



ICEBE
IMAGINEERING
NATURE

DIPLOMARBEIT

Einsatz von Mixed Feedstocks aus Rückstands- und Recyclingfraktionen im FCC-Prozess

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

unter der Leitung von
Ass.Prof. DI Dr.techn Alexander Reichhold

eingereicht an der technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Florian Knaus

Matrikelnummer 0928961



Wien, Dezember 2019

.....

(Florian KNAUS)

I. Vorwort

Zum Abschluss meines Studiums, und damit dem Beginn eines neuen Lebensabschnittes, möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden sind und mich auf meinem Bildungsweg begleitet haben.

In erster Linie danke ich meiner Familie, insbesondere meinen Eltern Brigitte und Peter Knaus. Ihre Unterstützung in allen Lebenslagen und ihr Glaube an mich haben diesen Erfolg möglich gemacht. Sie haben mir gezeigt, dass man mit Hartnäckigkeit, Fleiß und Zielstrebigkeit alles erreichen kann.

Besonderer Dank gilt meiner langjährigen Lebensgefährtin Stephanie, ohne deren Beistand, Geduld und Einfühlungsvermögen der Ausgang meines Studiums ungewiss gewesen wäre. Sie ist stets die Stimme in meinem Gewissen, die das Beste in mir hervorbringt.

Außerordentlicher Dank gilt der Forschungsgruppe Raffinerietechnik und Wirbelschichtsysteme, insbesondere natürlich deren Leiter Ass.-Prof. DI Dr. techn. Alexander Reichhold. Durch seine fachliche Expertise und seine unerschöpfliche Geduld wurden selbst hartnäckige Probleme bewältigt. Bei meinem guten Freund Hrn. DI Marco Büchele möchte ich mich ebenfalls bedanken. Ohne ihn und seine außerordentliche Hilfestellung wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen. Weiters gilt mein Dank Fr. DI Helene Lutz dafür, dass man bei zahlreichen und kräftezehrenden Versuchstagen immer auf sie zählen konnte. Außerdem gilt mein Dank Hrn. Maximilian Lindner und Hrn. Stefan Skrivanek BSc. für ihre Mitarbeit und Hilfe.

Des Weiteren möchte ich mich bei Hrn. DI Markus Lengauer für anregende fachliche Gespräche und sein Verständnis für die Schwierigkeit, Berufsleben und Studium zu vereinen, bedanken.

Zum Schluss danke ich noch meinen Kommilitonen Lukas Schwarzinger BSc. und Arnold Kadan für gemeinsame Lernstunden, Labors, Prüfungsvorbereitungen und vor allen Dingen für langjährige Freundschaft und Loyalität.

II. Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war es, Mixed Feedstocks aus Rückstands- und Recyclingfraktionen in einer Fluid Catalytic Cracking (FCC) Anlage zu untersuchen.

Dabei wurde Vakuumgasöl (VGO) aus der Bayernoil Raffinerie Neustadt mit Deasphalted Oil (DAO) oder mit Kunststoffpyrolysekondensat gemischt und einer FCC-Pilotanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht zugeführt, um die Auswirkungen auf das Produktspektrum zu analysieren. Zusätzlich wurde bei einem Experiment VGO vollständig durch DAO ersetzt.

Die stoffliche Verwertung von sowohl Pyrolysekondensat aus Kunststoffabfällen als auch der sehr schweren Rückstandsfraktion aus der Vakuumdestillation (Ausgangstoff für DAO) trägt zu einer Verringerung der Treibhausgasemission, insbesondere Kohlenstoffdioxid, bei. Aufgrund der Reduktion von Kunststoffabfällen wirkt es auch dem grassierenden Müllproblem entgegen.

Im Rahmen der ersten Versuchsreihe wurde gezeigt, dass mit steigendem DAO Gehalt im Feed der Gas- und der Benzinanteil sinken, Mitteldestillate und Rückstandsfraktionen aber ansteigen. Die Produktion von thermisch verwertetem Koks bleibt nahezu konstant. Diese Erkenntnisse lassen, obwohl auf den ersten Blick ein Anlagenbetrieb mit DAO Co-Feeding unrentabel erscheint, den Schluss zu, dass DAO bei geeigneter Preislage eine Alternative für VGO im FCC Prozess darstellen kann. Die annähernd gleichbleibende Koksproduktion legt ihrerseits nahe, dass bei einer Substitution von VGO durch DAO die Kapazität der Großanlage zur Katalysatorregeneration nicht zusätzlich durch erhöhte Koksmengen belastet wird.

Im Rahmen der zweiten Versuchsreihe wurden gemischte Feeds aus VGO und variablen Anteilen Kunststoffpyrolysekondensat in der FCC Anlage prozessiert. Die Produktspektren verschoben sich abermals, der Gas-Lump nahm anteilig ab, der Benzinschnitt stieg wiederum stark an. Light Cycle Oil (LCO)-Schnitt, Rückstandsfraktion und Koks gingen geringfügig zurück, aber auch hier ist der Trend erkennbar. Innerhalb der Gasfraktion stieg der Anteil der Bestandteile mit besonders hoher Wertschöpfung (Olefine), an. Die Beimischung von Pyrolysekondensat kann eine Möglichkeit darstellen, den Benzinschnitt nachfrageabhängig zu maximieren.

Prinzipiell stellen sowohl Deasphalted Oil als auch Kunststoffpyrolysekondensat geeignete FCC-Einsatzstoffe bzw. Mixed FCC-Feedstocks zusammen mit VGO dar.

III. Abstract

The aim of this work was to investigate the product spectrum of a fluid catalytic cracking (FCC) plant using mixed feedstocks from residue and recycling fractions.

The use of pyrolysis condensate from plastic waste and heavy residue from vacuum distillation contributes to a reduction in greenhouse gas emissions. Due to the reduction of plastic waste, it also counteracts the rampant garbage problem.

For that purpose, vacuum gas oil (VGO) from the Bayernoil GmbH refinery was used as basic feedstock mixed with variable percentages of deasphalted oil (DAO) made from residues of vacuum distillation in crude oil refineries and condensate from the pyrolysis of plastic wastes. Additionally, for one experiment VGO was completely replaced by DAO. After processing the mixed feedstocks in the FCC-plant, gaseous and liquid products were analyzed to figure out possible impacts on the carbohydrate spectrum.

In the first series of experiments it was shown that with increasing DAO content the gas and gasoline content decrease whilst middle distillates and residue fractions increase. The production of thermally utilized coke remains almost constant. Even though the results suggest that co-feeding of DAO and VGO is currently economical less profitable, the technology could be promising if the price situation of DAO is right. The almost constant coke production indicates that the substitution of VGO by DAO does not exceed the capacity of the industrial plant to regenerate the catalyst.

The second series of experiments had the purpose of gathering more insights into utilizing pyrolysis condensate produced from waste plastics as a FCC feedstock. The co-feeding of VGO and pyrolyzate resulted in a decreased percentage of gaseous products whilst increasing the amount of the produced gasoline fraction. The production of coke decreased due to the presence of lighter compounds in the pyrolyzate. The addition of pyrolysis condensate to VGO could be used to maximize the yield of gasoline produced in the FCC process as a reaction to higher demands in the fuel industry. Also, the usage of pyrolyzate could be one way to push further in recent approaches for chemical recycling of plastic wastes.

In a nutshell, the usage of deasphalted oil and pyrolysis condensate from plastic wastes as a mixed feedstock with vacuum gas oil could be feasible.

I.	Vorwort.....	II
II.	Kurzfassung.....	III
III.	Abstract.....	IV
1.	Einleitung und Motivation	4
2.	Grundlagen.....	8
2.1.	Fossile Rohstoffe	8
2.2.	Erdölraffinerien	9
2.2.1.	Prozessschritte in der Raffinerie.....	9
2.2.2.	Endprodukte der Raffinerie.....	12
2.3.	Kunststoffe.....	15
2.3.1.	Aufbau.....	15
2.3.2.	Kunststoffarten	15
2.3.3.	Kunststoffrecycling	18
2.4.	Pyrolyse	20
2.4.1.	Pyrolyseverfahren.....	20
2.5.	Wirbelschichtsysteme	22
2.5.1.	Fluidmechanische Grundlagen.....	22
2.5.2.	Partikelklassifikation nach Geldart	28
2.6.	Cracken.....	31
2.6.1.	Allgemein	31
2.6.2.	Thermisches Cracken	31
2.6.3.	Katalytisches Cracken	32
2.6.4.	FCC-Prozess und Aufbau einer FCC Anlage.....	36
2.6.5.	FCC-Katalysator.....	38
2.7.	Technikumsanlage	41
2.7.1.	Eduktvorwärmung.....	44

2.7.2.	Reaktor	44
2.7.3.	Regenerator	45
2.7.4.	Kühlung.....	45
3.	Materialien und Methoden	46
3.1.	Feeds.....	46
3.1.1.	Vacuum Gas Oil (VGO) der Bayernoil GmbH	47
3.1.2.	VGO-Light	48
3.1.3.	DAO	49
3.1.4.	Kunststoffpyrolysekondensat	49
3.2.	Analytik	51
3.2.1.	Das Lump-Modell	51
3.2.2.	Analysemethoden	52
3.2.3.	Probennahme	52
3.2.4.	Analyse der gasförmigen Produkte	54
3.2.5.	Analyse der Flüssigprodukte	55
3.2.6.	Analyse fester Crackprodukte	56
3.2.7.	Bestimmung der Feedrate.....	57
3.2.8.	Bestimmung Katalysatorumlauftrate und C/O-Verhältnis	57
4.	Anlagenbetrieb	59
5.	Ergebnisse	61
5.1.	Ergebnisse der Veraschungs- und Mischversuche	61
5.2.	DAO Versuchsreihe.....	62
5.2.1.	Lumpanteile und Konversion	62
5.2.2.	Analyse des Gas-Lumps	64
5.3.	Kunststoffpyrolysekondensat Versuchsreihe	67
5.3.1.	Lumpanteile und Konversion	67
5.3.2.	Analyse des Gas-Lumps.....	71

5.4. VGO-Light Versuchsreihe.....	74
5.4.1. Lumpanteil und Konversion.....	74
5.4.2. Analyse des Gas-Lumps.....	75
6. Zusammenfassung und Ausblick	78
7. Appendix	80
7.1. Anhang A.....	80
7.2. Anhang B.....	81
7.3. Anhang C.....	82
Literaturverzeichnis	83
Abbildungsverzeichnis.....	86
Tabellenverzeichnis	89
Formelzeichen	90

1. Einleitung und Motivation

Rohstoff- und Energiehunger der Industrieländer haben seit Jahrzehnten Ausmaße erreicht, die unser Planet nicht dauerhaft befriedigen kann. Es wird technisch immer aufwändiger, essenzielle Rohstoffe wie Erdöl zu finden und zu fördern, während die Menschheit gleichzeitig Berge aus erdölbasierten Kunststoffabfällen anhäuft oder Ozeane damit füllt.

Wie in nachfolgender Abbildung 1 ersichtlich, ist in den letzten 25 Jahren sowohl die Rohölförderung als auch der Rohölverbrauch auf das jeweils 1,5-fache angestiegen. Bedenkt man zusätzlich den weiterhin weltweit steigenden Konsum fossiler Energieträger, insbesondere in asiatischen Ländern, rückt der Zeitpunkt der maximalen Ölfördermenge, auch „Peak Oil“ genannt, immer näher bzw. wurde, je nach Quelle und Definition der gewinnbaren Ölreserven, bereits erreicht [1].

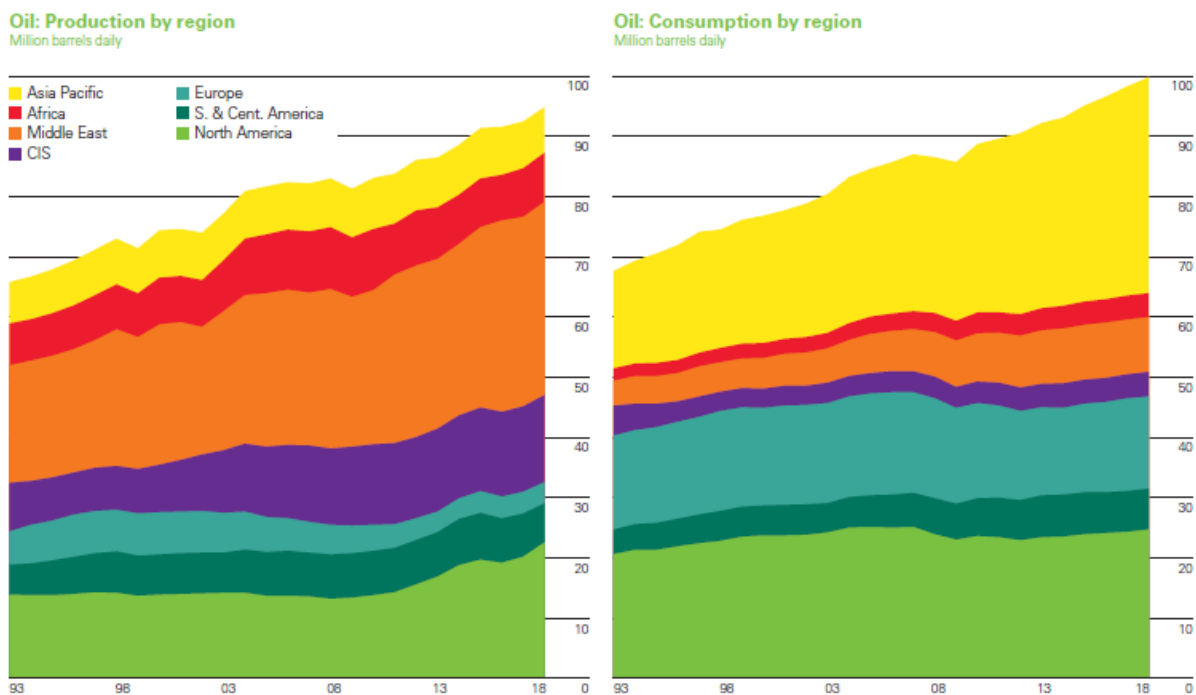


Abbildung 1: Produktion und Verbrauch von Erdöl Weltweit & Regional [Mio. bpd] [2]

Wegen der bekannten begrenzten Verfügbarkeit fossiler Rohstoffe, müssen in Zukunft nach und nach nachhaltigere Einsatzstoffe aus biogenen Quellen oder aus Abfallstoffen als Alternativen in Betracht gezogen werden. Zudem müssen Wege gefunden werden, die Kohlenstoffdioxidemissionen aus fossilen Quellen zu reduzieren.

Derzeit werden ca. 6 % der jährlichen Ölfördermenge zur Produktion von Kunststoffen eingesetzt, davon die Hälfte als Einsatzstoff und die andere Hälfte zur Bereitstellung der Energie zur Produktion. Das entspricht kombiniert dem weltweiten Ölverbrauch des Luftfahrtsektors [3].

Seit 1950 hat sich die globale Produktionsmenge von Kunststoffen (inklusive Fasern) von ehemals $2 \cdot 10^6$ t/a auf $380 \cdot 10^6$ t/a im Jahr 2015 vervielfacht. Mittelt man das Wachstum der Produktion, entspricht das einem jährlichen Zuwachs von 8,4 Prozent. Die insgesamt produzierte Menge an Kunststoffen wird mit ungefähr $7800 \cdot 10^6$ t beziffert, wobei ca. die Hälfte dessen ($3900 \cdot 10^6$ t) allein in den Jahren 2002 bis 2015 hergestellt wurde. Dem gegenüber stehen biologisch abbaubare Kunststoffe mit ca. $4 \cdot 10^6$ t/a [4] – [8].

Als besonders problematisch gelten Kunststoffprodukte mit kurzen Lebenszyklen, wie Verpackungen oder Einwegartikel. In Abbildung 2 sind Verteilungsdichtefunktionen für verschiedene Kunststoffherzeugnisse dargestellt. Diese beschreiben die Wahrscheinlichkeit, dass eine Produktklasse innerhalb dieser Zeit das Ende ihrer Lebensdauer erreicht. In der Produktklasse der Verpackungsartikel erreichen fast alle Erzeugnisse das Ende ihrer Lebensdauer innerhalb von 2 Jahren, ein Großteil tut dies bereits im ersten Jahr [9].

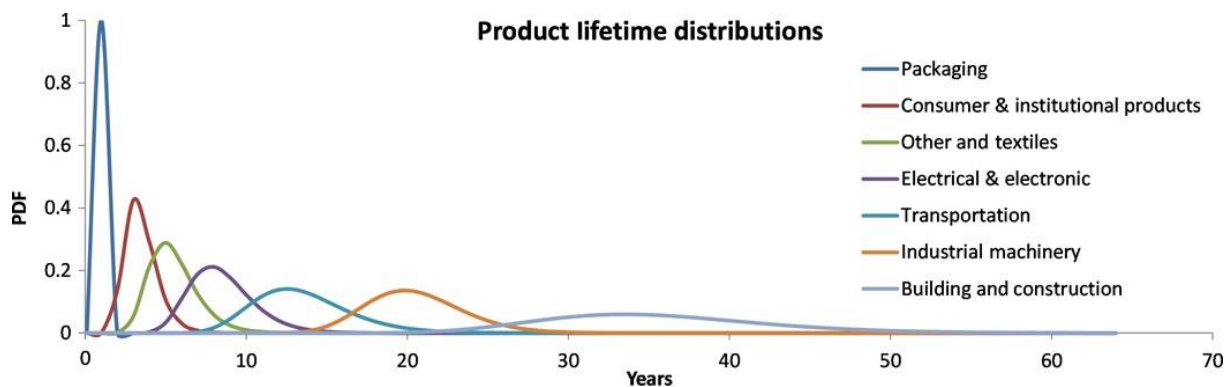


Abbildung 2: Lebensdauervertelung von verschiedenen Kunststoffherzeugnissen [9]

Die Kombination, aus der vergleichsweise kurzen Einsatzdauer (< 2 Jahre) und der erheblichen anteiligen Produktionsmenge (ca. 42 % der Kunststoffherzeugnisse exklusive Faserherzeugnisse im Jahr 2015) von Einwegkunststoffen und Verpackungen, tut ihren Teil zur immer größer werdenden Belastung der Biosphäre [9].

Weiteren Antrieb zu dieser Arbeit liefert auch die derzeit rasant voranschreitende Verschmutzung der Weltmeere mit Kunststoffabfällen.

Der immer größer werdende Einfluss der Gesellschaft entsteht unter anderem durch die derzeit noch ungenügend ausgebildete Recyclingkette. Betrachtet man die als besonders problematisch geltende Produktgruppe der Einwegartikel und Verpackungen, wird das Ausmaß der menschlichen Unzulänglichkeit bewusst. Von den 42 % Verpackungsmaterial in der jährlichen Kunststoffproduktionsmenge, werden 72 % nicht einem geeigneten Verwertungssystem zugeführt. Von diesen 72 % nicht recycelter Kunststoffe, werden 40 % auf Müllhalden endgelagert, die restlichen 32 % entziehen sich den derzeitigen Sammelsystemen durch illegale Deponierung an Land oder in Meeren [10].

Der momentane Zeitgeist fokussiert sich auf die zunehmende Ausbringung von Kunststoffmüll in die Weltmeere. So wurden im Jahr 2014 ca. $8 \cdot 10^6$ t Kunststoffmüll im Meer entsorgt. Besonders kritisch ist die Situation in asiatischen Ländern, wo ca. 82 % der gesamten maritimen Kunststoffabfälle ihren Ursprung haben. Dies steht im Gegensatz zu Europa und den USA mit zusammen 2 % und dem Rest der Welt (Afrika, Süd- und Mittelamerika, Australien und Kanada) mit zusammen 16 % [3]. Zu erwähnen ist hierbei jedoch die jahrelange Praxis westlicher Staaten, Abfälle in asiatische Länder zu exportieren und so die Verarbeitung auszulagern.

In Abbildung 3 ist ein Teil des Ausmaßes der Verschmutzung der Meere ersichtlich. Zu sehen ist das Modell des Great Pacific Garbage Patches, einer Ansammlung von Treibgut aus menschlichen Quellen. Schätzungen zufolge bestehen 80 % des weltweiten Treibgutaufkommens aus Kunststoffabfällen [11]. Die dick umrandete Fläche zeigt die lokale Ausdehnung der Treibgutansammlung, mit einer Fläche von $1,6 \cdot 10^6$ km² und einer geschätzten Gesamtmasse von $79 \cdot 10^3$ t [12].

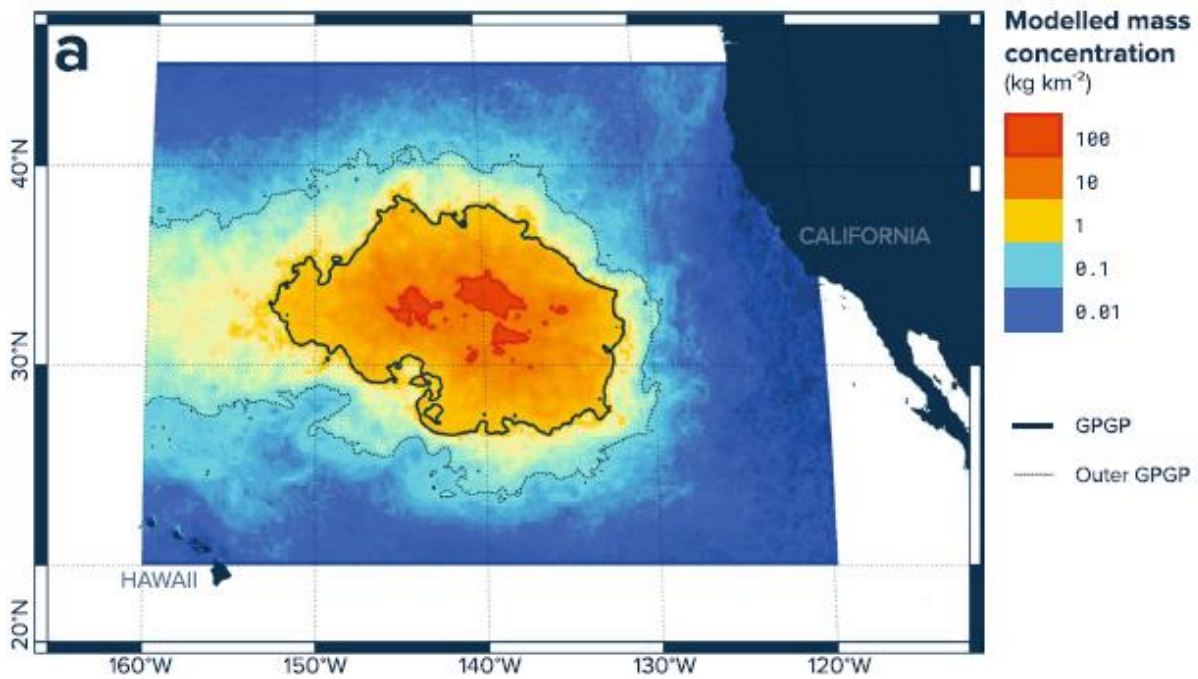


Abbildung 3: Great Pacific Garbage Patch [12]

Der Anteil der insgesamt weltweit zu entsorgenden Kunststoffabfälle, die verbrannt werden bzw. zur Energieerzeugung thermisch genutzt werden, beträgt ungefähr 14 %. Die aus der weltweiten thermischen Nutzung von Kunststoffabfällen resultierenden Treibhausgasemissionen summieren sich auf $400 \cdot 10^6$ t/a. Hierbei ist der Energieaufwand zur primären Produktion der Kunststoffe bereits berücksichtigt [11].

Im Schnitt spart jede Tonne stofflich wiederverwerteter Kunststoff $130 \cdot 10^9$ J, was dem Energieinhalt von 22 Barrel Öl entspricht. Würde die jährlich anfallende Kunststoffabfallmenge vollständig recycelt, ergäben sich Einsparungen im weltweiten Rohölverbrauch von ca. $3,5 \cdot 10^9$ bbl/a, was einem finanziellen Potential von 176 Mrd. US-Dollar jährlich entspräche [13] [14].

Natürlich spiegeln diese Zahlen eine optimistische Sichtweise wider, eine totale Substitution fossiler Rohstoffquellen ist selbst in langfristiger Zukunft nicht absehbar [15]. Ein Ansatz kann allerdings die sukzessive Beimengung chemisch recycelter Sekundärrohstoffe zu fossilen Primärrohstoffen sein.

2. Grundlagen

2.1. Fossile Rohstoffe

Erdöl ist ein Vielstoffgemisch, welches aus variablen Anteilen Kohlenstoff (bis zu 90 w%), Wasserstoff (bis zu 14 w%) und weiteren Elementen wie Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel besteht. Es ist ein fossiler Rohstoff, der sich über geologisch lange Zeiträume aus abgestorbenen Kleinstlebewesen und Pflanzen anaerob gebildet hat. Durch Migration in der Erdkruste, sammelten sich Öl und Gas unter undurchlässigen Schichten in porösen Speichergesteinen.

Die genaue Zusammensetzung von Erdöl hängt dabei von der geographischen Lage der Lagerstätte, der Tiefe und dem Alter der Einlagerung ab. Geologisch ältere Lagerstätten tendieren zu gesättigten, paraffinischen Kohlenwasserstoffen und Naphthenen, auch der Anteil niedermolekularer Verbindungen (Erdgas) steigt an. Geologisch jüngere Öle beinhalten mehr ungesättigte Verbindungen wie Aromaten und Olefine. In Anwesenheit schwefelhaltiger Mineralien bei der Bildung und Alterung des Öls, kann es zu erhöhtem Schwefelgehalt (bis zu 6 w%) kommen.

Aufgrund der für menschliche Maßstäbe großen Zeiträume, die zur natürlichen Bildung von Erdöl benötigt werden, (abhängig von den vorherrschenden Druck- und Temperaturbedingungen 1 – 50 Mio. Jahre) ist Erdöl ein nicht erneuerbarer Rohstoff, dessen vollständiges Potential weit über die thermische Nutzung hinaus geht.

Ein großer und lukrativer Industriezweig ist, neben der Herstellung von Kraftstoffen, die Produktion von petrochemischen Grundstoffen wie Olefinen in Steamcrackern oder in Fluid-Catalytic-Cracking-Anlagen. Hierbei sind besonders Ethylen, Propylen und Butadien hervorzuheben, die zu den bedeutendsten Grundstoffen der chemischen Industrie, insbesondere der Kunststoffindustrie, zählen.

2.2. Erdölraffinerien

Die Ölindustrie unterscheidet stark zwischen Up- und Downstream Prozessen. Damit ist die Unterscheidung zwischen Ölgewinnung und Aufreinigung (Upstream) und der Verarbeitung von Rohöl zu Zwischen- und Endprodukten (Downstream) gemeint. Aufreinigungsverfahren können zum Beispiel die Entfernung von Wasser und Salzen zum Schutz der nachgelagerten Anlagenteile sein.

2.2.1. Prozessschritte in der Raffinerie

Alle Produktfraktionen der Rohöldestillation werden weiteren Prozessschritten als Einsatzstoffe zugeführt. Leichte Fraktionen werden oft nur weiter aufgetrennt oder als Blendingkomponenten für Endprodukte verwendet. Mittelschwere bis sehr schwere Fraktionen werden meist einem oder mehreren der folgenden Verfahren zugeführt, wobei dies nur einen kleinen Umriss der Verfahren ohne Anspruch auf Vollständigkeit darstellt.

Rohöldestillation

Raffinerien befinden sich im Downstreambereich der Verarbeitungskette. Einer der ersten Prozessschritte hierbei ist die atmosphärische Rohöldestillation, in der eine Vielzahl verschiedener Fraktionen abgetrennt werden. Bei welcher Temperatur genau welcher Siedeschnitt abgetrennt wird, ist uneinheitlich und für jede Raffinerie geringfügig anders. Es lässt sich aber eine grobe Einteilung der abdestillierten Fraktionen treffen, wobei sich die Siedebereiche stark überlappen [16].

- *Gase:*

In der atmosphärischen Rektifikation werden oben als Kopfprodukt Propan und Butan gewonnen. Diese Gase sind im Rohöl gelöst und werden bei der Erhitzung abgegeben. Es können in seltenen Fällen, je nach Rohölquelle, Anteile von Propen und verschiedenen Butenen enthalten sein, die eine erheblich höhere finanzielle Gewinnmarge bieten als die gesättigten Kohlenwasserstoffe. In der Regel werden diese Gase als Heizgase verwendet, als Liquefied Petrol Gas (LPG) verkauft oder der chemischen Industrie zugeführt.

- *Benzine:*

Hierunter fallen sowohl Fraktionen mit geringer Siedetemperatur (Leichtbenzin 35 – 130 °C), als auch mittelschwere Fraktionen wie Kerosine (150 – 250 °C) und Naphtha (50 – 250 °C).

- *Mitteldestillate:*

Hierzu werden Gasöle mit höheren Siedebereichen (200 – 370 °C) wie Dieselöl und Heizöl Extraleicht gezählt.

- *Atmosphärischer Rückstand:*

Der atmosphärische Rückstand wird in einer weiteren Kolonne, in welcher Unterdruck herrscht, in zusätzliche Fraktionen aufgetrennt. Die für diese Arbeit wichtigste Fraktion ist das Kopfprodukt der Vakuumdestillation, Vakuumgasöl (VGO) genannt, mit einem Siedebereich von 370 – 500 °C. Bei der Trennung fallen sehr schwere Rückstände als Sumpfprodukt an.

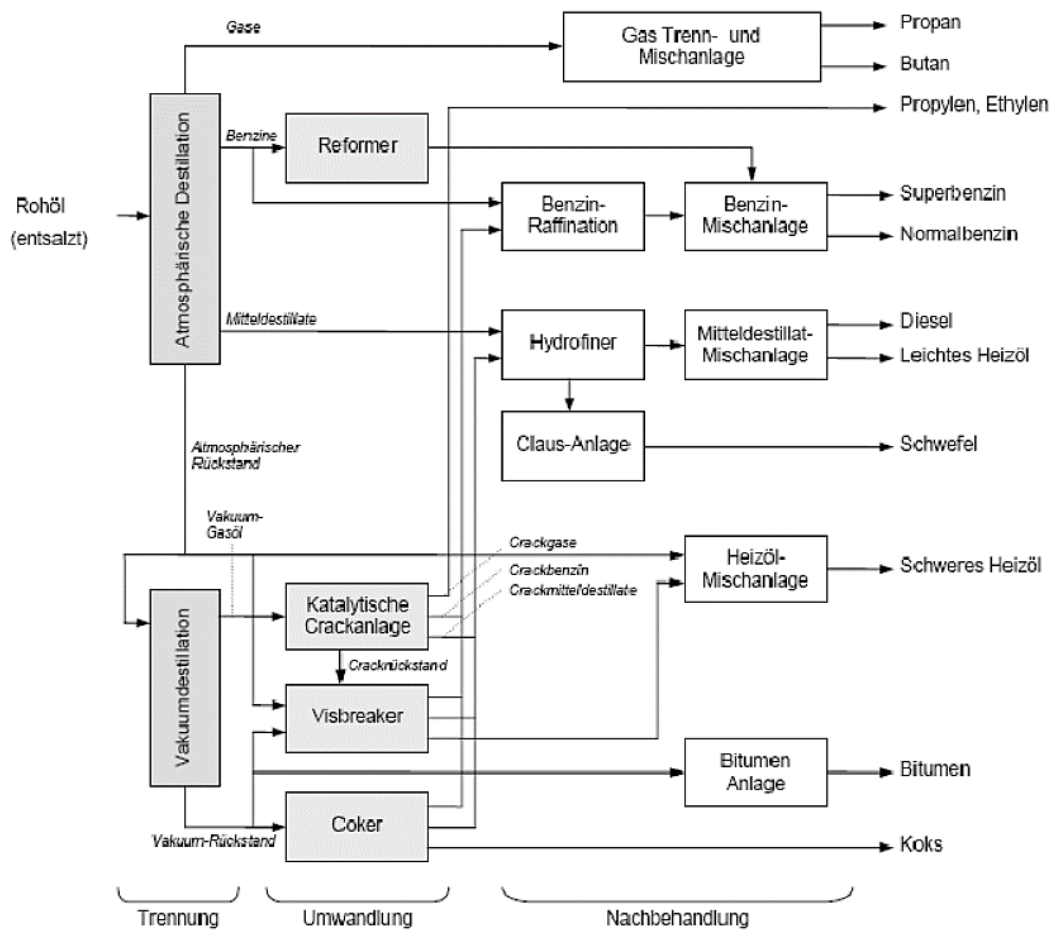


Abbildung 4: Schematisches Blockflussdiagramm einer Raffinerie [16]

In Abbildung 4 ist ein stark vereinfachtes Blockflussdiagramm einer Raffinerie dargestellt. Im folgenden Kapitel wird kurz auf die wichtigsten Verarbeitungsschritte eingegangen.

Katalytisches Reforming

Moderne Ottomotoren benötigen Kraftstoffe mit höherer Klopfestigkeit, um bei den derzeit üblichen Verdichtungsverhältnissen Fehlzündungen zu unterbinden. Zur Produktion von Kraftstoffen mit hoher Oktanzahl, wird Schwerbenzin (Siedebereich 70 – 180 °C) aus der Rohölrektifikation bei 490 – 540 °C und 8 – 40 bar an einem Platinkatalysator aromatisiert. Hierbei werden große Mengen Wasserstoff frei, der für andere Prozesse verwendet werden kann.

Katalytische Isomerisierung

Bei der Isomerisierung werden azyklische Alkane (n – Alkane) in stark verzweigte iso – Alkane überführt, um hochwertigere Ottokraftstoffe zu erzeugen. Die Umwandlung von Leichtbenzin als Einsatzstoff erfolgt unter Druck (15 – 30 bar) bei 150 – 200 °C an einem Platinkatalysator.

Cracken

Crackprozesse stellen eine der wichtigsten Verarbeitungsschritte von Ölfractionen dar. Sie spielen eine essenzielle Rolle bei Herstellung von Olefinen und hochwertigen Kraftstoffen. Da in dieser Arbeit Crackprozesse im Fokus stehen ist ihnen ein eigenes Kapitel gewidmet.

Katalytische Alkylierung

Durch Alkylierung von Isobutan wird Alkylat hergestellt. Dieses besteht hauptsächlich aus Isoheptanen und Isooctanen und ist sehr arm an Olefinen und Aromaten. Die Herstellung erfolgt bei ca. 5 °C mit konzertierter H₂SO₄ oder mit HF bei 10 – 46 °C und Isobutanüberschuss. Bedingt durch den sehr geringen Aromaten- und Olefingehalt gilt Alkylatbenzin als am wenigsten gesundheitsschädlich unter den Ottokraftstoffen, und wird deshalb für Motoren verwendet, die nahe am Menschen arbeiten (Garten- und Baugeräte).

2.2.2. Endprodukte der Raffinerie

Die Produkte der oben erwähnten Prozessschritte werden weiteren, nachgeschalteten Verfahrensschritten zugeführt, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll. Raffinerieprodukte sind fast immer, wie auch das Rohöl, Vielstoffgemische. Sie besitzen keine scharf definierten Siedepunkte und auch nicht immer genau definierte Zusammensetzungen, wie die nachfolgende Aufzählung zeigt:

- Propan und Butan (Flüssiggase)
 - Heizgase (LPG)
 - Einsatzstoffe der Petrochemie

- Ethylen und Propylen
 - Wichtigste Einsatzstoffe der Kunststoffindustrie

- Benzinschnitt (35 – 200 °C)
 - Ottokraftstoffe

- Kerosin- und Petroleumschnitt (150 – 250 °C)
 - Weitschnitt Düsentreibstoff
 - Flugtreibstoff
 - Petroleum

- Gasöl (200 – 370°C)
 - Kraftstoff für Dieselmotoren
 - Heizöl EL

- Rückstandsöle (> 370 °C)
 - Heizöl Schwer
 - Bunkeröl (Treibstoff für Schiffsdieselmotoren, muss für Verpumpung erhitzt werden)

- Vakuumdestillat (350 – 500 °C, umgerechnet auf atmosphärische Verhältnisse)
 - Motor- und Maschinenöle

- Vakuumrückstand (>500 °C)
 - Bitumen

- Feste Rückstände
 - Ruß (Rohstoff für Autoreifen)
 - Petrolkoks (Heizmedium, kalziniert auch in der Metallindustrie verwendbar)

In Abbildung 5 sind exemplarisch die Anteile der jeweiligen Produktklassen am Gesamtoutput für nordwesteuropäische Ö Raffinerien aufgetragen.

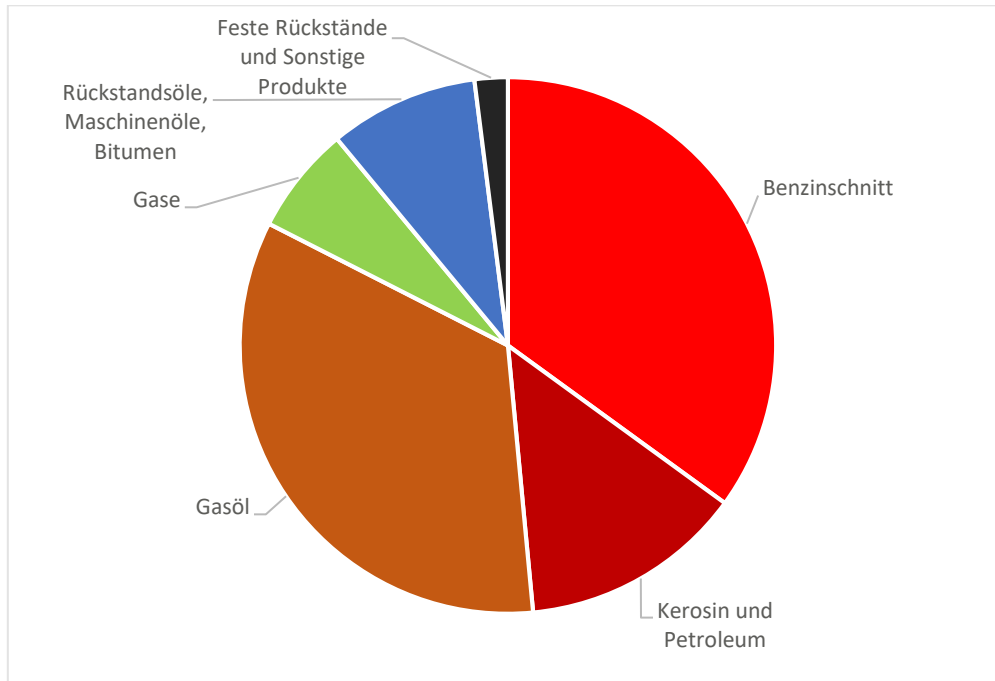


Abbildung 5: Produkte von Raffinerien in Nordwesteuropa [17]

Tabelle 1: Produktklassen und Anteile von Raffinerien in Nord-West Europa [17]

Produkt	Anteil [w%]
Benzinschnitt und Naphta	35
Kerosin und Petroleum	13,5
Gasöl	34
Gase	6,5
Rückstandsöle, Maschinenöle, Bitumen	9
Feste Rückstände und sonstige Produkte	2

2.3. Kunststoffe

2.3.1. Aufbau

Kunststoffe bestehen aus Makromolekülen, sogenannten Polymeren, welche aus sich oft wiederholenden Sequenzen von Monomeren aufgebaut sind. Polymere können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Die Natur bildet Polymere seit Beginn des Lebens, so sind zum Beispiel Proteine, Ribonukleinsäure (RNS/RNA) und Desoxyribonukleinsäure (DNS/DNA) natürliche Polymere. Synthetische Polymere gibt es seit ca. 1865, als Louis Chardonnet (ein Assistent von Louis Pasteur) durch Zufall die Viskose entdeckte[18]. Die einzelnen Polymere sind so groß, dass das Hinzufügen oder Entfernen weniger Monomerbausteine keine gravierenden Änderungen der Eigenschaften der Makromoleküle mit sich bringt.

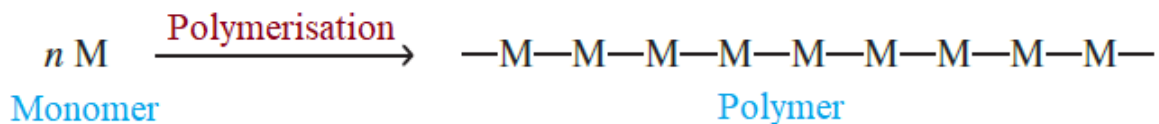


Abbildung 6: Prinzipieller Aufbau von Polymeren [18]

Polymere können als Homopolymere oder als Copolymere vorliegen. Homopolymere werden aus einer Art von Monomeren gebildet, Copolymere aus zwei oder mehr Bausteinarten.

2.3.2. Kunststoffarten

Eine Form der Einteilung wird anhand der physikalischen Eigenschaften getroffen. Diese unterschiedlichen Eigenschaften begründen sich auf der verschiedenen Molekülkonfiguration der Kunststoffarten.

Thermoplastische Kunststoffe

Thermoplastische Kunststoffe oder Thermoplaste weisen sowohl geordnete kristalline als auch amorphe Bereiche auf.

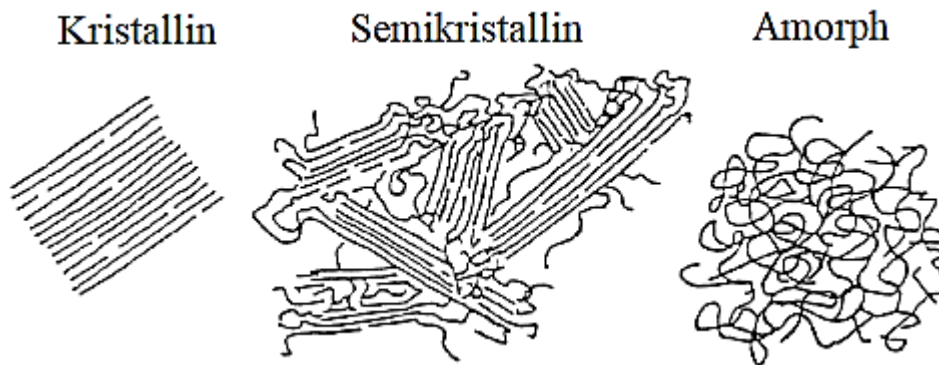


Abbildung 7: Schematische Struktur von Kunststoffen [19]

In Abbildung 7 wird schematisch der Unterschied zwischen vollständig kristallinen, teilkristallinen und vollständig amorphen Kunststoffen dargestellt. Thermoplaste können Kristallinitätsgrade von bis zu 95 % erreichen und entsprechen am ehesten dem mittleren, semikristallinen Aufbau [19].

Die charakteristischste Eigenschaft von Thermoplasten ist die Fähigkeit zu schmelzen und neue Formen anzunehmen, die sie beim Abkühlen durch Erhärten bewahren. Dies begründet sich dadurch, dass sich bei höheren Temperaturen die Mobilität der einzelnen Makromoleküle erhöht und sie aneinander vorbeigleiten können. Ihre mechanischen Eigenschaften sind unter anderem auch durch die Bindungskräfte zwischen den Makromolekülen begründet. Diese Bindungskräfte sind Wasserstoffbrückenbindungen, Ionische Kräfte, Dipol-zu-Dipol Wechselwirkungen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen.

Elastomere

Elastomere sind Polymere mit einem geringen chemischen Vernetzungsgrad. Die Vernetzung ist im Gegensatz zu Thermoplasten durch kovalente Bindungen realisiert und irreversibel. Daraus ergibt sich auch ihre Unlöslichkeit und ihre Unschmelzbarkeit. Ihre charakteristische Eigenschaft ist, bedingt durch die nur leichte Vernetzung der Moleküle, die hohe Dehnbarkeit.

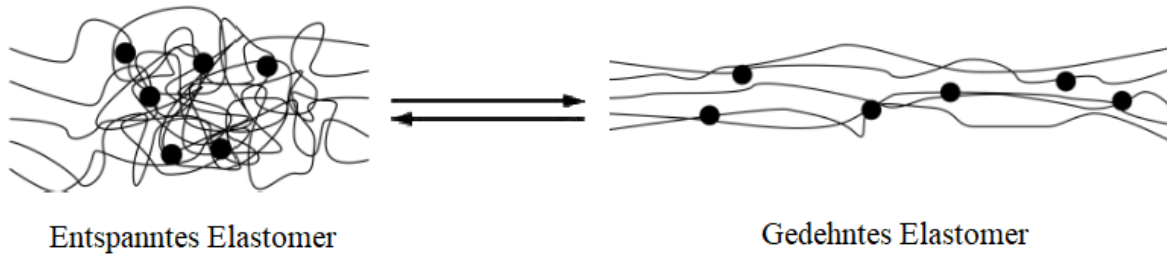


Abbildung 8: Schematische Darstellung eines entspannten und eines gedehnten Elastomers [19]

Elastomere werden durch Vulkanisieren (=Vernetzen) von unvernetzten Polymeren (z.B. Kautschuk) mit Schwefel hergestellt. Der Schwefelgehalt bestimmt die Häufigkeit der Vernetzungspunkte untereinander und damit die mechanischen Eigenschaften des Gummis. Außer Schwefel sind auch Peroxide und Metalloxide als Vulkanisationsmittel gebräuchlich.

Duroplaste (Duromere)

Wie Elastomere sind Duroplaste irreversibel vernetzte Polymere. Ihre Herstellung erfolgt durch die Vernetzung von löslichen und schmelzbaren Oligomeren mittels Vernetzungsmittel und verfahrensabhängig hohem Druck und erhöhter Temperatur. Es bilden sich in hoher Zahl kovalente Bindungen an den Vernetzungspunkten, was in harten, wenig biegsamen und unlöslichen Werkstoffen resultiert. Duromere sind allerdings schlagempfindlicher und spröder als Thermoplaste. In Abbildung 9 ist die Vernetzungsstruktur von Duromeren im Vergleich zu Elastomeren angedeutet.

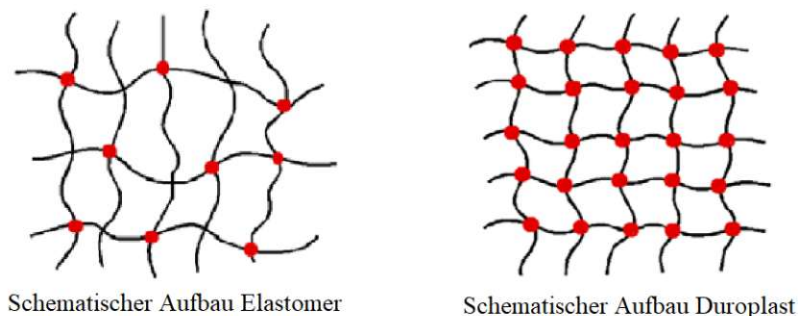


Abbildung 9: Vereinfachte Darstellung Vernetzungsstruktur Elastomere und Duroplaste [19]

2.3.3. Kunststoffrecycling

Abhängig vom Vermischungsgrad, der Degradierung und der Verschmutzung der Kunststoffabfälle, werden derzeit gebräuchliche Recyclingformen in vier verschiedene Klassen unterteilt.

- **Primäre Verwertung:**

Hierunter fallen Produktionsrückstände und Kunststoffabfälle, deren Herkunft und Einsatzzweck genau bekannt ist. Anfallende Rückstände werden direkt in den Produktionsprozess rückgeführt. Die so wiederverwerteten Kunststoffabfälle sind nicht oder kaum verunreinigt und werden meist stofflich recycelt und demselben Verwendungszweck erneut zugeführt.

- **Sekundäre Verwertung:**

Werden die Kunststoffe einem Verwendungszweck zugeführt, der nicht dem des Primärprodukts entspricht, werden mechanische und thermische Verarbeitungsschritte notwendig, die zu einer Degradierung des Polymers führen. Zerkleinerung, Trennung und Neuformen der thermoplastischen Kunststoffabfälle fördert die Alterung dieser, wodurch die Sekundärprodukte schlechtere qualitative Eigenschaften haben als ihre Vorgängergeneration. Man spricht von sogenanntem „Downcycling“ [13].

- **Tertiäre Verwertung:**

Die tertiäre Verwertung ist das chemische Recycling der Kunststoffabfälle. Es wird versucht, die petrochemischen Grundbestandteile aus Abfallpolymeren rückzugewinnen. Beispielverfahren hierfür ist die Pyrolyse, aber auch das „ReOil®“-Verfahren fällt in diese Kategorie. Kunststoffpyrolyse wird als Teil dieser Arbeit in einem gesonderten Kapitel behandelt.

Ziel in allen Prozessen ist die chemische Verwertung von stark degradierten Kunststoffen. Es soll Recycling des Wertstoffes ermöglicht und rein thermische Nutzung vermieden werden.

- **Quartäre Verwertung:**

Stehen die ersten drei Recyclingformen nicht zur Verfügung, ist die einzig verbliebene Recyclingmöglichkeit die thermische Nutzung. Problematisch ist hier, neben den emittierten Treibhausgasen und der potentiellen Freisetzung von Toxinen, die Dissipation der in den Primärkunststoff investierten Energie. Dem Heizwert, der bei Kunststoffabfällen im Bereich von $36 \cdot 10^3$ kJ/kg liegt, steht ein energetisches Einsparungspotential von $60 \cdot 10^3 - 90 \cdot 10^3$ kJ/kg im Falle einer stofflichen Verwertung gegenüber [20].

In Österreich steht das stoffliche Recycling (Verwertungsformen 1 – 3) mit ca. 28 w% des Kunststoffabfalls im Gegensatz zur thermischen Verwertung mit ca. 72 w% [21]. Zu erwähnen ist auch, das chemische Recyclingformen österreich- und europaweit noch keinen nennenswerten Marktanteil haben [21]. In der folgenden Abbildung sind die Anteile für stoffliche Verwertung, thermische Nutzung und Ablagerung auf einer Deponie für die einzelnen europäischen Staaten dargestellt.

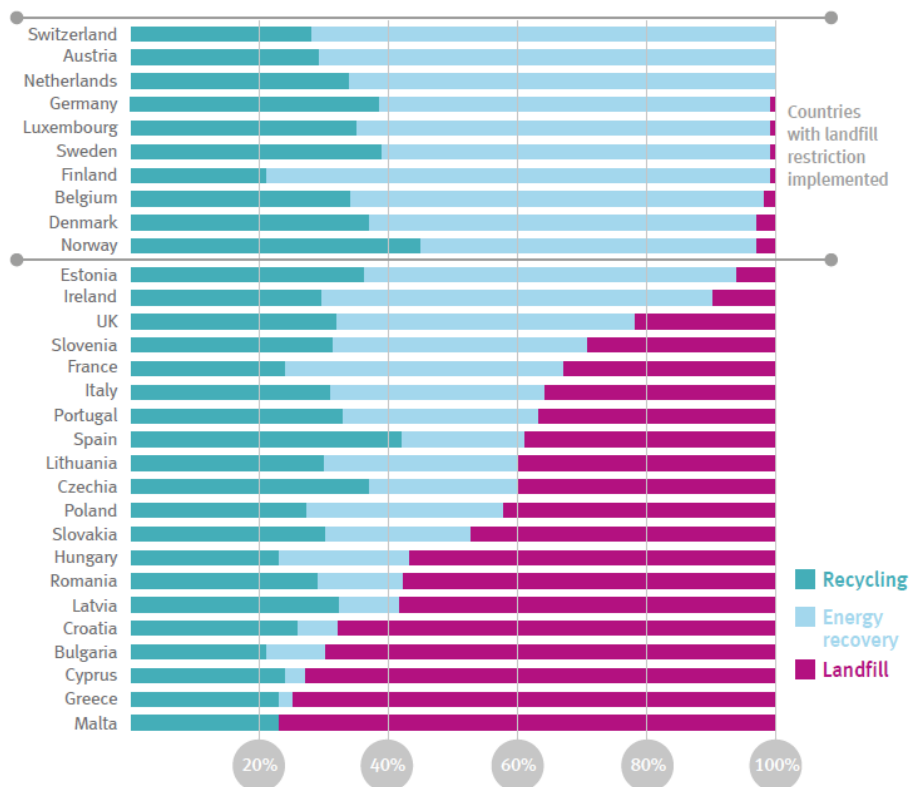


Abbildung 10: Nutzung / Deponierung von Kunststoffabfällen in Europa [21]

2.4. Pyrolyse

Pyrolyse ist die thermochemische Zersetzung von organischen Verbindungen unter inerte Atmosphäre. Das bedeutet, dass langkettige, komplexe Verbindungen zu kurzkettigen und einfacheren Verbindungen degradiert werden.

Als Produkte entstehen Gase (Pyrolysegase), Flüssigkeiten (Pyrolyseöle) und Feststoffe (Pyrolysekoks). Die Zusammensetzung des Produktspektrums hängt stark von der Temperatur im Reaktor, den Edukten, einem eventuell verwendeten Katalysator und dem Reaktortyp ab.

Einflussfaktoren der Edukte auf das Produktspektrum sind der Aschegehalt und der Anteil von flüchtigen Bestandteilen. Der Aschegehalt beschreibt den Anteil an anorganischen Bestandteilen des Kunststoffes, der nach einer Veraschung im Muffelofen als Rückstand erhalten bleibt. Unter flüchtigen Bestandteilen versteht man in der Kunststoffmatrix gelöste Flüssigkeiten und Gase, wie z.B. Lösungsmittel oder Restmonomere. Ein hoher Anteil dieser flüchtigen Bestandteile führt zur vorwiegenden Bildung von flüssigem Pyrolyseöl. Die Anteile für flüssige Bestandteile im Pyrolyseprodukt bewegen sich, abhängig von Einsatzstoff und angewendetem Verfahren, im Bereich von 12 w% (PVC, Festbettreaktor, 500 °C) bis 97 w% (PS, Überdruck-Batch-Prozess, 425 °C) [22].

2.4.1. Pyrolyseverfahren

Pyrolyseverfahren werden grob in thermische und katalytische Verfahren getrennt. Abhängig von der Wahl des Verfahrens, ergeben sich sehr unterschiedliche Produktspektren. Thermische Pyrolyseverfahren cracken Makromoleküle durch den Energieeintrag ins Molekül, woraufhin Bindungen aufbrechen. Dieser Vorgang geschieht zufällig innerhalb des Polymermoleküls, was in einer sehr breiten Produktverteilung resultiert. Katalytische Verfahren haben durch die Wahl des Katalysators einen weiteren Freiheitsgrad, um das Produktspektrum gezielter beeinflussen zu können als nur durch Prozessparameter.

In Abbildung 11 sind die Produktspektren von thermischen und katalytischen Pyrolyseverfahren exemplarisch dargestellt. Das relativ eng gefasste Spektrum des katalytischen Verfahrens ist hier besonders gut ersichtlich.

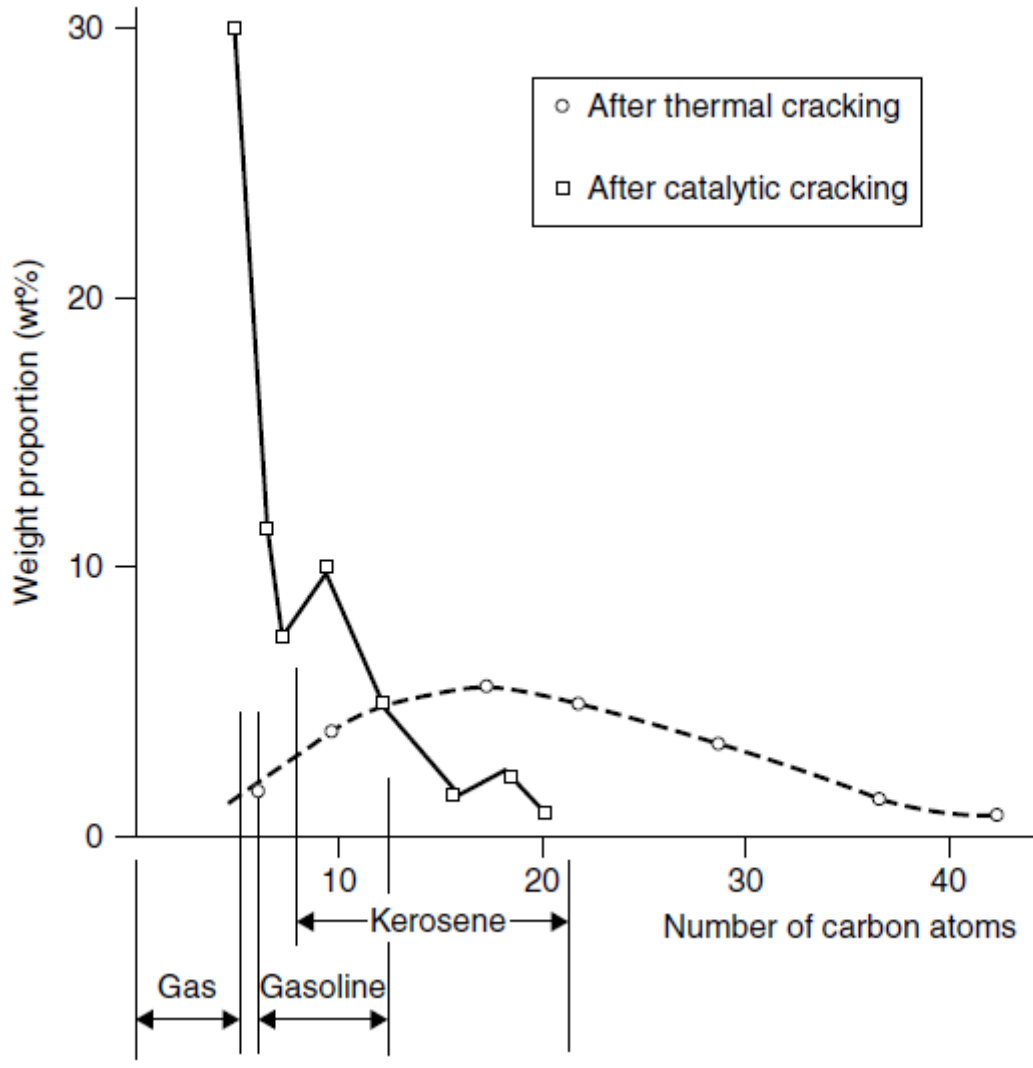


Abbildung 11: Beispielhafte Produktverteilung thermischer und katalytischer Pyrolyseprozesse [23]

Thermische Pyrolyse

Thermische Pyrolyseverfahren sind thermische Crackprozesse, in denen durch thermische Spaltung der langkettigen Kohlenwasserstoffe flüchtigere Produkte gebildet werden. Neben der Cracktemperatur ist die Verweilzeit im Reaktor ein wichtiger Einflussfaktor. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass durch hohe Pyrolysetemperaturen und lange Verweilzeiten kurzkettige Kohlenwasserstoffe vermehrt gebildet werden. Dies bedeutet eine Verschiebung des Spektrums in Richtung gasförmige Produkte. Außerdem werden bei höheren Pyrolysetemperaturen prozentuell mehr aromatische Verbindungen gebildet, während im niedrigeren Temperaturbereich aliphatische Kohlenwasserstoffe dominieren [23].

Katalytische Pyrolyse

Hierbei unterscheidet man zwischen diskontinuierlichen, semikontinuierlichen und kontinuierlichen Verfahren. Beim diskontinuierlichen (Festbett-) Verfahren verbleiben die entstandenen flüchtigen Verbindungen im Reaktionsraum, wodurch vermehrt Sekundärreaktionen (z.B.: Oligomerisation, Cyclisierung, Aromatisierung) einsetzen können. Bei semikontinuierlicher Betriebsweise werden Pyrolysegase durch Inertgas aus dem Reaktor ausgetragen und Sekundärreaktionen weitgehend unterbunden [23].

Reaktoren für die Pyrolyse von Kunststoffen werden hauptsächlich im Schwebebettmodus betrieben. Diese Betriebsweise unterbindet bei konstantem, ausreichend großem Fluidisierungsvolumenstrom das Verkleben von verflüssigtem Kunststoffeed und Katalysator. Außerdem ist hierdurch eine kontinuierliche Betriebsweise möglich. Bedingt durch das Vorhandensein einer Wirbelschicht ergeben sich weitere Vorteile, wie geringe Temperaturgradienten im Reaktor und bessere Durchmischung [23]. Betriebszustände und wichtige Kenngrößen von Wirbelschichten werden im folgenden Kapitel behandelt.

2.5. Wirbelschichtsysteme

2.5.1. Fluidmechanische Grundlagen

Eine Wirbelschicht besteht aus Partikeln, die entgegen einer sedimentierenden Kraft (im Allgemeinen die Schwerkraft) von einem Fluid durchströmt werden. Es werden verschiedene Arten von Wirbelschichten unterschieden, wobei die Einteilung anhand der Strömungsgeschwindigkeit des Fluids getroffen wird. Diese Strömungsgeschwindigkeit, auch Leerrohrgeschwindigkeit genannt, ergibt sich aus der Kontinuitätsgleichung zu:

$$U = \frac{\dot{V}}{A} \quad (1)$$

Hierin steht \dot{V} für den Volumenstrom, der durch die Querschnittsfläche A strömt.

Bei geringer Leerrohrgeschwindigkeit reicht die Summe aus hydrodynamischer Widerstandskraft und hydrostatischer Auftriebskraft nicht aus, um das Partikel entgegen der Schwerkraft anzuheben. Steigert man die Strömungsgeschwindigkeit sukzessive, beginnt sich

jedoch das Festbett auszudehnen. Dabei wird der Punkt der Äquivalenz der Gewichtskraft und der Summe aus Auftriebskraft und Widerstandskraft erreicht. Dieser Vorgang stellt den Übergangspunkt, im Allgemeinen Lockerungspunkt genannt, vom Festbettbetrieb zur Wirbelschicht dar. Charakteristisch ist daran, dass sich durch die Ausdehnung des Bettes die Porosität ε erhöht. Sie ist definiert durch:

$$\varepsilon = \frac{\text{Zwischenkornvolumen}}{\text{Gesamtvolumen}} \quad (2)$$

Steigert man die Fluidgeschwindigkeit weiter, beginnt bei gasförmiger Fluidisierung die Wirbelschicht Blasen zu bilden. Mit weiter anwachsender Gasgeschwindigkeit geht sie in eine turbulente Wirbelschicht, und in weiterer Folge in pneumatischen Transport, über.

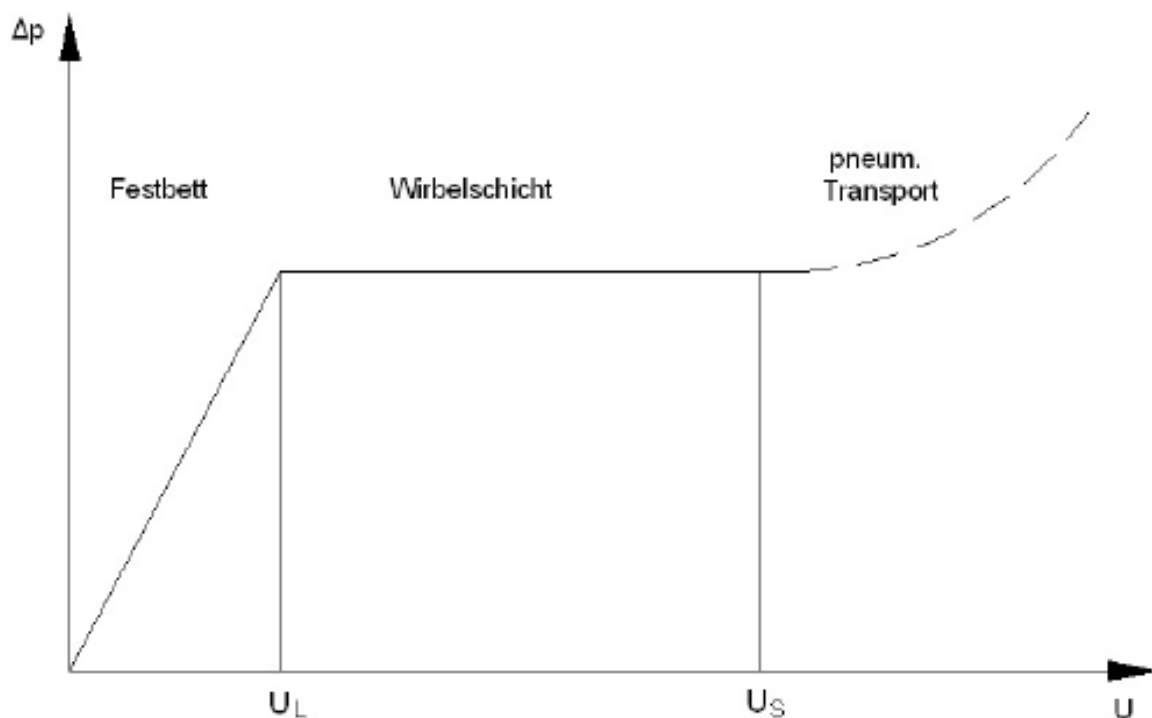


Abbildung 12: Vereinfachtes Druck-/Geschwindigkeitsdiagramm einer Wirbelschicht [24]

Abbildung 12 zeigt schematisch den Verlauf des Druckverlusts bei Durchschreiten verschiedener Fluidgeschwindigkeitszustände.

In der folgenden Abbildung sind die Zustände Festbett (a), Wirbelschicht am Lockerungspunkt (b), Blasenbildende Wirbelschicht (c), Turbulente Wirbelschicht (d) und pneumatischer Transport (e) exemplarisch dargestellt.

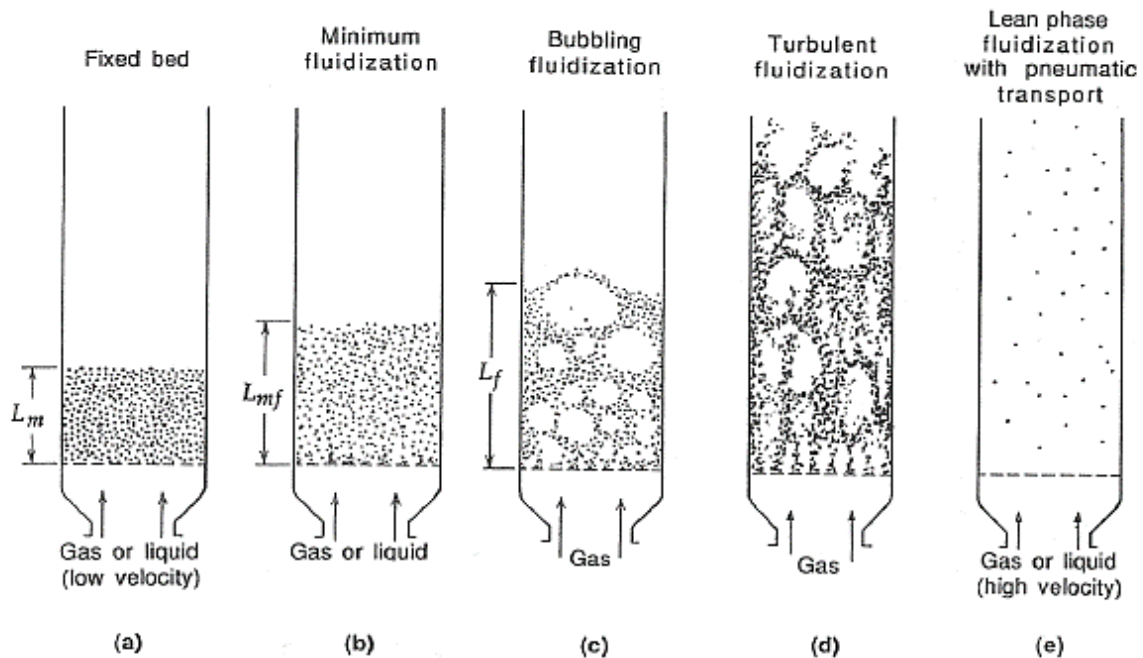


Abbildung 13: Fluidisierungszustände einer Wirbelschicht [24]

Druckabfall im Festbett

Zur Quantifizierung des Druckverlusts im Festbett wird oft die Modellbetrachtung von querschnittsveränderlichen parallelen Kanälen verwendet, die vom Fluid durchströmt werden.

Abhängig von der Reynoldszahl haben sich unterschiedliche Gleichungen als praktikabel erwiesen. Die Reynoldszahl lässt sich wie folgt definieren:

$$Re = \frac{U \cdot \rho_g \cdot d_{sv}}{\mu} \quad (3)$$

Im Bereich niedriger Reynoldszahlen ($Re < 1$) wird oft die Carman-Kozeny Gleichung angewandt:

$$\frac{\Delta p}{H} = 180 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu \cdot U}{d_{sv}^2} \quad (4)$$

Im Bereich höherer Reynoldszahlen ($1 < Re < 1000$) tritt vermehrt turbulentes Verhalten auf, weshalb sich die halbempirische Ergun Gleichung bewährt hat:

$$\frac{\Delta p}{H} = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu \cdot U}{d_{sv}^2} + 1,75 \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot U^2}{d_{sv}} \quad (5)$$

Je nach vorherrschendem Strömungsregime ist der erste Teil (voll laminar, $Re < 1$) oder der zweite Teil der Gleichung (voll turbulent, $Re > 1000$) dominant.

Lockerungsgeschwindigkeit

Wie oben bereits erwähnt, stellt die Lockerungsgeschwindigkeit den Übergang zwischen Festbett und Wirbelschicht dar. Dieser Punkt ist nur für sehr enge Partikelgrößenverteilungen ausgeprägt vorhanden, im breiter verteilten Partikelkollektiven entspricht der Sachverhalt eher einem allmählichen Übergang. In der folgenden Abbildung 14 sind zwei Lockerungsbereiche, die sich jeweils durch die Partikelgrößenverteilung unterscheiden, dargestellt. Zur Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit wird, ausgehend aus dem Bereich der Wirbelschicht, die Gasgeschwindigkeit nach und nach gesenkt und währenddessen das Druckprofil aufgezeichnet.

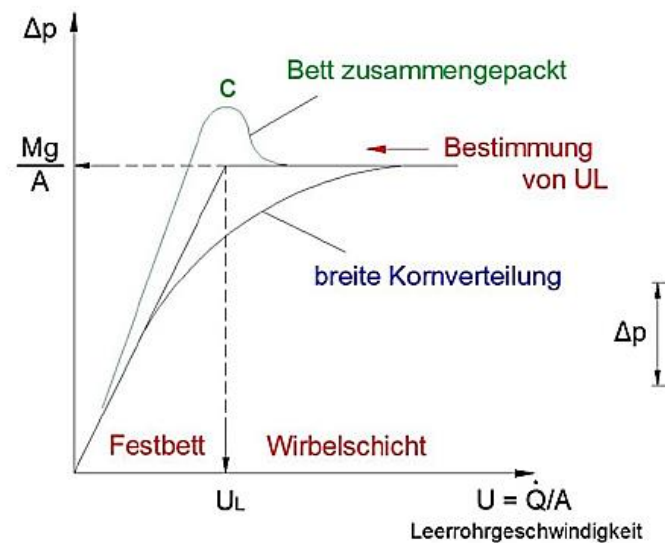


Abbildung 14: Lockerungspunkt bei unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen

Die rechnerische Ermittlung der Lockerungsgeschwindigkeit erfolgt durch die folgende Gleichung:

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

Ar stellt dabei die dimensionslose Archimedes Zahl dar.

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

Druckabfall in der Wirbelschicht

Gleicht sich die Summe aus der Gewichtskraft der Wirbelschichtpartikel und der hydrodynamischen Widerstandskraft abzüglich der Auftriebskraft, geht das Festbett in den Wirbelschichtzustand über.

Das beschriebene Kräftegleichgewicht kann auch auf folgende Weise geschrieben werden, wobei die Druckverlustformel auch die fundamentale Fluidisierungsbedingung darstellt.

$$\Delta p = H_L \cdot (1 - \varepsilon_L) \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g \quad (8)$$

Dies bedeutet auch, dass der Druckverlust, als Resultat der Widerstandskraft am Partikelkollektiv, proportional der Summe der Masse der Einzelpartikel der Wirbelschicht ist. Da der Druckverlust geschwindigkeitsunabhängig ist, bleibt er im Gebiet der Wirbelschicht (Lockerungspunkt bis Schwebegeschwindigkeit) konstant.

Schwebegeschwindigkeit

Die obere Grenze einer Wirbelschicht stellt die Schwebegeschwindigkeit (oder Sinkgeschwindigkeit) dar.

In Abbildung 15 ist das bei schwebendem Partikel auftretende Kräftegleichgewicht dargestellt. Auftriebskraft F_A , Widerstandskraft F_W und Gewichtskraft F_G halten sich dabei die Waage. Wird die Strömungsgeschwindigkeit über diesen Punkt hinaus erhöht wird das Partikel pneumatisch aus dem Wirbelschichtbereich ausgetragen.

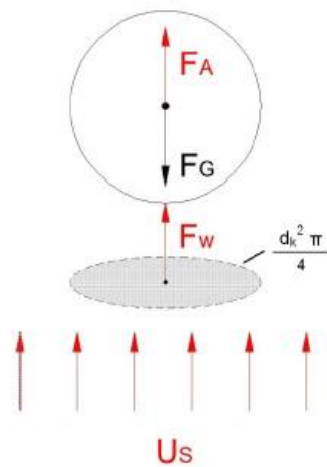


Abbildung 15: Kräftegleichgewicht am Einzelpartikel

Für ein Schweben des kugelförmigen Partikels muss gelten:

$$\frac{\pi}{6} \cdot d_k^3 \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g - c_W \cdot A_p \cdot \frac{\rho_g \cdot u_s^2}{2} = \frac{\pi}{6} \cdot d_k^3 \cdot \rho_p \cdot \frac{du_s}{dt} \quad (9)$$

Erreicht das Partikel seine Endgeschwindigkeit, verschwindet die Beschleunigung, woraus für die Schwebegeschwindigkeit folgt:

$$u_s = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g} \cdot \frac{d_k \cdot g}{c_W}} \quad (10)$$

Der Widerstandsbeiwert c_w ist dabei abhängig vom Strömungsregime:

→ Für laminare Strömung (Stokescher Bereich, $Re < 0,2$) gilt:

$$c_w = \frac{24}{Re} \quad (11)$$

$$u_s = \frac{\rho_p - \rho_g}{18} \cdot \frac{d_k^2 \cdot g}{\mu} \quad (12)$$

→ Im Übergangsbereich ($0,2 < Re < 1000$):

$$c_w = \frac{24}{Re} \cdot \frac{4}{\sqrt{Re}} + 0,4 \quad (13)$$

Die Schwebegeschwindigkeit muss hierbei numerisch oder Iterativ ermittelt werden.

→ Im turbulenten Bereich (Newtonscher Bereich, $Re > 1000$) gilt für Kugeln:

$$c_w = 0,43 \quad (14)$$

$$u_s = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g} \cdot \frac{d_k \cdot g}{0,43}} \quad (15)$$

2.5.2. Partikelklassifikation nach Geldart

Um Partikel hinsichtlich ihrer Fluidisierbarkeit charakterisieren zu können, wurde von Geldart eine Einteilung anhand der Partikeldurchmesser und relativen Dichte von Partikel zu Fluid getroffen. In der folgenden Abbildung ist eine Zusammenfassung der charakteristischen Eigenschaften der einzelnen Gruppen zu sehen. Je nach Ausprägung, lassen sich Schüttgüter in eine der vier Kategorien einteilen.

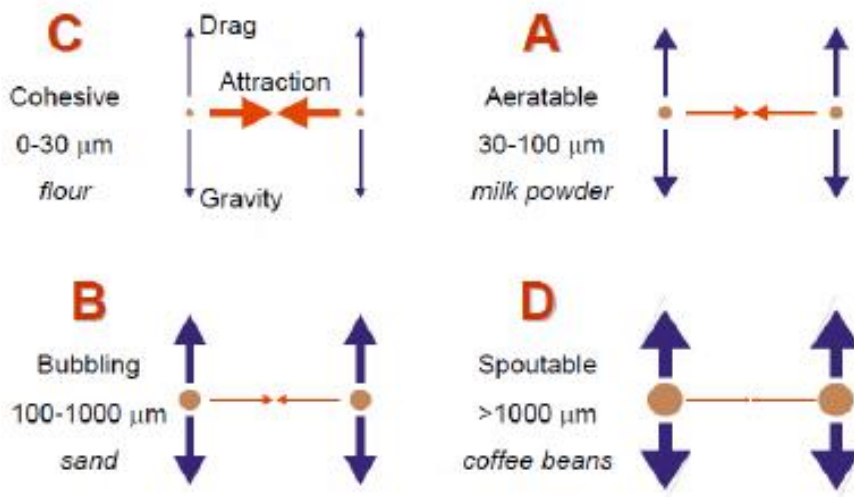


Abbildung 16: Charakteristische Eigenschaften von Partikeln in Geldart-Klassen [24]

Gruppe C

Zu dieser Kategorie zählen in erster Linie kohäsive Partikelkollektive. Sie sind schwer zu fluidisieren, da sie zu Pfropfen und Kanalbildung neigen. Dies ist dem Umstand geschuldet, dass die interpartikulären Anziehungskräfte größer sind als die mechanisch vom Fluid auf die Partikel übertragenen Kräfte. Oft finden sich sehr kleine (<20 µm) oder stark unregelmäßig geformte Partikel in dieser Klasse wieder wie beispielsweise Getreidemehl oder Stärke.

Gruppe A

Schüttgüter dieser Klasse expandieren bei Überschreiten der Lockerungsgeschwindigkeit zuerst homogen und beginnen erst sehr allmählich Blasen zu bilden. Das liegt in erster Linie an der immer noch vorherrschenden Kohäsion, obwohl sie hier nicht mehr so dominant ist. Die Partikel lassen sich gut fluidisieren und sind gut für stark expandierte, zirkulierende Wirbelschichten geeignet. Auch der pneumatische Transport ist in der Regel problemlos möglich, weswegen viele FCC-Katalysatoren in dieser Gruppe zu finden sind.

Gruppe B

Die interpartikulären Kräfte sind in dieser Gruppe vernachlässigbar klein, wodurch sehr nah am Lockerungspunkt blasenbildende Wirbelschichten entstehen und homogene Expansion praktisch nicht mehr auftritt. Die auftretenden Blasen sorgen für gute Feststoffdurchmischung, was weitere Vorteile wie geringe Temperatur- und Konzentrationsgradienten bringt. Ein Beispiel für diese Gruppe ist Quarzsand.

Gruppe D

In dieser Gruppe sind vor allem große und/oder dichte Partikel zu finden. Sie bilden nur schwer Wirbelschichten und neigen eher zu „sprudelndem“ Verhalten. Anwendungsfälle sind beispielsweise Sprudelschichten zur Behandlung landwirtschaftlicher Produkte (wie Kaffee oder Getreide).

In der folgenden Abbildung sind die vier Partikelgruppen dargestellt und wo verschiedene Autoren die Schüttgüter zuordneten.

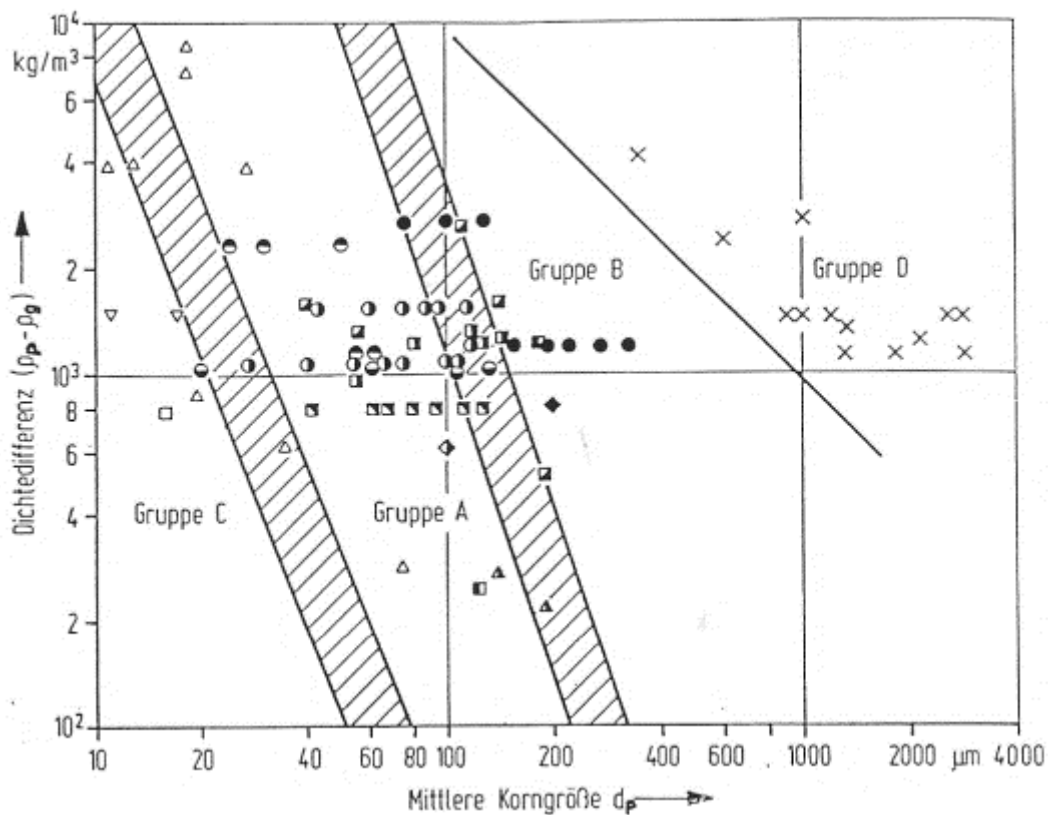


Abbildung 17: Partikelklassifikation nach Geldart [24]

2.6. Cracken

2.6.1. Allgemein

Um im Rohöl vorkommende höhersiedende Verbindungen (Siedetemperatur > ca. 380 °C) in konventionellen Verbrennungsmotoren nutzen zu können, müssen diese langkettigen Verbindungen erst in kurzkettige überführt werden.

Abhängig von der Crackingmethode, werden hier gewisse Produktspektren bevorzugt, wie im Abbildung 18 ersichtlich ist.

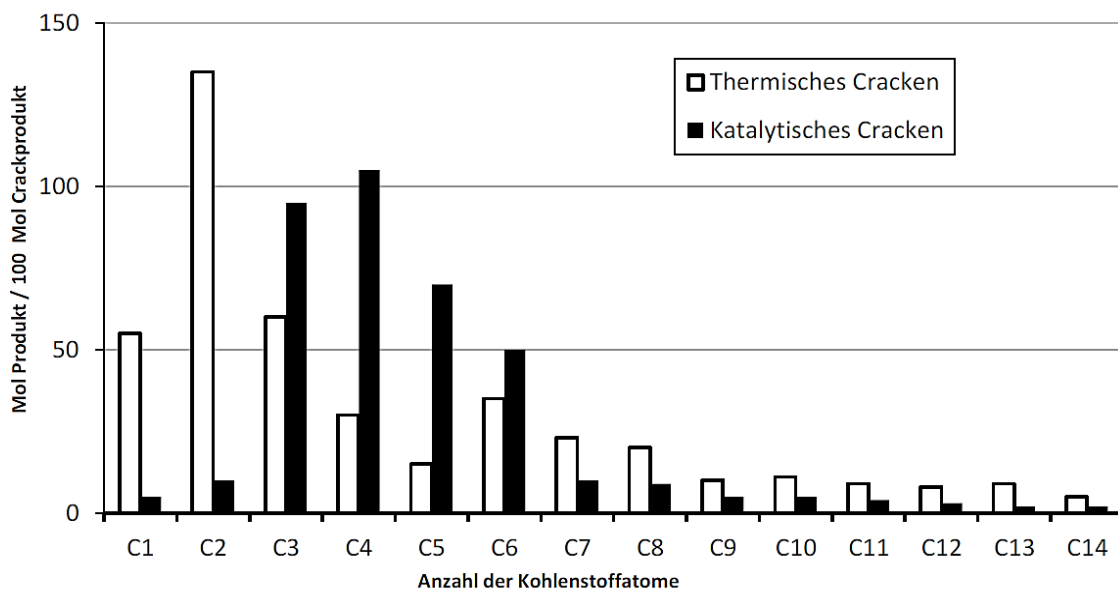


Abbildung 18: Kettlänge der Crackprodukte abhängig von der Crackingmethode

2.6.2. Thermisches Cracken

Unter thermischem Cracken versteht man die Spaltung höhersiedender Fraktionen in niedersiedende Produkte durch (kontrollierte) thermische Zersetzung. Früher wurde thermisches Cracken zur Erhöhung der Benzinausbeute eingesetzt. Heute werden hierfür aber hauptsächlich katalytische Verfahren verwendet. Thermisches Cracken beruht auf der Tatsache, dass die Bindungsenergie zwischen zwei Kohlenstoffen zwischen 330 und 360 kJ/mol liegt und die zwischen einem Kohlenstoff und einem Wasserstoffatom zwischen 380 und 400 kJ/mol. Die Spaltung einer C – C ist also energetisch begünstigt, und tritt daher statistisch öfter auf als die Spaltung einer C – H Bindung. Die Spaltung findet eher am Kettenende statt und daraus

resultiert eine vermehrte Produktion im C1-C3 Bereich (siehe Abbildung 18). Als Produkte fallen Gase, Benzin, Koks und schwere Rückstandsöle an. Steuerbar in der Produktzusammensetzung ist der Prozess durch Variation der Verweilzeit im Reaktor.

2.6.3. Katalytisches Cracken

Durch den Einsatz eines Katalysators wird die Energie, die zum Spalten einer Bindung benötigt wird, stark reduziert. Crackprozesse laufen so bei niedrigeren Temperaturen ab. Sie sind daher energetisch günstiger und damit wirtschaftlicher. Es ist die heutzutage meistgenutzte Crackmethode.

Grundprinzip des katalytischen Crackens ist, im Gegensatz zum thermischen Cracken in dem ein radikalischer Mechanismus genutzt wird, ein ionischer Reaktionsmechanismus. Am Beginn der Crackreaktion kommt es zur Bildung eines Carbeniumions, dessen positive Ladung vom Molekülrest stabilisiert wird. Es gibt zwei Möglichkeiten wie ein Carbeniumion gebildet werden kann. Die erste Möglichkeit besteht in der Abstraktion eines Hydridions am Lewis-Säurezentrum an der Katalysatoroberfläche. Dieser Weg stellt bei Alkanen den bevorzugten Bildungsmechanismus dar und ist in Abbildung 19 gezeigt.

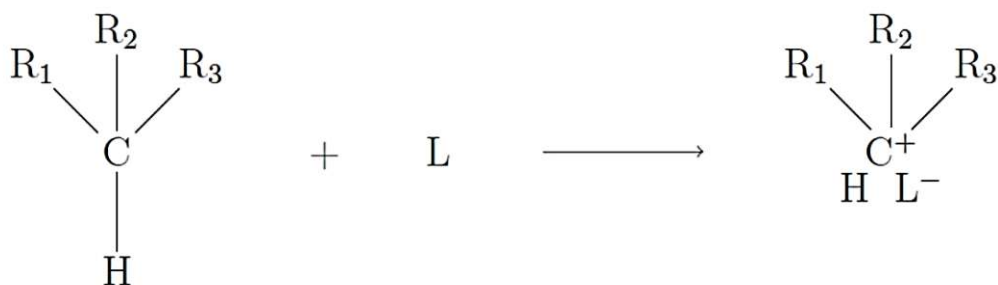


Abbildung 19: Bildung eines Carbeniumions an einem Lewis-Säurezentrum [25]

Der zweite mögliche Reaktionsweg ist die Bildung des Carbeniumions am Brönsted-Säurezentrum durch Anlagerung eines Protons an ein Olefin, siehe Abbildung 20. Dieses Proton muss zuerst durch einen thermischen Dissoziationsprozess gebildet worden sein.

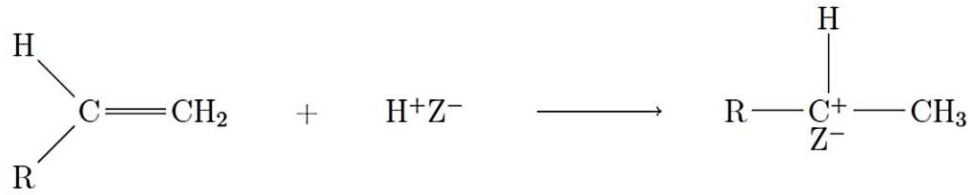


Abbildung 20: Bildung eines Carbeniumions an einem Brönsted-Säurezentrum [25]

Die beiden möglichen sauren Zentren können sich abhängig von Temperatur und Hydratation ineinander umwandeln. Wie in Abbildung 21 ersichtlich, unterscheiden sich die beiden aktiven Zentren durch ihre Koordinationszahl. Beim Brönsted-Zentrum handelt es sich um einen Protonendonator mit Koordinationszahl 4. Das Lewis-Säurezentrum ist ein Elektronenpaarakzeptor mit Koordinationszahl 3.

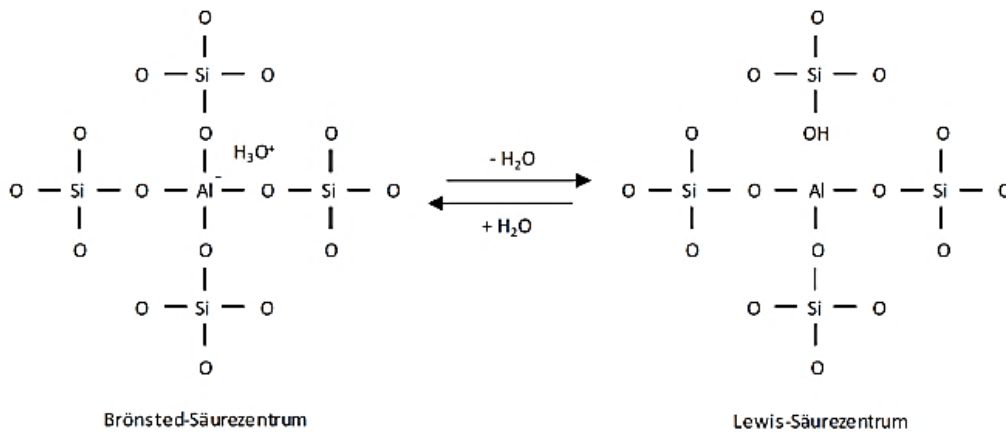


Abbildung 21: Säurezentren in Zeolithen [26]

Grundsätzlich ist die Bildung verschiedener Carbokationen möglich, welche sich auch hinsichtlich ihrer Stabilität unterscheiden. Carbeniumionen können durch mesomere oder induktive Effekte stabilisiert sein. Die Reihung nach aufsteigender Stabilität ist in Abbildung 22 dargestellt.

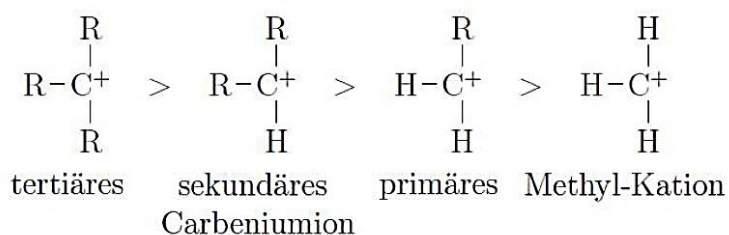


Abbildung 22:Reaktivität der Carbeniumionen in zunehmender Reihenfolge [25]

Von links (tertiäres Carbeniumion) nach rechts (Methyl-Kation) nimmt dabei die Reaktivität zu. Das ist darauf zurückzuführen, dass die positive Partiaalladung des zentralen Kohlenstoffatoms durch induktive Effekte stabilisiert wird, falls Mesomerie nicht möglich ist. Anzahl und Art der Substituenten ist für den I-Effekt entscheidend, so trägt ein Substituent mit +I-Effekt zur Stabilität bei, während ein elektronenziehender Substituent (-I-Effekt) destabilisierend wirken würde.

Nach der Ionenbildung kann eine der folgenden Reaktionen stattfinden:

- ❖ β -Spaltung von C – C Bindungen
- ❖ Isomerisierung
- ❖ Wasserstoffabstraktion

Die β -Spaltung stellt den eigentlichen Crackmechanismus der Kohlenwasserstoffketten dar. Abbildung 23 beschreibt die Spaltung der ionisierten Kohlenwasserstoffe an der β -Position in ein Olefin und ein primäres Carbeniumion.



Abbildung 23: β -Spaltung ionisierter Kohlenwasserstoffe [25]

Durch β -Spaltung kann der recht hohe Anteil an Olefinen im Produktgas der FCC-Anlage erklärt werden. Die gebildeten Olefine können wiederum im Brönsted-Säurezentrum des Katalysators zu Carbeniumionen weiterreagieren, wobei diese sich durch Isomerisierung zu

sekundären und tertiären Carbeniumionen umlagern. Dies geschieht aufgrund der erhöhten relativen Stabilität derselben und ist in Abbildung 24 dargestellt.

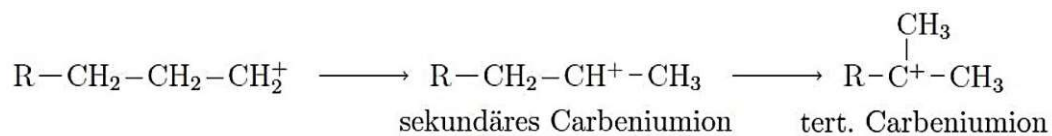


Abbildung 24: Isomerisierung eines Carbeniumions[25]

Des Weiteren kann es zu Wasserstoffübertragungsreaktionen kommen, in denen Wasserstoffatome von zyklischen Kohlenwasserstoffen an Olefine übertragen werden. Geschieht diese Übertragung auf ein Carbeniumion, kommt es zu einer Abbruchsreaktion [27].

Bei einem Teil der oben beschriebenen Crackreaktionen wird Wasserstoff, in Form eines Hydridions, vom Kohlenwasserstoffmolekül des Feeds abgespalten, wodurch einzelne Kohlenstoffreste übrigbleiben können. Diese Reste können Kondensieren und polyzyklische Systeme bilden, welche weiter dehydrieren und Aromaten bilden. Diese polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs) lagern sich an den aktiven Zentren des Katalysatorpartikels als Koks an und führen zu Aktivitätsverlust. Aus diesem Grund ist im FCC Prozess dem tatsächlichen Crack-Verfahrensschritt immer ein Regenerationsschritt nachgeschaltet, in welchem durch Oxidation der am Katalysatorpartikel angelagerten Koksschicht die Aktivität des Katalysators wiederhergestellt wird.

2.6.4. FCC-Prozess und Aufbau einer FCC Anlage

Waren in den Anfängen des Catalytic-Crackings (anno 1936) noch Festbettreaktoren üblich, so sind heute fast ausschließlich Wirbelbettverfahren im Einsatz, insbesondere das Universal-Oil-Products (UOP) Verfahren in seinen Varianten.

Wie in Kapitel 2.6.3. bereits kurz beschrieben, teilt sich der FCC-Prozess in zwei Prozessschritte, die tatsächliche Crackreaktion im Riser und die Regeneration und Bereitstellung der Prozesswärme im Regenerator.

Der Riser wird in der Regel vertikal von unten nach oben durchströmt. Am unteren Ende werden Katalysatorpartikel mit einer Temperatur von ca. 500 – 550 °C mit dem vorgewärmten Feed in Berührung gebracht, wodurch der Einsatz schlagartig verdampft. Durch die Volumenzunahme werden Katalysatorpartikel durch den Feed-Dampf nach oben transportiert, man spricht von „pneumatischem Transport“. Während dieser Transportphase finden die eigentlichen Crackreaktionen statt. Es ist daher wichtig, die Bedingungen im Riser wie Temperatur, Verweilzeit und Katalysator-Öl-Verhältnis (C/O-Ratio) genau zu kontrollieren. Dem Riser ist ein sogenanntes Freeboard nachgeschaltet, in dem durch rasche Zunahme des Durchmessers die Gasgeschwindigkeit sinkt und die koksbeladenen Katalysatorpartikel aus dem Produktgasstrom abgeschieden werden. In der Regel werden zusätzliche Produktgasreinigungsschritte wie Zyklonabscheider nachgeschaltet, um den Produktstrom von Feststoffen zu befreien. Im Katalysator-Stripper werden mittels Wasserdampf Produktreste entfernt und der koksbeladene Katalysator wird in den Regenerator transportiert.

Im Regenerator wird der Katalysator mit Luft fluidisiert, wodurch es zur Oxidation der Koksablagerungen kommt. Durch die exotherme Regeneration des Katalysators bei ca. 600 bis 750°C wird genug thermische Energie frei, um die endothermen Crackreaktionen erneut ablaufen zu lassen. Der so reaktivierte und aufgeheizte Katalysator wird wieder an das untere Riserende transportiert, wo der Kreislauf von vorne beginnt. In der Regel sind Regenerator und Riser räumlich getrennt, verbunden durch Rohrleitungen, in denen die mit Inertgas fluidisierten Katalysatorpartikel im Kreis geführt werden.

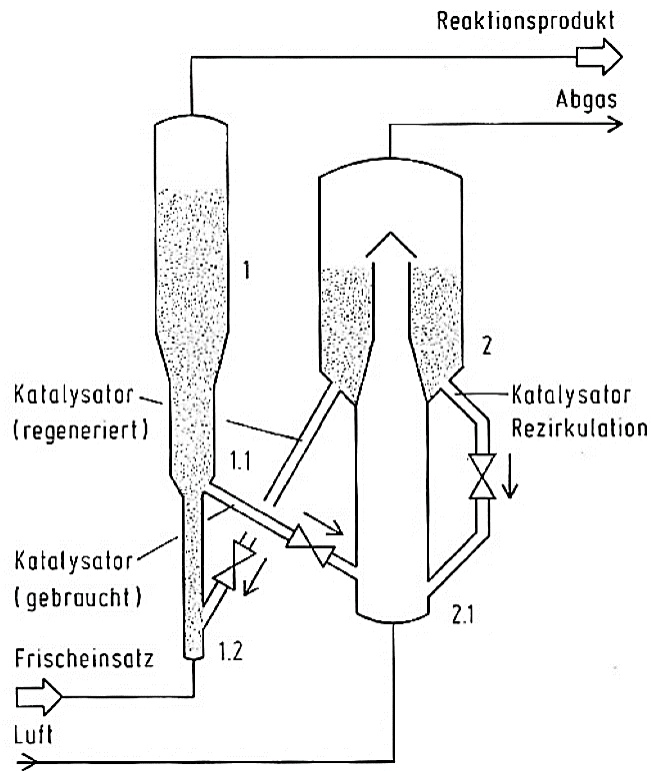


Abbildung 25: Schematische Abbildung des UOP-Verfahrens [27]

Wie in Abbildung 25 dargestellt, besteht eine FCC-Anlage aus dem Reaktor (1), in dem der Crackprozess abläuft und dem Regenerator (2), in dem der Katalysator wiederaufbereitet wird. Im Katalysator-Stripper (1.1) wird mitgerissenes Produktgas ausgetrieben, bevor der koksbeladene Katalysator in der Brennkammer (2.1) regeneriert wird. Aus dem Regenerator wird der reaktivierte Katalysator wieder dem Steigrohr (1.2), auch Riser genannt, zugeführt.

2.6.5. FCC-Katalysator

Katalysatoren haben die Aufgabe, die für chemische Reaktionen notwendige Aktivierungsenergie zu reduzieren. Während sich in den Anfängen vor allem natürlich vorkommende Siliziumoxide und Aluminiumoxide als FCC-Katalysatoren bewährten, sind mittlerweile am Markt hauptsächlich synthetisch hergestellte Alumosilikate zu finden. Zeolithe, wie Alumosilikate auch genannt werden, haben den Vorteil größerer katalytischer Aktivität und, durch ihren definierten Porendurchmesser gewährleistet, sehr hoher Selektivität [28]. FCC-Katalysatoren sind in der Regel empfindlich gegenüber Schwermetallen, die zur Deaktivierung des Katalysators und damit dessen vorzeitigen Verschleißes beitragen.

Die Katalysatorpartikel bestehen aus Zeolitteilchen, die in einem Matrixwerkstoff eingebettet sind. Dort liegen sie, kombiniert mit einem Filler und einem Binder, in kugelförmigen Partikeln mit einem mittleren Gesamtdurchmesser von ca. 80 – 90 μm vor.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der FCC Katalysator FortressTM verwendet, welcher auf eine Maximierung der Benzin- und LCO-Ausbeute optimiert ist [29]. Es handelt sich um einen Multi-Stage-Reaction-Catalyst (MSRC), der speziell für Rückstandsfraktionen entwickelt wurde und eine erhöhte Resistenz gegen Nickel im Feed aufweist [30].

Das MSRC Konzept basiert auf der Idee, mehrere FCC-Katalysortechnologien miteinander zu vereinen und so spezifische Eigenschaften gezielt zu beeinflussen. Dies wird durch einen Schichtaufbau erreicht, dessen Außenschicht Nickel aufnimmt und Nickel-Aluminat bildet. Der Grundgedanke ist, dass die gebildete Nickelverbindung im Partikel nicht sehr mobil ist und so die äußere Schutzschicht den katalytisch aktiven Kern vor Deaktivierung schützen soll [30]. Abbildung 26 zeigt die Vanadium- und Nickelkonzentration an verschiedenen Entfernungen vom Kern. Sehr gut ist die hohe Randschichtkonzentration von Nickel (rot) zu erkennen.

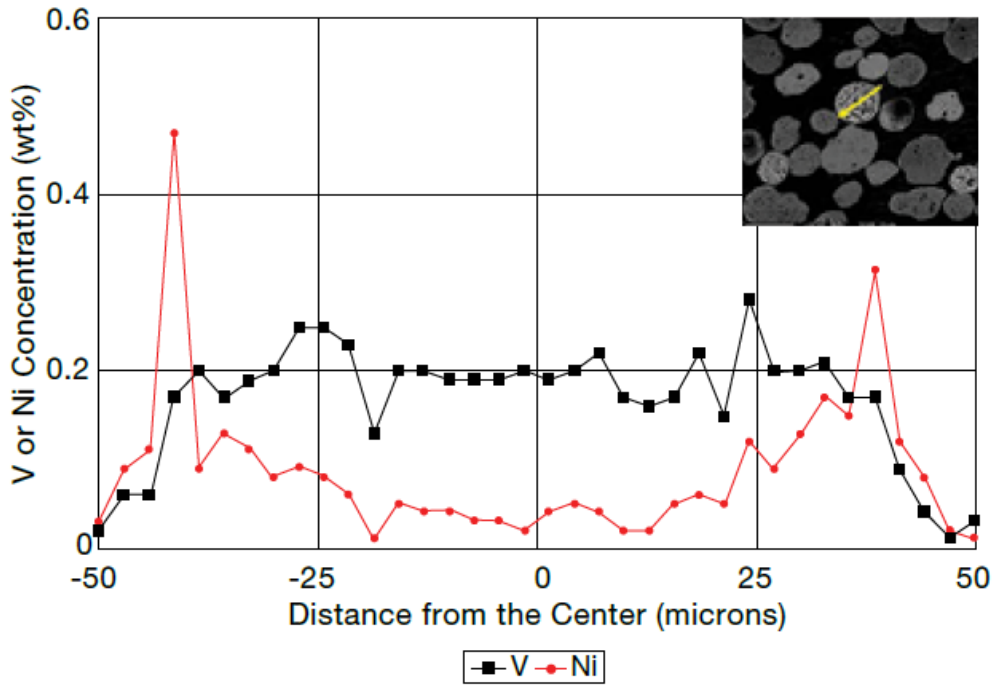


Abbildung 26: Prozentuale Verteilung von Nickel und Vanadium abhängig von der Distanz zum Partikelkern [30]

Die folgenden Abbildungen 27 und 28 zeigen den Aufbau des Katalysators. In Abbildung 27 ist die schematische Verteilung des Nickel-Binders von Fortress im Vergleich zu einem konventionellen Katalysatorpartikel zu sehen.

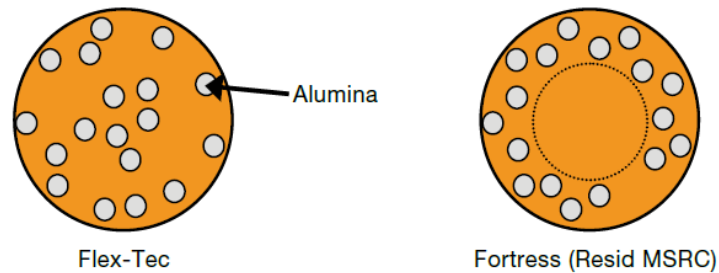


Abbildung 27: Schematischer Aufbau des Fortress Katalysatorpartikels im Vergleich zu konventionellen Katalysatoren [30]

Durch den Schichtaufbau ist es möglich, den Kern des Partikels offenerporiger zu gestalten, ohne Katalysatorgifte zu tief in die Struktur eindringen zu lassen. Dieser Aufbau zeigt seine Stärken bei schweren Rückstandsfraktionen, deren vergleichsweise große Moleküle innerhalb des porösen Kerns mobiler sind und damit besser gecrackt werden können [29] [30].

In Abbildung 28 sieht man eine Aufnahme mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) vom Partikelquerschnitt. Es ist sehr gut die äußere Schutzschicht zu erkennen (hell). Der dunklere Kern weist eine erhöhte Porosität auf, was ebenfalls deutlich zu erkennen ist.

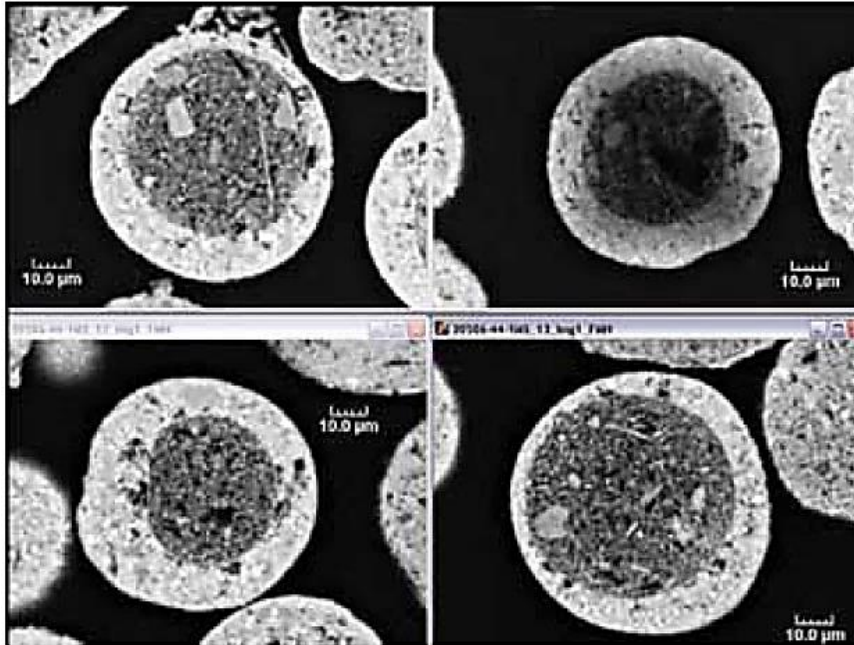


Abbildung 28: REM-Aufnahme vom Katalysatorquerschnitt [30]

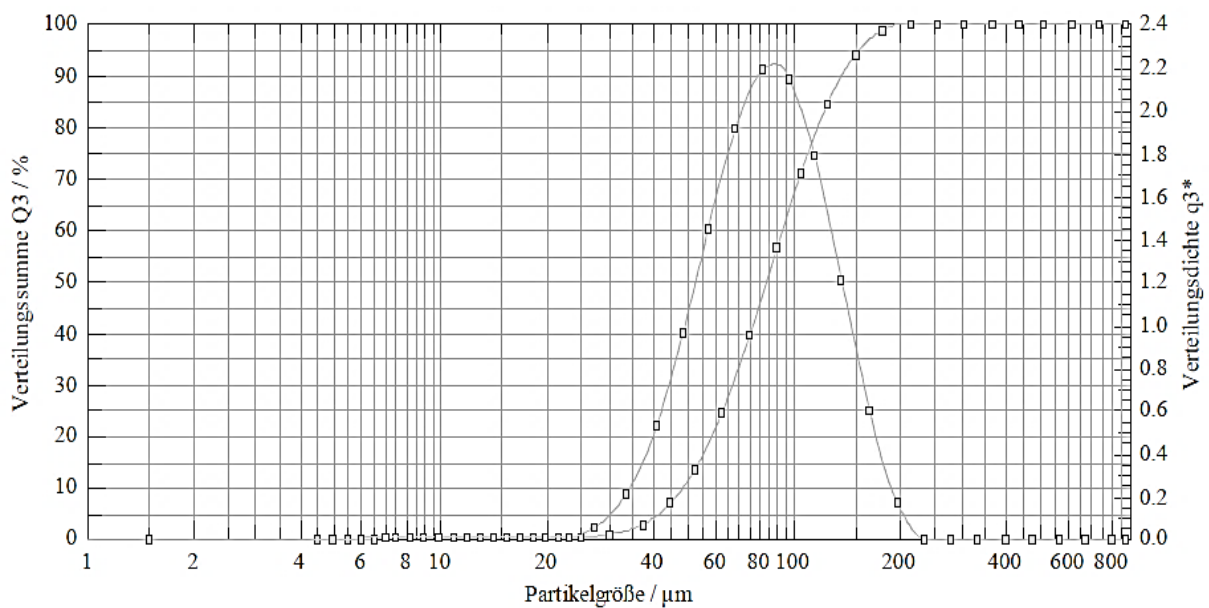


Abbildung 29: Verteilungssummenfunktion und Verteilungsdichtefunktion des verwendeten Fortress™ Katalysators

Abbildung 29 zeigt die Verteilungssummen- und die Verteilungsdichtefunktion des verwendeten Fortress™ Equilibriumkatalysators.

Tabelle 2 zeigt einige Eckdaten des Katalysators. Bemerkenswert ist die große Oberfläche, die durch die Struktur der Zeolithpartikel begründet ist.

Tabelle 2: Kenndaten Fortress™ Katalysator

Fortress™ Kenndaten		
Al ₂ O ₃	39	w%
SiO ₂	48,7	w%
REO	1,55	w%
Mittlerer Durchmesser	87	µm
Oberfläche	119	m ² /g

2.7. Technikumsanlage

Die im Zuge dieser Abschlussarbeit durchgeführten Versuche erfolgten an der Technikumsanlage der Forschungsgruppe für Raffinerietechnik und Wirbelschichtsysteme am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften an der Technischen Universität Wien. Die Fluid Catalytic Cracking Anlage wurde von Ass.Prof. DI Dr. Alexander Reichhold konzipiert [31] und 2010 weiterentwickelt [32].

Abbildung 30 zeigt eine schematische Darstellung der Anlage. Es handelt sich um eine FCC-Anlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht.

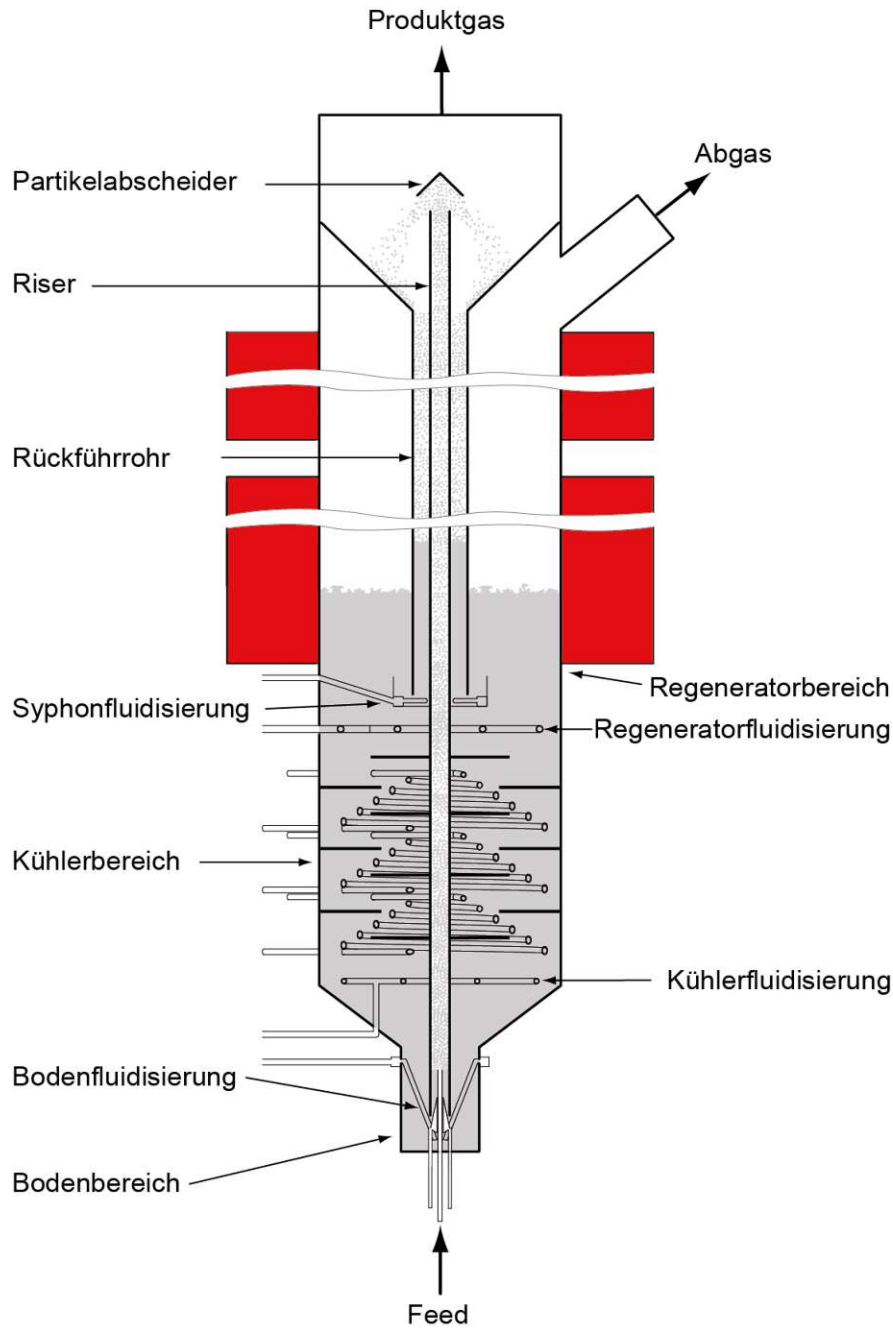


Abbildung 30: Schematischer Aufbau der Technikumsanlage

Die FCC Anlage teilt sich in die Bereiche Reaktor (Riser), Regenerator und Kühler. Im Riser findet der eigentliche Crackprozess statt. In der Regeneratorzone die Reaktivierung des Katalysators durch Oxidation des Koksbelages und im Kühlerbereich wird der Katalysator wieder auf Reaktionstemperatur abgekühlt. Alle Prozessbereiche befinden sich in einem Apparat. Durch diesen integralen Aufbau der einzelnen Zonen ist die Anlage sehr kompakt, er bedingt allerdings auch die thermische Kopplung der einzelnen Reaktionsbereiche.

Tabelle 3 liefert einige Kenndaten zur Technikumsanlage.

Tabelle 3: Anlageneckdaten Technikumsanlage

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

Abbildung 31 zeigt ein vereinfachtes Blockschaltbild der FCC-Pilotanlage. Auf die einzelnen Teilprozessschritte wird in den nächsten Kapiteln eingegangen.

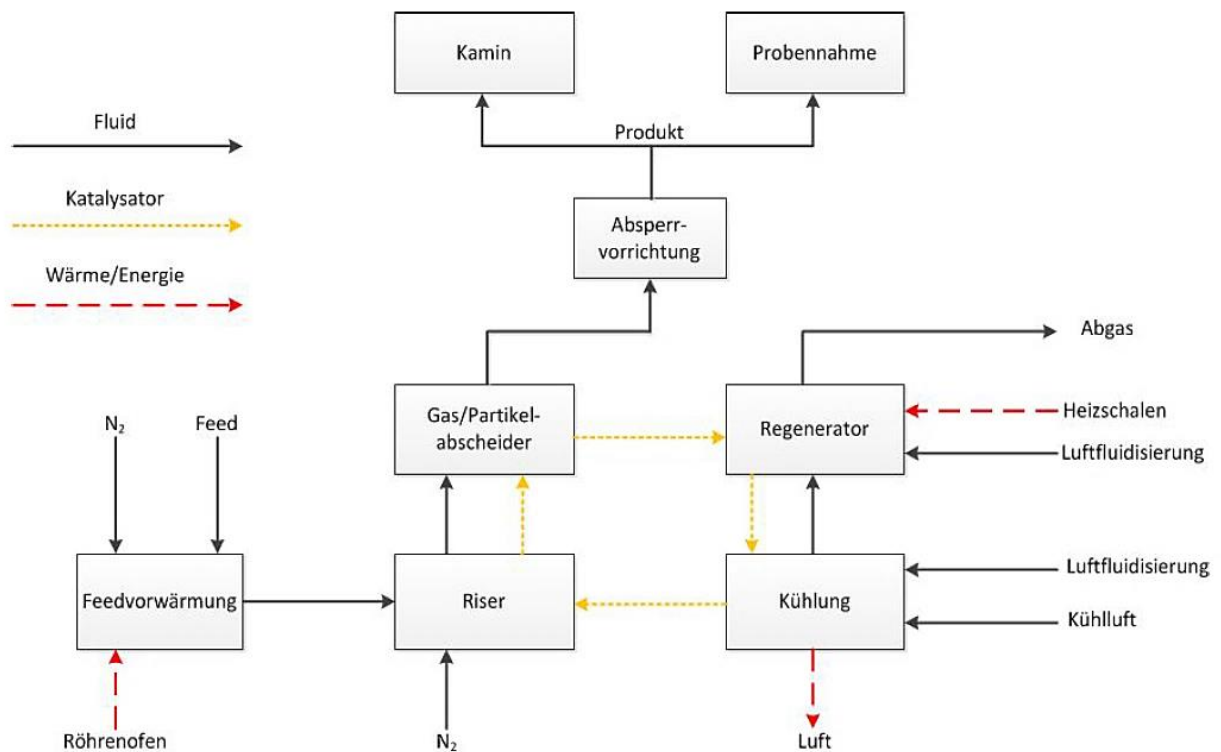


Abbildung 31: Blockschaltbild der FCC-Pilotanlage

2.7.1. Eduktvorwärmung

Die Ausgangsstoffe (VGO, DAO und Pyrolysekondensat) wurden in einem Becherglas vorbereitet, dabei auf ca. 80 °C erhitzt und gerührt. Der Feed wurde von einer beheizten Zahnradpumpe gefördert und vor der Einspeisung in den Riser auf ca. 350 °C in einem Röhrenofen vorgewärmt, um seine schlagartige und vollständige Verdampfung beim Kontakt mit dem heißen Katalysator zu gewährleisten.

Beim Anfahren der Anlage wurde Stickstoff zwischen Pumpe und Röhrenofen als Stützfluidisierung dem Feedstrom zugeführt. Dies hat den Zweck einen stabileren Betrieb der Anlage zu ermöglichen. Notwendig ist dies, da der Feedstrom (insbesondere VGO) zum Verkoken am Risereintritt neigt. Auf die aufgetretenen Schwierigkeiten wird im entsprechenden Kapitel eingegangen.

2.7.2. Reaktor

Wie in Abbildung 30 ersichtlich, bildet das mittig gelegene Riserrohr den Reaktorbereich der Anlage. Am unteren Ende wird vorgewärmter Feed (VGO, DAO und Pyrolysekondensat) mit heißem Katalysator vermischt, wobei die Edukte schlagartig verdampfen.

Die Volumenzunahme durch Verdampfung und die Crack-Prozesse bewirken den pneumatischen Transport des Katalysators mit dem Feed und den Crackprodukten durch den Riser nach oben (Verweilzeit ~1 s), wobei die Crackreaktionen mit den gasförmigen Kohlenwasserstoffen entlang der Reaktorlänge weiter ablaufen. Durch die Betriebsparameter im Riser kann das Produktspektrum beeinflusst werden. Aus diesem Grund wurde versucht, die Pilotanlage möglichst nahe an den Bedingungen in der FCC-Anlage der Bayernoil GmbH zu betreiben.

2.7.3. Regenerator

Der vom Produktgas durch einen kontinuierlich arbeitenden Feststoff-Gas-Abscheider getrennte Katalysator ist nach der Reaktion mit Koks beladen. Dieser muss durch kontrolliertes Abbrennen in der Wirbelschicht des Regeneratorbereichs entfernt werden. Die Regeneration geschieht bei ca. 620°C [8]. Aus diesem Grund wird die Fluidisierung der Wirbelschicht in diesem Bereich mit Druckluft durchgeführt. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Sauerstoffsättigung im Abgas nicht zu niedrig wird. Es könnte sonst eine, durch unverbrannten Koks verursachte, fortschreitende Deaktivierung des Katalysators auftreten. Dieser Umstand würde durch Kohlenmonoxid-Emission im Abgas angezeigt werden.

2.7.4. Kühlung

Um die Temperatur am Risereintritt beeinflussen zu können, befinden sich unterhalb der Regeneratorfluidisierung drei Kühlbereiche mit eigener Kühlschlange und Umleitblechen. Dies dient dazu, mit der Versuchsanlage ein breiteres Spektrum an Betriebszuständen fahren zu können. Als Kühlmedium können Luft und deionisiertes Wasser verwendet werden, wobei in dieser Versuchsreihe die Luftkühlung ausreichend war.

Außer durch die Kühlmittelmenge kann die Kühlleistung auch über die Kühlerfluidisierung geregelt werden, wobei ein steigender Turbulenzgrad die Kühlwirkung der Rohrschlangen erhöht.

Die Einstellung der Risertemperatur kann durch die Kühlleistung gesteuert werden.

3. Materialien und Methoden

3.1. Feeds

In dieser Versuchsreihe wurde als Basis Vakuumgasöl (VGO) aus der FCC-Anlage der Bayernoil (BO) Raffinerie Neustadt verwendet. Der Feed der Pilotanlage bestand aus variablen Anteilen VGO, DAO und Pyrolysekondensat wie in Tabelle 4 ersichtlich.

Tabelle 4: Feedzusammensetzung

Versuchsname	Feed				
	VGO Bayernoil	DAO	Pyrolysekondensat	VGO-Light	
BASE CASE	100	0	0	0	[w%]
BO_DAO50	50	50	0	0	[w%]
BO_DAO100	0	100	0	0	[w%]
BO_PYRO10	90	0	10	0	[w%]
BO_PYRO20	80	0	20	0	[w%]
BO_PYRO40	60	0	40	0	[w%]
Fort_VGO30	0	0	0	100	[w%]

Im Anschluss an die sechs getesteten Zusammensetzungen, wurde zu Testzwecken noch ein Versuch mit VGO-Light aus der FCC-Anlage einer benzin- und olefinoptimierten mitteleuropäischen Raffinerie mit Fortress™ Katalysator bei 530 °C mittlerer Risertemperatur durchgeführt.

In der folgenden Abbildung ist der Siedeverlauf von drei der vier Feedstocks zu sehen. Sehr gut erkennbar ist der höhere Anteil von mittelschweren Bestandteilen im DAO Feed im Vergleich zum BO Standard VGO. Ganz allgemein ist auch der hohe Anteil an schweren und sehr schweren Kohlenwasserstoffen im BO VGO und DAO Feedstock im Vergleich zum VGO-Light gut zu erkennen.

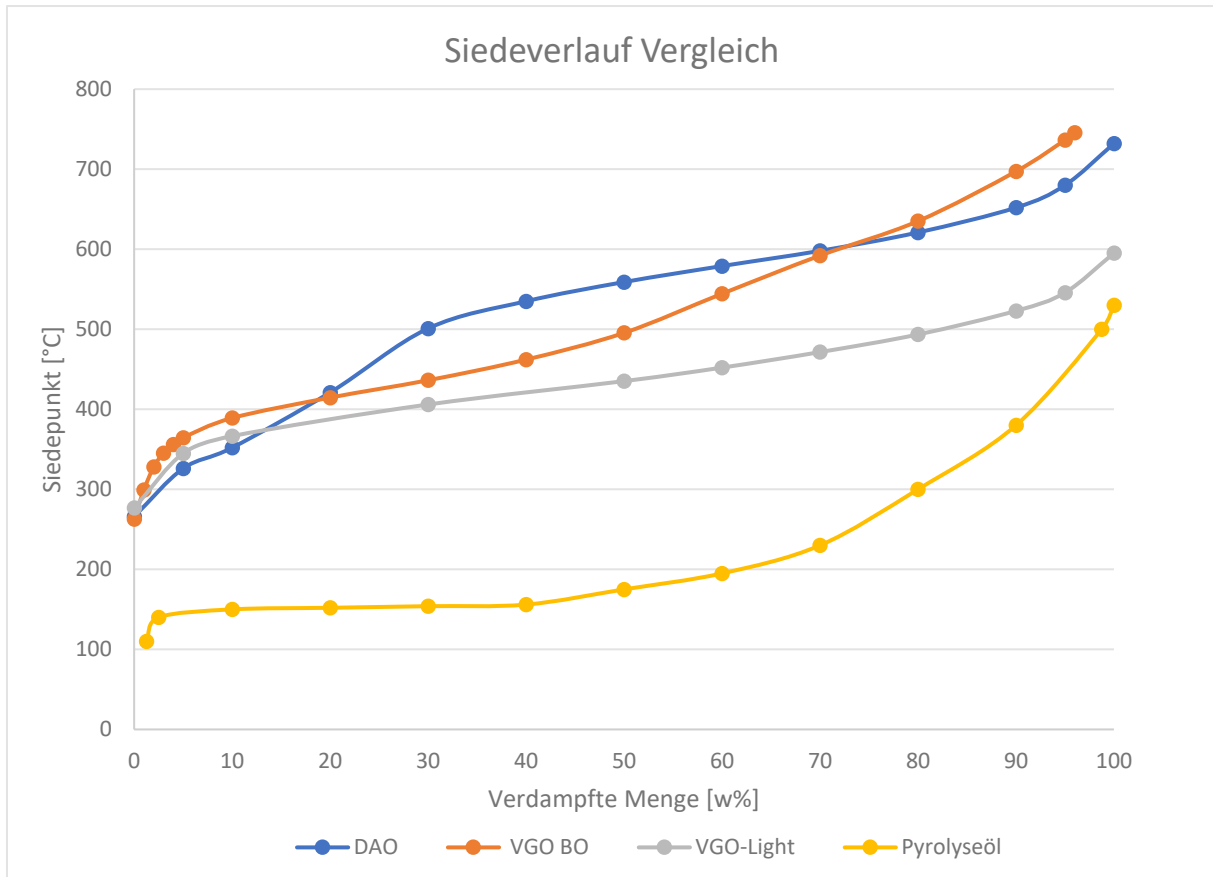


Abbildung 32: Siedeverläufe von BO VGO, VGO-Light und DAO im Vergleich

3.1.1. Vacuum Gas Oil (VGO) der Bayernoil GmbH

Vakuumgasöl ist das Kopfprodukt der Vakuumdestillation und der Haupteinsatzstoff in Fluid-Catalytic-Cracking-Anlagen. Es besteht aus vielen verschiedenen Molekülen, im Wesentlichen jedoch aus Paraffinen, Naphthenen und Aromaten. Olefine kommen jedoch generell keine vor. Die Siedelage der VGO Fraktion in der Erdölrektifikation ist bei ca. 350-560°C. Begleitelemente sind abhängig von der Qualität des Rohöls ebenfalls vorhanden. Es handelt sich hier um unerwünschte Störstoffe wie Schwefel, Stickstoff, Vanadium und Nickel. Schwefel und Stickstoff werden oft durch Hydrierung vor dem FCC-Prozess entfernt. Schwermetalle kommen, unter anderem bedingt durch die höhere Siedelage, im VGO von Bayernoil vermehrt vor, wie in Tabelle 5 ersichtlich.

Tabelle 5: Kenndaten BO VGO

VGO Bayernoil Kenndaten		
Dichte bei 15°C	913,6	[kg/m ³]
Schwefelgehalt	0,35	[w%]
Stickstoffgehalt	1865	[mg/kg]
Aromaten	16,6	[w%]
Nickel	9	[mg/kg]
Vanadium	6	[mg/kg]
Eisen	19	[mg/kg]

3.1.2. VGO-Light

Hierbei handelt es sich um schwermetallarmes, hydriertes VGO mit einem enger gefassten Siedeschnitt als dem Vakuumgasöl aus Neustadt. Tabelle 6 zeigt einige Kenndaten des VGO-Feeds aus einer mitteleuropäischen Raffinerie, deren FCC-Anlage auf Olefin und Benzinproduktion hin optimiert ist. Auffällig sind die niedrigen Anteile an Störstoffen wie Nickel, Schwefel und Vanadium im Vergleich zum Bayernoil-VGO.

Tabelle 6: Kenndaten VGO-Light

VGO-Light Kenndaten		
Dichte bei 20 °C	915,85	[kg/m ³]
Schwefelgehalt	0,02	[w%]
Stickstoffgehalt	158	[mg/kg]
Aromaten	32,6	[w%]
Nickel	2	[mg/kg]
Vanadium	2	[mg/kg]

3.1.3. DAO

Deasphalted Oil (DAO) ist schweres Rückstandsöl aus der Vakuumdestillation, dem durch Extraktion mit leichten paraffinischen Lösungsmitteln der Asphaltanteil entzogen wurde. Die Asphaltene verbleiben beim Extraktionsprozess als Rückstand, während die restlichen enthaltenen Kohlenwasserstoffe gelöst werden. Das Extrakt-Lösungsmittel-Gemisch wird in einem Separator aufgrund des Dichteunterschieds getrennt. Der DAO-Fraktion wird in einem Stripper der Lösungsmittelrest entzogen, das Lösungsmittel aus Separator und Stripper wird dem Löseprozess wieder zugeführt [33]. DAO enthält wesentlich weniger Nickel und Vanadium als der Bayernoil Standard Feed. Es ist aber noch ein geringer Anteil an Asphaltenen enthalten, wie in Tabelle 7 ersichtlich.

Tabelle 7: Kenndaten DAO

DAO Kenndaten		
Dichte bei 15°C	959,2	[kg/m ³]
Schwefelgehalt	2	[w%]
Stickstoffgehalt	2294	[mg/kg]
Asphaltene	0,56	[w%]
Nickel	2	[mg/kg]
Vanadium	2,3	[mg/kg]
Eisen	<1	[mg/kg]

3.1.4. Kunststoffpyrolysekondensat

Das Kunststoffpyrolysekondensat wurde von Arcus Greencycling Technologies GmbH hergestellt. Tabelle 8 liefert hierzu einige Eckdaten.

Der genaue Herstellungsprozess unterliegt der Geheimhaltung des Unternehmens, es lässt sich jedoch sagen, dass es sich um einen Pyrolyseprozess in einem kontinuierlich betriebenen Schneckenreaktor handelt [34].

Tabelle 8: Kenndaten ARCUS Pyrolysekondensat [34]

Arcus Pyrolysekondensat Kenndaten		
Dichte bei 15°C	875	[kg/m ³]
Schwefelgehalt	<0,01	[w%]
Stickstoffgehalt	<1	[w%]
Aromaten	34,9	[w%]
Wasser	0.5	[w%]
Kohlenstoffgehalt	82,3	[w%]
Wasserstoffgehalt	10,7	[w%]
Sauerstoffgehalt	4,5	[w%]

In Abbildung 33 ist ersichtlich, dass das Pyrolysekondensat einen wesentlich größeren Anteil an leichteren Kohlenwasserstoffen enthält als die anderen Feedstocks, insbesondere als der BO VGO Standardfeed.

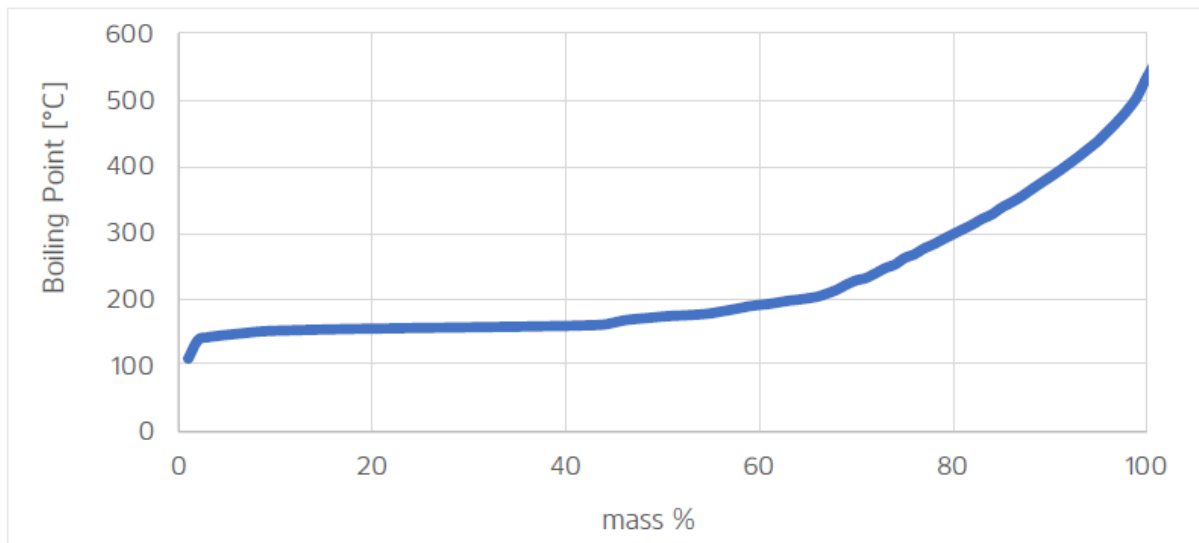


Abbildung 33: Siedekurve ARCUS Pyrolysekondensat [34]

3.2. Analytik

3.2.1. Das Lump-Modell

Beim FCC-Prozess entsteht eine Vielzahl an organischen Verbindungen, die sich alle im gewonnenen Produkt wiederfinden. Die Analyse jeder einzelnen Verbindung wäre mit immensem Aufwand verbunden bzw. unmöglich. Aus diesem Grund werden die Produkte in Stoffklassen (Lumps) aufgeteilt. Nachfolgend ist in Abbildung 34 das Lump-Konzept anschaulich dargestellt.

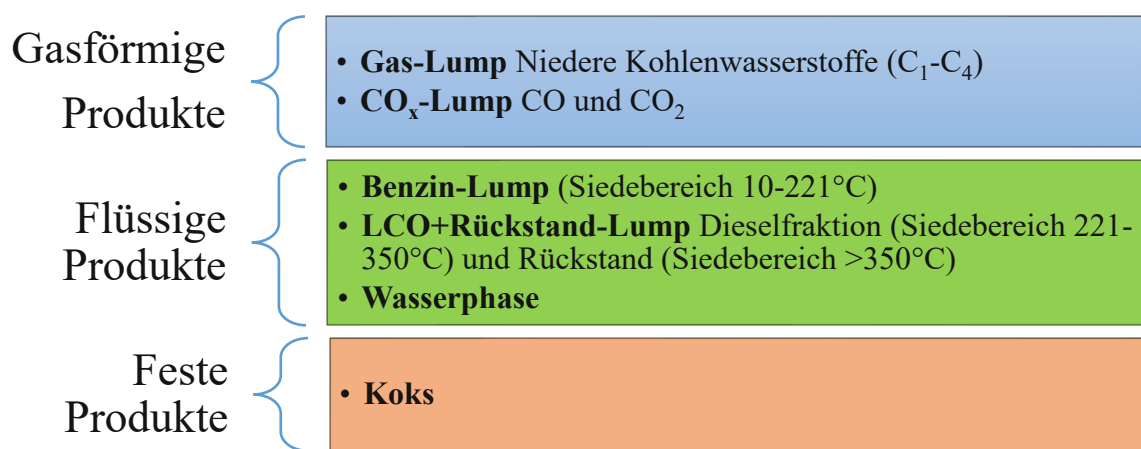


Abbildung 34: Das Lump-Modell [35]

Ein wichtiges Maß für die Wirtschaftlichkeit einer FCC-Anlage ist die sogenannte Konversion, auch Total Fuel Yield (TFY) genannt. Damit wird die produzierte Menge gewünschter Lumps (in der Regel Gase und Benzin) der eingesetzten Feedmenge in Relation gestellt. Das Verhältnis ergibt sich zu:

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

Ein Teil des Flüssig-Lumps besteht aus sogenanntem Light Cycle Oil (LCO). In diesem ist unter anderem die Dieselfraktion enthalten. Durch hohen Aromatengehalt im FCC-Produkt ist der erhaltene Dieselanteil aber von untergeordneter Qualität und wird in der Regel wieder in den Crackprozess rückgeführt oder als Blendingkomponente für Endprodukte verwendet, weswegen er nicht in den TFY eingerechnet wird.

3.2.2. Analysemethoden

Zur Anwendung des Lump-Modells und Auswertung der Ergebnisse werden sowohl Produktströme als auch Abgase analysiert. Die folgende Abbildung 35 gibt eine Übersicht über die verwendeten Analysemethoden.

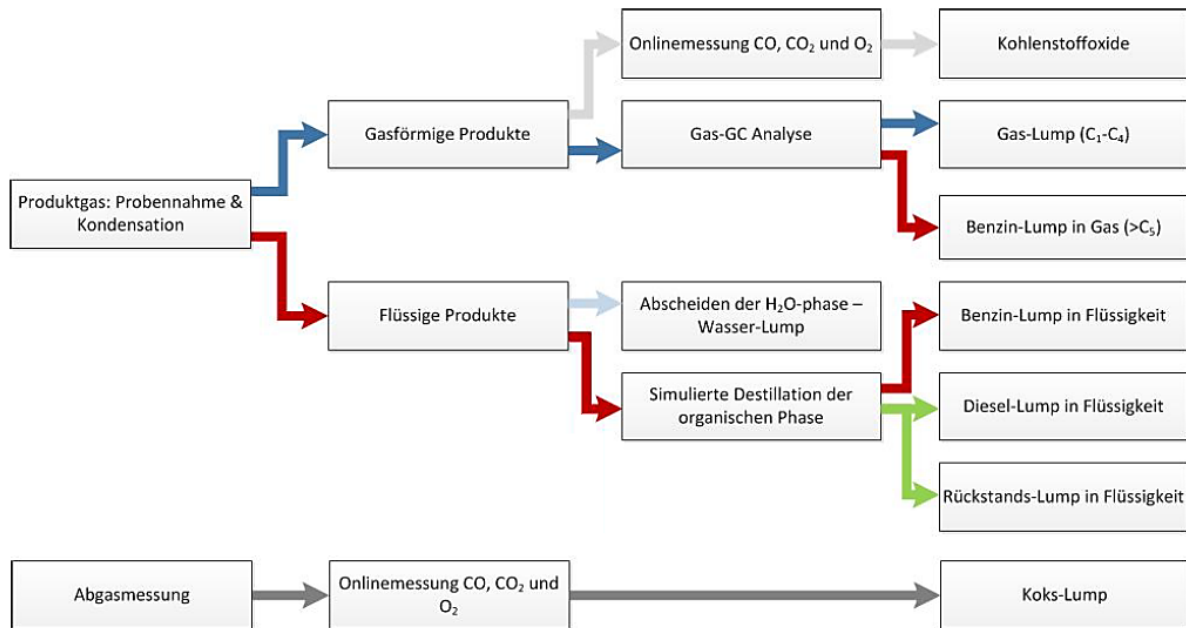


Abbildung 35: Produkt- und Abgasanalysepfade [36]

3.2.3. Probennahme

Das folgende Prozessfließbild zeigt die Probenahmestellen für Flüssigkeiten („Flüssigfraktion“) und für Gase („Gasfraktion“). Der größte Teil des entstehenden Produktes wird sofort in der Fackel verbrannt. Nur bei stabilem und stationärem Betrieb, wird für einen genau definierten Zeitraum die Probenahmestelle von Produktgas durchströmt. Durch Messen unter Zuhilfenahme der Gasuhr kann der entnommene Gasvolumenstrom ermittelt werden.

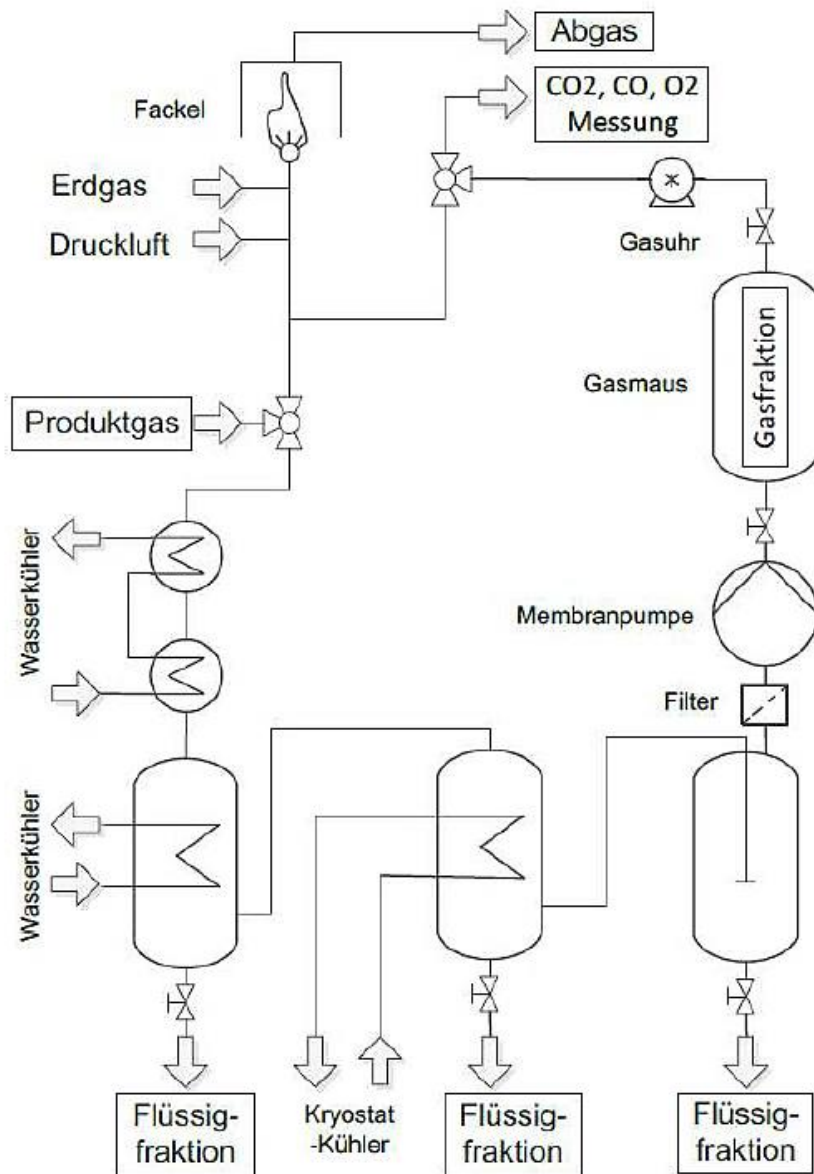


Abbildung 36: Prozessfließbild der Probenentnahmestelle [37]

Der Ablauf einer Probenahme gliedert sich in folgende Teile:

- **Produktgasabsaugung:**

Es wird über einen genau definierten Zeitraum, in der Regel 15 min, der Probenahmestrang der Anlage von Produktgas durchströmt.

- **Produktgasmessung:**

Zur CO-, CO₂- und O₂- Messung im Produktgas, wird unmittelbar im Anschluss an die Probenahme der Produktgasstrom zu den beiden Rosemount NGA2000 Gasanalysatoren umgeleitet.

- **Umlaufzeitenmessung:**

Direkt im Anschluss wird noch die später beschriebene Messung des Katalysatorumlaufs durchgeführt.

Im Anschluss benötigt die Pilotanlage einige Minuten, um wieder in einen stationären Betriebszustand zu kommen, woraufhin eine erneute Probenahme prozedur beginnen kann.

3.2.4. Analyse der gasförmigen Produkte

Die im Gassammelrohr befindliche Probe besteht hauptsächlich aus kurzkettigen Kohlenwasserstoffen, Stickstoff und Kohlenmonoxid/Kohlendioxid. Sofort nach Probengewinnung wurden 50 µl der Probe mit einer Injektionspritze in den Injektor eines Shimadzu GC17A Gaschromatographen eingebracht. Es kommen bei der Analyse zwei Analysestränge zum Einsatz. Der erste dient der Feststellung der Kohlenwasserstoffzusammensetzung, im zweiten wird der Anteil des Fluidisierungsgases Stickstoff im Produktgas festgestellt. Die Detektion des Kohlenwasserstoffanteils wird mittels Flammenionisation durchgeführt. Zur Stickstoffmengenbestimmung wird ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor eingesetzt. Tabelle 9 zeigt die wichtigsten Parameter der Gaschromatographieanalyse:

Tabelle 9: Parameter des Gaschromatographen

	KW-Phase	N ₂ -Phase
Injektor	Splitless (50 µl)	
Heizprogramm	50 auf 200 °C, Analysedauer 30 min	
Trennsäule	Varian CP-AL ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄	CP CarboPLOT P7
Stationäre Phase	100% Polydimethylsiloxan	Carbon Porous Layer
Dimensionen	50 m x 0,25 mm ID x 4 µm df	27,5 m x 0,53 mm ID x 25 µm df
Trägermedium	Wasserstoff	Helium
Detektor	Flammenionisationsdetektor FID	Wärmeleitfähigkeitsdetektor WLD

Zur Analyse des CO-, CO₂- und O₂-Gehalts des Produktgases, wird direkt im Anschluss an die Probenahme, bei gleichbleibenden Bedingungen, eine Produktgasmessung durchgeführt. Zur Untersuchung werden Gasanalytoren (Rosemount NGA2000) zu Hilfe genommen, die im Normalbetrieb und während der Produktgasentnahme die Abgaszusammensetzung analysieren.

3.2.5. Analyse der Flüssigprodukte

Wie in Abbildung 36 ersichtlich, werden die kondensierten Anteile des Produktstroms an den beiden Kondensationskolonnen und am Flüssigkeitsabscheider entnommen. Die Kondensatoren werden entweder mit Kühlwasser (7 bis 12 °C) oder mit Ethanol (ca. – 15 bis – 25 °C) aus einem Kryostatkreislauf im Gegenstrom betrieben. Nach dem zweiten Kondensator folgt ein Flüssigkeitsabscheider, der Restkondensat aus dem Gasstrom entfernt. Die drei Fluidströme werden nach der Probennahme vereinigt.

Die Flüssigkeitsproben werden filtriert, um Katalysatorreste zu entfernen. Die gewonnene organische Probe wird anschließend in einen zweiten Shimadzu GC17A Gaschromatographen injiziert. Die Analysemethode entspricht dabei der einer simulierten Destillation (SimDest). Sie dient der Bestimmung der Siedekurve der Probe, um Benzin-, LCO- und Rückstandsanteil festzustellen. Der Gaschromatograph wird vorher mit externen Standards aus n-Alkanen kalibriert.

Tabelle 10: Parameter SimDest

	SimDest
Injektor	Split 30:1, 1,5 µl bei 200 °C
Heizprogramm	35 auf 350 °C, lineares Rampenprofil
Trennsäule	Zebtron ZB-1
Stationäre Phase	100% Polydomethylsiloxan
Dimensionen	30 m x 0,32 mm ID x 0,25 µm df
Trägermedium	Wasserstoff
Detektor	Flammenionisationsdetektor FID

Das erhaltene SimDest-Diagramm enthält die aufgezeichnete Siedekurve über die Massenprozent der Probe dargestellt und die Einteilung in die einzelnen Siedebereiche. Der Benzinschnitt wird mit einer Siedetemperatur von maximal 221 °C, der LCO-Schnitt von 221 bis 350 °C definiert. Die folgende Abbildung zeigt eine exemplarische Darstellung der ermittelten Siedekurve (in diesem Fall das Flüssigprodukt des 100 w% BO-VGO Versuches).

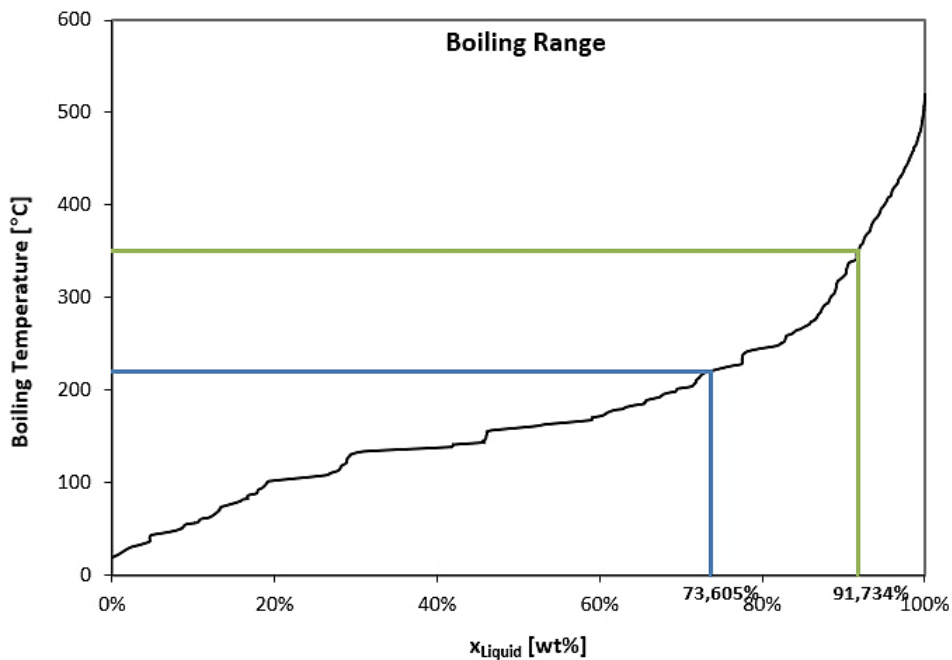


Abbildung 37: SimDest Boiling Range

3.2.6. Analyse fester Crackprodukte

Feste Crackprodukte sind in der Regel hochkondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe, die sich als Koks an Katalysatorpartikel anlagern. Die Bestimmung des Koksanteils erfolgt durch Online-Messung des CO-, CO₂- und O₂-Gehalts im Abgas und anschließender Rückrechnung über eine Verbrennungsrechnung. Als Messgeräte kommen die beiden bereits erwähnten NGA 2000 Online-Analysegeräte zum Einsatz.

3.2.7. Bestimmung der Feedrate

Die Messung der Feedrate, also der Eduktmassenstrom, der in die Anlage gefördert wird, erfolgt durch kontinuierliche Wägung des Vorlagegefäßes. Dabei wird während jeder Probennahme stichprobenartig (in der Regel am Beginn, in der Mitte und am Ende) der Stand der Waage mit genauer Uhrzeit notiert und daraus möglichst genau der Massenstrom errechnet, welcher der Feedrate entspricht.

3.2.8. Bestimmung Katalysatorumlauftrate und C/O-Verhältnis

Neben der gemittelten Risertemperatur ist das Katalysator-Öl-Verhältnis von zentraler Bedeutung, um die Vergleichbarkeit von FCC-Prozessen gewährleisten zu können. Zur Ermittlung dessen, wird die Umlauftrate des Katalysators unmittelbar nach jeder Probennahme gemessen. Dies erfolgt durch die von Reichhold [31] entwickelte Methode, bei der für einen genau definierten Zeitraum (90 s) die Fluidisierung des Siphons deaktiviert wird. Durch den entstehenden Katalysatorrückstau im Rückführrohr resultiert eine Bettabsenkung im Regeneratorbereich, deren verminderter Druckverlust gemessen und ausgewertet werden kann.

Die Tatsache, dass der Druckverlust der Wirbelschicht direkt proportional der Masse des Partikelkollektivs der Wirbelschicht ist, kann genutzt werden, um bei gemessenem Δp die Masse der Wirbelschicht zwischen den Messstellen zu bestimmen. Bildet man nun daraus den Differenzquotient nach der Zeit, ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\dot{m}_{Kat} \approx \frac{\partial \Delta p}{\partial t} \cdot \frac{A_{Reg}}{g} \quad (17)$$

Wird nun die Änderung des Druckverlusts im Regenerator über die Zeit aufgetragen, ergibt sich das Diagramm aus Abbildung 38. Die Steigung der Regressionsgerade entspricht dem Term

$\frac{\partial \Delta p}{\partial t}$ aus obiger Gleichung.

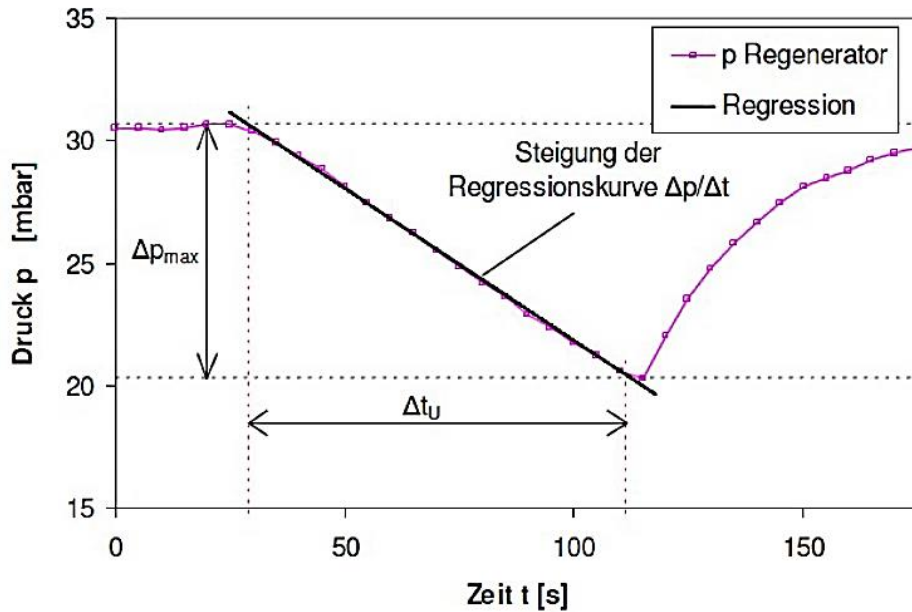


Abbildung 38: Regeneratordruckverlust bei einer Umlaufzeitenmessung [38]

Mit bekannter Katalysatorumlaufzeit und Feedrate lässt sich das Katalysator-Öl-Verhältnis wie folgt berechnen:

$$C/O = \frac{\dot{m}_{Kat}}{\dot{m}_{Feed}} \quad (18)$$

Das C/O-Verhältnis ist neben Verweilzeit und Risertemperatur ein zentraler Parameter beim katalytischen Cracken und beeinflusst damit das Produktspektrum. Ein hohes C/O-Verhältnis verschiebt das Spektrum signifikant zu kurzkettigen Produkten. Das ist einerseits dem erhöhten Wärmeeintrag durch den anteilig höheren Katalysatormassenstrom, andererseits durch die vermehrte Verfügbarkeit aktiver Zentren geschuldet.

4. Anlagenbetrieb

Da die Anlage ein thermisch träges System darstellt, musste am Beginn des Versuchstag im Mittel 4 h vorgeheizt werden. Diese Zeit wird einerseits benötigt, um die Anlage auf Betriebstemperatur zu bringen (je nach Anlagenteil 530 bis 670 °C). Andererseits dauert es eine gewisse Zeit, die verschiedenen Temperaturbereiche zu stabilisieren. Die dabei ausgleichenden Schwankungen ergeben sich durch den Katalysatorumlauf und die unterschiedlich temperierten Gaszufuhrstellen. Während dieser Aufheiz- und Stabilisierungsphase wird auch der Feed vorgewärmt, um Pumpbarkeit zu gewährleisten. Außerdem werden gegen Ende dieser Phase die Online-Messungen in Betrieb genommen und kalibriert.

Nach der Vorbereitungsphase beginnt die Feedzufuhr. In dieser Phase wird ein stationärer Betriebspunkt angefahren, wobei darauf geachtet werden muss, die mittlere Risertemperatur nicht zu hoch werden zu lassen. Wird dieser Parameter zu gravierend überschritten, ist es durch die Trägheit des Systems nur langsam möglich durch kühlen zurück an den Betriebspunkt zu kommen. Kritisch ist daran, dass bedingt durch den sehr hohen Anteil an schweren Kohlenwasserstoffen im Standard BO – VGO, der Anlagenbetrieb nicht über einen längeren Zeitraum möglich ist. Die Zeit, die Anlage wieder zu kühlen, ist aus diesem Grund schlicht nicht vorhanden.

Nach Erreichen des stabilen Betriebspunktes, wurden mehrere Proben genommen. Die Dauer der Probennahme betrug in der Regel genau 15 min. Bei hohen BO – VGO Anteilen war nur das Ziehen von maximal zwei Proben möglich. Grund dafür ist der Basisfeed (VGO aus der FCC Anlage der Bayernoil GmbH), welcher gemessen am Siedeverlauf wesentlich schwerer als der übliche Standardfeed der Anlage (hydriertes VGO-Light aus einer mitteleuropäischen Raffinerie) ist. Es kam aus diesem Grund anfänglich zu erheblichen Problemen, da der Feed am Risereintritt nicht restlos verdampfte und ein Teil des Edukts flüssig verblieb. Diese Flüssigkeitsleckage verkocht bei den hohen Temperaturen in Kontakt mit Katalysator sofort und blockiert in zunehmendem Maße den Katalysatorumlauf. Durch Optimierung am Röhrenofenbetrieb (stark erhöhte Vorwärmtemperatur in Relation zum Normalbetrieb) und erhöhte Stützfluidisierung (5 NI/min im Vergleich zu 0,1 NI/min im Normalbetrieb), lässt sich jedoch ausreichend langer stationärer Betrieb zur Probennahme gewährleisten. Die Unterschiede in der Feedzusammensetzung, im Vergleich zum „Standardfeed“, wurden im Kapitel 3.1. behandelt.

Die durch Beimischung von DAO und Pyrolysekondensat im Mittel leichteren Feeds, ließen zum Teil einen erheblich längeren Betrieb zu, wobei hier bis zu vier Proben genommen werden konnten.

Nach Beendigung der Probennahme wurden Koksablagerungen in der Anlage (bei ca. 700 °C in Regenerator, Freeboard und Röhrenofen) mit Luftüberschuss abgebrannt. Diese Temperaturen wurden gehalten, bis der CO₂ Gehalt im Abgas praktisch null war.

Ein Versuchstag gliedert sich in folgende Abläufe:

- Aufheizphase: ca. 4 h
- Vorbereitung der Messgeräte, währenddessen Anfahren der Anlage zum Erreichen eines stationären Betriebspunktes: ca. 3 h
- Analyse der Gasphase von 2 – 4 Probenentnahmen: ca. 4 h
- Reinigung und Regeneration der Anlage: ca. 3 h

In Summe ergeben sich daraus etwa 14 h für einen Versuchstag.

Die Filtration der flüssigen Proben sowie deren Injektion in den SimDest-Gaschromatographen erfolgte am Folgetag.

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

5. Ergebnisse

Im Fokus der Versuche stand das Co-Feeding von Vakuumgasöl, dem Bayernoil Standardfeed, und entweder Deasphalted Oil oder Kunststoffpyrolysekondensat. Zuerst wurden die Feeds in Veraschungsversuchen auf ihren Aschegehalt hin untersucht. Zu hohe Ascheanteile können den Versuchsbetrieb behindern. In weiterer Folge wurde ein Basecase Versuch mit reinem BO – VGO durchgeführt, um die Performance der Anlage einschätzen zu können. Alle weiteren Versuche wurden hinsichtlich Feedrate (Gesamtmassenstrom der verschiedenen gemischten Feedstocks 1,5 kg/h) und mittlerer Risertemperatur stark am Basecase orientiert.

Die Ergebnisse werden zuerst anhand des Lump-Modells vorgestellt und interpretiert. In weiterer Folge wird genauer auf die Zusammensetzungen der Lumps und Veränderungen derselben eingegangen.

In den Ergebnisdiagrammen wird prinzipiell zwischen feed- und gasbezogen unterschieden. Feedbezogen bedeutet dabei, dass die ausgewiesenen Massenanteile auf den Feedmassenstrom als Referenz bezogen sind. Gasbezogene Massenanteile sind auf die Menge an gasförmigen Produkten bezogen.

5.1. Ergebnisse der Veraschungs- und Mischversuche

Bei der Veraschung wurde eine genau definierte Menge des jeweiligen Feeds in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 6245 in einem Muffelofen 5 h lang bei 775 °C verascht. Der Aschegehalt war bei allen Einsatzstoffen gering, bei DAO war er mit den verfügbaren Methoden nicht gravimetrisch bestimmbar. In Tabelle 11 sind die Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 11: Ascheanteile der Feeds

Feed	Aschegehalt [w%]
BO-VGO	0,009
DAO	n.b.
Pyrolysat	0,005

Um die Zufuhr in die Anlage über einen Feedstrang gewährleisten zu können, wurden DAO und Pyrolyseöl mit BO-VGO in unterschiedlichen Verhältnissen gemischt. Bei keinem dieser Versuche trat Entmischung auf.

5.2. DAO Versuchsreihe

5.2.1. Lumpanteile und Konversion

In dieser Versuchsreihe wurden dem Standardfeed 50 w% Deasphalted Oil (Versuchsname BO_DAO50) beigemischt. Außerdem wurde in einem Versuch Vakuumgasöl vollständig durch DAO substituiert (BO_DAO100).

In Abbildung 39 sind die Auswirkungen der DAO-Beimischung auf die Ausprägung der Lumps zu sehen. Mit steigendem DAO Anteil gehen Gas- und Benzinlump zurück, LCO und Rückstand steigen.

In Zahlen verringert sich der Gas-Lump von 36,7 auf 33,4 w%, etwas stärker geht der Benzin-Schnitt von 42,3 auf 35,0 w% zurück. Der zurückgegangene Mengenanteil findet sich in LCO- (5,9 zu 11,6 w%) und Rückstandsausbeute (von 2,7 auf 7,2 w%) wieder, der Koksanteil schwankt um einen Mittelwert von ca. 12,4 w%.

Diese Art von Verschiebung der Produktspektren lässt sich durch die Herkunft von DAO erklären. Als Fraktion des Vakuumrückstandes sind erhöhte Anteile an Asphaltenen und Aromaten vorhanden, die in einem katalytischen Crackprozess kaum bzw. gar nicht spaltbar sind.

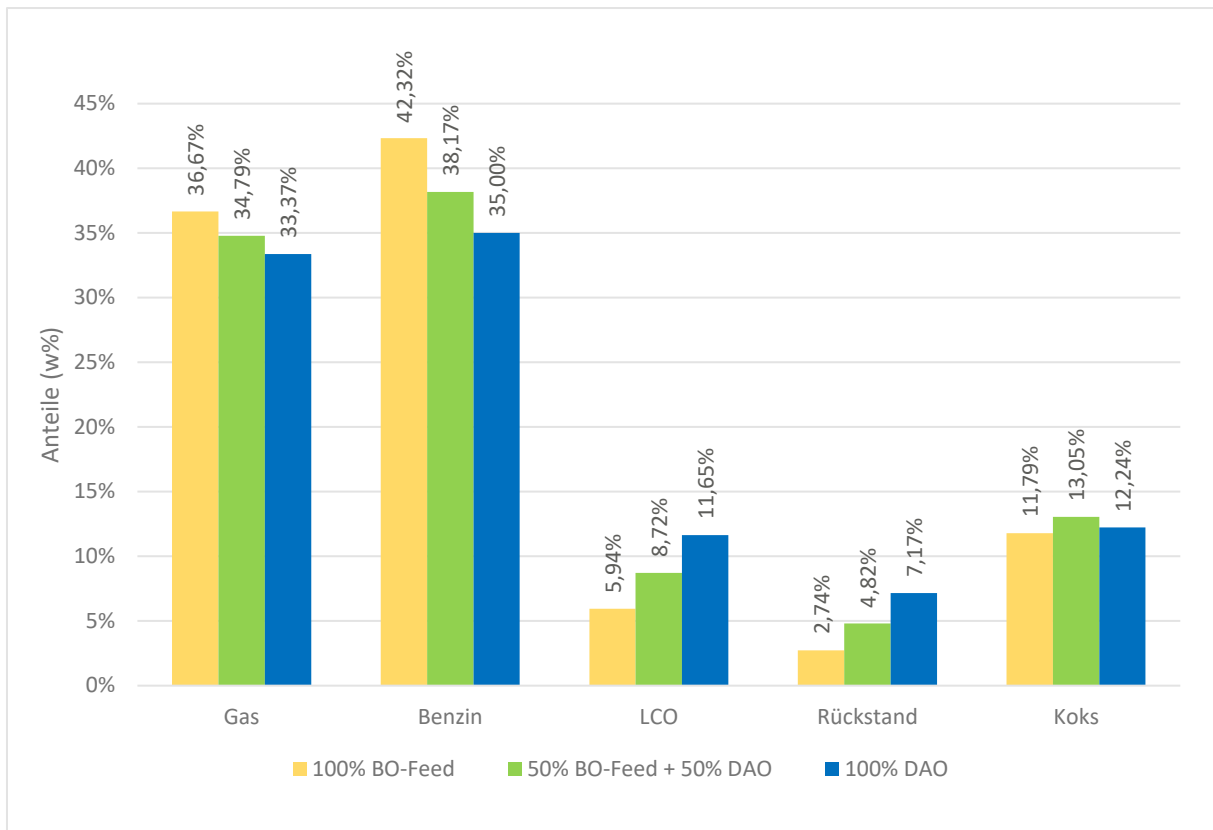


Abbildung 39: Lumps der DAO Versuchsreihe (feedbezogen)

In Tabelle 12 ist neben den Werten zu Abbildung 39 der CO- und CO₂-Anteil im Produktgas zu sehen.

Tabelle 12: Lump-Daten DAO Versuchsreihe (feedbezogen)

	Anteile Lumps DAO Versuchsreihe [w%]						
	Gas	Benzin	LCO	Rückstand	Koks	TFY	CO _x
100% BO-Feed	36,67	42,32	5,94	2,74	11,79	78,98	0,55
50% BO-Feed + 50% DAO	34,79	38,17	8,72	4,82	13,05	72,96	0,54
100% DAO	33,37	35,00	11,65	7,17	12,24	68,37	0,61

Durch den Anstieg des LCO- & Rückstand-Lumps bei gleichzeitiger Gas- und Benzinlump Reduktion geht die Konversion zurück. Bemerkenswert ist auch die leichte Erhöhung des Kohlenoxid-Anteils. Ein Erklärungsansatz kann der erhöhte Anteil an Asphalteneen im Feed sein. Diese enthalten unter anderem Sauerstoff, der zusammen mit Kohlenstoff stabile Kohlenoxide bildet.

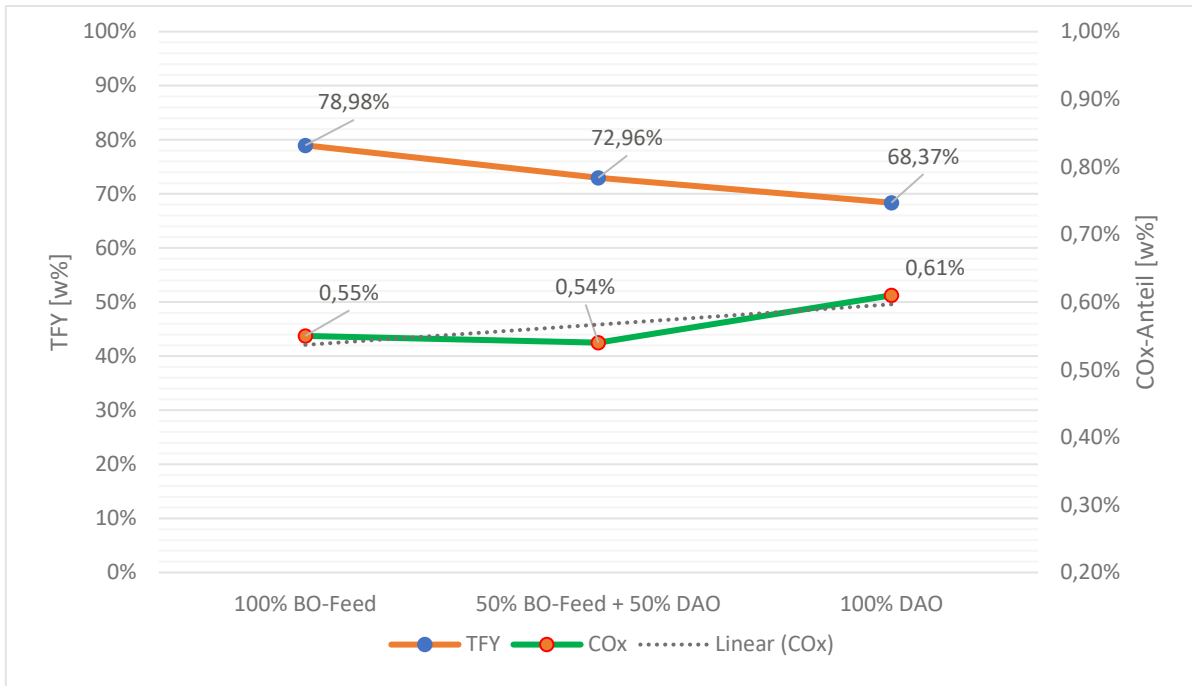


Abbildung 40: Verlauf der Konversion und der CO_x-Konzentration in der DAO-Versuchsreihe (feedbezogen)

5.2.2. Analyse des Gas-Lumps

Der Gas-Lump ist im FCC-Prozess von besonderem Interesse für die Petrochemie, insbesondere die wertvollen Olefine Ethylen, Propylen und die Gruppe der Butene.

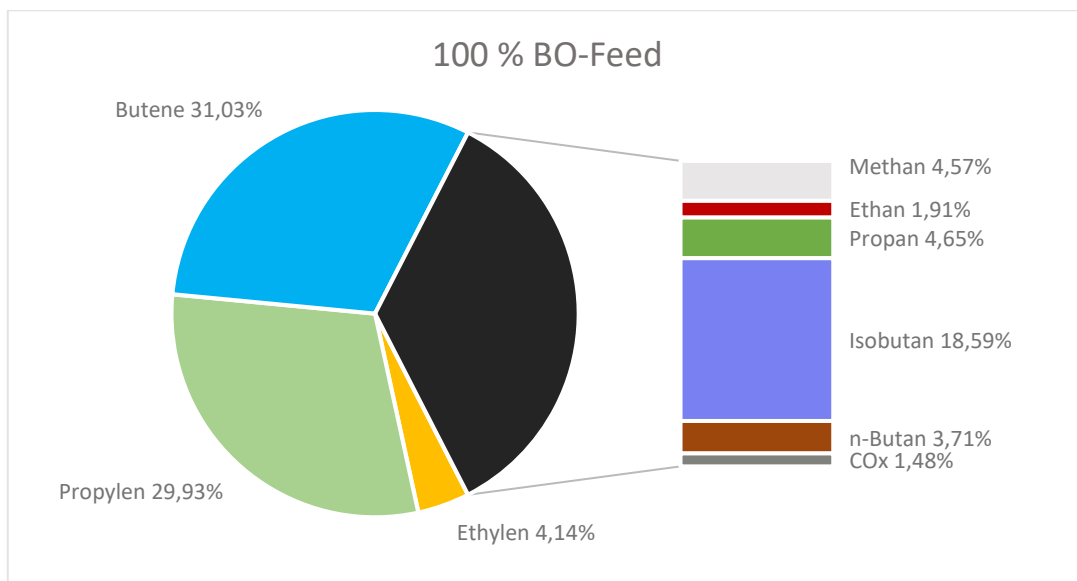


Abbildung 41: Produktgaszusammensetzung 100 w% BO – VGO Feed (gasbezogen)

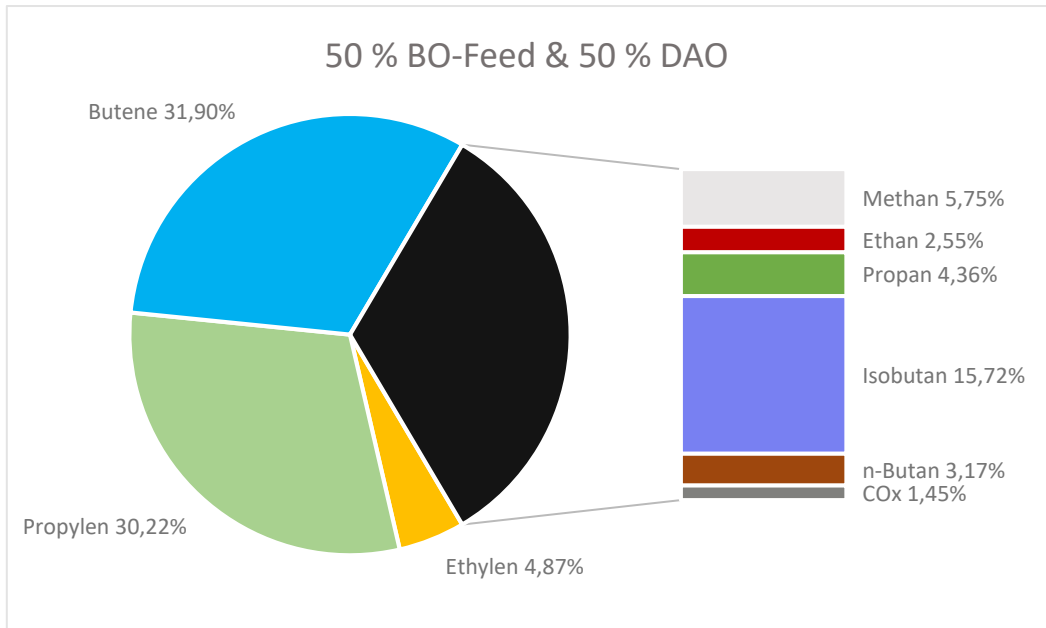


Abbildung 42: Produktgaszusammensetzung bei 50 w% DAO Feedanteil (gasbezogen)

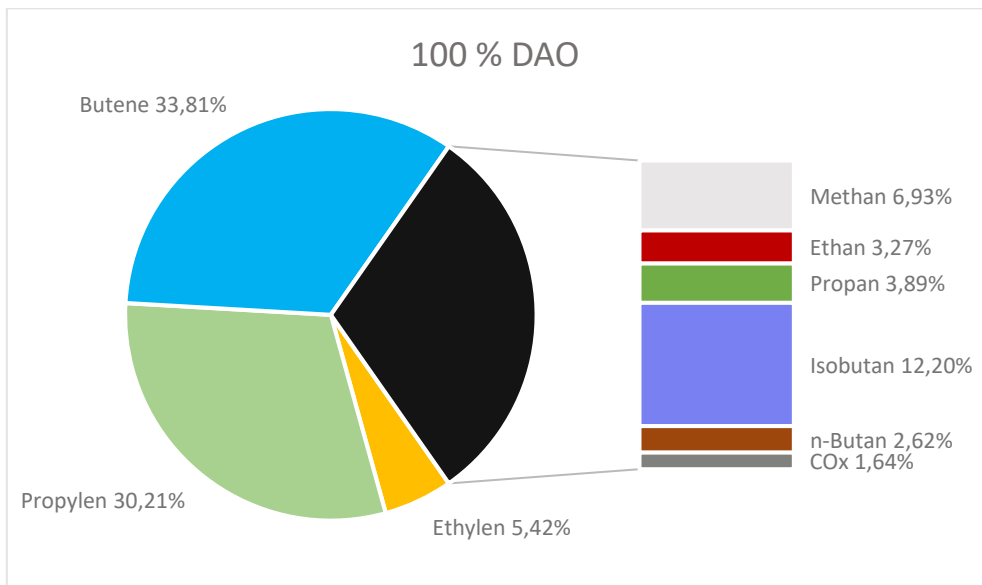


Abbildung 43: Produktgaszusammensetzung 100 w% DAO Feed (gasbezogen)

Die jeweiligen Olefinanteile blieben mit steigendem DAO-Anteil recht konstant, die größte Abweichung stellt ein feedbezogener Rückgang der Propylenausbeute von ca. 0,9 w% dar. Gleichzeitig erhöht sich der Ethylenanteil minimal von 1,54 auf 1,84 w%.

Diese Verschiebungen lassen sich durch den Einsatz von leichten paraffinischen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Propan, bei der DAO-Herstellung erklären. Reste dieser Lösungsmittel bleiben im DAO-Produkt zurück, werden im FCC-Prozess dehydriert und gespalten.

Ein weiterer Indikator, der für den Eintrag von gespaltenem Lösungsmittel in das Produktgas spricht, ist der erhöhte Methangehalt. Dieser steigt von 4,6 (Base Case) auf 6,9 w% (BO_DAO100) an, während alle anderen „Restgase“ anteilmäßig sinken.

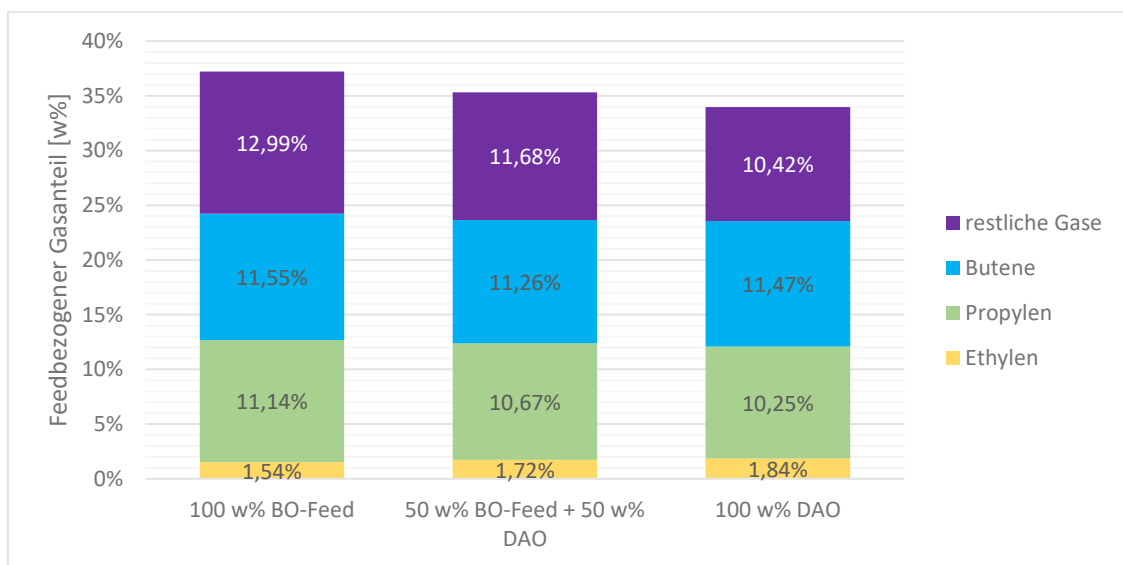


Abbildung 44: Verschiebung des Produktgasspektrums mit steigendem DAO-Anteil (feedbezogen)

Eine Tabelle mit detaillierteren Ergebnissen ist im Appendix zu finden.

5.3. Kunststoffpyrolysekondensat Versuchsreihe

5.3.1. Lumpanteile und Konversion

Um den Einfluss von Kunststoffpyrolysekondensat auf das Produktspektrum des FCC-Prozesses zu untersuchen, wurden vier Versuche mit steigendem Pyrolyseölgehalt durchgeführt. Die Versuchsreihe setzt sich aus Beimischungen von 0, 10, 20 und 40 w% Pyrolysat zum VGO zusammen. Wie in der vorhergehenden Versuchsreihe mit DAO-Beimischung, wurde eine Feedrate von 1,5 kg/h möglichst genau eingehalten.

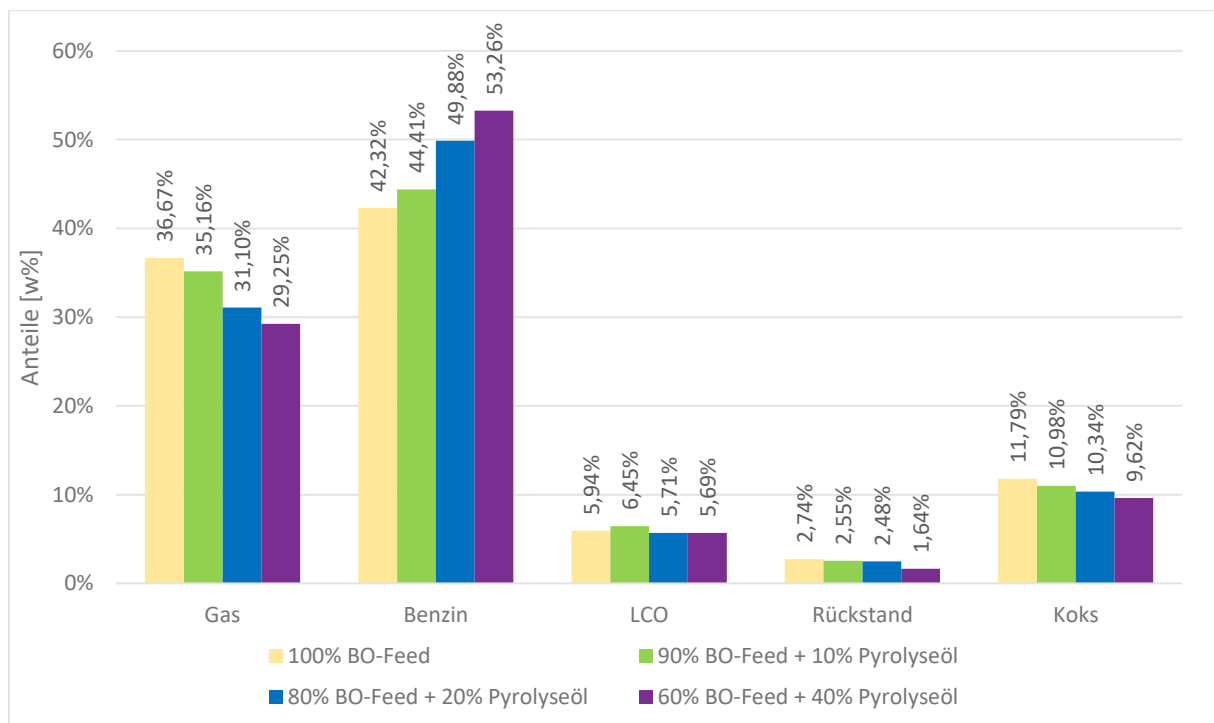


Abbildung 45: Lumps der Pyrolysekondensat Versuchsreihe (feedbezogen)

Der Einfluss von Pyrolysekondensat auf das Produktspektrum des Crackingprozesses fällt durchaus deutlich aus. Mit steigendem Beimischungsanteil fällt der Gas-Lumpanteil von 36,7 w% auf 29,3 w%, der Rückstandslump sinkt von 2,7 w% auf 1,6 w% und Koks fällt von 11,8 w% auf 9,6 w%. Der LCO-Anteil schwankt um einen Mittelwert von etwa 5,9 w%. Gleichzeitig steigt der Benzin-Lump von 42,3 w% auf 53,3 w% an.

Auffällig ist, dass im LCO- & Rückstandslump fast ausschließlich der Rückstandsanteil minimal zurückgeht (minus 0,5 w%), der LCO Anteil bleibt beinahe konstant (minus 0,2 w%).

Diese Entwicklungen lassen sich durch den im Pyrolysat um fast 20 w% höheren Aromatengehalt im Vergleich zum Standard BO-Feed erklären. Aromaten können im FCC-Verfahren kaum gecrackt werden, verbleiben im Benzin-Siedeschnitt und reduzieren so den Anteil anderer Produkte wie Gase, Rückstand und Koks im Produktspektrum. Um die gegenüber Katalytischen Crackverfahren sehr beständigen Aromaten verarbeiten zu können wären hydrierende Verfahren notwendig.

Tabelle 13: Lump-Daten Kunststoffpyrolysat Versuchsreihe (feedbezogen)

	Anteile Lumps DAO Versuchsreihe [w%]						
	Gas	Benzin	LCO	Rückstand	Koks	TFY	CO _x
100% BO-Feed	36,67	42,32	5,94	2,74	11,79	78,98	0,55
90% BO-Feed + 10% Pyrolyseöl	35,16	44,41	6,45	2,55	10,98	79,56	0,47
80% BO-Feed + 20% Pyrolyseöl	31,10	49,88	5,71	2,48	10,34	80,98	0,46
60% BO-Feed + 40% Pyrolyseöl	29,25	53,26	5,69	1,64	9,62	82,50	0,49

Tabelle 13 zeigt die Lumpdaten der Pyrolysatversuchsreihe ohne den Wasseranteil. Das FCC-Produkt war sowohl in den Versuchen mit reinem BO-VGO als auch bei Beimischung von 10 und 20 w% Pyrolyseöl praktisch wasserfrei. Nur in der 40 w% Pyrolyseöl Reihe waren 0,1 w% Wasserphase im Produkt vorhanden. Der Wasseranteil hat seinen Ursprung vermutlich im relativ hohen Sauerstoffanteil des Pyrolysekondensats, welcher bei 4,5 w% liegt.

Betrachtet man in Abbildung 46 die Konversion, so zeigt sich, dass die Teilsubstitution von VGO positive Auswirkungen auf die Produktivität des Verfahrens hat. Durch den Anstieg des Benzinanteils wird der Rückgang im Gas-Lump kompensiert und die Gesamtkonversion steigt von knapp 79 w% auf 82,5 w% an.

Bei der Kohlenoxid-Konzentration zeigt sich ein anderes Bild wie in der DAO-Versuchsreihe. Die auftretende Abnahme des Kohlenoxid-Anteils (0,55 auf 0,49 w%) ist nur marginal, es lässt sich jedoch ein leichter Trend in Richtung fallender CO_x-Anteile erkennen. Dies steht im Gegensatz zum erhöhten Sauerstoffgehalt im Feed bei dieser Versuchsreihe. Zur Verifizierung der fallenden Tendenz wären hierzu weitere Versuche notwendig.

Der fehlende Sauerstoff kann entweder im flüssigen Produkt, oder auch als PAK-Verbindung im Koks enthalten sein. Genauere Analysen der flüssigen Produkte sind im Gange und werden erst nach Beendigung dieser Arbeit eintreffen.

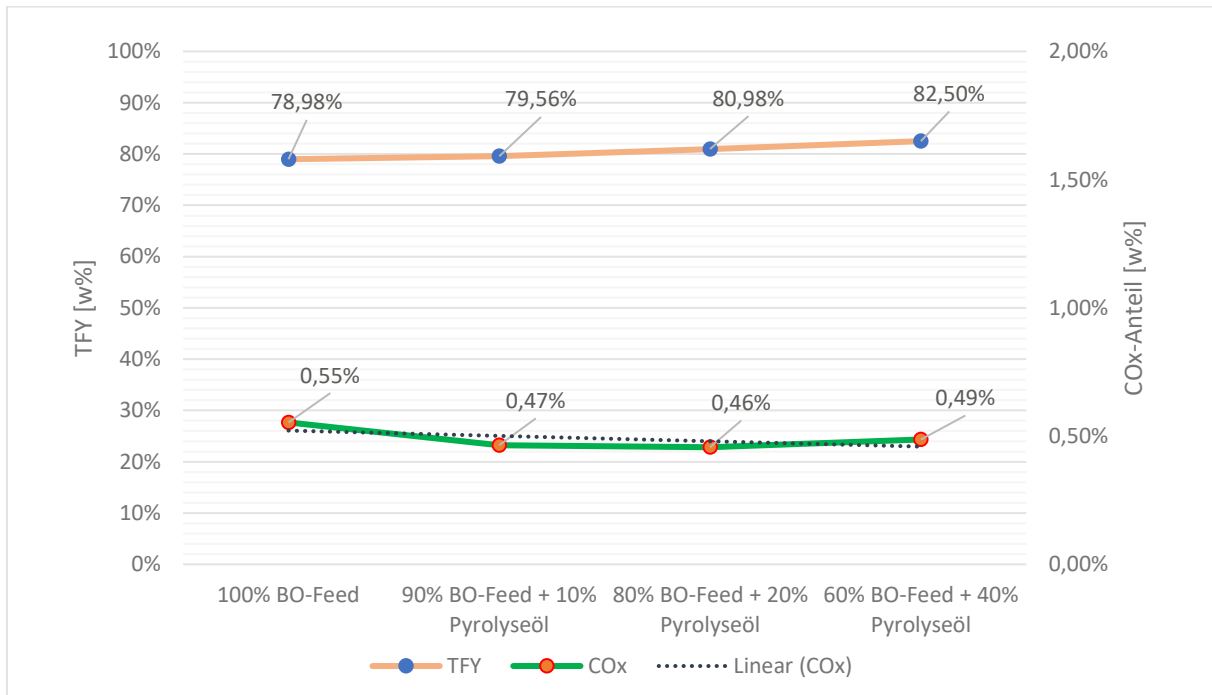


Abbildung 46: Verlauf der Konversion und der CO_x-Konzentration in der Pyrolyseöl-Versuchsreihe (feedbezogen)

Interessant ist weiters das Verhalten der Gaszusammensetzung in Abbildung 47 zwischen dem 10 und dem 20 w% Pyrolysat-Versuch. Während zwischen 0 und 10 w% Beimischung der Gas Lump um ca. 1,5 w% abnimmt, beträgt diese Differenz zwischen dem 10 und dem 20 w% Versuch fast 4 w%.

Diese überproportionale Abnahme des Gas-Lumps zeigt sich vice-versa als Zunahme im Benzin Lump, während sich LCO, Rückstand und Koks relativ konstant halten. Dieser Trend setzt sich nicht auf den nächst höherdosierten Versuch fort. Hierzu wäre ein Versuch mit einer Beimischungsrate zwischen 10 und 20 w% Pyrolysat in VGO interessant, um das Verhalten der Lumpanteile näher zu untersuchen.

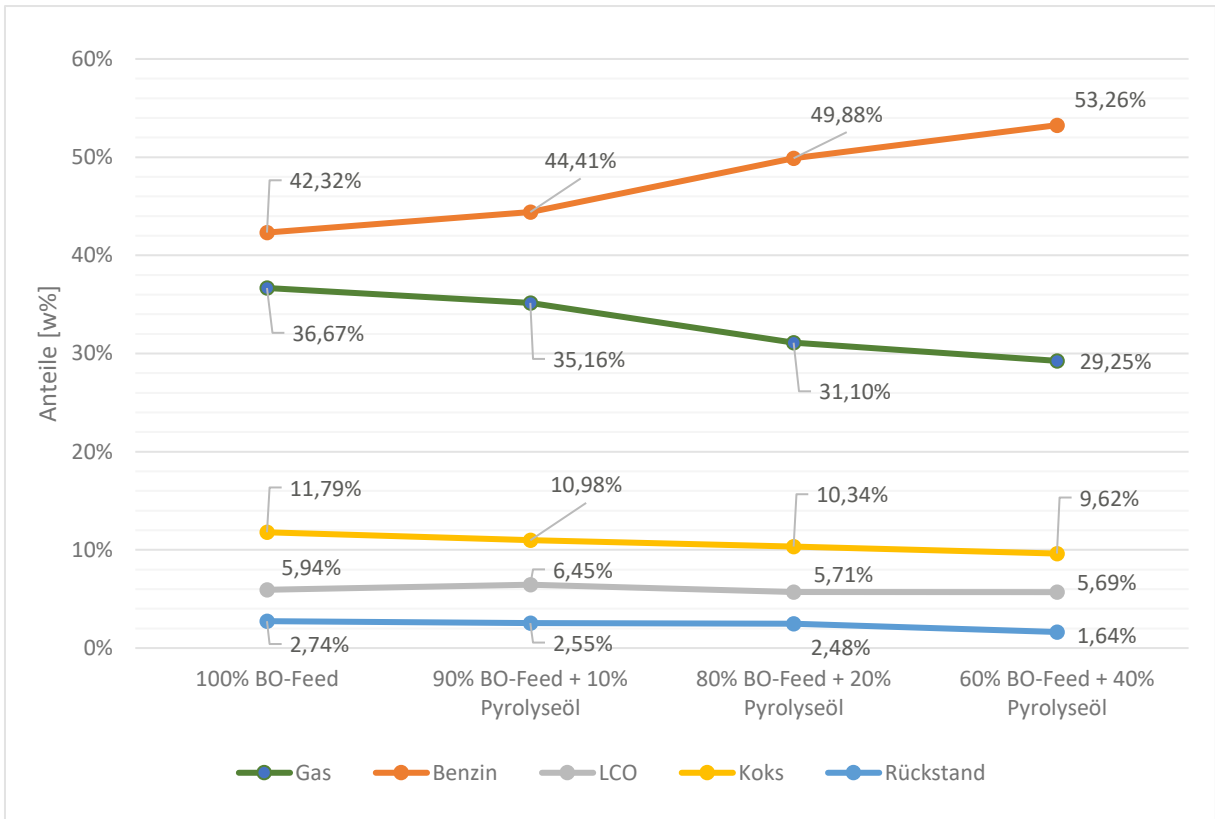


Abbildung 47: Verhalten des Gas- und Benzin-Lumps (feedbezogen)

5.3.2. Analyse des Gas-Lumps

Wie in der DAO-Reihe wurde auch hier der Gasanteil detailliert ausgewertet. Dabei wurde naturgemäß besonderer Fokus auf die wertvollsten Komponenten, die Olefine, gelegt. Die folgenden Abbildungen zeigen die Produktgaszusammensetzung für die unterschiedlichen Feedzusammensetzungen.

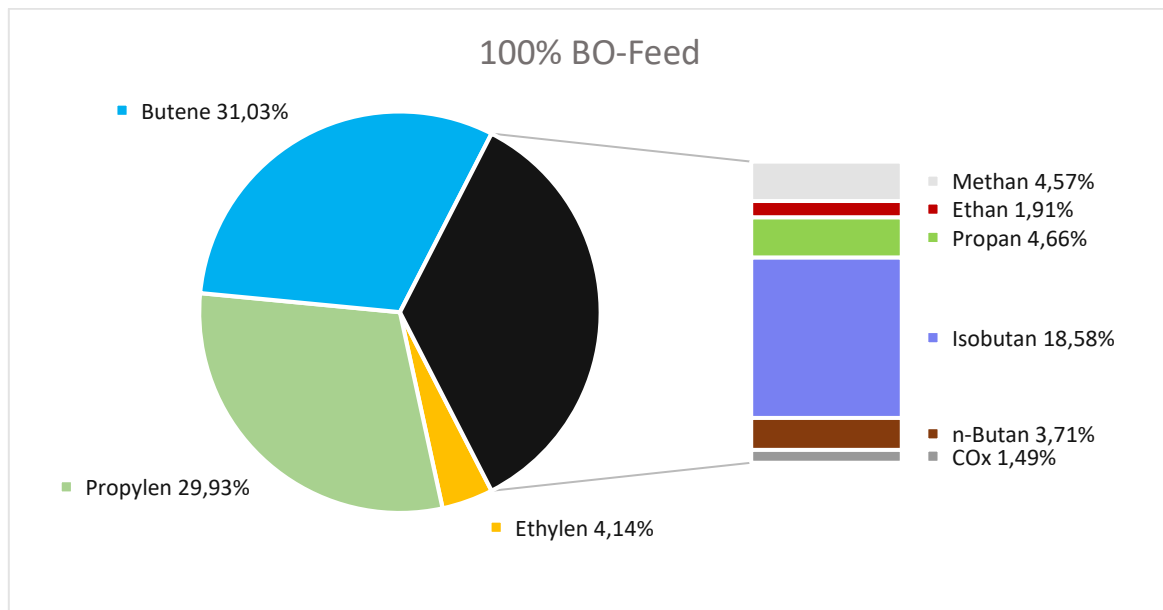


Abbildung 48: Produktgaszusammensetzung 100 w% BO Standard Feed (gasbezogen)

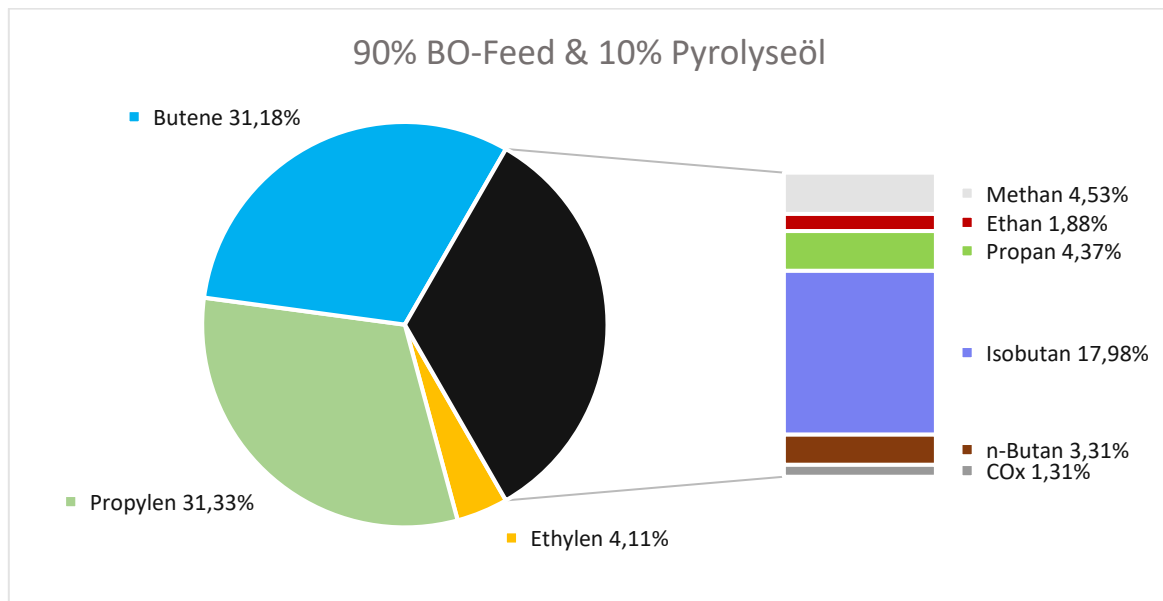


Abbildung 49: Produktgaszusammensetzung bei 10 w% Pyrolyseöl (gasbezogen)

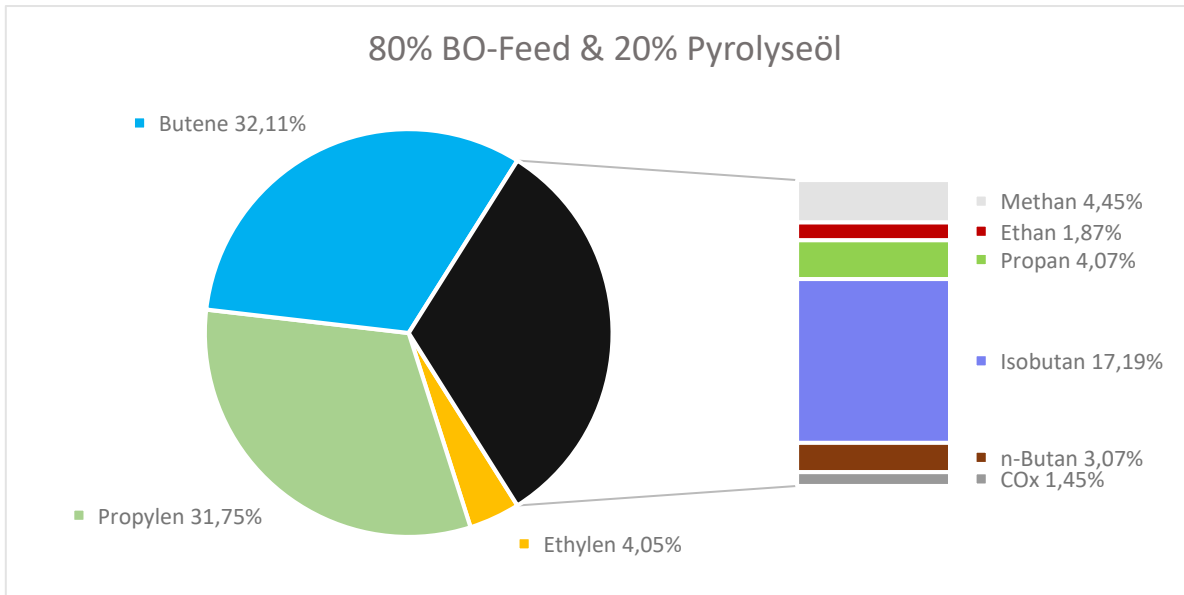


Abbildung 50: Produktgaszusammensetzung 20 w% Pyrolyseöl (gasbezogen)

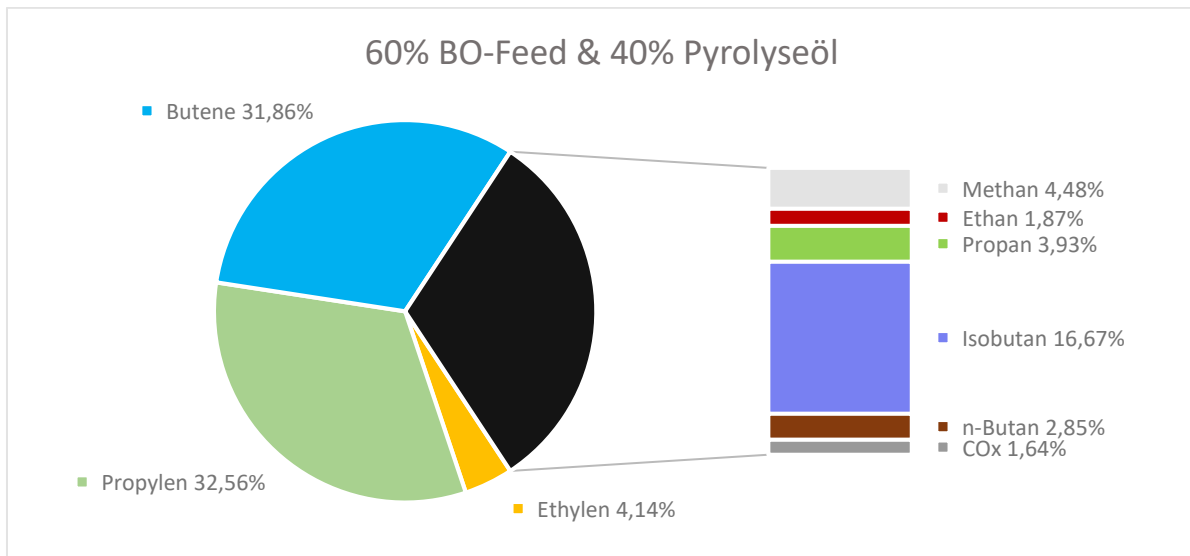


Abbildung 51: Produktgaszusammensetzung 40 w% Pyrolyseöl (gasbezogen)

Abbildung 48 bis 51 zeigen, dass die Gaszusammensetzung bei der Beimischung von Pyrolsatsat durchaus positiv beeinflusst wurde. Die für die petrochemische Industrie besonders interessante Propylenausbeute steigt von 29,9 auf über 32,5 w% an. Dieser Trend setzt sich in geringerem Maße auch bei der Gruppe der Butene (31,0 zu 31,9 mit einem relativen Maximum von 32,1 w% bei 20 w% Pyrolyseöl im Feed) fort. Diese Zunahme geht zu Lasten der Alkane, welche aber zur Wertschöpfung weniger beitragen als die Olefine.

Das Co-Processing von VGO und Pyrolyseöl bringt also absolut gesehen weniger Produktgas hervor, welches aber qualitativ besser ist. Die gesunkene Gasausbeute ist allerdings im Kontext einer Erhöhung des Benzinanteils zu sehen.

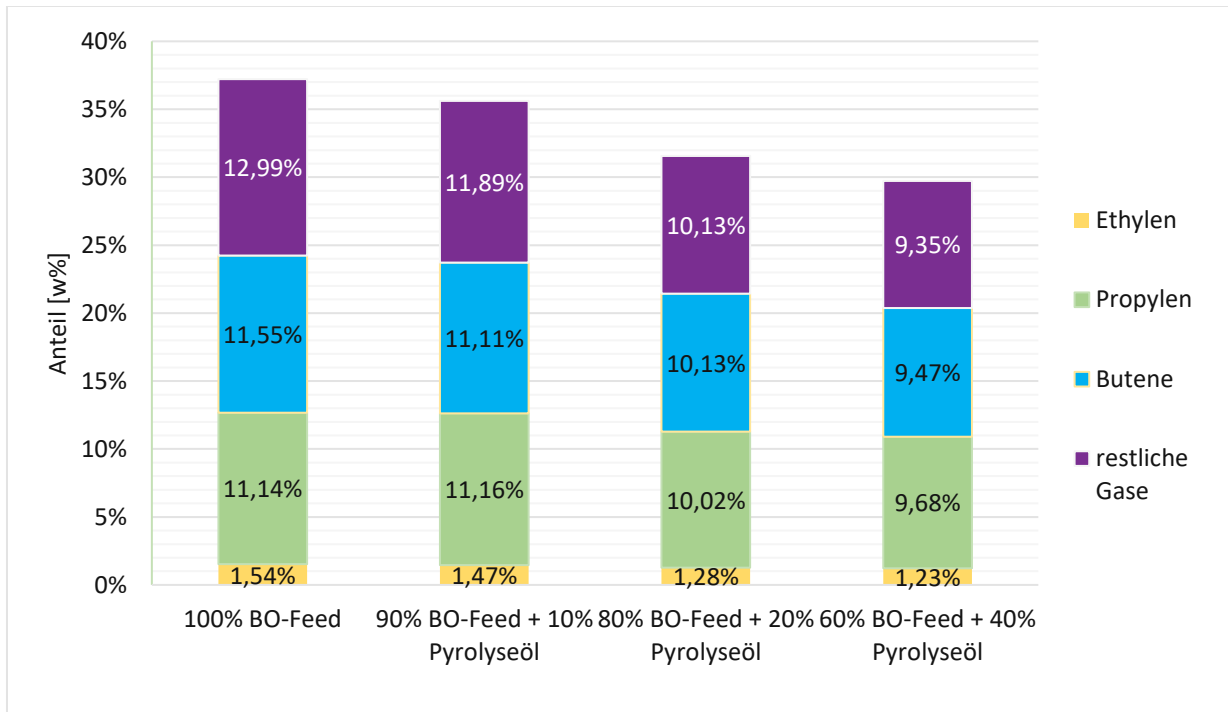


Abbildung 52: Verschiebung des Produktgasspektrums mit steigendem Kondensat-Anteil (feedbezogen)

Ein Erklärungsansatz für dieses Verhalten des Gasanteils kann abermals der hohe Aromatenanteil im Pyrolyseöl sein. Sie reduzieren durch ihren niedrigen Wasserstoffgehalt anteilig den Gesamtwasserstoffanteil im Feed, woraus die vermehrte Bildung ungesättigter Verbindungen resultiert.

Eine Tabelle mit detaillierteren Ergebnissen ist im Appendix zu finden.

5.4. VGO-Light Versuchsreihe

Wie erwähnt, ist die Pilotanlage eigentlich nicht für die Verarbeitung von so schweren Feedstocks wie der Vakuumgasöl-Fraktion aus der Bayernoil Raffinerie Neustadt entwickelt worden. Die Versuchsreihen waren nur unter erschwerten Bedingungen möglich, außerdem mussten zum Erreichen einer annehmbaren Laufzeit der Anlage einige Parameter adaptiert werden. Um die Problematik weiter zu untersuchen, wurde bei unverändertem Katalysator (Fortress™) leichtes VGO aus einer für Olefin- und Benzinausbeute optimierten Raffinerie verwendet.

Die Anlagenbetriebsparameter wurden dabei am Standardanlagenbetrieb orientiert (0,1 NI/min Stützfluidisierung und 2,5 kg/h Feedrate), wobei die mittlere Risertemperatur bei 530 °C gehalten wurde. Die Standardbetriebsparameter der BO-Versuchsreihe waren 5 NI/min Stützfluidisierung und 1,5 kg/h Feedrate.

Durch die vorgenommenen Änderungen ist die direkte Vergleichbarkeit der BO und der VGO-Light Versuche nicht optimal, durch das Einhalten der mittleren Risertemperatur sind aber gewisse Tendenzen ableitbar.

5.4.1. Lumpanteil und Konversion

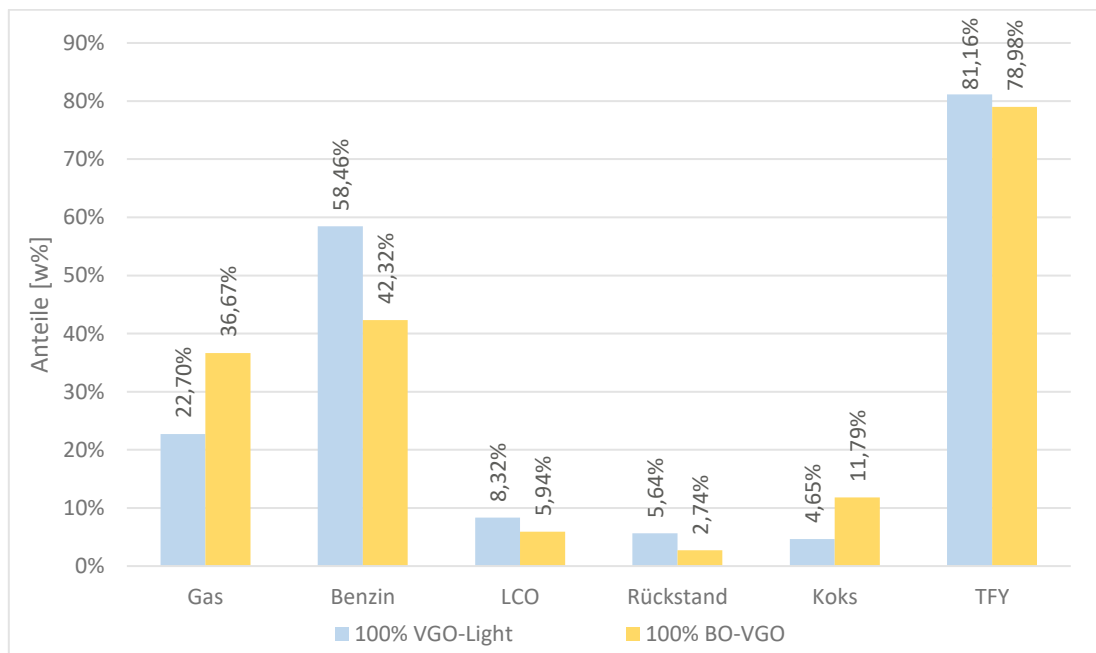


Abbildung 53: Lumps der Vergleichsversuchsreihe (feedbezogen)

Betrachtet man die Lumps genauer, erkennt man die Unterschiede zwischen den Feeds und deren Crackverhalten deutlich. Fortress™ ist auf Maximierung der Benzinfraktion hin optimiert, was sich in der verringerten Gasausbeute zeigt. Der beinahe doppelt so hohe Aromatengehalt des Light-VGOs findet sich zu einem großen Teil in der Benzin-, LCO- und in der Rückstandsfraktion und wird nicht weiter zu kurzkettigen gasförmigen Produkten prozessiert. Aufgrund des geringeren Anteils von sehr schweren Anteilen im VGO ist auch der Koksanteil wesentlich geringer. Tabelle 14 liefert einen Überblick über die erhaltenen Lumpanteile.

Tabelle 14: Lump-Daten Vergleichsversuchsreihe (feedbezogen)

	Anteile Lumps Feedvergleich Versuchsreihe [w%]						
	Gas	Benzin	LCO	Rückstand	Koks	TFY	CO _x
100% VGO-Light	22,70	58,46	8,32	5,64	4,65	81,16	0,23
100% BO-VGO	36,67	42,32	5,94	2,74	11,79	78,98	0,55

Durch den Ausgleich zwischen Zunahme im Benzin-Lump und Abnahme im Gas-Lump, ergeben sich vergleichbare Konversionswerte. Für VGO-Light lag der Total Fuel Yield bei 81,2 w%, beim BO-VGO bei knapp 79 w%.

5.4.2. Analyse des Gas-Lumps

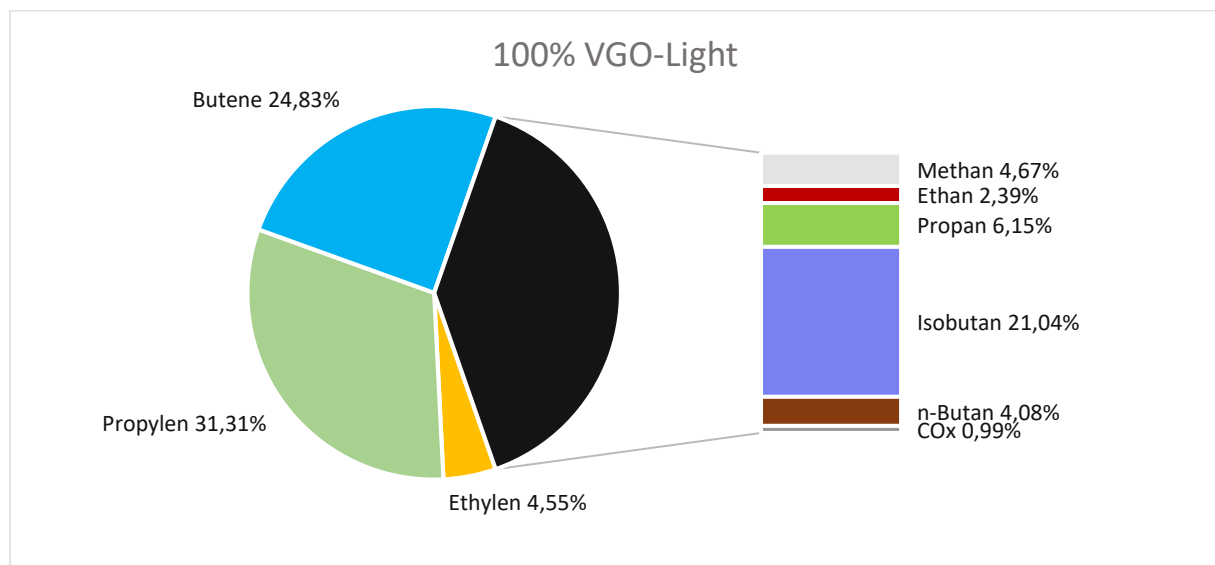


Abbildung 54: Produktgaszusammensetzung 100 w% VGO-Light (gasbezogen)

Abbildung 54 zeigt die Zusammensetzung des entnommenen Produktgases. Der Ethylenanteil steigt, wie in Abbildung 54 ersichtlich, bei Verwendung von Light-VGO kaum an (plus 0,4 w%), etwas deutlicher ist die Zunahme beim Propylenanteil (plus 1,38 w%). Hingegen geht die Ausbeute der Butene deutlich zurück (von 31,0 auf 24,8 w%). Die unterschiedliche Zunahme von Ethylen- und Propylenanteil lässt sich durch den absolut gesehen höheren Propylenanteil im Produktgas erklären. Auch bei den Alkanen ist größtenteils eine Zunahme im 1,5 bis 2,5 w% Bereich zu beobachten. Diese Erhöhungen gehen zu Lasten des Butenanteils, welcher um 6,2 w% abnimmt.

Zum Vergleich ist nachfolgen in Abbildung 55 der 100 w% BO-VGO Versuch dargestellt.

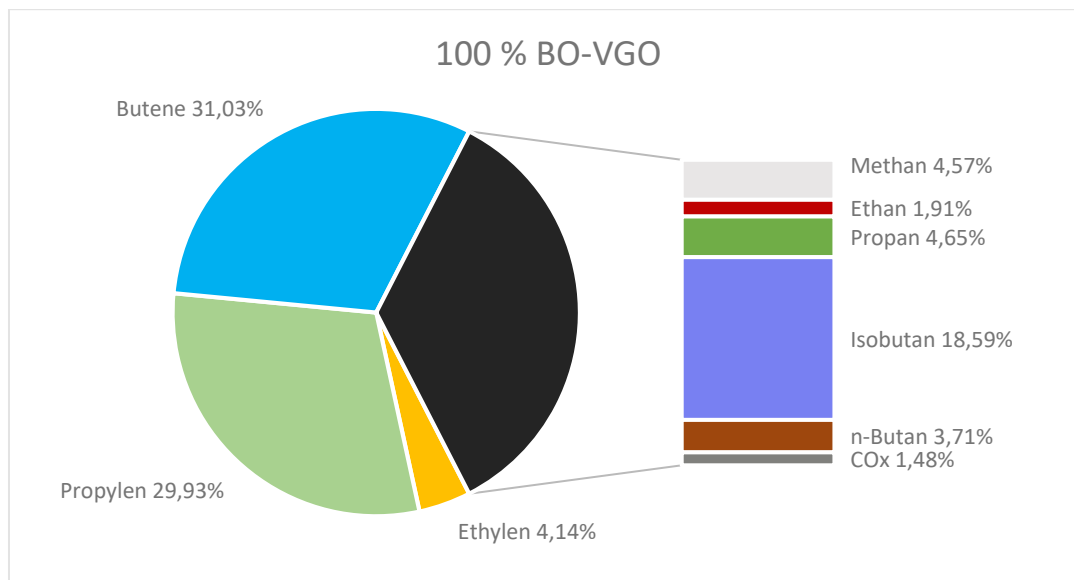


Abbildung 55: Produktgaszusammensetzung 100 w% BO-VGO (gasbezogen)

Ingesamt geht bei Verwendung von VGO-Light der Anteil der Olefine (Ethylen, Propylen und Butene) von 65,1 auf 60,7 w% zurück.

Die Ergebnisse bestätigen damit, im Rahmen der Möglichkeiten dieser Arbeit, die gute Abstimmung des Katalysators auf sehr schwere Einsatzstoffe wie den BO-Feed.

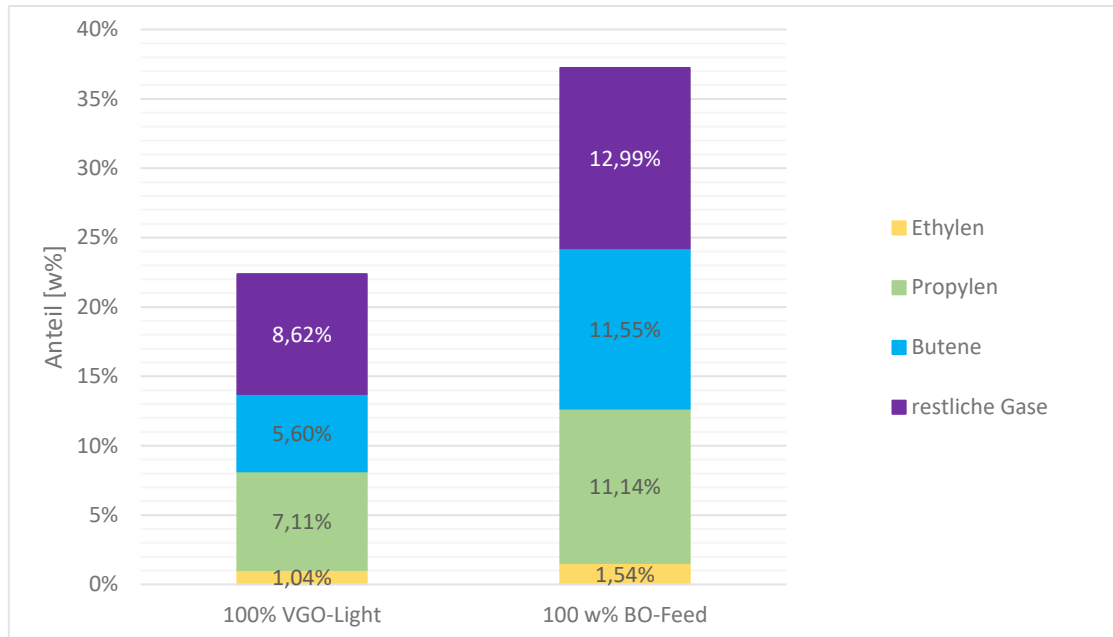


Abbildung 56: Verschiebung des Produktgasspektrums bei Feedwechsel (feedbezogen)

Abbildung 56 verdeutlicht den Unterschied im Produktspektrum bei der Verwendung von hydriertem VGO mit Fortress™ als Katalysator. Obwohl gasbezogen der Propylenanteil zunimmt, fällt insgesamt die Gasausbeute ab. Feedbezogen gehen dadurch alle Olefinanteile zurück, der Butenanteil halbiert sich.

Eine Tabelle mit detaillierteren Ergebnissen ist im Appendix zu finden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, die Auswirkungen von zwei verschiedenen Vakuumgasölsubstituenten auf den Betrieb einer FCC-Pilotanlage und das Produktspektrum derselben zu untersuchen. Dabei wurde Vakuumgasöl (VGO) aus der Bayernoil Raffinerie Neustadt mit Deasphalted Oil (DAO) oder mit Kunststoffpyrolysekondensat der Fa. ARCUS Greencycling gemischt, um die Auswirkungen auf das Produktspektrum zu analysieren. Die stoffliche Verwertung von sowohl Pyrolysekondensat aus Kunststoffabfällen als auch der sehr schweren Rückstandsfraktion aus der Vakuumdestillation (Ausgangstoff für DAO) trägt zu einer Verringerung der Treibhausgasemission, insbesondere Kohlenstoffdioxid, bei. Aufgrund der Reduktion von Kunststoffabfällen wirkt es auch dem grassierenden Müllproblem entgegen.

In einer ersten Versuchsreihe wurden Gemische aus 50 w% BO-VGO und 50 w% Deasphalted Oil (DAO) als Feed in eine FCC-Anlage gefahren. Zu Vergleichszwecken wurde ein Benchmark-Versuch mit 100 w% VGO durchgeführt, mit welchem die geänderten Produktzusammensetzungen verglichen wurden. Des Weiteren wurde VGO in einem Versuch komplett durch DAO ersetzt.

Die Ergebnisse dieser ersten Versuchsreihe waren zwiespältig. Einerseits haben sich Gas- (von 36,7 auf 33,4 w%) und Benzinanteil (von 42,3 auf 35,0 w%) im Produkt verringert, andererseits war die LCO- (5,9 zu 11,6 w%) und Rückstandsausbeute (von 2,7 auf 7,2 w%) höher. Ein wichtiger Aspekt war die annähernd konstante Koksproduktion, welche um einen Mittelwert von 12,4 w% schwankt. Dies lässt den Schluss zu, dass ein Anlagenbetrieb mit Teilsubstitution von VGO durch DAO thermisch-energetisch möglich wäre. Hier wäre allerdings weitere Forschung zur Optimierung nötig, da unter den derzeit vorherrschenden Betriebsparametern der Anlage der Betrieb mit DAO Einbußen in der Wertschöpfung bedeuten würde.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde BO-VGO mit variablen Anteilen Kunststoffpyrolysekondensat (in Ausmaß von 10, 20 und 40 w%) gemischt und in der Pilotanlage prozessiert. Beim Co-Feeding von VGO und Pyrolysat ist durchaus von positiven Entwicklungen im Produktspektrum zu sprechen. Koks- (11,8 auf 9,6 w%), Rückstands- (2,7 auf 1,6 w%) und LCO-Lump (5,9 auf 5,7 w%) gingen zurück, die Benzinausbeute (42,3 zu 53,3 w%) stieg aber so stark an, dass die Konversion mit steigender VGO-Substitution immer besser wurde. Der Gas-Lump ging anteilmäßig zurück (von 36,7 auf 29,7 w%), die wertvolle Propylen-Fraktion stieg aber gasbezogen an (29,9 auf 32,6 w%).

Zu diesem Aspekt wären weitere Untersuchungen nötig, um die Auswirkungen von sowohl nieder- als auch hochprozentualen Pyrolyseöl-Beimischungsraten zu untersuchen. So könnten vielleicht synergetische Effekte der maximierten Benzin- und Propylenausbeute bei Pyrolysat-Beimischung gefunden und optimiert werden.

Die letzte Versuchsreihe hatte das Ziel, Daten zum Verhalten des Katalysators in der Versuchsanlage zu erhalten und die Frage zu klären, ob ein stabiler Betrieb über längere Zeiträume mit dieser Katalysator-/Anlagenkombination möglich ist. Hier hat sich gezeigt, dass bei Verwendung von Light-VGO keine der im entsprechenden Kapitel genannten Probleme auftraten. Bei den Produkten konnte die Erhöhung des Benzinanteils im Vergleich zu einem Katalysator, der auf Maximieren der Propylenausbeute bei hydriertem VGO als Einsatzstoff hin optimiert ist, beobachtet werden. Im Umkehrschluss zeigte Fortress™ mit schwerem Einsatzstoff eine sehr hohe Olefinausbeute bei gleichzeitig hoher Benzinausbeute. Weitere Versuche zum Anlagenbetrieb mit erhöhter mittlerer Risertemperatur könnten weitere Erkenntnisse liefern. Außerdem wären Versuche mit schwerem Einsatzstoff (BO-VGO) und einem Olefin-Orientierten Katalysator für hydriertes VGO nötig, um tiefgreifende Schlüsse ziehen zu können.

Prinzipiell sind sowohl DAO als auch Kunststoffpyrolysekondensat als FCC-Einsatzstoff bzw. als Mixed Feedstock zusammen mit VGO geeignet.

7. Appendix

7.1. Anhang A

Tabelle 15: Anlagenbetriebsparameter

Temperaturen [°C]		Basecase	BO_DAO50	BO_DAO100	BO_PYRO10
Riser (gemittelt)		532	531	531	531
Feed-Inlet		368	367	367	370
Regenerator		620	620	620	620
Freeboard		670	670	670	670
Röhrenofen		390	390	390	395
Fluidisierungen [Nl/min]					
N ₂	Riser	5	5	5	5
	Boden	4	4	10	4
	Siphon	12	12	12	12
Luft	Cooler	8	8	8	8
	Regenerator	32,7	31,7	32,7	34,7
Parameter					
Katalysatorumlauftrate		0,87	0,84	0,87	0,93
Feedrate		1,47	1,45	1,52	1,44
C/O Ratio		35	35	35	39

Temperaturen [°C]		BO_PYRO20	BO_PYRO40	Fort_VGO30
Riser (gemittelt)		531	531	527
Feed-Inlet		369	366	328
Regenerator		620	620	610
Freeboard		670	670	670
Röhrenofen		395	390	365
Fluidisierungen [Nl/min]				
N ₂	Riser	5	5	0,1
	Boden	4	4	4
	Siphon	12	12	10
Luft	Cooler	8	8	8
	Regenerator	32,7	32,7	29,7
Parameter				
Katalysatorumlauftrate		0,78	0,81	0,55
Feedrate		1,52	1,5	2,48
C/O Ratio		31	32	14

7.2. Anhang B

Tabelle 16: Detaillierte Analyseergebnisse DAO-Versuchsreihe

Charge	Anteile - Gase feedbezogen [w%]						
	CO	CO ₂	Methan	Ethan	Ethylen	Propan	Propylen
100% BO-Feed	0,21%	0,34%	1,70%	0,71%	1,54%	1,73%	11,14%
50% BO-Feed + 50% DAO	0,21%	0,33%	2,03%	0,90%	1,72%	1,54%	10,67%
100% DAO	0,28%	0,33%	2,35%	1,11%	1,84%	1,32%	10,25%
	Isobutan	1-Buten	Isobuten	n-Butan	Trans-2-Buten	cis-2-Buten	Konversion
100% BO-Feed	6,92%	2,30%	3,77%	1,38%	3,17%	2,31%	78,98%
50% BO-Feed + 50% DAO	5,55%	2,23%	3,76%	1,12%	3,05%	2,22%	72,96%
100% DAO	4,14%	2,25%	3,93%	0,89%	3,06%	2,23%	68,37%

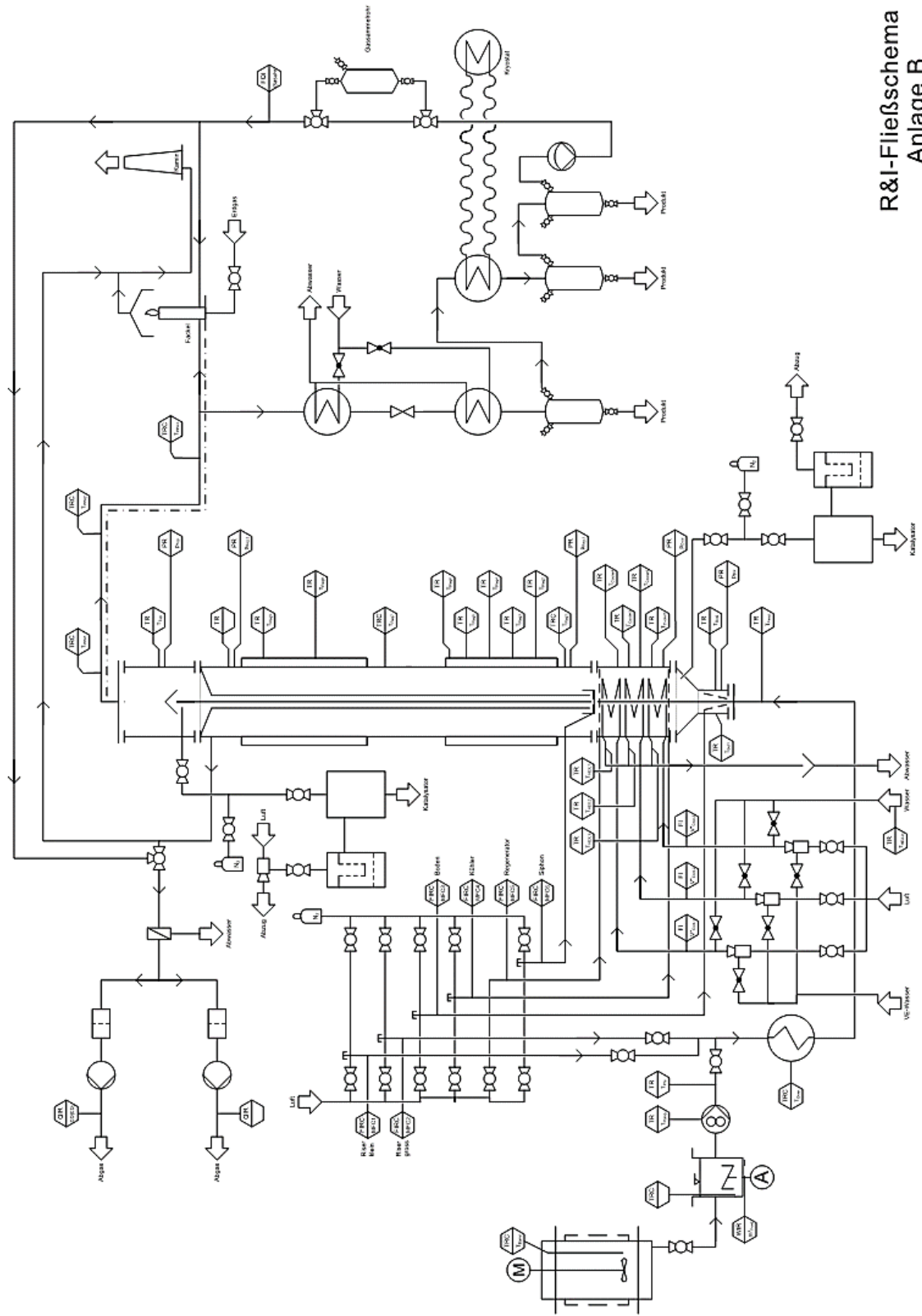
Tabelle 17: Detaillierte Analyseergebnisse Pyrolyseöl Versuchsreihe

Charge	Anteile - Gase feedbezogen [w%]						
	CO	CO ₂	Methan	Ethan	Ethylen	Propan	Propylen
100% BO	0,21%	0,34%	1,70%	0,71%	1,54%	1,73%	11,14%
90% BO + 10% PO	0,23%	0,24%	1,62%	0,67%	1,47%	1,56%	11,16%
80% BO + 20% PO	0,20%	0,25%	1,40%	0,59%	1,28%	1,28%	10,02%
60% BO + 40% PO	0,22%	0,27%	1,33%	0,56%	1,23%	1,17%	9,68%
	Isobutan	1-Buten	Isobuten	n-Butan	Trans-2-Buten	cis-2-Buten	Konversion
100% BO	6,92%	2,30%	3,77%	1,38%	3,17%	2,31%	78,98%
90% BO + 10% PO	6,41%	2,24%	3,68%	1,18%	3,01%	2,19%	79,56%
80% BO + 20% PO	5,42%	2,05%	3,38%	0,97%	2,73%	1,97%	80,98%
60% BO + 40% PO	4,96%	1,94%	3,18%	0,85%	2,53%	1,82%	82,50%

Tabelle 18: Detaillierte Analyseergebnisse Vergleichsversuchsreihe

Charge	Anteile - Gase feedbezogen [w%]						
	CO	CO ₂	Methan	Ethan	Ethylen	Propan	Propylen
100% BO	0,21%	0,34%	1,70%	0,71%	1,54%	1,73%	11,14%
100% VGO-Light	0,08%	0,15%	1,07%	0,55%	1,04%	1,41%	7,18%
	Isobutan	1-Buten	Isobuten	n-Butan	Trans-2-Buten	cis-2-Buten	Konversion
100% BO	6,92%	2,30%	3,77%	1,38%	3,17%	2,31%	78,98%
100% VGO-Light	4,83%	1,22%	1,87%	0,94%	1,53%	1,07%	81,16%

7.3. Anhang C



R&I-Fließschema
Anlage B

Abbildung 57: R&I FCC-Pilotanlage B

Literaturverzeichnis

- [1] OECD/International Energy Agency, “World Energy Outlook 2016,” 2016.
- [2] BP, “Full report – BP Statistical Review of World Energy 2019.”, 68th Edition, 2019
- [3] World Economic Forum, “The New Plastics Economy.”, 2016
- [4] J. Mills, “Polyester and Cotton: Unequal Competitors,” in *Association Française Cotonnière (AFCOT)*, 2011.
- [5] European Bioplastics, “Facts and Figures.”, 13th European Bioplastics Conference, 2019
- [6] CHF, “Licensed for The Fiber Year GmbH The Fiber Year 2018 World Survey on Textiles & Nonwovens,” 2018.
- [7] Plastics Europe, “Plastics-the Facts 2017.”, 2017
- [8] Plastics Europe, “The Compelling Facts About Plastics.”, 2008
- [9] R. Geyer, J. R. Jambeck, and K. L. Law, “Production, use, and fate of all plastics ever made,” 2017.
- [10] D. K. A. Barnes, F. Galgani, R. C. Thompson, and M. Barlaz, “Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments,” *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, vol. 364, no. 1526, pp. 1985–1998, Jul. 2009.
- [11] European Commission, “A European Strategy for Plastics in a Circular Economy.”, 2018
- [12] L. Lebreton *et al.*, “Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic,” *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, Dec. 2018.
- [13] A. R. Rahimi and J. M. Garcíá, “Chemical recycling of waste plastics for new materials production,” *Nature Reviews Chemistry*, vol. 1. Nature Publishing Group, 11-Jan-2017.
- [14] US Environmental Protection Agency, “Energy Impacts.”, 2015.
- [15] D. L. McCollum, V. Krey, and K. Riahi, “An integrated approach to energy sustainability,” *Nature Climate Change*, vol. 1, no. 9. pp. 428–429, Dec-2011.

- [16] H. Hofbauer, “*Skriptum zur Vorlesung Brennstoff und Energietechnologie*,” 2018.
- [17] International Energy Agency, “*IEA Refinery Margins - Methodology Notes*.” 2012.
- [18] P. Y. Bruice, “*Synthetic Polymers*”, *Organic chemistry*, 2016
- [19] S. Knaus, “*Vorlesungsunterlagen ‘Chemische Technologie Organischer Stoffe*.” 2019.
- [20] J. Morris, “Recycling versus incineration: an energy conservation analysis.” *Journal of Hazardous Materials*, vol 47, 1996
- [21] Plastics Europe, “*Plastics-the Facts 2019*.”, 2019
- [22] S. D. Anuar Sharuddin, F. Abnisa, W. M. A. Wan Daud, and M. K. Aroua, “A review on pyrolysis of plastic wastes,” *Energy Conversion and Management*, vol. 115. Elsevier Ltd, pp. 308–326, 01-May-2016.
- [23] J. Scheirs and W. Kaminsky, “*Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics : converting waste plastics into diesel and other fuels*”. J. Wiley & Sons, 2006.
- [24] H. Hofbauer, „*Skriptum Vorlesung Wirbelschichttechnik*.“ TU Wien, 2018.
- [25] J. Fimberger, “*Untersuchungen zur Beurteilung der Betriebsfähigkeit einer Katalytischen Crackanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht*,” 2013.
- [26] M. Berchtold, “*Optimierung der Prozesscharakteristik einer FCC-Pilotanlage zur katalytischen Konversion von schweren Einsätzen*,” 2016.
- [27] Winnacker und Küchler, “*Chemische Technologie Band 5*“. Carl Hanser Verlag, 1981.
- [28] J. Scherzer, “*Octane-Enhancing Zeolitic FCC Catalysts*. “ 1990.
- [29] Conference Proceedings, S. Ernst, “*Catalysis - Innovative Applications in Petrochemistry and Refining*,” 2011
- [30] J. B. McLean, BASF, “*Multi-Stage Reaction Catalysts (MSRC)*.” 2011
- [31] A. Reichhold, “*Entwicklung von Reaktions/Regenerationssysteme für Adsorptions-/ Desorptionsprozesse und katalytisches Cracken*,” 1996.

- [32] P. Bielansky, “*Alternative Feedstocks in Fluid Catalytic Cracking*,” 2010.
- [33] M. S. Rana, V. Sámano, J. Ancheyta, and J. A. I. Diaz, “A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua,” *Fuel*, vol. 86, no. 9 SPEC. ISS., pp. 1216–1231, 2007.
- [34] Arcus Greencycling, “Proof-of-concept,” 2019.
- [35] H. Gruber, “Einsatz von raffiniertem Glycerin in einer intern zirkulierenden FCC-Pilotanlage,” 2016.
- [36] M. Büchele, “Einsatz von Glycerin-Rapsöl-Mischungen in einer intern zirkulierenden FCC-Pilotanlage,” 2017.
- [37] M. Czech, “Katalytisches Niedertemperatur-Cracken von pflanzlichen Ölen in einem intern zirkulierenden Wirbelschichtsystem,” 2016.
- [38] M. Swoboda, “Katalytische Spaltung von Vakuumgasöl unter Verwendung von seltenerdreduzierten Katalysatoren,” 2012.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Produktion und Verbrauch von Erdöl Weltweit & Regional [Mio. bpd] [2]	4
Abbildung 2: Lebensdauervertelung von verschiedenen Kunststoffherzeugnissen [9]	5
Abbildung 3: Great Pacific Garbage Patch [12].....	7
Abbildung 4: Schematisches Blockflussdiagramm einer Raffinerie [16]	11
Abbildung 5: Produkte von Raffinerien in Nordwesteuropa [17]	14
Abbildung 6: Prinzipieller Aufbau von Polymeren [18]	15
Abbildung 7: Schematische Struktur von Kunststoffen [19].....	16
Abbildung 8: Schematische Darstellung eines entspannten und eines gedehnten Elastomers [19]	17
Abbildung 9: Vereinfachte Darstellung Vernetzungsstruktur Elastomere und Duroplaste [19].....	17
Abbildung 10: Nutzung / Deponierung von Kunststoffabfällen in Europa [21]	19
Abbildung 11: Beispielhafte Produktverteilung thermischer und katalytischer Pyrolyseprozesse [23]	21
Abbildung 12: Vereinfachtes Druck-/Geschwindigkeitsdiagramm einer Wirbelschicht [24].....	23
Abbildung 13: Fluidisierungszustände einer Wirbelschicht [24]	24
Abbildung 14: Lockerungspunkt bei unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen	25
Abbildung 15: Kräftegleichgewicht am Einzelpartikel	27
Abbildung 16: Charakteristische Eigenschaften von Partikeln in Geldart-Klassen [24]	29
Abbildung 17: Partikelklassifikation nach Geldart [24].....	30
Abbildung 18: Kettellänge der Crackprodukte abhängig von der Crackingmethode.....	31
Abbildung 19: Bildung eines Carbeniumions an einem Lewis-Säurezentrum [25]	32
Abbildung 20: Bildung eines Carbeniumions an einem Brönsted-Säurezentrum [25]	33
Abbildung 21: Säurezentren in Zeolithen [26].....	33
Abbildung 22:Reaktivität der Carbeniumionen in zunehmender Reihenfolge [25]	34
Abbildung 23: β -Spaltung ionisierter Kohlenwasserstoffe [25].....	34
Abbildung 24: Isomerisierung eines Carbeniumions[25].....	35
Abbildung 25: Schematische Abbildung des UOP-Verfahrens [27].....	37
Abbildung 26: Prozentuale Verteilung von Nickel und Vanadium abhängig von der Distanz zum Partikelkern [30].....	39

Abbildung 27: Schematischer Aufbau des Fortress Katalysatorpartikels im Vergleich zu konventionellen Katalysatoren [30]	39
Abbildung 28: REM-Aufnahme vom Katalysatorquerschnitt [30]	40
Abbildung 29: Verteilungssummenfunktion und Verteilungsdichtefunktion des verwendeten Fortress™ Katalysators	40
Abbildung 30: Schematischer Aufbau der Technikumsanlage	42
Abbildung 31: Blockschaltbild der FCC-Pilotanlage.....	43
Abbildung 32: Siedeverläufe von BO VGO, VGO-Light und DAO im Vergleich.....	47
Abbildung 33: Siedekurve ARCUS Pyrolysekondensat [34].....	50
Abbildung 34: Das Lump-Modell [35].....	51
Abbildung 35: Produkt- und Abgasanalysepfade [36]	52
Abbildung 36: Prozessfließbild der Probenentnahmestelle [37]	53
Abbildung 37: SimDest Boiling Range.....	56
Abbildung 38: Regeneratordruckverlust bei einer Umlaufratenmessung [38].....	58
Abbildung 39: Lumps der DAO Versuchsreihe (feedbezogen)	63
Abbildung 40: Verlauf der Konversion und der CO _x -Konzentration in der DAO-Versuchsreihe (feedbezogen)	64
Abbildung 41: Produktgaszusammensetzung 100 w% BO – VGO Feed (gasbezogen)	64
Abbildung 42: Produktgaszusammensetzung bei 50 w% DAO Feedanteil (gasbezogen)	65
Abbildung 43: Produktgaszusammensetzung 100 w% DAO Feed (gasbezogen).....	65
Abbildung 44: Verschiebung des Produktgasspektrums mit steigendem DAO-Anteil (feedbezogen). 66	
Abbildung 45: Lumps der Pyrolysekondensat Versuchsreihe (feedbezogen).....	67
Abbildung 46: Verlauf der Konversion und der CO _x -Konzentration in der Pyrolyseöl-Versuchsreihe (feedbezogen)	69
Abbildung 47: Verhalten des Gas- und Benzin-Lumps (feedbezogen).....	70
Abbildung 48: Produktgaszusammensetzung 100 w% BO Standard Feed (gasbezogen).....	71
Abbildung 49: Produktgaszusammensetzung bei 10 w% Pyrolyseöl (gasbezogen)	71
Abbildung 50: Produktgaszusammensetzung 20 w% Pyrolyseöl (gasbezogen)	72
Abbildung 51: Produktgaszusammensetzung 40 w% Pyrolyseöl (gasbezogen)	72

Abbildung 52: Verschiebung des Produktgasspektrums mit steigendem Kondensat-Anteil (feedbezogen).....	73
Abbildung 53: Lumps der Vergleichsversuchsreihe (feedbezogen).....	74
Abbildung 54: Produktgaszusammensetzung 100 w% VGO-Light (gasbezogen).....	75
Abbildung 55: Produktgaszusammensetzung 100 w% BO-VGO (gasbezogen).....	76
Abbildung 56: Verschiebung des Produktgasspektrums bei Feedwechsel (feedbezogen).....	77
Abbildung 57: R&I FCC-Pilotanlage B	82

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Produktklassen und Anteile von Raffinerien in Nord-West Europa [17]	14
Tabelle 2: Kenndaten Fortress™ Katalysator	41
Tabelle 3: Anlageneckdaten Technikumsanlage.....	43
Tabelle 4: Feedzusammensetzung.....	46
Tabelle 5: Kenndaten BO VGO	48
Tabelle 6: Kenndaten VGO-Light.....	48
Tabelle 7: Kenndaten DAO.....	49
Tabelle 8: Kenndaten ARCUS Pyrolysekondensat [34]	50
Tabelle 9: Parameter des Gaschromatographen	54
Tabelle 10: Parameter SimDest.....	55
Tabelle 11: Ascheanteile der Feeds.....	61
Tabelle 12: Lump-Daten DAO Versuchsreihe (feedbezogen).....	63
Tabelle 13: Lump-Daten Kunststoffpyrolysat Versuchsreihe (feedbezogen).....	68
Tabelle 14: Lump-Daten Vergleichsversuchsreihe (feedbezogen)	75
Tabelle 15: Anlagenbetriebsparameter.....	80
Tabelle 16: Detaillierte Analyseergebnisse DAO-Versuchsreihe	81
Tabelle 17: Detaillierte Analyseergebnisse Pyrolyseöl Versuchsreihe.....	81
Tabelle 18: Detaillierte Analyseergebnisse Vergleichsversuchsreihe.....	81

Formelzeichen

Re	Reynoldszahl [-]
Ar	Archimedeszahl [-]
A_i	Querschnittfläche [m ²]
ε	Porosität [-]
H	Höhe [m]
ρ_p	Partikeldichte [kg/m ³]
O_p	Oberfläche – Partikel [m ²]
ρ_g	Gasdichte [kg/m ³]
U_i	Geschwindigkeit [m/s]
d_{SV}	Sauterdurchmesser [m]
V_p	Volumen – Partikel [m ³]
ρ_b	Schüttdichte [kg/m ³]
φ	Formfaktor [-]
Δp	Druckverlust [Pa]
g	Erdbeschleunigung [m/s ²]
\dot{V}	Volumenstrom [m ³ /s]
m_i	Masse [kg]
\dot{m}_i	Massenstrom [kg/h]
t	Zeit [s]
d_i	Durchmesser [m]
T_i	Temperatur [K]
μ	Viskosität [Pa·s]
p_i	Druck [Pa]
c_w	Widerstandsbeiwert [-]