Abbildung 10 Prozessströme der FCC und anschließende Abläufe [8]

Für die katalytische Crackreaktion sind die entscheidenden Einflussgrößen die Verweilzeit und Temperatur im Riser, die Katalysatoraktivität und das Verhältnis des Katalysatormassenstroms zum Feedmassenstrom, auch C/O-Verhältnis genannt. Generell nimmt mit Zunahme dieser Größen die Cracktiefe und damit der Umwandlungsgrad zu, also der Anteil an größeren Molekülen im Produkt nimmt ab und der Anteil der Benzinfraktion nimmt zu. Dies geschieht bis zu dem Punkt, an dem in der schweren Fraktion nur mehr stabilere Moleküle vorliegen. Dann beginnt die Benzinfraktion abzunehmen und die Gasfraktion nimmt zu. Dieser Vorgang wird als Overcracking bezeichnet.

2.3.1 Katalysator

Als Katalysator werden Zeolith-Partikel mit eng verteilter Partikelgröße um ca. 75 μm gewählt, die sich entsprechend der Geldart-Gruppe A verhalten. Bei der Herstellung des Katalysators können durch Zugaben von seltenen Erden, Metallen oder durch die Mischung verschiedener Zeolith Strukturen und durch Zugabe von Bindemitteln und Füllmitteln die Katalysatoreigenschaften auf den Feed und das gewünschte Produktspektrum zugeschnitten werden.

Zeolithe sind Mineralien, deren Gitterstruktur aus AlO_4^- - und SiO_4 - Tetraedern aufgebaut ist. Die negativ geladenen Aluminiumzentren sind Brønsted und Lewis Säuren. Diese Eigenschaft ermöglicht es ihnen als Katalysator zu agieren und ermöglichen ionische Crackreaktion. Von den 232 bekannten Zeolithstrukturen sind für die heutigen FCC-Katalysatoren nur die Zeolith Y- und ZSM5- Struktur von Bedeutung [18], wobei Y-Zeolith die Hauptkomponente ist. Die Struktur des Y-Zeolith ist die

Faujasitstruktur. Wie in Abbildung 11 zu sehen ist, besteht die Faujasitstruktur aus Sodalithkäfigen die mittels hexagonalen Prismen verbunden sind, diese bilden sogenannte Superkäfige aus. Diese Superkäfige bilden Poren mit einem Durchmesser bis zu 8 Å, welche auch großen Molekülen erlauben ins Innere des Katalysators zu gelangen. [8]

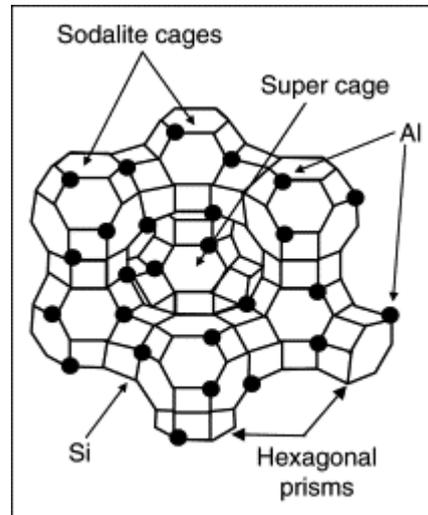


Abbildung 11 Y-Zeolith Struktur [8]

ZSM5-Zeolith wird als Additiv verwendet, um die Octanzahl und die Olefinausbeute zu erhöhen. Die Eigenschaften der Zeolithe, wie Aktivität und Selektivität, können noch mit seltenen Erden modifiziert werden. Die Binde- und Füllmittel dienen dazu, die Zeolithe zusammenzuhalten und deren Struktur zu stabilisieren. [11]

2.4 Katalytisches Cracken bei hohen Temperaturen

Wie bereits erwähnt, wenn beim katalytischen Cracken die Temperatur erhöht wird, erhöht sich die Cracktiefe. Das bedeutet, dass mehr Koks und niedrig siedende Komponenten erhalten werden. Dabei erhöht sich zuerst die Benzinausbeute, bis diese ein Maximum erreicht hat. Ab diesem Punkt spricht man von Overcracking. Overcracking bedeutet, dass sich die Ausbeute von Crack Benzin und Diesel vermindert und die Entstehung von Crackgas zunimmt. Dies liegt daran, dass es sich bei der β -Spaltung, der Crackreaktion des ionischen Crackens, um eine endotherme Reaktion handelt, welche durch die erhöhte Temperatur begünstigt wird und dadurch leichter und öfter abläuft. Durch Dehydrierung steigt die Entstehungsrate von Olefinen. Deswegen muss, um eine hohe Olefin Ausbeute sicherzustellen, ein Katalysator verwendet werden, der die Auftrittswahrscheinlichkeit von Hydridübertragungsreaktionen verringert. [8], [14], [19]

Da bei dieser Arbeit statt mit den üblichen 480-550 °C bei 570 °C gearbeitet wird, wird erwartet, dass ein höherer Crackgasanteil bei den Produkten erhalten wird.

2.5 Katalytisches Cracken von Bioölen

Während Kohlenwasserstoffe im Erdöl als Parafine oder Aromaten vorliegen, handelt es sich bei Bioölen um Triglyceride mit teils auch ungesättigten Fettsäuren. Triglyceride sind die Ester aus dem 3-wertigen Alkohol Glycerin und Fettsäuren. Daraus ergibt sich, neben dem Auftreten freier Doppelbindungen, der zweite Unterschied: Diese Triglyceride weisen einen im Vergleich zum Erdöl hohen Sauerstoffanteil auf. Deshalb fällt beim Cracken von Bioölen immer auch eine Wasserphase bei den flüssigen Produkten an. Da in der Industrie mit Wasserdampf während des Crackprozesses gearbeitet wird, stellt dieses entstehende Wasser kein großes Problem dar. Beim katalytischen Cracken von Bioölen wurden die zwei Reaktionswege über Decarboxylierung und Desoxygenierung identifiziert, diese sind in Abbildung 12 dargestellt. [20]

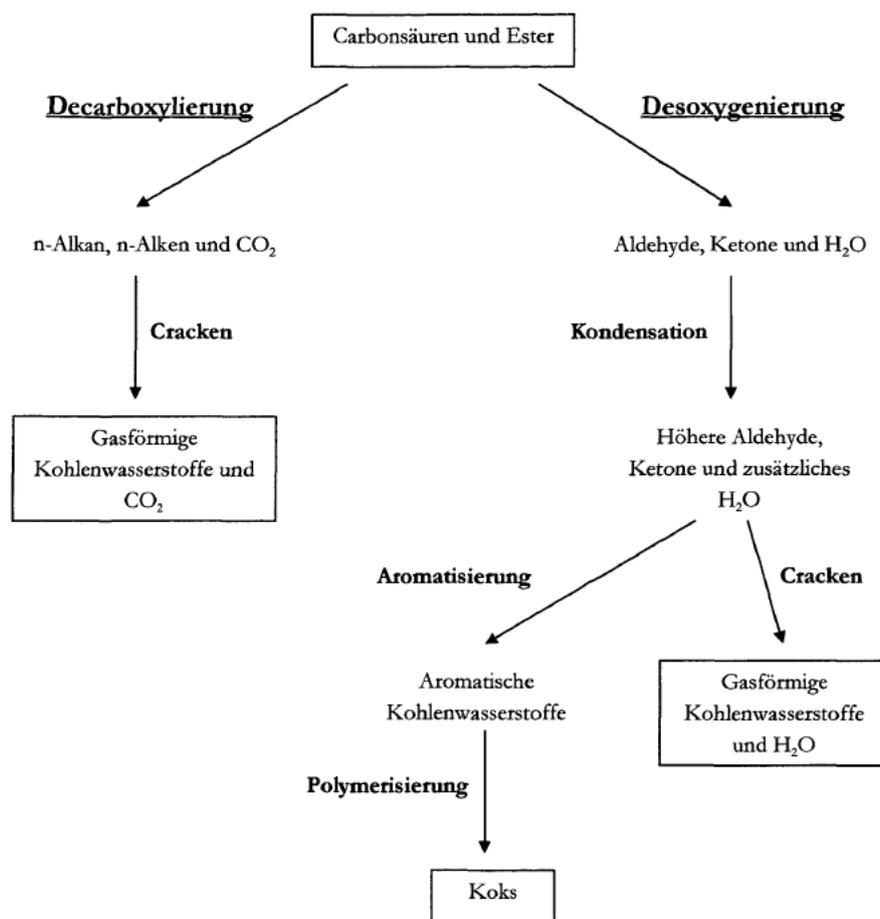


Abbildung 12 Reaktionswege des katalytischen Crackens von Bioölen [20]

Beim Decarboxylierungspfad spaltet sich als erstes Kohlendioxid aus dem Ester ab. Die dadurch entstehende Kohlenwasserstoffreste werden wie einen Erdölverbindung katalytisch gecrackt. [20]

Beim Desoxygenierungspfad bilden sich Keton-Verbindungen unter Wasserabspaltung. Die Keton-Verbindungen entstehen durch Kondensationsreaktionen zwischen Estern und Säuren. Diese entstehenden Ketone können dann auch weiter kondensieren. Die entstehenden Ketone werden schlussendlich gecrackt oder polymerisieren zu aromatischen Systemen. [20]

2.6 Kunststoffpyrolyse

Bei der Kunststoffpyrolyse handelt es sich um einen Prozess, der es ermöglicht Kunststoff in Produkte umzuwandeln, die zum Beispiel der Erdölraffinerie zugeführt werden können. Der große Vorteil dieses Verfahrens im Gegensatz zu anderen Recyclingmethoden von Kunststoff ist, dass gemischte, ungewaschene und vergilbte Kunststoffe verwendet werden können.[21] Zugunsten für die Produktqualität wird trotzdem grob sortiert, zum Beispiel wird PVC entfernt, damit kein Chlor im Produkt landet.

Die Kunststoffpyrolyse ist prinzipiell ein thermischer Crack-Prozess, bei dem Kunststoff unter Ausschluss von Sauerstoff zu kurzkettigen Produkten gespalten wird. Die Produkte der Kunststoffpyrolyse sind flüssige, gasförmige und feste Kohlenwasserstoffe, die große Ähnlichkeit zu den Crackprodukten aus der Erdölraffinerie aufweisen.[21] Neben- und Abfallprodukte des Prozesses sind Pyrolysekoks und Asche.

Die Zusammensetzung der entstehenden Produkte hängt von mehreren Faktoren ab [21]:

- **Die chemische Zusammensetzung der Kunststoffe** wirkt sich auf die primär entstehenden Bruchstücke der Polymerketten aus, sowie auf das vermehrte Vorkommen von Elementen wie Wasserstoff und Chlor in der Gasphase. Außerdem hat die Zusammensetzung einen Einfluss auf den Kohlenstoffanteil in der Festphase. Dadurch, dass für mehrere kleine Moleküle mehr Wasserstoff benötigt wird als für ein langkettiges Molekül, fällt bei Kunststoffen mit längeren Polymerketten mehr Koks an.
- Durch hohe **Temperatur und Aufheizraten** wird die Entstehung kleiner Moleküle bevorzugt, da wie beim Cracken die Spaltreaktionen von Molekülbindungen durch hohe Temperaturen positiv beeinflusst werden.
- Bei längerer **Pyrolysezeit** erhöht sich die Wahrscheinlichkeit von sekundären Reaktionen, wodurch mehr Koks und Pyrolyseöl, sowie thermisch stabilere Produkte entstehen.

- **Der Druck** wirkt sich auf die Sekundärreaktionen in der Gasphase aus. Bei niedrigerem Druck kommt es zu weniger Sekundärreaktionen in der Gasphase und es bleiben kleinere und reaktivere Produkte erhalten.
- **Die Zusammensetzung der Gasphase** bei der Pyrolyse hat großen Einfluss auf den Prozess. Durch die Anwesenheit von inerten Gasen werden die Gasprodukte verdünnt, wodurch Sekundärreaktionen behindert werden. Wenn der Pyrolyse Wasserstoff zugeführt wird, entstehen mehr gesättigte gasförmige Produkte und weniger Koks. Reste von Sauerstoff erhöhen die Reaktionstemperatur und es entstehen sauerstoffhaltige Nebenprodukte. Bei der absichtlichen Sauerstoffzufuhr handelt es sich nicht um einen Pyrolyseprozess, sondern um eine Vergasung oder Verbrennung.
- **Die Verwendung von Katalysatoren** wie beim Cracken führt zu einer Veränderung der Kinetik und des Mechanismus der Pyrolyse. Dadurch kommt es bei der katalytischen Pyrolyse zu einer Veränderung des Produktspektrums, dieses gleicht dem Produktspektrum des katalytischen Crackens. Ohne Katalysator entspricht die Verteilung der Produkte eher jener des thermischen Crackens.
- **Additive und Verunreinigungen der Kunststoffe** verdampfen oder veraschen meistens, können sich aber auch auf die Pyrolyse auswirken.

3 Methodik

3.1 Versuchsplanung und Feeds

Im Zuge dieser Arbeit wurden zwei Versuchsreihen mit je zwei Versuchen durchgeführt. Es wurde eine mittlere Risertemperatur von 570 °C gewählt, um die Ergebnisse mit vorhergegangenen Versuchen, die bei 550 °C durchgeführt wurden, zu vergleichen.

Bei allen Versuchen wurde die Anlage zum gewünschten Betriebspunkt gebracht und, nachdem alle Prozessparameter sich stabilisiert hatten, dreimal für 15 Minuten eine Probennahme durchgeführt. Dann wurde das Produktgas analysiert und die Umlaufrate bestimmt. Es wurde ein Anteil von 10% Pyrolysekondensat gewählt, da bei der Testreihe mit 550 °C Risertemperatur festgestellt wurde, dass der Einfluss von einem kleineren Anteil an Pyrolysekondensat auf das Produktspektrum und den Anlagenbetrieb schwerer zu beobachten ist.

Nach der erfolgreichen Durchführung der Versuchsreihen wurde mit dem restlichen Pyrolysekondensat getestet, ob es möglich ist, dieses in purer Form in die Anlage zu fördern und zu cracken.

Die Bezeichnung der Versuche ergibt sich aus der Feedzusammensetzung und der Risertemperatur. Die Abkürzungen wurden wie folgt gewählt: VGO ist hydriertes Vakuumgasöl, UCO ist Used Cooking Oil und PC steht für Kunststoffpyrolysekondensat.

Tabelle 1 Versuchsbezeichnung

Bezeichnung	Feedzusammensetzung [m%]			Risertemperatur [°C]
	VGO	UCO	PC	
VGO_570	100	0	0	570
VGOPC10_570	90	0	10	570
UCO_570	0	100	0	570
UCOPC10_570	0	90	10	570
VGO_550	100	0	0	550
VGOPC10_550	90	0	10	550
UCO_550	0	100	0	550
UCOPC10_550	0	90	10	550
PC_550	0	0	100	550

Die Ergebnisse der Versuche bei 550 °C von Vakuumgasöl stammen aus den Daten, die zur *Conference Chemical Recycling - Beyond Thermal Use of Plastic and other Waste* [22] präsentiert wurden. Die Ergebnisse der Versuche mit Used Cooking Oil stammen aus den experimentellen Arbeiten, die für die Dissertation *Advanced sustainability in FCC cracking: Biogenic and recycled feedstocks in the fluid catalytic*

cracking process von Florian Knaus [23] durchgeführt wurden. Bei beiden dieser vorhergegangenen Versuchsreihen wurden dieselbe Anlage, der gleiche Katalysator und identische Feeds verwendet wie in dieser Arbeit. Aus dieser Tatsache ergibt sich eine hohe Aussagekraft über den Einfluss der Temperatur auf den Crackprozess, da dies die einzige Variable ist, die geändert wurde.

3.1.1 VGO

In dieser Arbeit wird die Abkürzung VGO für hydriertes Vakuumgasöl verwendet. Vakuumgasöl ist das Kopfprodukt der Vakuumdestillation von Rohöl, bei dem in diesem Fall durch Hydrierung Schwefel und Stickstoff neben diversen, in Erdöl vorkommenden, Schwermetallen entfernt wurden, um den Katalysator zu schützen und um die Produkte des FCC-Prozesses möglichst frei von diesen Störstoffen zu halten. Vakuumgasöl wird in der Industrie als einer der Haupteinsatzstoffe für den FCC-Prozess verwendet. In Tabelle 2 sind die wichtigsten Kenndaten des verwendeten VGO zu finden, die Siedekurve ist in Abbildung 13 dargestellt.

Tabelle 2 Kenndaten VGO

Dichte bei 15 °C [kg/m ³]	890
aromatischer Anteil [m%]	32,6
Kohlenstoffanteil [m%]	87,8
Wasserstoffanteil [m%]	12,2
Vanadiumgehalt [mg/kg]	2
Nickelgehalt [mg/kg]	2
Stickstoffgehalt [mg/kg]	143
Schwefelgehalt [mg/kg]	214

3.1.2 UCO

Die Abkürzung UCO steht für „Used Cooking Oil“, also Altspeiseöl. Das UCO stammt aus dem niederösterreichischen Altölsammelsystem „NÖLI“. Die Richtlinien des „NÖLI“ Systems schreiben vor, was dem System zugeführt werden darf und was nicht (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3 NÖLI Bestandteile [24]

Erlaubt	Verboten
gebrauchte Frittier- und Bratfette/-öle	Mineral-, Motor- und Schmieröle
Öle von eingelegten Speisen	andere Flüssigkeiten und Chemikalien
Butterschmalz und Schweineschmalz	Mayonnaisen, Saucen und Dressings
verdorbene und abgelaufene Speiseöle & -fette	Speisereste und sonstige Abfälle

Durch die Spannweite der Infrastruktur des Systems, von privaten Haushalten bis zu gastronomischen Betrieben, kann keine genaue Zusammensetzungen des Altöls angegeben werden, aber das Altöl deckt einen großen Bereich an Ölen und Fetten ab. Vor der Verwendung des Altöls wurden Speisereste und andere Feststoffe vom Öl durch Filtration entfernt und die Wasserphase abgetrennt. In dieser Arbeit wird mit UCO dieses aufgereinigte Altöl gemeint.

Die nach DIN EN ISO 27107:2010-08 [25] bestimmte Peroxidzahl und die nach DIN EN ISO 660:2020-12 [26] bestimmte Säurezahl des UCO, sowie die Grenzwerte für Speisefette und Speiseöle laut dem *Österreichischen Lebensmittel Handbuch* [27] sind in Tabelle 4 zu sehen.

Tabelle 4 Peroxid und Säurezahl des UCO

	UCO	raffinierte Speisefette und Öle	nicht raffinierte Speisefette und Öle
Peroxidzahl [Milliäquivalente aktiver Sauerstoff/kg Fett oder Öl]	57,6	bis 5,0	bis 10,0
Säurezahl [mg KOH/g Fett oder Öl]	0,95	bis 0,6	bis 4,0

Die Peroxidzahl und die Säurezahl sind beides Maßzahlen, die angeben, wie weit ein Speisefett bzw. Öl schon degradiert ist, und ob dieses noch als Lebensmittel einsetzbar ist. Die Säurezahl gibt an wie viele freie Fettsäuren im UCO vorliegen und die Peroxidzahl gibt an, wie viele Doppelbildungen im UCO von Sauerstoff oxidiert wurden. Da es sich hier um raffinierte Öle handelt, sind die Peroxid und Säurezahl deutlich überschritten, somit lässt das UCO keine Verwendung mehr als Lebensmittel zu. Dadurch steht die Verwendung dieses Speisealtöls als FCC-Ausgangsprodukt nicht im Konflikt mit der Nahrungsmittelproduktion, allerdings steht sie in Konkurrenz zu Biodiesel und zur hydrierten Pflanzenöl-Produktion.

3.1.3 PC

PC steht für Kunststoffpyrolysekondensat. Dieses PC wurde von einer Pyrolyseversuchsanlage in Karlsruhe, Deutschland, hergestellt und ist eine Mischung von verschiedenen Chargen des Pyrolyseprozesses von Kunststoffabfällen. Die ungefähre Zusammensetzung der pyrolysierten Kunststoffabfälle ist in Tabelle 5 zu sehen. [28]

Tabelle 5 Zusammensetzung des Kunststoffabfalls

LD-PE [m%]	35
HD-PE [m%]	17,5
PP [m%]	17,5
PS [m%]	10
ABS [m%]	5
PVC [m%]	7,5
PET [m%]	7,5
Diverse Verunreinigungen [m%]	<5

Das während dem Prozess entstehende heiße Produktgas wurde filtriert und anschließend kondensiert. Dadurch weist das entstehende Pyrolysekondensat einen niedrigen anorganischer Aschegehalt auf.

Tabelle 6 Kenndaten PC

Dichte bei 15 °C [kg/m ³]	875
aromatischer Anteil [m%]	34,9
Kohlenstoffanteil [m%]	82,3
Wasserstoffanteil [m%]	10,7
Sauerstoffanteil [m%]	4,5
Stickstoffgehalt [m%]	<1
Schwefelgehalt [m%]	<0,01
Anorganik [m%]	0,0078

In Abbildung 13 sind die Siedekurven des verwendeten VGO und des PC zu sehen. Da die Siedekurve von PC bei niedrigeren Temperaturen verläuft, lässt sich ableiten, dass im PC leichtere Kohlenwasserstoffe als im VGO vorliegen.

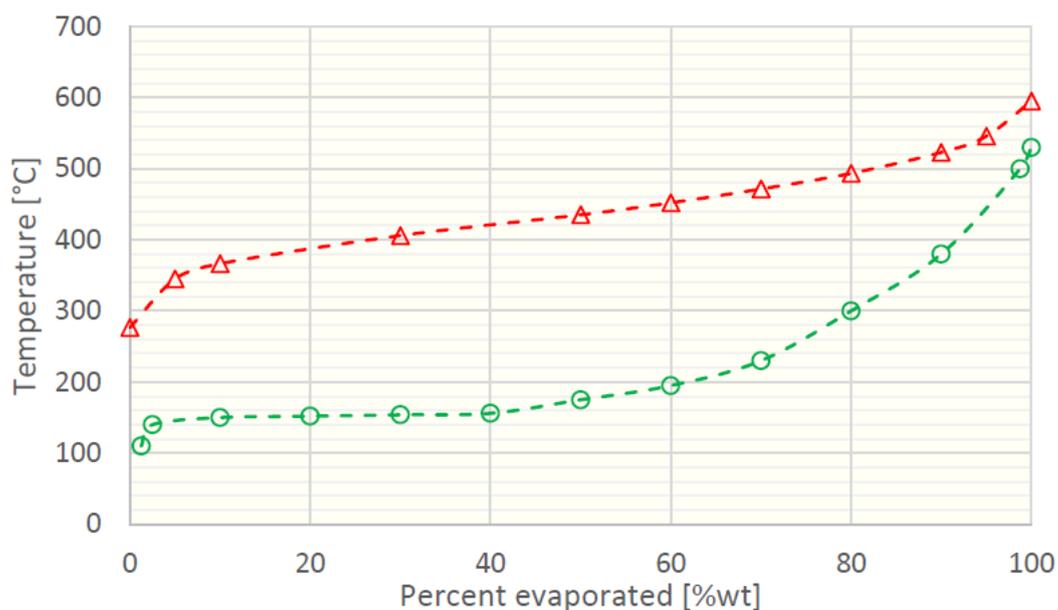


Abbildung 13 Siedekurve VGO (rot) und PC (grün) [22]

3.2 Katalysator

Für diese Arbeit wurde ein aus der Industrie stammender FCC-Katalysator verwendet. Der Katalysator stammt aus einer industriellen FCC-Anlage und wurde durch die vorherige Verwendung äquilibriert. Der Katalysator wurde mit Lanthanoxid und Ceroxid dotiert, um die Produktion von C3- und C4- Kohlenwasserstoffen zu erhöhen, insbesondere Propen und Butene. Die Katalysator-Partikel haben einen mittleren Durchmesser von 85 μm und einen mittleren Sauter-Durchmesser von 67,5 μm . [22]

3.3 Versuchsanlage

Die Versuche wurden an der FCC-Pilotanlage der Forschungsgruppe für Raffinerietechnik und Wirbelschichtsysteme am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften an der Technischen Universität Wien durchgeführt. Die Anlage wurde 2010 von P. Bielansky [29], nach dem Konzept einer intern zirkulierenden Wirbelschicht von A. Reichhold [30] entworfen und installiert und von A. Weinert weiterentwickelt [23].



Abbildung 14 Versuchsanlage im Rohzustand und betriebsbereit [29]

Statt, wie bei einer in der Industrie üblichen Wirbelschichtanlage, befinden sich bei einer intern zirkulierenden Wirbelschicht Reaktor und Regenerator innerhalb einer Apparatur, wie in Abbildung 14 und Abbildung 15 zu sehen ist. Durch diese Anordnung ergeben sich folgende Eigenschaften: einfachere Bauweise, geringerer Platzbedarf, sowie eine hohe Wärmekoppelung zwischen Regenerator und Riser. In der Industrie wird die Bauweise unter anderem wegen der schweren Zugänglichkeit des Risers und der damit verbunden aufwändigeren Wartung nicht verwendet. Außerdem ist der Katalysatorstrom nur indirekt über den Feed und einen Konus am Eingang in den Riser regelbar. Ein weiterer Grund ist die Wärmekopplung zwischen Riser und Regenerator. [23] Deswegen wird bei dieser Anlage, im Gegensatz zu einer Industrieanlage, bei der die Risertemperatur über den Katalysatormassenstrom geregelt wird, die Risertemperatur durch die Einstellung der Katalysatortemperatur mit zusätzlichen Heiz- und Kühlelementen im Regeneratorteil geregelt, was eine sehr genaue Temperatursteuerung und Unabhängigkeit von der im Regenerator produzierten Wärme mit sich bringt.

Tabelle 7 Kenndaten der Versuchsanlage

Höhe [mm]	2900
Regeneratordurchmesser [mm]	330
Riserdurchmesser [mm]	21,5
Riserlänge [mm]	2505
Riserverweilzeit [s]	ca. 1,1
Katalysatormasse [kg]	50-70
Feedrate [kg/h]	>1,5
C/O Verhältnis [1]	15-60
Risertemperatur [°C]	420-650
Regeneratortemperatur [°C]	500-800
Betriebsdruck [atm]	1

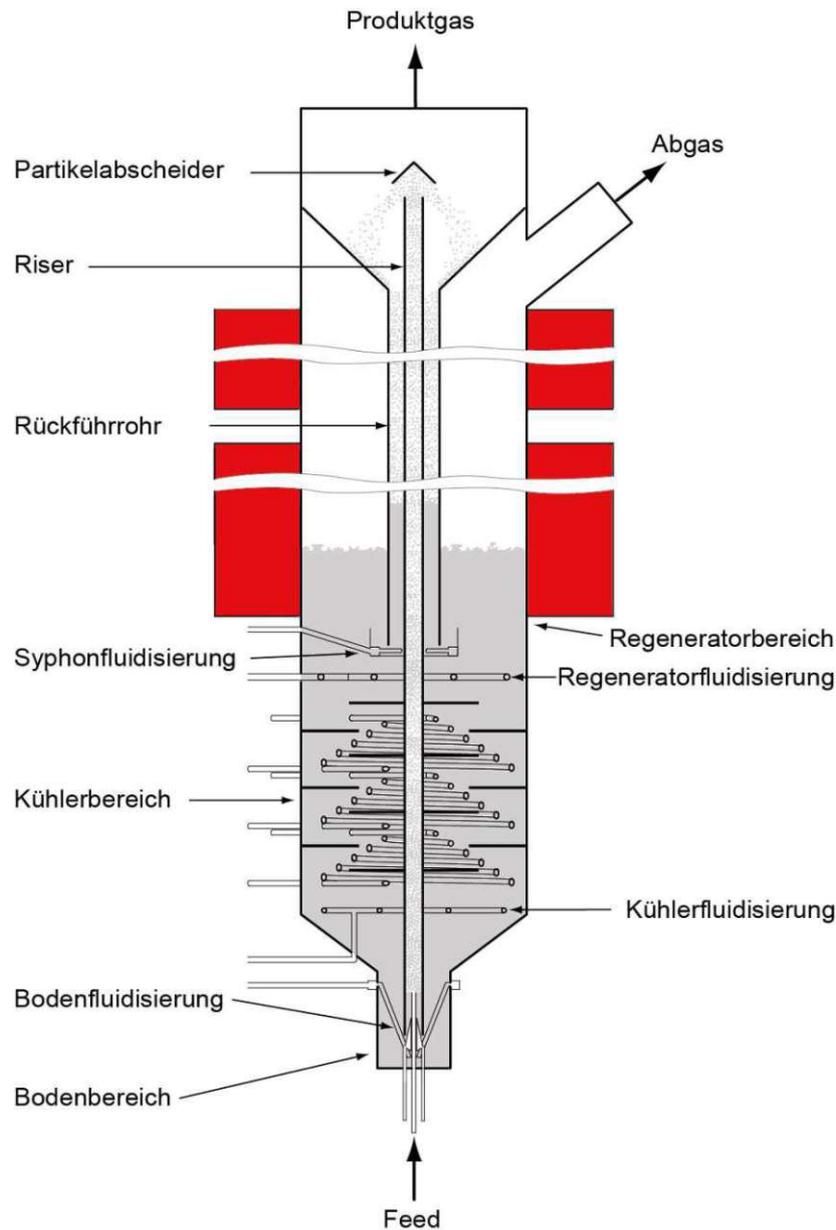


Abbildung 15 Schema Versuchsanlage

3.3.1 Funktionsweise

Der vorgewärmte Feed wird mit einer beheizten Zahnradpumpe in den Röhrenofen gefördert, wo er auf 355 °C erhitzt wird. Dieser Schritt verhindert eine erhöhte Koksbildung am Katalysator. Der Feed gelangt vom Röhrenofen ins untere Ende des Risers, wo er mit dem heißen Katalysator in Kontakt kommt und schlagartig verdampft. Der entstehende Kohlenwasserstoffdampf reißt den Katalysator mit und fördert diesen mittels pneumatischem Transport durch den Riser nach oben. Die Hauptcrackreaktionen finden im Riser statt. Die Bodenfluidisierung mittels Stickstoff führt zu einem homogenen Einzug des Katalysators.

Nachdem das Reaktionsgemisch den Riser verlässt, trifft es auf ein Prallblech. Der Zweck dieses Prallbleches ist, dass die Katalysatorpartikel den nach oben gerichteten

Impuls verlieren und sich im Abscheideraum leichter vom Produktgas trennen. Der Durchmesser des Abscheideraums ist viel größer als der des Risers, wodurch die Gasgeschwindigkeit stark abnimmt und so nicht mehr genug Kraft auf die Partikel aufbringt, um diese mitzunehmen.

Das austretende Produktgas wird anschließend in einer Gasfackel verbrannt. Um das entstehende Produkt zu analysieren, kann über eine Entnahmestelle ein Teil des Produktgasstromes vor der Gasfackel abgetrennt werden.

Der abgeschiedene und mit Koks beladene Katalysator sammelt sich im Rückführrohr, das am unteren Ende des Abscheidungsraums anschließt. Im Rückführrohr strömt der Katalysator als kriechendes Festbett nach unten, weil die Fluidisierung mit Stickstoff im Siphon den Katalysator in den Regeneratorbereich austrägt. Außerdem fungiert die Fluidisierung im Siphon als Stripper für das mit dem Katalysator mitgerissene Produktgas.

Die Regeneratorfluidisierung ist die einzige Fluidisierung, die während dem Cracken mit Druckluft betrieben wird. Die eingebrachte Luft liefert den Sauerstoff, um den Koks am Katalysator abzubrennen. Durch den Koksabbrand wird der Katalysator regeneriert und die Wärme für die Crackreaktionen zur Verfügung gestellt. Das Abgas wird überwacht, damit es nicht zu einer Akkumulation von nicht verbranntem Koks und dadurch zur Deaktivierung des Katalysators im Prozess kommt. Indikatoren dafür wären ein zu niedriger Sauerstoffanteil und das Vorkommen von Kohlenstoffmonoxid im Abgas.

Beim katalytischen Cracken in einer intern zirkulierenden Wirbelschicht erfüllen die Bodenfluidisierung, Kühlfluidisierung und Siphonfluidisierung mittels Stickstoff auch die Aufgabe als Gassperren. Diese Gassperren verhindern, dass die Druckluft der Regeneratorfluidisierung mit dem Produktgas und dem Feed in Kontakt kommen kann.

Unter dem Regeneratorbereich befindet sich der Kühlbereich, hier wird der Katalysator mittels Umlaufblechen mit drei vertikal übereinander angeordneten Kühlkreisläufen in Kontakt gebracht. Durch diesen Kühlbereich wird die Risertemperatur gesteuert und die hohe Spanne an Risertemperaturen während dem Betrieb der Versuchsanlage ermöglicht. Die Kühlkreisläufe könnten auch mit Wasser betrieben werden und die Kühlleistung kann mittels der Kühlfluidisierung beeinflusst werden. Bei dieser Arbeit wurde aber mit einer konstanten Kühlfluidisierung gearbeitet, als Kühlmedium wurde Druckluft verwendet und die Temperatur wurde über die Menge an Kühlmedium geregelt.

Nach dem Kühlbereich erreicht der Katalysator wieder den Boden des Reaktors, wo er wieder in den Riser eingezogen wird und der Prozess von vorne beginnt.

Die beiden in Abbildung 15 eingezeichneten roten Bereiche stehen für die Heizungen der Versuchsanlage. Die untere Heizung ist die Regeneratorheizung und die obere die Freeboardheizung. Der Zweck dieser beiden Heizungen ist es, die Anlage auf Betriebstemperatur vorzuheizen und die Temperatur während dem Versuch zu stabilisieren.

3.3.2 Probenahme/Produktabsaugung

In Abbildung 16 ist das Schema für den Bypass des Produktgases für die Onlinemessung und zur Probenahme für die Offlinemessung zu sehen.

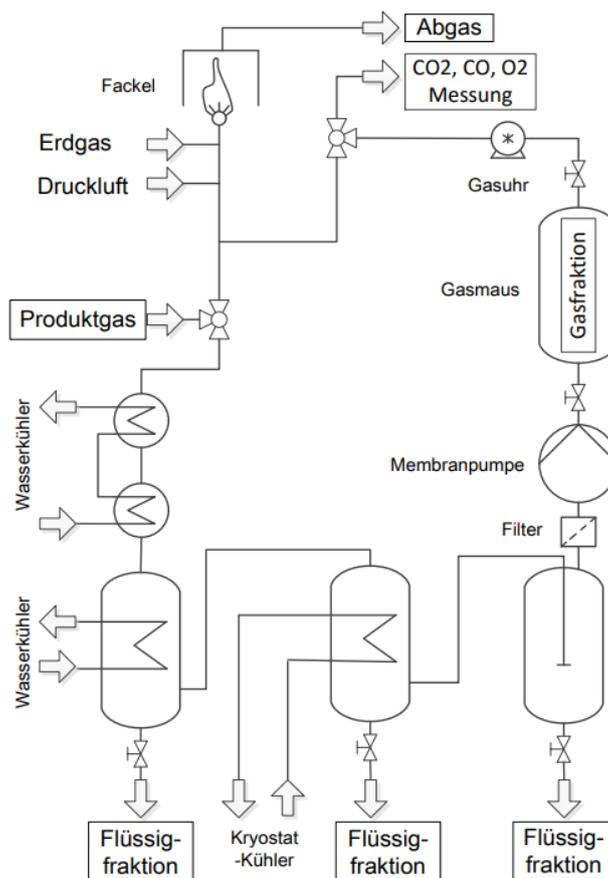


Abbildung 16 Schema der Probenahme [31]

Während einer zur Bilanzierung bestimmten Zeitspanne wird mit der Membranpumpe ein Teil des Produktgases durch den Teil des Bypasses gezogen, der zur Abscheidung der Flüssigproben dient. Das Produktgas wird zuerst mit Wasser vorgekühlt, gelangt dann in eine mit Wasser auf 7-12 °C gekühlte Kondensationskolonne, weiter in eine Kondensationskolonne mit einem -20 °C kalten Kühlmedium (Ethanol) und zuletzt in den letzten Flüssigkeitsabscheider. Hier werden durch eine Fritte die letzten Flüssigkeitströpfchen abgeschieden. Die Flüssigkeiten aus den drei Flüssigkeitsabscheidern werden gesammelt und gravimetrisch bestimmt. Das Gas aus dem letzten Flüssigkeitsabscheider wird über einen Filter durch die Membranpumpe

gezogen. Nach der Membranpumpe durchströmt die Gasprobe das Gassammelrohr, welches mit Produktgas gespült wird und die Gasprobe für die anschließende Analyse in einem Gaschromatographen gewonnen wird. Nach dem Durchströmen des Gassammelrohrs wird der Gasvolumenstrom mittels Gasuhr bestimmt. Nach der Gasuhr kommt der Beprobungspunkt für die Onlinemessgeräte. Das restliche Gas wird zur Verbrennung zurück in die Fackel geleitet. Direkt nach der Absaugung, sobald die Flüssigproben der Absaugung gesammelt und das Gassammelrohr verschlossen und entfernt wurde, wird noch einmal abgesaugt und die Onlinemessung des Produktgases durchgeführt. Während dieser Messung kondensiert Produktgas. Diese, während der Onlinemessung kondensierte, Flüssigkeit muss vor der nächsten Absaugung entfernt werden. Wenn eine Wasserphase in der Probe zu erwarten ist, muss dieser Rest aufbewahrt werden. Möglichst schnell nach der Onlinemessung wird die Umlaufratenmessung durchgeführt.

3.4 Analytik

3.4.1 Lump-Model

Das entstehende Produktspektrum des FCC-Prozesses enthält eine große Anzahl verschiedener Substanzen. Diese werden nicht einzeln betrachtet. Die entstehenden Substanzen werden in Gruppen, sogenannten Lumps, zusammengefasst. Diese Gruppen ergeben sich wie folgt:

Tabelle 8 Lump-Model plus Wasserphase

Produkte	Bezeichnung	Charakteristik	Analysenmethode
gasförmig	Gas- Lump	C ₁ -C ₄ KW	Gas-GC
	CO _x - Lump	CO und CO ₂	Onlinemessung
flüssig	Benzin-Lump	Sdp < 215 °C	SimDist-GC
	LCO-Lump	Sdp 215-350 °C	SimDist-GC
	Rückstand-Lump	Sdp > 350 °C	SimDist-GC
	Wasserphase	H ₂ O	Gravimetrisch
fest	Koks		Onlinemessung- Regeneratorabgas

Anhand dieser Lumps wird das System über den Absaugungszeitraum analysiert. Aufgrund ihrer Bedeutung in der chemischen Industrie wird die Gaszusammensetzung, insbesondere der Gehalt an Butenen, Propen und Ethen zusätzlich einzeln betrachtet.

Die allgemeine Kenngröße für die Effektivität des Crackprozesses ist die Konversionsrate, die auch Total Fuel Yield (TFY) genannt wird. Die Konversionsrate

ist das Verhältnis zwischen der Masse an gewünschten Produkten und der Feedmasse:

$$TFY = \frac{m_{Gas} + m_{Benzin}}{m_{Feed}} \quad (10)$$

Bei den gewünschten Produkten wird das LCO nicht berücksichtigt. Zum LCO gehört zwar die Dieselfraktion, doch dieser FCC-Diesel hat aufgrund seines hohen Aromatengehalts eine niedrige Cetanzahl, und damit eine minderwertige Qualität. Deswegen wird das LCO zurück in den Crackprozess geführt, woher der Name Light Cycle Oil stammt, oder es wird zum Verschnitt von Endprodukten verwendet.

3.4.2 Gaschromatographie

Die durch das Gassammelrohr erhaltene Gasprobe wird mit einem Shimadzu GC17A Gaschromatographen analysiert. Bei dieser Analyse wird der durch Fluidisierungsgas eingebrachte Stickstoffanteil und die Menge an kurzkettigen C1-C6 Kohlenwasserstoffe bestimmt.

Möglichst schnell nach der Probennahme, um eine Alterung der Probe zu vermeiden, werden mittels Injektionsspritze 50 μ L der Probe in den Gaschromatographen eingespritzt. Im Gaschromatographen wird die Probe in zwei Teilströme gespalten. Der eine Teilstrom wird zur Stickstoffbestimmung mit einer CP CarboPLOT P7-Säule und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor analysiert. Der zweite Teilstrom wird zur Kohlenwasserstoffanalyse verwendet. Dabei kommt eine Varian CP-Al₂O₃/Na₂SO₄ Säule und ein Flammenionisationsdetektor (FID) zum Einsatz. Die Details der Analyse sind in Tabelle 9 zu sehen.

Tabelle 9 Kenndaten GC Analyse

Gaschromatograph	Shimadzu GC 17A	
Injektor	50 μ L, Splitless, bei 200 °C	
Trägergas	Helium mit konstantem Volumenstrom von 1,46 mL/min	
Temperaturprogramm	50 °C auf 200 °C in 30 min	
Analyt	Kohlenwasserstoffe	Stickstoff
Trennsäule	Varian CP-Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄	CP CarboPLOT P7
Dimensionen	50 m x 0,25 mm ID x 4 μ m df	27,5 m x 0,53 mm ID x 25 μ m df
Detektor	FID, 200 °C, 60 mA	WLD, 125 °C

3.4.3 Probenvorbereitung der Flüssigproben und Wassermengenbestimmung

Bevor die aus den Kühlern gesammelten Flüssigproben analysiert werden können, müssen die Wasserphase und der verschleppte Katalysator abgetrennt werden. Wasser entsteht, wenn sauerstoffhaltige Feeds zum Einsatz kommen. Wenn die Probe eine Wasserphase aufweist, wird diese mittels Scheidetrichter abgeschieden und gravimetrisch bestimmt. Dabei ist zu beachten, dass, wenn eine Wasserphase vorliegt, ein signifikanter Anteil des Wassers in der mit Kryostaten gekühlten Kondensationskolonne festfriert. Deswegen werden bei diesen Versuchen alle Flüssigkeiten, auch die, die nicht bei den Absaugungen zur Probenahme kondensieren, gesammelt und mit dem Wasser, das über Nacht vom Kühler abschmilzt, vereinigt. Diese Flüssigkeiten entstehen zum Beispiel bei der Onlinemessung des Produktgases und der anfänglichen Benetzung der Kühler. Von diesen Resten wird, wie oben beschrieben, der Wassergehalt bestimmt und alles bestimmte Wasser wird aliquot den organischen Phasen den Probenabsaugungen und den Resten zugeordnet.

Anschließend wird die organische Phase gefiltert, um die Katalysatorreste zu entfernen, damit diese nicht die Säule der SimDest GC verstopfen. Die Proben wurden bis zur Analyse gekühlt aufbewahrt.

3.4.4 Simulierte Destillation

Die Siedekurve der Flüssigproben werden mittels simulierter Destillation durch einen Gaschromatographen ermittelt. Für die simulierte Destillation wurde ein zweiter Shimadzu GC-17A Gaschromatograph verwendet. Bei der Analyse wird Wasserstoff als Trägergas verwendet, Zebron ZB-1 als Trennsäule benutzt und mittels FID detektiert. Der Gaschromatograph wurde mittels n-Alkanen kalibriert. Die genauen Daten sind in Tabelle 10 zu finden.

Tabelle 10 Kenndaten SimDest-GC Analyse

Gaschromatograph	Shimadzu GC 17A
Injektor	1,5 µL; Split 30:1; bei 200 °C
Trägergas	Wasserstoff mit konstantem Volumenstrom von 1,68 mL/min
Temperaturprogramm	35 °C auf 350 °C in 22 min
Trennsäule	Zebron ZB-1
Dimensionen	30 m x 0,32 mm ID x 0,25 µm df
Detektor	FID, 350 °C, 60 mA

3.4.5 Onlinegasmessung

Die Onlinemessung wird mit einem Rosemount NGA2000 Gasanalysator durchgeführt. Dieses Messgerät ist in der Lage, mittels IR-Strahlung Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid, sowie Sauerstoff paramagnetisch quantitativ zu bestimmen. Dieses Messgerät wird verwendet, um auf die entstandene Koksmenge rückschließen zu können, sowie um die Menge an CO, CO₂ und O₂ im Produktgas zu quantifizieren.

Der CO-, CO₂- und O₂-Gehalt des Regeneratorabgases wird gemessen und anhand einer Verbrennungsrechnung die Menge des entstandenen Koks rückgerechnet.

Direkt nachdem die Proben einer Absaugung sichergestellt wurden, wird noch einmal Produktgas abgesaugt und das Onlinemessgerät auf den Produktgasstrang umgestellt, um die Menge an CO, CO₂ und O₂ im Produktgas zu bestimmen. Da die Anlage sich in einem stationären Betriebszustand befindet, ist es hier möglich kurz nach der Hauptabsaugung aussagekräftige Werte zu erhalten.

3.4.6 Umlaufrate und C/O-Verhältnis Bestimmung

Damit die verschiedenen Messungen und Messreihen miteinander vergleichbar sind, müssen diese bis auf die variierte Größe bei denselben Betriebsbedingungen durchgeführt werden. Die Temperaturen, die Gasströme und der Feedstrom können direkt gemessen und geregelt werden. Bei der Katalysatoraktivität konnte keine Degradation beobachtet werden. Um aber das C/O-Verhältnis zu bestimmen, wird die Umlaufrate des Katalysators benötigt. Dafür wurde von Alexander Reichhold [30] eine Methode für die intern zirkulierende FCC-Anlage entwickelt.

Dabei wird für einen genau definierten Zeitraum, in dieser Arbeit 90 s, die Fluidisierung des Syphons abgeschaltet. Ohne Syphonfluidisierung wird kein Katalysator mehr in den Regenerator geleitet. Der Riser zieht aber weiter regenerierten Katalysator ein, dadurch sinkt die Masse des Katalysators im Regenerator, wodurch der Druckverlust an der Regeneratorwirbelschicht sinkt, siehe Abbildung 17.

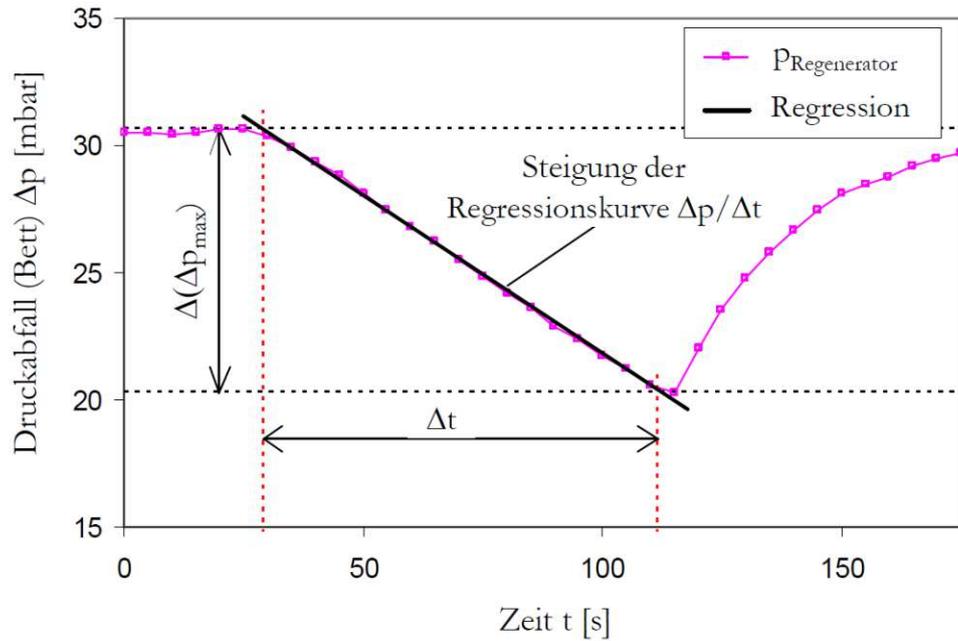


Abbildung 17 Druckverlust im Regenerator während der Umlaufratenmessung [14]

Der Druckverlust einer Wirbelschicht ist direkt proportional der Masse der Partikelschüttung. Dadurch ist die Veränderung des Druckverlustes direkt proportional der des Katalysatormassenstroms. So lässt sich über die Steigung der Regressionskurve der Katalysatormassenstrom wie folgt bestimmen:

$$\dot{m}_{\text{Katalysator}} \approx \frac{\partial \Delta p}{\partial t} \cdot \frac{A_{\text{Regenerator}}}{g} \quad (11)$$

Wodurch sich mit der Katalysatorumlauftrate und der Feedrate das Katalysator/Öl-Verhältnis wie folgt berechnet:

$$C/O = \frac{\dot{m}_{\text{Katalysator}}}{\dot{m}_{\text{Öl}}} \quad (12)$$

4 Durchführung der Versuche

4.1 FCC-Versuche

Alle Versuche an der Anlage, bis auf den Versuch mit 100% PC, folgten dem gleichen Ablauf.

Die Anlage musste zuerst betriebsbereit gemacht werden, dazu wurde 4 Stunden vor Beginn des Versuches die Anlage vorgeheizt. Dabei wurde die Regeneratorheizung auf 630 °C, die Freeboardheizung auf 670 °C und der Röhrenofen auf 355 °C eingestellt. Durch den umlaufenden Katalysator wird die Wärme zu den verschiedenen Teilen der Anlage transportiert. Der Katalysator wurde während dem Aufheizen mittels Druckluft fluidisiert und transportiert. Eine Stunde vor dem Versuchsstart wurde der Feed auf 80 °C vorgeheizt und der Kryostat eingeschalten. Bei den Feeds mit VGO ist das Aufwärmen besonders wichtig, damit das VGO flüssig genug wird, um es mit der Zahnradpumpe fördern zu können. Anschließend wurden die Online-Gasmessgeräte eingeschalten und kalibriert, die Wasserkühler in Betrieb genommen und die Gasfackel wurde gezündet. Um während dem Versuch eine vollständige Verbrennung sicherzustellen, wurde in die Gasfackel über Druckluft zusätzlicher Sauerstoff eingebracht. Die Zahnradpumpen- und Feed-Zuleitung wurden auf 80 °C vorgeheizt. Anschließend wurde bis auf den Regenerator die ganze Anlage einschließlich des Probenahme-Bypasses mit Stickstoff gespült. Dieser Prozess wurde mittels der Onlinegasmessung überwacht, bei dem Sauerstoff, Kohlenstoffmonoxid und -dioxidwerte des Abgases und des Probenahme-Bypasses geprüft wurden. Als letzter Vorbereitungsschritt wurde bei Versuchen mit einer PC-Mischung das PC dem schon vorgewärmten Feed zugemischt.

Nachdem die Anlage betriebsbereit gemacht wurde, konnte mit dem Versuch begonnen werden. Dazu wurde angefangen, mit der Zahnradpumpe Feed in die Anlage zu fördern. Dabei wurde die Feedrate langsam schrittweise erhöht, während die Riser Stützfluidisierung gegengleich schrittweise auf 0,1 NL/min Stickstoff reduziert wurde. Die Feedrate wurde auf 2,5 kg/h eingestellt und genau verfolgt. Durch die Zugabe von Feed entsteht auch Koks. Durch die Oxidierung des Koks im Regenerator steigt die Temperatur im Riser. Die Risertemperatur wurde mittels der Druckluftkühler auf 570 °C gehalten. Die Risertemperatur und Feedrate wurden manuell geregelt. Es wurde ein Absaugungszyklus gestartet, um die Kühler zu benetzen. Die dabei kondensierten Produkte wurden verworfen.

Sobald der Betriebspunkt von 2,5 kg/h Feedrate und 570 °C Risertemperatur erreicht wurde und die Anlagenparameter sich stabilisiert hatten, konnte mit der ersten Probenabsaugung begonnen werden. Dabei wurde für 15 Minuten Produktgas abgesaugt. Nachdem die Proben sichergestellt wurden, wurde zuerst die Online-

Messung des Produktgases durchgeführt und dann die Umlaufratenmessung. Sobald sich die Anlagenparameter nach der Umlaufratenmessung wieder stabilisiert hatten, konnte mit der nächsten Absaugung begonnen werden. Dieser Vorgang zur Probenahme und Produktgas-online Messung wurde bei jedem Feed insgesamt dreimal durchgeführt. Genauere Information zur Probenahme und zur Analytik sind in Kapitel 3.3.2 und in Kapitel 3.4 zu finden.

Nachdem die Produktgasabsaugungen erledigt waren, konnte mit dem Herunterfahren des Systems begonnen werden. Zum Herunterfahren wurde die Feedrate auf 0 kg/h reduziert, während die Riser Stützfluidisierung erhöht wurde. Nachdem kein brennbares Gas mehr bei der Fackel ankam, konnte der Probennahme-Bypass mit Stickstoff gespült werden. Anschließend wurden die Kühler ausgeschaltet. Um die Koksablagerungen in der Anlage zu entfernen, wurde das ganze System wieder mit Druckluft betrieben, sowie die Temperaturen von Freeboardheizung, Regeneratorheizung und Röhrenofen auf 700 °C erhöht. Die Anlage wurde ganz heruntergefahren, sobald mittels Abgasmessung bestätigt werden konnte, dass alle Koksablagerung abgebrannt waren.

4.1.1 PC-Versuch

Für den Versuch mit purem PC wurden die Anlage nach einem anderen Versuch mit reinem VGO, der nicht für diese Arbeit durchgeführt wurde, übernommen. Der vorhergehende Versuch wurde mit reinem VGO bei den gewünschten Parametern durchgeführt, dadurch konnte auf das Hochfahren der Anlage mit reinem PC verzichtet werden. Dies war notwendig, da zu wenig PC vorhanden war, um die Anlage aus dem Ruhezustand zum Betriebspunkt zu führen. Daraus ergaben sich die Vorteile, dass die Anlage nicht für eine kurze Absaugung in Betrieb genommen und äquilibriert werden musste. Außerdem fällt bei VGO-Versuchen kein Wasser an. Anfallendes Wasser könnte Wasser, das beim Versuch mit reinem PC entsteht, maskieren.

Bei diesem Versuch wurde ein Risertemperatur von 550 °C, für die Freeboardheizung eine Temperatur von 670 °C und für die Regeneratorheizung eine Temperatur von 610 °C gewählt. Diese Temperaturen wurden so gewählt, weil sie den in der Industrie üblichen Temperaturbereichen entsprechen.

Es wurde in ein stabiles System mit einer Feedrate von 2 kg/h von VGO auf reines PC gewechselt. Sobald sich das System vom Feedwechsel stabilisiert hatte, wurde für 8 Minuten abgesaugt und eine Produktgasmessung durchgeführt. Die geringe Feedrate, die kurze Produktgasabsaugung und die fehlende Umlaufratenmessung waren ein Resultat der limitierten verfügbaren Feedmenge. Anschließend wurde die Anlage wie in Kapitel 4.1 beschrieben heruntergefahren.

4.2 Polymerisationsversuche

Bei den Versuchen mit PC konnten Schwierigkeiten bei der Feedförderung beobachtet werden. Die Einbrüche der Feedrate konnten mit einer kurzen, starken Erhöhung der Feedrate behoben werden.

Um herauszufinden, wodurch diese Förderschwierigkeiten hervorgerufen wurden, wurden Mischungen aus jeweils VGO und UCO mit PC angefertigt. Diese Mischungen hatten einen Gehalt von 10% und 50% PC. Diese Mischungen wurden bei 100 °C in den Trockenschrank gestellt und immer wieder kontrolliert, um visuell eine Veränderung der Viskosität feststellen zu können. Nach 48 Stunden konnten keine Veränderungen mehr festgestellt werden, deswegen wurde der Versuch beendet.

5 Resultate

5.1 Versuchsparameter und Beobachtungen

Das aus der Umlaufzeitenmessung ermittelte C/O-Verhältnis der Versuche wird in Abbildung 18 dargestellt. Dabei ist zu sehen, dass bei den Versuchen mit UCO ein höheres C/O-Verhältnis vorliegt. Diese Tatsache kommt zustande, da durch Desoxygenierung und Decarboxylierung am Anfang des Crackprozesses Wasser und CO₂ abgespalten wird und sich durch diese kleinen Moleküle das Gasvolumen vergrößert. Gleichzeitig handelt es sich beim UCO um einen niedrig siedenden Feed, wodurch es zu einem höheren Gasvolumenstrom beim Eintritt kommt. Durch die Vergrößerung des Gasvolumens kommt es zu einem höheren Volumenstrom, durch die Zunahme der Gasgeschwindigkeit wird mehr Katalysator mitgerissen. Bei den Versuchen mit VGOPC10 und UCOPC10 ist das C/O-Verhältnis bei 570 °C höher.

Beim Vergleich der Versuchsergebnisse mit den Resultaten der Messungen mit reinem VGO oder mit anderen Versuchen muss die Differenz der C/O-Verhältnisse berücksichtigt werden. Da das größere C/O-Verhältnis auf eine höhere Gasgeschwindigkeit hinweist, kommt es zu einer kürzeren Verweilzeit im Riser. Des Weiteren wird im Vergleich zu einem in der Industrie üblichen C/O-Verhältnis von 6-7 bei einem viel höheren C/O-Verhältnis gearbeitet, deswegen lässt sich keine Vermutung über den Einfluss der Differenz der C/O-Verhältnisse anstellen.

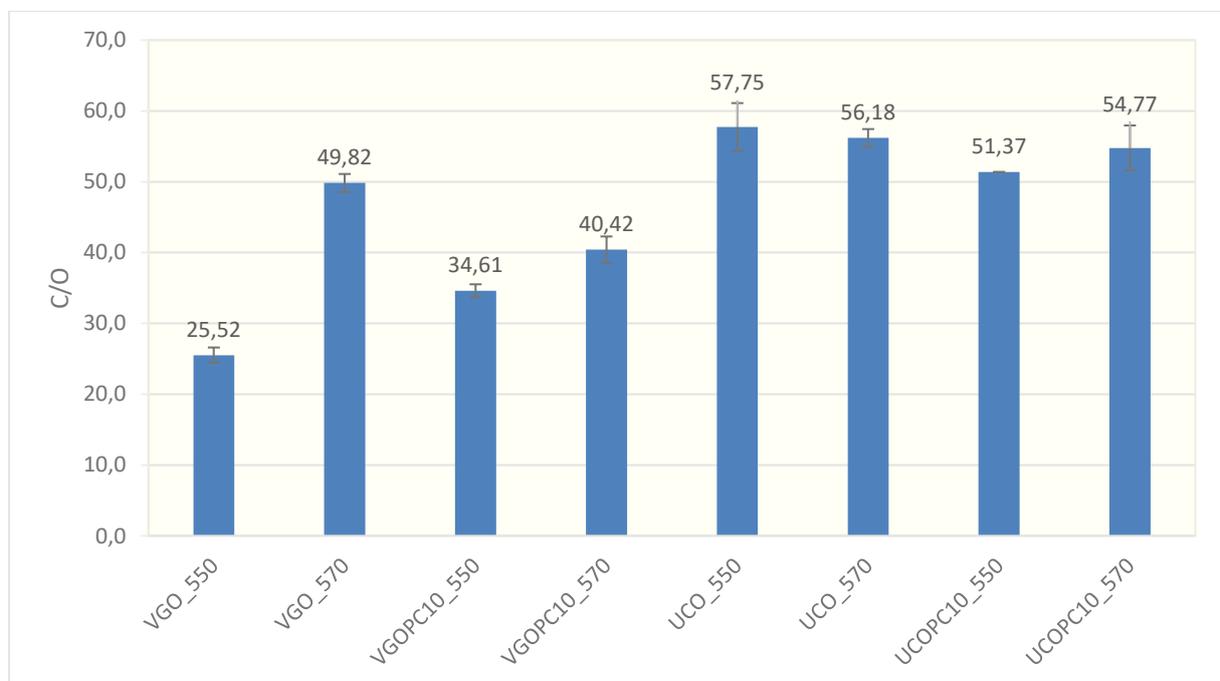


Abbildung 18 C/O-Verhältnis der Versuche

Da der im Regenerator aufgeheizte Katalysator die Wärme für die Crackreaktion liefert und somit die Risertemperatur beeinflusst, musste bei den Versuchen mit hohen

C/O-Verhältnis mehr gekühlt werden, um die gewünschte Risertemperatur zu halten. Bei den Versuchen VGO_550, VGOPC10_550 und VGOPC10_570 war der obere Kühlkreislauf im Reaktor ausreichend für eine konstante Temperatur, während bei allen anderen Versuchen der obere und der mittlere Kühlkreislauf nötig waren.

Bei den Versuchen mit VGO war eine höhere Pumpleistung von 6,60-7,39 % für 2,5 kg/h nötig als bei Versuchen mit UCO. Hier war für denselben Massenstrom eine Pumpleistung von 6,10-6,70% nötig. Grund dafür kann die höhere Viskosität des VGO im Vergleich zum UCO sein.

Weiterhin konnte beobachtet werden, dass es bei den Versuchen mit PC vermutlich zu einer Art Ablagerung in der Zuleitung kam, was sich dadurch bemerkbar machte, dass die Feedrate bei gleichbleibender Pumpenleistung plötzlich abnahm. Dieser Umstand wurde behoben, indem die Pumpenleistung kurzzeitig stark erhöht wurde.

Bei den in Kapitel 4.2 beschriebenen Versuchen konnte festgestellt werden, dass es bei Mischungen von UCO und PC bei erhöhter Temperatur (100 °C) mit der Zeit zu einer Erhöhung der Viskosität kommt. Bei Mischungen von VGO und PC kam es zu einem geringen Ausfall von schwarzem Feststoff. Diese Tendenzen waren bei den Mischungen mit 50% PC stärker zu beobachten, als bei den Mischungen mit 10% PC. Anhand dieser Erkenntnisse lässt sich vermuten, dass es bei den Versuchen mit PC und VGO durch diesen Feststoff-Ausfall zu Verstopfungen kommt. Dies erklärt jedoch nicht die Schwierigkeiten mit UCO, hier sollte durch die höhere Viskosität nur eine höhere Pumpleistung benötigt werden.

Auffallend war, dass bei dem Versuch mit 100% PC für einen Massenstrom von nur 1,96 kg/h eine Pumpleistung von 15-16% nötig war und es zu Verstopfungen kam, die, wie oben beschrieben, durch kurzfristige, starke Erhöhung der Pumpenleistung entfernt werden konnten. Da keine Veränderung des Feeds im auf 80 °C vorgewärmten Vorlage Gefäß festgestellt werden konnte, ist davon auszugehen, dass das PC im Röhrenofen bei 355 °C Prozesse durchläuft, die die Förderung negativ beeinflussen.

5.2 Vergleich zwischen VGO und UCO

In Abbildung 19 sind der Total Fuel Yield der Versuche mit reinem VGO und UCO bei 550 °C und 570 °C, sowie die jeweilige Zusammensetzung aus den Gas- und Benzin-Lumps dargestellt. Der TFY gibt an, wie viel des Feeds zum gewünschten Produkt umgesetzt wurde. Es konnte beobachtet werden, dass durch das Cracken von UCO generell weniger gewünschte Produkte gewonnen werden konnten, aber die Differenz der TFY zwischen VGO und UCO mit steigender Temperatur abnahm. Die Differenz des TFY zwischen VGO und UCO bei 550 °C beträgt circa 10% und bei 570 °C nur noch ca. 6%.



Abbildung 19 Total Fuel Yield von VGO im Vergleich zu UCO

Wie in Abbildung 20 zu sehen ist, hat die Temperaturerhöhung auf den TFY und die Menge von Gas und Benzin bei VGO kaum eine Auswirkung, aber bei UCO schon. Die erhöhte Temperatur beim Cracken von UCO wirkt sich in einem 4% höheren TFY aus. Diese Zunahme kommt durch eine erhöhte Ausbeute an Gas zustande, während die Ausbeute von Benzin nicht beeinflusst wird.

In Abbildung 20 wird dargestellt, wie sich der Teil des Feeds, der nicht zu Gas und Benzin umgesetzt wurde, über die Nebenprodukte verteilt. Im Vergleich zu VGO zeigen die Versuche mit UCO einen erhöhten CO_x-Lump, deutlich weniger Rückstand und die Anwesenheit von Wasser. Die Erklärung für das Vorhandensein von Wasser und den erhöhten CO_x-Lump sind die Prozesse der Desoxygenierung und Decarboxylierung beim Cracken von Bioölen, während der geringere Rückstand durch die kürzeren Kohlenwasserstoffe der Bioöle erklärt werden kann.

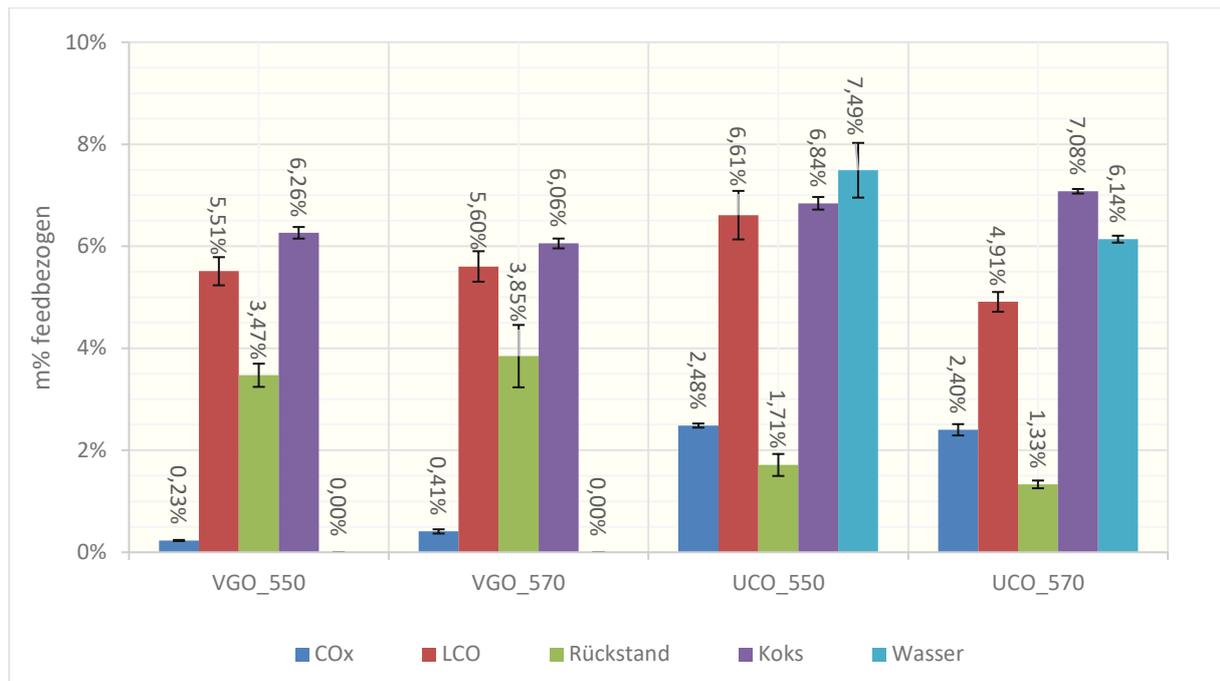


Abbildung 20 Menge der Nebenprodukte von VGO im Vergleich zu UCO

Bei VGO hat die erhöhte Temperatur keinen nennenswerten Einfluss auf die Zusammensetzung der Nebenprodukte.

Bei UCO zeigt sich bei erhöhter Temperatur eine Verringerung des Anteils an entstehendem LCO und eine Verminderung des Rückstands, sowie eine Erhöhung der Koks menge. Diese Änderungen sind zu erwarten, da sich der Anteil an gewonnenem Gas erhöht hat und die Menge an Benzin gleich geblieben ist. Also muss sich der Anteil der anderen Kohlenwasserstofffraktionen verringern und sich mehr Koks bilden, da kleinere Moleküle ein höheres Wasserstoff-zu-Kohlenstoff-Verhältnis haben.

In Abbildung 21 ist die Zusammensetzung des Gaslumps der Versuche mit VGO und UCO zu sehen. Die Zusammensetzung der Fraktion der gesättigten Gase ist im Anhang zu finden.

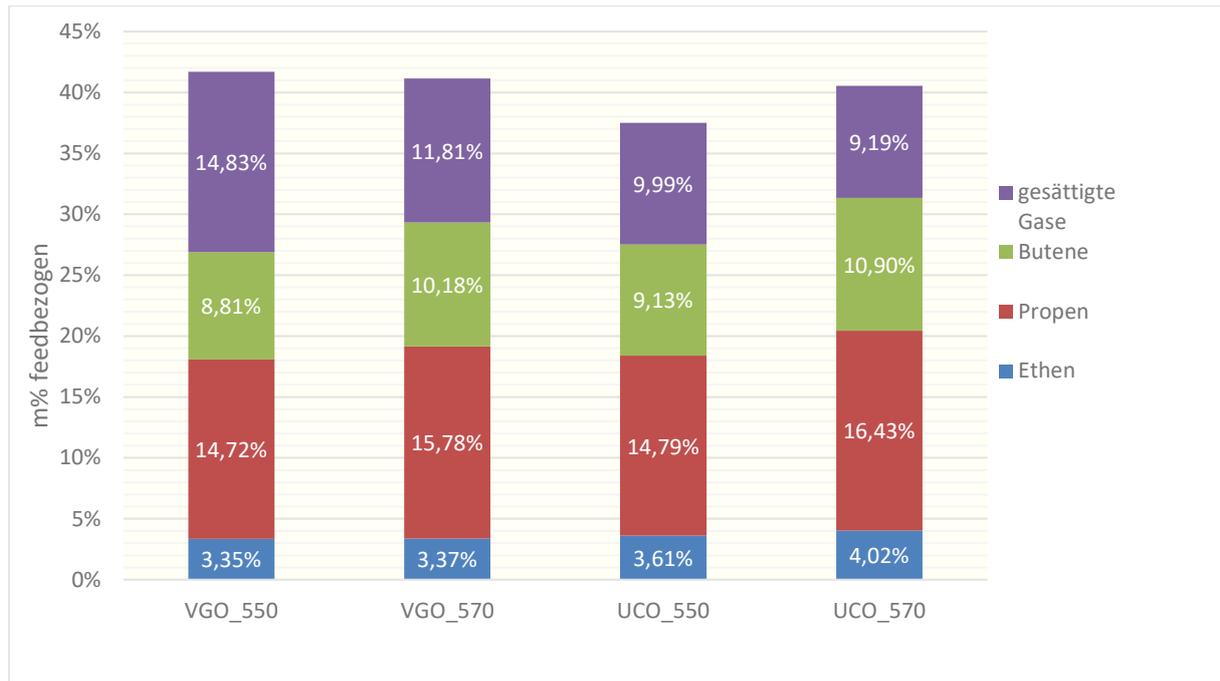


Abbildung 21 Produktgaszusammensetzung der VGO-Versuche im Vergleich zu UCO

Bei den Versuchen mit VGO ist festzustellen, dass beim Versuch mit 550 °C Risertemperatur mehr gesättigte und weniger ungesättigte Gase entstehen als beim Versuch mit 570 °C Risertemperatur. Ob diese Entwicklung Resultat der erhöhten Risertemperatur oder des höheren C/O-Verhältnisses ist, ist unklar.

Bei den Versuchen mit UCO ist durch die Temperatursteigerung eine Erhöhung der Ausbeute an ungesättigten Gasen zu erkennen, wobei die gesättigten Gase zu gleichem Maß entstehen wie zuvor.

5.3 VGO mit PC

In Abbildung 22 sind der Total Fuel Yield aller Versuche mit VGO und VGO mit PC, sowie die jeweilige Zusammensetzung der Yields aus den Gas- und Benzin- Lumps zu sehen. Dabei ist zu sehen, dass der Versuch mit 10% PC bei 550 °C annähernd denselben TFY ergibt wie der Versuch mit reinem VGO. Im Vergleich mit reinem VGO nimmt die Gasausbeute zu und die Benzinausbeute ab. Doch während die Erhöhung der Risertemperatur beim reinem VGO keine eindeutige Auswirkung auf den TFY hat, sinkt bei der Mischung mit PC der TFY um circa 1,5 %. Entgegen den Erwartungen, sinkt durch die Erhöhung der Risertemperatur bei den Versuchen von VGO mit PC der Gas Anteil und der Benzin Anteil steigt an. Durch eine erhöhte Cracktemperatur und höhere C/O-Verhältnis wäre mit einer höheren Cracktiefe zu rechnen, was zu einer erhöhten Gasproduktion führen sollte.



Abbildung 22 TFY, Gas- und Benzin Ausbeute der Versuche mit VGO und VGO mit PC

In Abbildung 23 wird dargestellt, wie sich der Teil des Feeds, der nicht zu Gas und Benzin umgesetzt wurde, über die Nebenprodukte verteilt. Offensichtlich ist im PC auch Sauerstoff enthalten, was durch das gebildete Wasser zu erkennen ist. Des Weiteren ist bei den Nebenprodukten der Versuche von VGO mit PC zu sehen, dass der geringer ausfallende TFY beim Versuch bei 570 °C Risertemperatur durch einen Anstieg von LCO und Rückstand zu erklären ist.

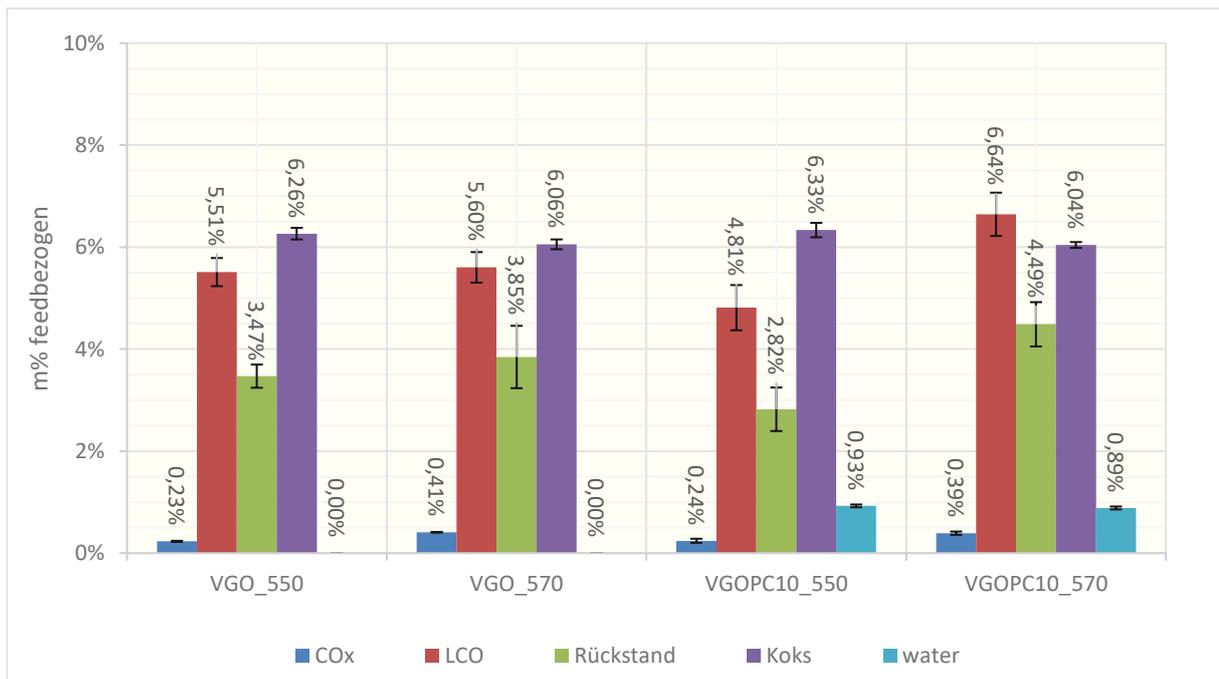


Abbildung 23 Menge der Nebenprodukte von VGO und VGO mit PC

In Abbildung 24 ist die Zusammensetzung des Gaslumps der Versuche mit VGO und VGO mit PC zu sehen. Die Zusammensetzung der Fraktion der gesättigten Gase ist im Anhang zu finden. Bei den Versuchen bei 550 °C wurde mit Zugabe von PC eine höhere Gasausbeute erreicht, vor allem entstanden mehr Butene und Propen. Da mit Cracktemperaturzunahme bei den VGO mit PC-Versuchen die Gasausbeute absank, sind auch die Ausbeuten der einzelnen Gase zurückgegangen. Im Verhältnis ist aber die Abnahme bei den gesättigten Gasen größer als bei den ungesättigten.

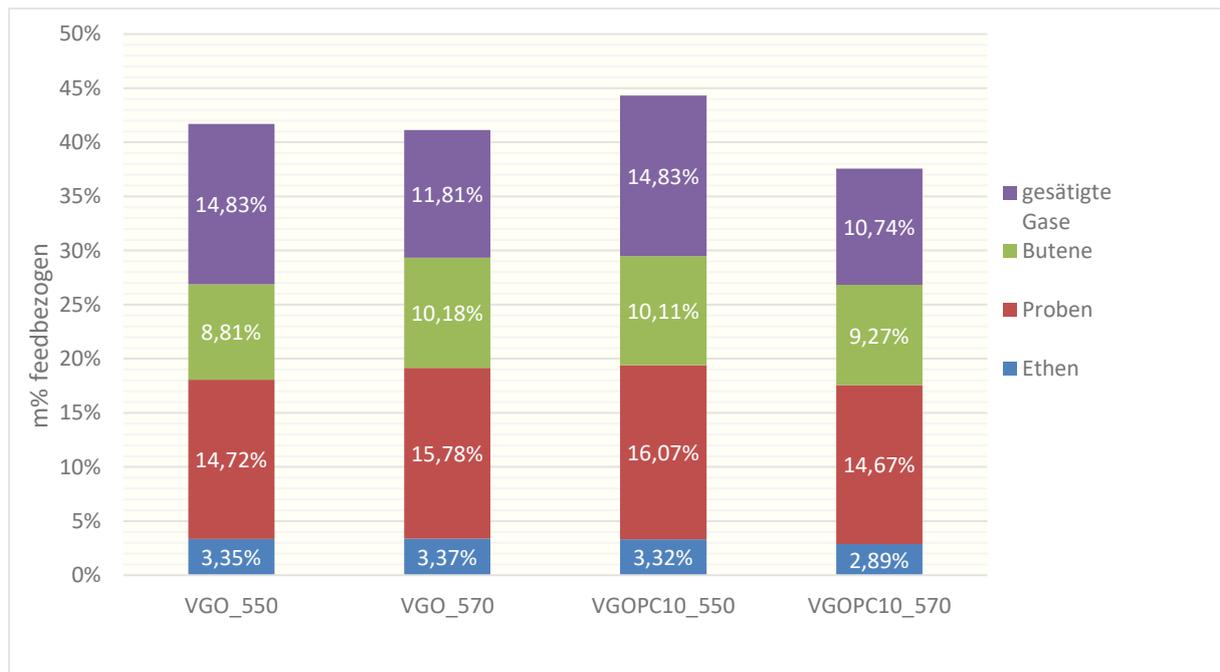


Abbildung 24 Produktgaszusammensetzung der VGO- und VGO mit PC- Versuchen

Da der Versuch VGOPC10_550 zwei Jahre vor dem Versuch VGOPC10_570 durchgeführt wurde, kann es sein, dass sich während dieser Zeit die Zusammensetzung des PC verändert hat. Diese Veränderung könnte zustande kommen, da bei der Pyrolyse ungesättigte Verbindungen entstehen, die weiterreagieren können. Dadurch würde sich der niedrigere TFY und die geringere Gasausbeute, sowie die höhere Benzin, LCO und Rückstandsentwicklung erklären.

5.4 UCO mit PC

In Abbildung 25 ist der Total Fuel Yield, und wie sich dieser aus den Gas- und Benzin-Lumps zusammensetzt, zu sehen. Dabei zeigt sich, dass es bei 550 °C keinen signifikanten Unterschied zwischen reinem UCO und UCO mit PC gibt. Bei 570 °C hingegen steigt der TFY von reinem UCO, während beim Versuch von UCO mit PC der TFY um ca. 3% und die Gas-Ausbeute um ca. 7% sinkt, während der Benzin-Anteil um ca. 4% steigt.

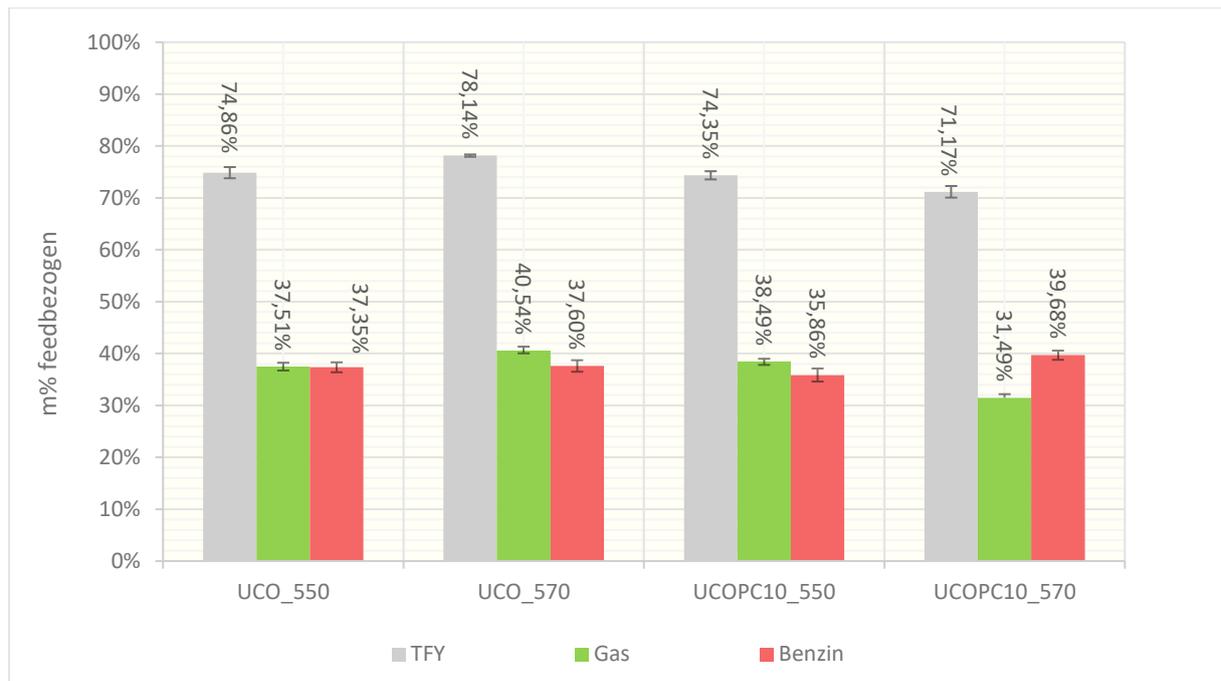


Abbildung 25 TFY, Gas-/ und Benzin-Ausbeute der Versuche mit UCO und UCO mit PC

In Abbildung 26 ist dargestellt, wie sich der Teil des Feeds, der nicht zu Gas und Benzin umgesetzt wurde, über die Nebenprodukte verteilt. Durch die Zugabe von PC zu UCO steigt die Wasserproduktion, was darauf hinweist, dass im PC mehr Sauerstoff enthalten ist als im UCO. Die signifikanteste Änderung der Nebenprodukte ist beim Versuch UCOPC10_570 erkennbar. Wie auch schon beim Versuch VGOPC10_570 (siehe Abbildung 23), fiel auch hier mehr LCO und Rückstand an als bei den anderen Versuchen.

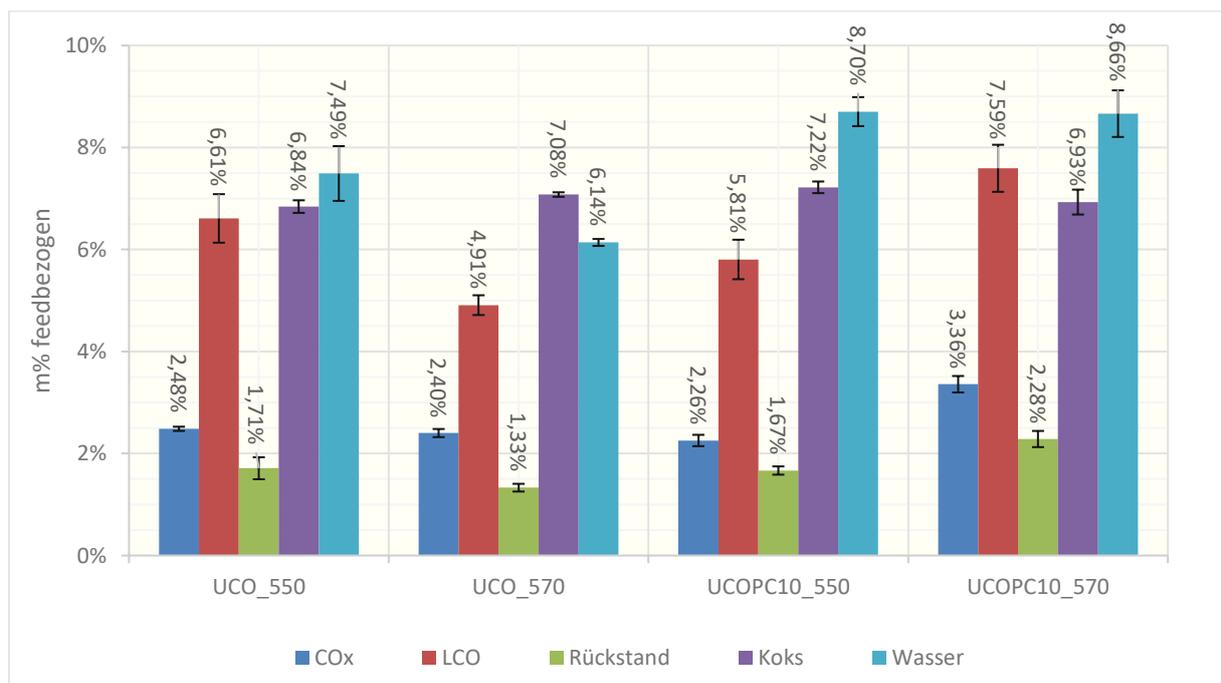


Abbildung 26 Menge der Nebenprodukte von UCO und UCO mit PC

In Abbildung 27 ist die Zusammensetzung des Gaslumps der Versuche mit UCO und UCO + PC zu sehen. Die Zusammensetzung der Fraktion der gesättigten Gase ist im Anhang zu finden. Bei 550 °C ergibt sich durch die Zugabe von PC eine höhere Ausbeute an Ethen und Propen, während bei 570 °C weniger Gas produziert wurde, wobei sich das Verhältnis der Gase nicht signifikant änderte.

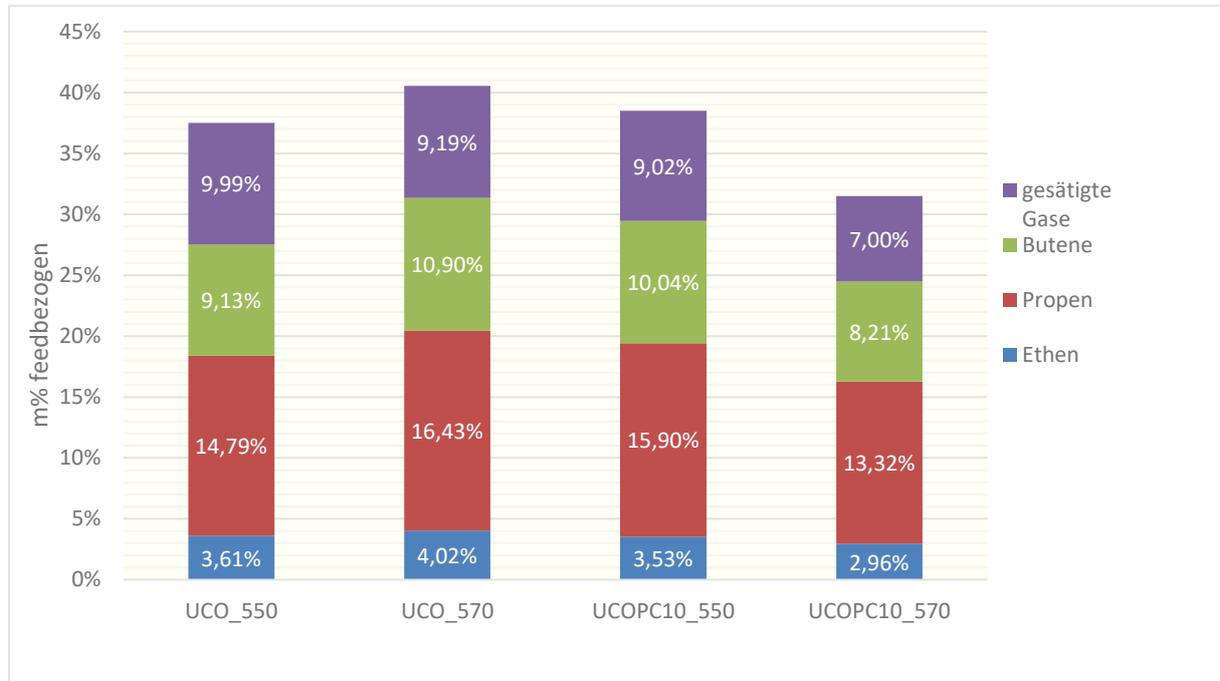


Abbildung 27 Produktgaszusammensetzung der UCO- und UCO mit PC- Versuchen

5.5 PC

Die Ergebnisse des Versuches mit reinem PC sollten als konzeptioneller Beweis bzw. als Stichproben-Versuch betrachtet werden, da aufgrund der geringen Menge an Feed nur eine Produktabsaugung für 8 Minuten durchgeführt werden konnte, die Anlage nicht mit dem zu analysierenden Feed zum stabilen Betriebspunkt gebracht werden konnte und keine Umlaufraten-Messung durchgeführt werden konnte (genauere Informationen siehe Kapitel 4.1.1).

In Abbildung 28 ist der Total Fuel Yield des PC-Versuches, und wie sich dieser aus den Gas- und Benzin- Lumps zusammensetzt, zu sehen. Zum Vergleich sind die Daten der VGO- und UCO-Versuche bei derselben Temperatur ebenfalls dargestellt. Dabei ist zu sehen, dass PC ein Produktspektrum liefert, das jenem des VGO gleicht. Das UCO hingegen weist eine geringere Produktausbeute auf.

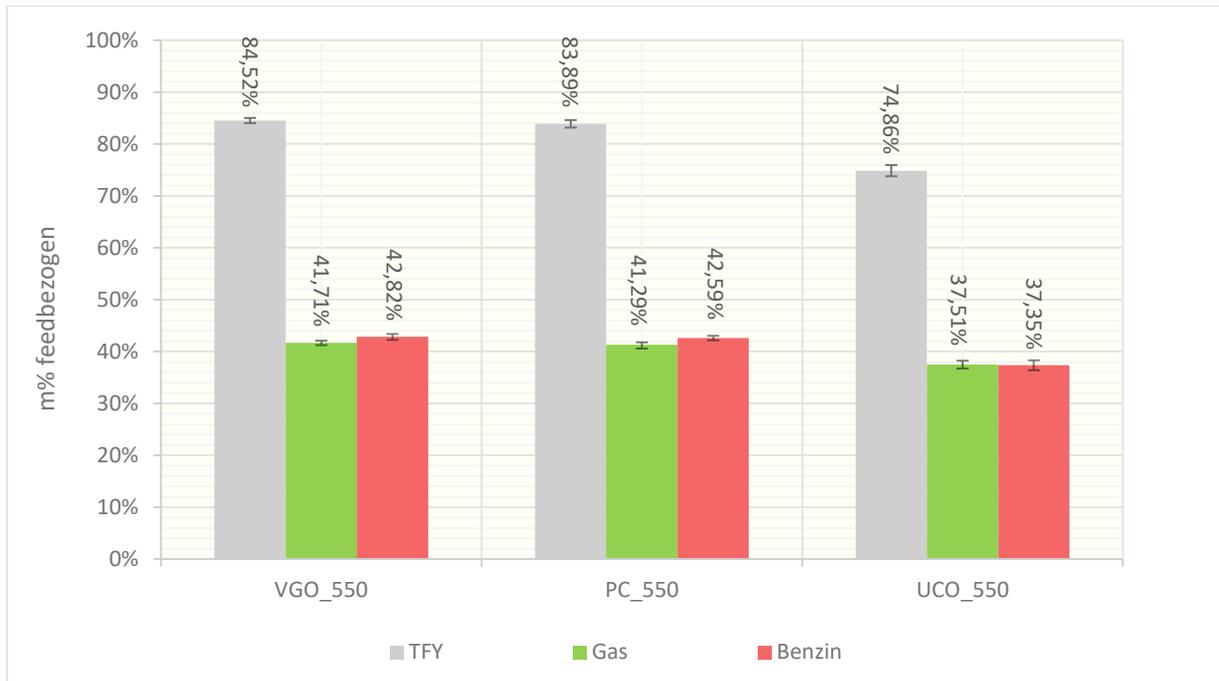


Abbildung 28 TFY, Gas-Lump und Benzin-Lump von PC im Vergleich zu VGO und UCO

In Abbildung 29 wird dargestellt, wie sich der Teil des Feeds, der nicht zu Gas und Benzin umgesetzt wurde, über die Nebenprodukte verteilt. Bei den Nebenprodukten ähnelt das PC wieder dem VGO, das PC zeigt eine ca. doppelt so großes CO_x Produktion wie das VGO. Eigentlich wurde aufgrund der VGO Versuche mit PC mit einem Wasseranteil gerechnet, aber dieser konnte aufgrund der kurzen Betriebszeit nicht detektiert werden.

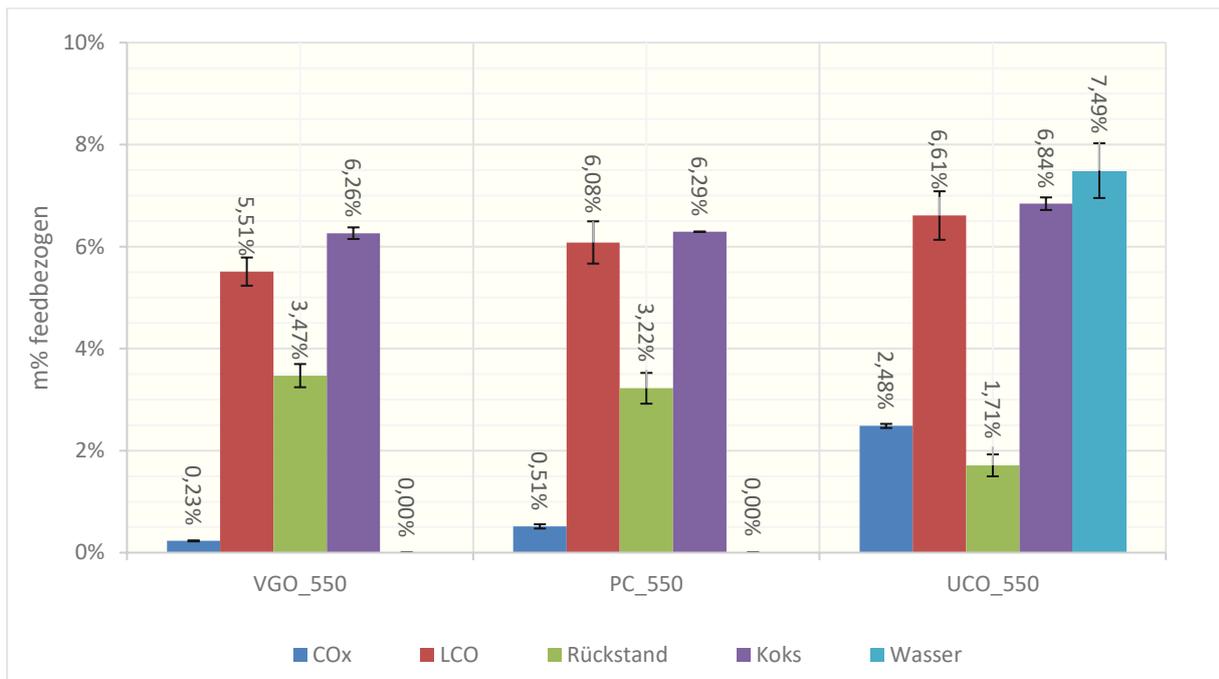


Abbildung 29 Nebenprodukte von PC im Vergleich zu VGO und UCO

In Abbildung 30 ist die Zusammensetzung des Gaslumps des Versuches mit PC im Vergleich mit VGO und UCO zu sehen. Die Zusammensetzung der Fraktion der gesättigten Gase ist im Anhang zu finden. Die Menge an erhaltenem Gas beim Versuch mit PC entspricht zwar der von VGO, doch enthält das Gas vom PC Versuch einen höheren Anteil an ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Nur die Ethen Produktion fällt im Vergleich zu VGO niedriger aus.

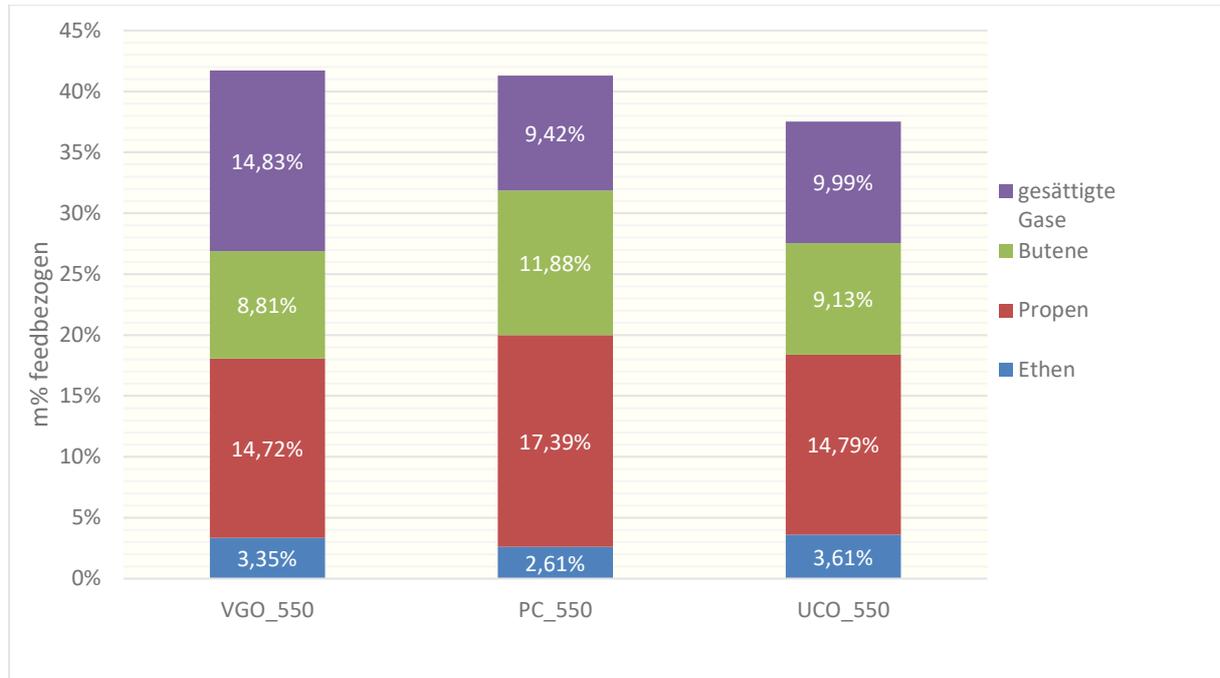


Abbildung 30 Zusammensetzung des Gaslumps von PC im Vergleich zu VGO und UCO

6 Conclusio

Ziel dieser Arbeit war festzustellen, welchen Einfluss die Erhöhung der Risertemperatur von 550 °C auf 570 °C beim katalytischen Cracken verschiedener Feeds hat. Zur Untersuchung wurden als Feeds hydriertes Vakuumgasöl (VGO) und Used Cooking Oil (UCO) in Reinform als auch bei Zusatz von 10% Kunststoffpyrolysekondensat (PC) gewählt. Nach diesen Experimenten wurde mit dem restlichen Kunststoffpyrolysekondensat ein kurzer Versuch durchgeführt, um festzustellen, ob es prinzipiell möglich wäre, dieses als reinen Feed für die FCC-Anlage zu verwenden.

Am Ende des Kapitels in Abbildung 31 ist eine Übersicht über die wichtigsten Ergebnisse der Versuche zu finden. Diese sind der Total Fuel Yield (TFY), der angibt, wieviel Prozent des Feeds zu gewünschten Produkten umgesetzt wurden, die Ausbeute an gasförmigen Kohlenwasserstoffen, und welcher Anteil der Gasausbeute ungesättigte Verbindung wie Ethen, Propen und Butene sind. Alle diese Ergebnisse sind als Ausbeute des Feeds angegeben. Da der TFY sich aus Benzin- und Gas-Ausbeute zusammensetzt, ist die Differenz zwischen TFY und Gas der Benzin-Anteil.

VGO: Die Temperaturerhöhung beim Vakuumgasöl hat keine nennenswerte Auswirkung auf den TFY oder das Verhältnis von Benzin zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen, aber es führt zu einer ca. 2,5 % Erhöhung der Ausbeute an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und gegengleich zu einer Verminderung des Anteils an gesättigten Kohlenwasserstoffen.

VGOPC10: Die Zugabe von 10 % Pyrolysekondensat führt bei 550 °C zu einer höheren Gasausbeute, die sich vor allem in der Ausbeute an ungesättigten Kohlenwasserstoffen zeigt. Allerdings führt die Erhöhung der Risertemperatur zu einer Abnahme des Total Fuel Yield, was sich vor allem in der Gasausbeute zeigt. Ob diese Abnahme auf die Temperaturerhöhung oder die Alterung des Pyrolysekondensats zurückzuführen ist, ist unklar.

UCO: Used Cooking Oil zeigt bei 550 °C einen 10 % geringeren Total Fuel Yield als Vakuumgasöl. Bei einer Temperaturerhöhung steigt der Total Fuel Yield, dabei steigt vor allem die Gasausbeute während die Benzin-Ausbeute unverändert bleibt.

UCOPC10: Bei der Zugabe von 10 % PC zu UCO steigt bei 550 °C die Menge an ungesättigtem Produktgas. Wie auch beim VGO, wirkt sich die Temperaturerhöhung in einem schlechteren TFY und einer verringerten Gasausbeute aus. Auch hier kann nicht gesagt werden, ob diese Abnahme auf die Temperaturerhöhung oder die Alterung des Pyrolysekondensats zurückzuführen ist.

PC: Die Ergebnisse vom Versuch mit reinem Pyrolysekondensat müssen mit Vorbehalt betrachtet werden, da hier aufgrund der geringen verfügbaren Menge an Feed nur ein vereinfachter Versuch durchgeführt werden konnte. Dieser Versuch zeigt, dass reines Pyrolysekondensat ein interessanter Feed für den FCC-Prozess sein könnte, da er circa denselben TFY und Gasausbeute wie VGO bietet, sowie eine höhere Ausbeute an ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Doch zeigte sich während dem Versuch, dass es Probleme mit der Förderung in der Reaktor gab.

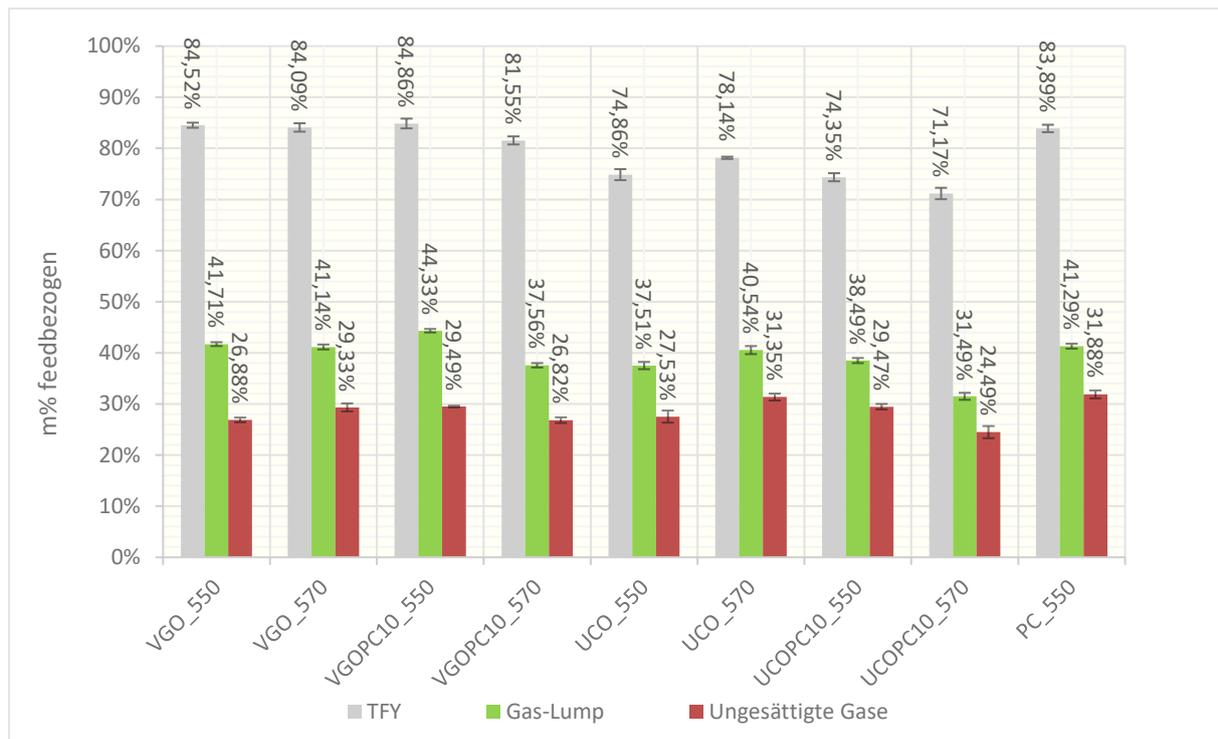


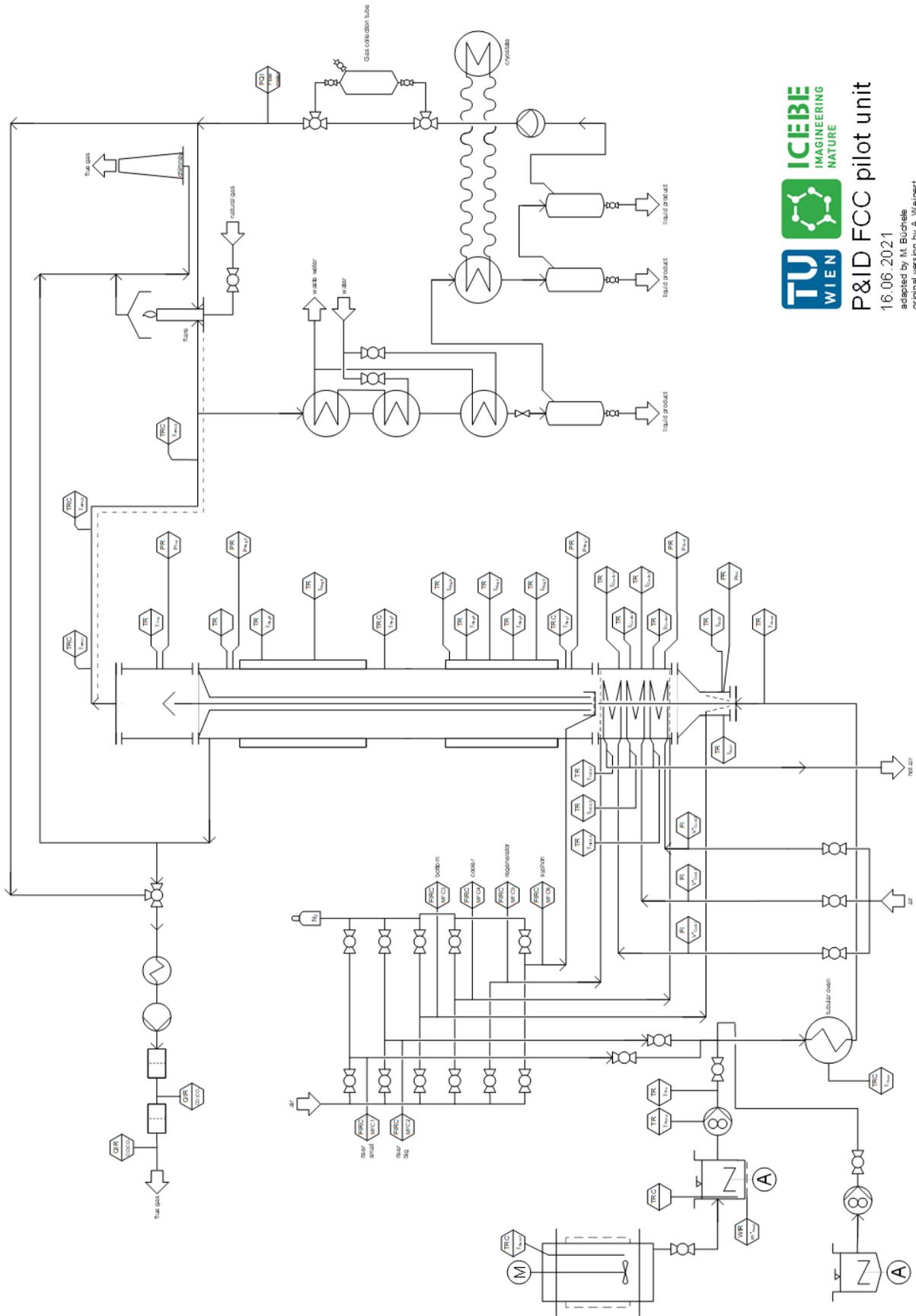
Abbildung 31 Überblick der wichtigsten Versuchsergebnisse

In der Zusammenfassung lässt sich feststellen, dass die Experimente gezeigt haben, dass von einer Erhöhung der Risertemperatur nur das Cracking von reinem Used Cooking Oil profitiert, aber Kunststoffpyrolysekondensat einen für zukünftige Versuche interessanten Feed darstellt. Der Einfluss der Risertemperatur auf das Pyrolysekondensat muss noch genauer untersucht werden, außerdem sollte auch ein vollständiger Versuch mit reinem Pyrolysekondensat durchgeführt werden.

Bei diesen zukünftigen Versuchen sollte auch die Förderbarkeit von Pyrolysekondensat untersucht und optimiert werden, da es bei den Versuchen Probleme gab, dieses in die FCC-Anlage zu fördern.

7 Anhang

Die approbierte gedruckte Originalversion dieser Diplomarbeit ist an der TU Wien Bibliothek verfügbar
The approved original version of this thesis is available in print at TU Wien Bibliothek.



TU WIEN
ICEBE
IMAGING
NATURE
P&ID FCC pilot unit
16.06.2021
adapted by M. Büchtele
original version by A. Weinhart

Abbildung 32 R&I Schema der Versuchsanlage

Tabelle 11 Zusammensetzung des Gaslump

Versuchsname	Produkte auf den Feed bezogen [m%]													
	CO	CO2	Methan	Ethan	Ethen	Propan	Propen	Isobutan	1-Buten	Iso-Buten	n-Butan	Trans-2-Butene	cis-2-Butene	
PC_550	0,26%	0,25%	0,95%	0,56%	2,61%	1,67%	17,39%	5,40%	2,34%	4,41%	0,84%	2,97%	2,15%	
UCO_550	1,92%	0,57%	0,95%	0,67%	3,61%	2,09%	14,79%	5,32%	1,69%	3,35%	0,95%	2,38%	1,71%	
UCO_570	1,83%	0,57%	1,25%	0,71%	4,02%	1,80%	16,43%	4,55%	2,06%	3,84%	0,89%	2,90%	2,11%	
UCOPC10_550	1,71%	0,54%	0,99%	0,65%	3,53%	1,77%	15,90%	4,77%	1,94%	3,49%	0,85%	2,67%	1,94%	
UCOPC10_570	2,53%	0,83%	0,80%	0,53%	2,96%	1,39%	13,32%	3,64%	1,59%	2,93%	0,65%	2,14%	1,55%	
VGO_550	0,08%	0,15%	1,06%	0,64%	3,35%	3,10%	14,72%	8,57%	1,67%	3,34%	1,45%	2,21%	1,58%	
VGO_570	0,10%	0,31%	1,04%	0,57%	3,37%	2,46%	15,78%	6,54%	1,90%	3,91%	1,20%	2,54%	1,83%	
VGOPC10_550	0,10%	0,14%	1,10%	0,63%	3,32%	2,93%	16,07%	8,72%	1,91%	3,74%	1,46%	2,59%	1,87%	
VGOPC10_570	0,09%	0,30%	0,92%	0,52%	2,89%	2,17%	14,67%	6,08%	1,77%	3,49%	1,05%	2,33%	1,67%	

8 Literaturverzeichnis

- [1] „Statistical Review of World Energy 2022“, 2022.
- [2] „Erdölverbrauch in Österreich bis 2022“, *Statista*.
<https://de.statista.com/statistik/daten/studie/40574/umfrage/oesterreich-erdoelverbrauch-in-millionen-tonnen/> (zugegriffen 28. Juli 2023).
- [3] „Erdölverbrauch nach Sektoren in Österreich » Anteil in Prozent“, *Positionen Wien Energie*.
<https://positionen.wienenergie.at/grafiken/erdoelverbrauch-in-oesterreich/> (zugegriffen 28. Juli 2023).
- [4] „Die österreichische Klimaschutzstrategie/Politik“, *oesterreich.gv.at - Österreichs digitales Amt*.
https://www.oesterreich.gv.at/themen/bauen_wohnen_und_umwelt/klimaschutz/1/Seite.1000310.html (zugegriffen 28. Juli 2023).
- [5] „Kreislaufwirtschafts-Strategie“.
https://www.bmk.gv.at/themen/klima_umwelt/abfall/Kreislaufwirtschaft/strategie.html (zugegriffen 28. Juli 2023).
- [6] ktv_fbiechele, „Kostenlose Sammlung von Altspeiseölen und -fetten - Sammlung und Verwertung“.
<https://www.wien.gv.at/umwelt/ma48/beratung/muelltrennung/altspeiseoel.html> (zugegriffen 28. Juli 2023).
- [7] „Dashboard zur Abfallwirtschaft“.
<https://www.umweltbundesamt.at/abfall/dashboard> (zugegriffen 28. Juli 2023).
- [8] M. A. \$QFahim Fahim M. A., *Fundamentals of petroleum refining*, First edition., Nr. ISBN 9780444527851. Amsterdam: Amsterdam: Elsevier Science, 2010. [Online]. Verfügbar unter: <https://permalink.catalogplus.tuwien.at/AC15276252>
- [9] J. H. Gary, G. E. Handwerk, und M. J. Kaiser, *Petroleum refining: technology and economics*, 5th ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [10] M. B. Baerns Manfred\$Q 106670425, A. Behr Arno\$Q141112859, und A. Brehm Axel, *Technische Chemie*, Dritte Auflage., Nr. ISBN 9783527345748. Weinheim, Germany: Weinheim, Germany : Wiley-VCH, 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://permalink.catalogplus.tuwien.at/AC16430574>
- [11] K. [Begründer des W. W. Winnacker Karl\$Q 118769375, L. K. Küchler Leopold, und R. [Hrsg.]\$QDittmeyer Dittmeyer Roland\$Q114295166\$Q10000-0002-3110-6989, *Chemische Technik : Prozesse und Produkte. 4. Energieträger, Organische Grundstoffe*, 5. Aufl., Nr. ISBN 3527307699. Weinheim [u.a.]: Weinheim [u.a.]: Wiley-VCH-Verl., 2005. [Online]. Verfügbar unter: <https://permalink.catalogplus.tuwien.at/AC04598729>
- [12] F. K. Knaus Florian, *Einsatz von Mixed Feedstocks aus Rückstands- und Recyclingfraktionen im FCC-Prozess*. in *Mixed Feedstocks from Residue and Recycling Fractions in the FCC-Process*. Wien: Wien, 2019. doi: 10.34726/hss.2019.73500.
- [13] G. Hofer Gerhard, „Steuerung des Katalysator / Öl - Verhältnisses einer FCC-Pilotanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht“, Wien, Techn. Univ., Dipl.-Arb., 2015, 2014. doi: 10.34726/hss.2014.25875.
- [14] M. B. Berchtold Mark, *Optimierung der Prozesscharakteristik einer FCC-Pilotanlage zur katalytischen Konversion von schweren Einsätzen*. in *Optimization of process characteristics of an FCC-pilot plant for catalytic conversion of heavy feeds*. Wien: Wien, 2016. doi: 10.34726/hss.2016.27854.
- [15] M. [Mitw.]\$QBohnet Bohnet Matthias, *Mechanische Verfahrenstechnik*, Nr. ISBN 9783527663590. Weinheim: Weinheim: Wiley-VCH, 2012. [Online]. Verfügbar unter: <https://permalink.catalogplus.tuwien.at/AC11447051>

- [16] H. Hofbauer, „Skriptum Vorlesung Wirbelschichttechnik“, TU Wien, 2021.
- [17] E. T. C. Vogt und B. M. Weckhuysen, „Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis“, *Chem. Soc. Rev.*, Bd. 44, Nr. 20, S. 7342–7370, 2015, doi: 10.1039/C5CS00376H.
- [18] R. Sadeghbeigi, Hrsg., „Chapter 5 - FCC catalysts“, in *Fluid Catalytic Cracking Handbook (Fourth Edition)*, Butterworth-Heinemann, 2020, S. 83–110. doi: 10.1016/B978-0-12-812663-9.00005-9.
- [19] R. Sadeghbeigi, Hrsg., „Chapter 7 - Chemistry of FCC reactions“, in *Fluid Catalytic Cracking Handbook (Fourth Edition)*, Butterworth-Heinemann, 2020, S. 119–128. doi: 10.1016/B978-0-12-812663-9.00007-2.
- [20] C. Ramakrishnan Chandrasekhar, „Umfassende Untersuchungen zur katalytischen Konversion von Bioölen in einer vollkontinuierlichen FCC-Technikumsanlage“, Wien, Techn. Univ., Diss., 2004, 2004. [Online]. Verfügbar unter: <https://permalink.catalogplus.tuwien.at/AC04139576>
- [21] W. [Contributor]\$\$\$Kaminsky Kaminsky W. und J. [Contributor]\$\$\$Scheirs Scheirs John, *Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels*, Nr. ISBN 0-470-02154-3. in Wiley series in polymer science Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics. [Place of publication not identified]: [Place of publication not identified]: J Wiley & Sons, 2006.
- [22] Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle, Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle, Società Chimica Italiana, Österreichische Gesellschaft für Energiewissenschaften, und Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle, Hrsg., *Preprints of the Conference Chemical Recycling - Beyond Thermal Use of Plastic and other Waste: October 6-7, 2021: Online*. in DGMK-Tagungsbericht, no. 2021, 2. Hamburg: DGMK e.V, 2021.
- [23] F. Knaus, „Advanced sustainability in FCC cracking: Biogenic and recycled feedstocks in the fluid catalytic cracking process“, Wien, Techn. Univ., Diss., 2023, 2023.
- [24] „Altspeiseöl und -fettsammlung - NÖLI - Land Niederösterreich“. https://www.noe.gv.at/noe/Abfall/NOELI_-_Altspeisefett.html (zugegriffen 14. Juni 2023).
- [25] „DIN EN ISO 27107:2010-08, Tierische und pflanzliche Fette und Öle_- Bestimmung der Peroxidzahl_- Potentiometrische Endpunktbestimmung (ISO_27107:2008, korrigierte Fassung 2009-05-15); Deutsche Fassung EN_ISO_27107:2010“, Beuth Verlag GmbH. doi: 10.31030/1626812.
- [26] „DIN EN ISO 660:2020-12, Tierische und pflanzliche Fette und Öle_- Bestimmung der Säurezahl und der Azidität (ISO_660:2020); Deutsche Fassung EN_ISO_660:2020“, Beuth Verlag GmbH. doi: 10.31030/3211657.
- [27] „Österreichisches Lebensmittelbuch | Österreichisches Lebensmittelbuch - 1.3 Anforderungen“. [https://www.lebensmittelbuch.at/lebensmittelbuch/b-30-speisefette-speiseoele-und-zubereitungen/1-3-anforderungen.html](https://www.lebensmittelbuch.at/lebensmittelbuch/b-30-speisefette-speiseoele-streichfette-und-andere-fetterzeugnisse/1-speisefette-speiseoele-und-zubereitungen/1-3-anforderungen.html) (zugegriffen 17. Juni 2023).
- [28] F. Knaus, H. Lutz, M. Büchele, A. Reichhold, und A. Pazos-Costa, „Municipal plastic waste recycling in fluid catalytic cracking units: Production of petrochemicals and fuel in an fluid catalytic cracking pilot plant from biogenic and recycled feedstocks“, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, Bd. 182, S. 109204, Dez. 2022, doi: 10.1016/j.cep.2022.109204.

- [29] P. Bielansky Peter, „Alternative feedstocks in fluid catalytic cracking“, Wien, Techn. Univ., Diss., 2012, 2012. [Online]. Verfügbar unter: <https://permalink.catalogplus.tuwien.at/AC07813460>
- [30] A. Reichhold Alexander, „Entwicklung von Reaktions/Regenerationssystemen für Adsorptions/Desorptionsprozesse und für katalytisches Cracken auf der Basis von intern zirkulierenden Wirbelschichten“, Wien, Techn. Univ., Diss., 1997, 1996. [Online]. Verfügbar unter: <https://permalink.catalogplus.tuwien.at/AC01765116>
- [31] M. Czech Martin, *Katalytisches Niedertemperatur-Cracken von pflanzlichen Ölen in einem intern zirkulierenden Wirbelschichtsystem*. in *Catalytic cracking of vegetable oils at low temperatures in an internally circulating fluidized bed system*. Wien: Wien, 2016. doi: 10.34726/hss.2016.36032.

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Schematische Darstellung der Kreislaufwirtschaft [5].....	9
Abbildung 2 Kunststoffabfälle in Österreich [7].....	10
Abbildung 3 Beispielschema des Raffinerie-Prozesses [8].....	11
Abbildung 4 Produktspektren des thermischen und katalytischen Crackens [12].....	13
Abbildung 5 Druckverlauf bei der Durchströmung einer Partikelschüttung [8].....	16
Abbildung 6 Kräftegleichgewicht für einen Einzelpartikel [16].....	17
Abbildung 7 Geldart-Gruppen [16].....	18
Abbildung 8 Partikelklassifikation nach Geldart [16].....	19
Abbildung 9 FCC-Einheit [17].....	20
Abbildung 10 Prozessströme der FCC und anschließende Abläufe [8].....	22
Abbildung 11 Y-Zeolith Struktur [8].....	23
Abbildung 12 Reaktionswege des katalytischen Crackens von Bioölen [20].....	24
Abbildung 13 Siedekurve VGO (rot) und PC (grün) [22].....	30
Abbildung 14 Versuchsanlage im Rohzustand und betriebsbereit [29].....	31
Abbildung 15 Schema Versuchsanlage.....	33
Abbildung 16 Schema der Probenahme [31].....	35
Abbildung 17 Druckverlust im Regenerator während der Umlaufratenmessung [14]	40
Abbildung 18 C/O-Verhältnis der Versuche.....	44
Abbildung 19 Total Fuel Yield von VGO im Vergleich zu UCO.....	46
Abbildung 20 Menge der Nebenprodukte von VGO im Vergleich zu UCO.....	47
Abbildung 21 Produktgaszusammensetzung der VGO-Versuche im Vergleich zu UCO.....	48
Abbildung 22 TFY, Gas- und Benzin Ausbeute der Versuche mit VGO und VGO mit PC.....	49
Abbildung 23 Menge der Nebenprodukte von VGO und VGO mit PC.....	49
Abbildung 24 Produktgaszusammensetzung der VGO- und VGO mit PC- Versuchen.....	50
Abbildung 25 TFY, Gas-/ und Benzin-Ausbeute der Versuche mit UCO und UCO mit PC.....	51
Abbildung 26 Menge der Nebenprodukte von UCO und UCO mit PC.....	51
Abbildung 27 Produktgaszusammensetzung der UCO- und UCO mit PC- Versuchen.....	52
Abbildung 28 TFY, Gas-Lump und Benzin-Lump von PC im Vergleich zu VGO und UCO.....	53
Abbildung 29 Nebenprodukte von PC im Vergleich zu VGO und UCO.....	53
Abbildung 30 Zusammensetzung des Gaslumps von PC im Vergleich zu VGO und UCO.....	54
Abbildung 31 Überblick der wichtigsten Versuchsergebnisse.....	56

10 Formelverzeichnis

(1)	Entstehung Carbeniumions über Lewis Säure	13
(2)	Entstehung Carbeniumions über Brønsted Säure	14
(3)	β -Spaltung einer C-C Bindung	14
(4)	Stabilität von Carbeniumionen	14
(5)	Fluidisierungsbedingung	15
(6)	Lockerungsgeschwindigkeit	17
(7)	Archimedeszahl	17
(8)	Kräftegleichgewicht für ein schwebendes Partikel	18
(9)	Schwebegeschwindigkeit	18
(10)	Total Fuel Yield	39
(11)	Katalysatorumlauftrate	42
(12)	C/O-Verhältnis	42

11 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Versuchsbezeichnung.....	27
Tabelle 2 Kenndaten VGO	28
Tabelle 3 NÖLI Bestandteile [24].....	28
Tabelle 4 Peroxid und Säurezahl des UCO	29
Tabelle 5 Zusammensetzung des Kunststoffabfalls	30
Tabelle 6 Kenndaten PC	30
Tabelle 7 Kenndaten der Versuchsanlage.....	32
Tabelle 8 Lump-Model plus Wasserphase	36
Tabelle 9 Kenndaten GC Analyse	37
Tabelle 10 Kenndaten SimDest-GC Analyse.....	38

12 Symbolverzeichnis

Δp	Druckverlust
ε	Porosität Festbett/Wirbelschicht
ρ_p	Partikeldichte
ρ_f	Fluiddichte
g	Gravitationskonstante
H	Höhe Festbett/Wirbelschicht
U	Leerrohrgeschwindigkeit
\dot{V}	Volumenstrom
A	Rohrquerschnittfläche
\dot{m}	Massenstrom
U_L	Lockerungsgeschwindigkeit
U_s	Schwebegeschwindigkeit
μ	dynamische Viskosität
d_{sv}	Sauterdurchmesser
d_k	Korndurchmesser
Ar	Archimedeszahl
F_G	Gewichtskraft
F_A	Auftriebskraft
F_W	Widerstandskraft
c_W	Widerstandsbeiwert
t	Zeit
TFY	Total Fuel Yield
C/O	Katalysator zu Öl Verhältnis