





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

## Kurzfassung

Der Fluid Catalytic Cracking (FCC)-Prozess ist einer der vielversprechendsten Prozesse um auf die steigende Nachfrage nach petrochemischen Grundstoffen wie Olefinen zu reagieren und steht im Mittelpunkt von Bestrebungen, nicht-fossile Kohlenstoffquellen zu erschließen.

Im Zuge dieser Arbeit wurden zwei Versuchsteile an der FCC-Pilotanlage der TU-Wien durchgeführt. Die Anlage mit einer Höhe von 3,2 m verfügt über eine intern zirkulierende Wirbelschicht und wurde mit einer Feedrate von ca. 2,5 kg/h betrieben.

Im ersten Versuchsteil wurde untersucht, wie sich das Produktspektrum durch verschiedene Katalysatoren und Risertemperaturen beeinflussen lässt. Es wurde Vakuumgasöl (VGO) bei Risertemperaturen von 530 °C und 550 °C umgesetzt, einmal mit einem Zeolith Y-Katalysator mit Multi-Stage Reaction Catalyst (MSRC)-Technologie der auf hohe Benzinausbeute aus Resids optimiert ist und einmal mit einem auf Zeolite Socony Mobil (ZSM)-5 basierenden Katalysator welcher auf Propylenausbeute optimiert ist.

Unabhängig von der Temperatur war der größte Produktlump des Zeolith Y-Katalysators der Benzinlump und beim ZSM-5-Katalysator der Gaslump. Beide Katalysatoren wiesen bei 550 °C einen größeren Gaslump im Produkt auf als bei 530 °C; in etwas geringeren Ausmaß stieg auch die Konversion an. Die Olefinausbeute lies sich in beiden Fällen durch Erhöhung der Temperatur erhöhen und stieg beim Zeolith Y-Katalysator von 14,0 w% auf 16,3 w%, sowie beim ZSM-5-Katalysator von 23,9 w% auf 26,8 w%.

Im zweiten Versuchsteil wurden zwei alternative Einsatzstoffe als Co-Feeds getestet. Beim Einsatz von Kosmetikwachsen konnte für kurze Zeit ein stationärer Betrieb erreicht werden, bevor die Anlage aufgrund von Ascheablagerungen verstopfte. Bei der Analyse des Produkts zeigte sich, dass bei einer Beimischung von 10 w% Kosmetikwachsen in VGO der Gaslump in etwa dem selben Ausmaß zunahm, und zwar von 40,7 w% auf 44,8 w% bei leichter Abnahme der Konversion. Dabei stieg auch die Olefinausbeute von 27,9 w% auf 31,0 w%.

Beim Einsatz eines Bioöls, welches in einem Fast Pyrolysis-Prozess aus Lignocellulose (Kiefernholzspäne) hergestellt wurde, konnte kein stationärer Betrieb erreicht werden. Da das Pyrolyseöl mit VGO nicht mischbar war, wurde das Pyrolyseöl über einen separaten Feedstrang in die Anlage geführt. Trotz erhöhter Stützfluidisierung, bzw. leichter Absenkung der Feedeinleittemperatur, konnte die Polymerisation von Kohlehydraten und damit Verstopfungen im Feedeinleitsystem nicht verhindert werden.



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

## Abstract

The Fluid Catalytic Cracking (FCC)-process is one of the most promising processes to answer the rising demand in petrochemicals like olefins and is currently the focus of efforts to make non-fossil carbon sources available.

For this thesis experiments were conducted in two parts using the FCC pilot plant of TU Wien. The plant of 3.2 m high operates with an internally circulating fluidized bed and was run at a feed rate of about 2.5 kg/h.

In the first part it was investigated how the product spectrum can be influenced by different catalysts and riser temperatures. Vacuum gas oil (VGO) was processed at riser temperatures of 530 °C and 550 °C. One time a zeolite Y-catalyst was used which utilizes the Multi-Stage Reaction Catalyst (MSRC) technology and is optimized for high yield of gasoline from resids. The other time a zeolite Socony Mobil (ZSM)-5 based catalyst was used which is optimized for high propylene yield.

For both catalysts the biggest product lump was independent of riser temperature, with the gasoline lump being the biggest for the zeolite Y-catalyst and the gas lump being the biggest for the ZSM-5-catalyst. Both catalysts had a bigger gas lump at 550 °C compared to 530 °C, as was total fuel yield albeit to a smaller degree. In both cases olefin yield could be increased by raising the temperature. For the zeolite Y-catalyst it increased from 14.0 *w%* to 16.3 *w%* and for the ZSM-5-catalyst from 23.9 *w%* to 26.8 *w%*.

In the second part two alternative feedstocks were used at the pilot plant. While utilizing cosmetics wax as co-feed a stationary operation was maintained for a short time before the plant became congested due to ash deposits. Analysis of the product showed that an addition of 10 *w%* cosmetics wax to VGO led to roughly the same increase of the gas lump namely from 40.7 *w%* to 44.8 *w%* with a slight decrease of total fuel yield. Meanwhile yield of olefins rose from 27.9 *w%* to 31.0 *w%*.

When using a biooil as a co-feed, which was produced via the fast pyrolysis process from lignocellulose (pine wood chips), no stationary mode of operation could be accomplished. Due to the pyrolysis oil and VGO not being miscible the pyrolysis oil had to be fed to the plant via a separate feed-inlet-stream. Despite increased support fluidisation and slightly decreased feed inlet temperature, polymerisation of carbohydrates and thereby congestions in the feed inlet system could not be prevented.



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

# Danksagung

Mein Dank geht an den Leiter der Arbeitsgruppe Raffinerietechnik und Wirbelschichtsysteme, Dr. Alexander Reichhold, für seinen fachlichen Rat und dafür, dass er mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht hat.

Des Weiteren möchte ich mich bei Marco Büchele für seine Geduld und seine kompetente Anleitung bei der Durchführung der Experimente bedanken.

Ich danke auch meiner Kollegin Helene Lutz und meinem Kollegen Florian Knaus, für ihre Mithilfe und das freundschaftliche Klima im Büro.

Ganz besonderer Dank gebührt meiner lieben Freundin, Maria Rechberger, für ihre Unterstützung bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Schließlich bedanke ich mich bei meinen Eltern, Sylvia und Johannes Skrivanek, meinen Brüdern Georg, Andreas und Matthias Skrivanek sowie all meinen Freunden, für ihr Vertrauen und dafür, dass sie mir in meinem bisherigen Leben stets zur Seite standen.



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



# Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>                        | <b>13</b> |
| 1.1      | Zielsetzung . . . . .                    | 13        |
| 1.2      | Motivation . . . . .                     | 13        |
| <b>2</b> | <b>Theoretische Grundlagen</b>           | <b>17</b> |
| 2.1      | Erdöl . . . . .                          | 17        |
| 2.1.1    | Allgemein . . . . .                      | 17        |
| 2.1.2    | Eigenschaften . . . . .                  | 17        |
| 2.1.3    | Förderung . . . . .                      | 18        |
| 2.1.4    | Trennung . . . . .                       | 19        |
| 2.1.5    | Konversion . . . . .                     | 21        |
| 2.1.6    | Raffinerieprodukte . . . . .             | 23        |
| 2.2      | Der FCC-Prozess . . . . .                | 23        |
| 2.2.1    | Cracken . . . . .                        | 23        |
| 2.2.2    | Katalysatoren . . . . .                  | 28        |
| 2.2.3    | Wirbelschicht . . . . .                  | 30        |
| 2.2.4    | Prozessführung . . . . .                 | 32        |
| 2.2.5    | Einsatzstoffe . . . . .                  | 33        |
| 2.2.6    | Produktspektrum . . . . .                | 34        |
| 2.3      | Alternative Kohlenstoffquellen . . . . . | 36        |
| 2.3.1    | Biomasse . . . . .                       | 36        |
| 2.3.2    | Fast Pyrolysis . . . . .                 | 36        |
| 2.3.3    | Kosmetikwachs . . . . .                  | 38        |
| <b>3</b> | <b>Materialien und Methoden</b>          | <b>41</b> |
| 3.1      | Materialien . . . . .                    | 41        |
| 3.1.1    | Feed . . . . .                           | 41        |
| 3.1.2    | Katalysator . . . . .                    | 43        |
| 3.1.3    | Technische Gase . . . . .                | 45        |
| 3.2      | Vorversuche . . . . .                    | 46        |
| 3.2.1    | Mischbarkeit . . . . .                   | 46        |
| 3.2.2    | Aschegehalt . . . . .                    | 46        |
| 3.3      | Die FCC-Pilotanlage . . . . .            | 47        |
| 3.3.1    | Anlagenbeschreibung . . . . .            | 47        |
| 3.3.2    | Feedsystem . . . . .                     | 49        |
| 3.3.3    | Fluidisierung . . . . .                  | 50        |
| 3.3.4    | Riser . . . . .                          | 50        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 3.3.5    | Regenerator . . . . .                                  | 51        |
| 3.3.6    | Produktabsaugung . . . . .                             | 52        |
| 3.4      | Analytik . . . . .                                     | 52        |
| 3.4.1    | Gasförmiges Produkt . . . . .                          | 52        |
| 3.4.2    | Flüssiges Produkt . . . . .                            | 53        |
| 3.4.3    | Koks . . . . .   | 53        |
| 3.4.4    | Das Lump-Modell . . . . .                              | 54        |
| 3.4.5    | Feedrate . . . . .                                     | 55        |
| 3.4.6    | Umlaufrate . . . . .                                   | 55        |
| 3.4.7    | C/O-Verhältnis . . . . .                               | 56        |
| 3.4.8    | Konversion . . . . .                                   | 57        |
| <b>4</b> | <b>Ergebnisse und Diskussion</b>                       | <b>59</b> |
| 4.1      | Einfluss von Katalysator und Risertemperatur . . . . . | 59        |
| 4.1.1    | Zeolith Y-Katalysator . . . . .                        | 59        |
| 4.1.2    | ZSM-5-Katalysator . . . . .                            | 62        |
| 4.2      | Alternative Einsatzstoffe . . . . .                    | 65        |
| 4.2.1    | Kosmetikwachs als Co-Feed . . . . .                    | 65        |
| 4.2.2    | Pyrolyseöl als Co-Feed . . . . .                       | 69        |
| <b>5</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>                    | <b>73</b> |

# Formelzeichen und Abkürzungen

| Zeichen          | Größe                           | Einheit                                     |
|------------------|---------------------------------|---|
| $U$              | Lehrrohrgeschwindigkeit         | [m/s]                                       |
| $\dot{V}$        | Volumenstrom                    | [m <sup>3</sup> /s], [Nm <sup>3</sup> /min] |
| $A$              | Querschnittsfläche              | [m <sup>2</sup> ]                           |
| $\Delta p$       | Druckverlust                    | [Pa], [mbar]                                |
| $\epsilon$       | Leerraumanteil in der Schüttung | [-]   |
| $g$              | Erdbeschleunigung               | [m/s <sup>2</sup> ]                         |
| $H$              | Höhe der Schüttung              | [m]   |
| $m_P$            | Masse des Partikelkollektives   | [kg]  |
| $w$              | Massenanteil                    | [-], [w%]                                   |
| $\dot{m}_{Kat.}$ | Umlaufrate                      | [kg/s], [kg/min]                            |
| $t$              | Zeit                            | [s]   |
| $\dot{m}_i$      | Massenstrom                     | [kg/s], [kg/min]                            |
| $\rho_i$         | Dichte                          | [kg/m <sup>3</sup> ], [kg/dm <sup>3</sup> ] |
| $M_i$            | Molmasse                        | [g/mol]                                     |
| $C/O$            | Katalysator zu Öl-Verhältnis    | [-]   |

| Abkürzung | Bedeutung                                    |
|-----------|--|
| FCC       | Fluid Catalytic Cracking                     |
| VGO       | Vakuumgasöl                                  |
| LCO       | Light Cycle Oil                              |
| PAK       | Polyaromatischer Kohlenwasserstoff           |
| ZSM       | Zeolite Socony Mobil                         |
| DMS       | Distributed Matrix Structures                |
| MSRC      | Multi-Stage Reaction Catalyst                |
| UOP       | Universal Oil Products                       |
| BTG-BTL   | Biomass Technology Group — Biomass-to-Liquid |
| FID       | Flammenionisationsdetektor                   |
| WLD       | Wärmeleitfähigkeitsdetektor                  |
| GC        | Gaschromatograph                             |
| Sim-Dest  | Simulierte Destillation                      |
| RRSB      | Rosin-Rammler-Sperling-Bennet                |



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

# 1 Einleitung

## 1.1 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es zu evaluieren, wie sich das Produktspektrum beim Fluid Catalytic Cracking (FCC)-Prozess in einer Pilotanlage anhand verschiedener Katalysator- und Risertemperaturkombinationen beeinflussen lässt. Ausgehend von diesen Erkenntnissen sollten dann ein Kosmetikwachs, sowie ein Pyrolyseöl auf Basis von Kieferholzspänen, als alternative Einsatzstoffe in der FCC-Pilotanlage der TU Wien getestet werden.

## 1.2 Motivation

Trotz großer Anstrengungen den Bedarf an fossilen Energieträgern zu reduzieren, steigt die Menge an jährlich gefördertem Rohöl weiter an [1]. Dabei nehmen die Zuwachsraten jedoch kontinuierlich ab, da Rohöl als wichtigster Primärenergieträger immer mehr von Erdgas abgelöst wird [2]. Vermutlich erst ab den 2040er Jahren wird die Rohölförderung beginnen abzunehmen (siehe Abbildung 1.1). Neben der Verdrängung von Rohöl durch Erdgas wird dieser Trend auch durch den Wegfall von Verbrauchern unterstützt, insbesondere im Transportsektor der für über 60 w% des Erdölverbrauchs verantwortlich ist. In fast allen Ländern der Welt gibt es Bestrebungen die leichten bis mittelschweren Fahrzeugflotten durch elektrische Fahrzeuge zu ersetzen [3].

Der Marktanteil von elektrischen Fahrzeugen wird jedoch selbst in sehr optimistischen Szenarien bis 2040 die 50%-Marke nicht überschreiten [3]. Im Bereich Schwertransport und Luftfahrt sind mittelfristig keine Alternativen zu flüssigen Kohlenwasserstoffen als Treibstoffe absehbar [3] und der Bedarf an diesen wird vermutlich auch in den nächsten Jahrzehnten weiter steigen [1]. Parallel dazu gibt es einen rasant steigenden Bedarf an petrochemischen Grundstoffen, insbesondere den leichten Olefinen [4]. So hat sich der Bedarf an Propylen im vergangenen Jahrzehnt mehr als verdoppelt, ohne dass die Steigerung der Produktionsmengen mithalten konnte.

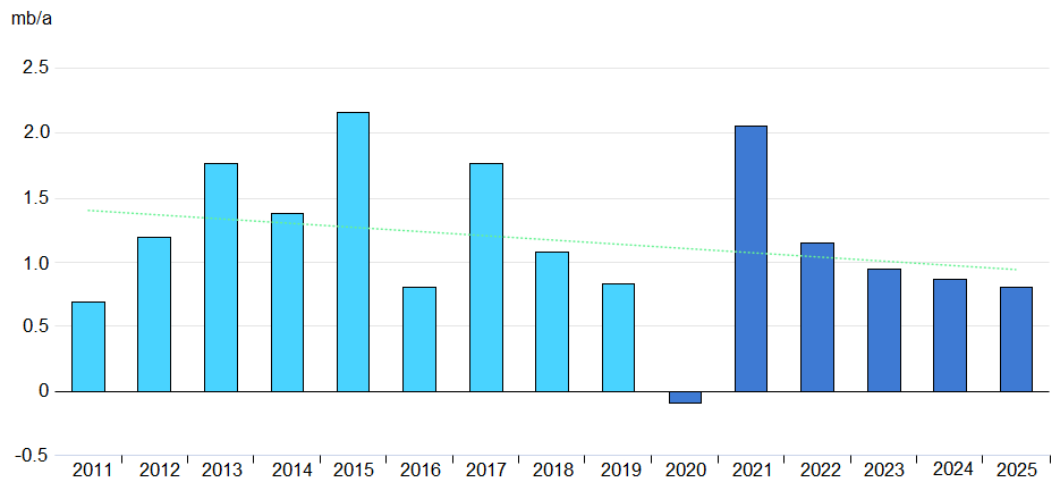


Abbildung 1.1: Globales jährliches Wachstum des Rohölbedarfs, historisch (hellblau) und Vorhersage (dunkelblau) sowie Trendlinie (grün) [1]. Das Wachstum des Rohölbedarfs wird sich vermutlich erst in den 2040er Jahren umkehren.

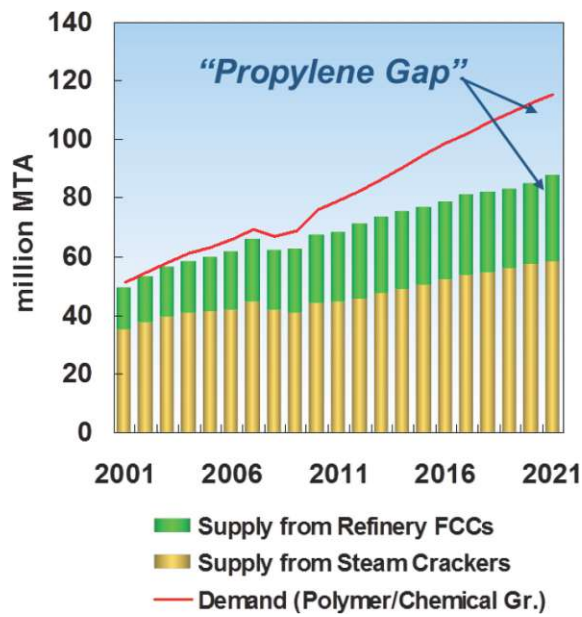


Abbildung 1.2: Entwicklung von Bedarf und Produktionsmenge von Propylen [5]. Die Steigerung der Produktionsmenge kann nicht mit dem wachsenden Bedarf mithalten. Die Diskrepanz wird auch als „Propylene Gap“ bezeichnet.

Diese Diskrepanz zwischen Produktionsmenge und Nachfrage wird auch als „Propylene Gap“ bezeichnet (siehe Abbildung 1.2) und wird sich in der näheren Zukunft vermutlich noch vergrößern [5].

Die Verarbeitung von Erdöl für die Versorgung mit flüssigen Kohlenwasserstoffen und chemischen Grundstoffen wird voraussichtlich bis weit in die zweite Hälfte des 21. Jahrhunderts von signifikanter Bedeutung sein.

Eine Möglichkeit die damit verbundenen negativen Auswirkungen, wie Treibhausgasemissionen und Umweltverschmutzung, abzufedern, ist durch die FCC-Technologie gegeben. FCC-Anlagen sind in praktisch allen Erdölraffinerien vorhanden und zeichnen sich unter anderem dadurch aus, dass sie sehr flexibel bezüglich der verwendeten Einsatzstoffe sind [4]. Dadurch ist es möglich, alternative (nicht-fossile) Rohstoffe als Kohlenstoffquellen zu nutzen und dabei gleichzeitig auf bestehende Infrastruktur zurückzugreifen.

Die TU Wien verfügt über eine FCC-Pilotanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht, die von Alexander Reichhold entwickelt wurde und an der schon eine Reihe von alternativen Einsatzstoffen erfolgreich getestet wurden, u. a. Kunststoffpyrolysat [6], Pflanzenöle und sogar Glycerin [7]. Durch die Kooperation mit Forschungspartnern konnten nun zwei neue Einsatzstoffe untersucht werden.

Im Zuge eines Projekts der TU Wien mit einem Kosmetikhersteller eröffnete sich die Möglichkeit, ein Kosmetikwachs als Einsatzstoff für den FCC-Prozess zu evaluieren. Durch die stoffliche Nutzung von Kosmetikwachsresten soll dessen Nachhaltigkeit verbessert werden [8]. Das verwendete Kosmetikwachs bildet die Grundlage diverser Hautpflegeartikel, welche neben Fetten und Ölen einen hohen Anteil an Wachsen enthalten [9]. Sowohl Fette und Öle als auch Wachse sind als Einsatzstoffe für den FCC-Prozess erprobt [10, 7].

Das Projekt Waste2Road ist ein Teil des Horizon 2020-Programms der Europäischen Kommission. In diesem mehrjährigen Projekt arbeiten Unternehmen und Wissenschaftler aus ganz Europa an dem Ziel, eine neue Generation von preiswerten Biotreibstoffen zu entwickeln. An der TU Wien werden dabei verschiedene Pyrolyseöle in der FCC-Pilotanlage untersucht und es ergab sich die Gelegenheit, ein unhydriertes Pyrolyseöl aus Biomasse auf Basis von Lignocellulose (nämlich Kiefernholzspäne) als Einsatzstoff für den FCC-Prozess zu testen.



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



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Erdöl

#### 2.1.1 Allgemein

Erdöl ist ein fossiler Energieträger und einer der wichtigsten Rohstoffe der heutigen Industriegesellschaft. Seit der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts ist Rohöl vor Kohle der wichtigste Primärenergieträger, mit einer Jahresproduktion (Stand 2018) von  $4 \cdot 10^9$  t [1]. Der Erdölbedarf in der EU lässt sich folgendermaßen gliedern: Der Hauptanteil mit 65,5 w% wird zu Kraftstoffen für den Transportsektor verarbeitet. Das zweitwichtigste Produkt sind petrochemische Grundchemikalien, welche 14,1 w% der Ölproduktion ausmachen und in weiterer Folge vor allem zu Polymeren sowie Düngemitteln und Pestiziden verarbeitet werden. 5,4 w% des Erdöls werden für Heizzwecke verwendet, 4,8 w% für die Stromerzeugung [11]. Der Rest wird für sonstige industrielle Zwecke verwendet. Für die Verarbeitung von Rohöl stehen weltweit eine Vielzahl von Raffinerien zur Verfügung, die zu den größten und komplexesten Anlagen der chemischen Industrie gehören.

#### 2.1.2 Eigenschaften

Erdöl ist eine zähflüssige, dunkelbraune bis schwarze Substanz mit einem charakteristischen Geruch. Es handelt sich im Wesentlichen um ein Gemisch aus tausenden von Kohlenwasserstoffen, die vom kleinsten Vertreter Methan bis hin zu riesigen Verbindungen mit 300 und mehr Kohlenstoffatomen reichen. Ein Großteil dieser Verbindungen sind Paraffine oder Isomere von Paraffinen. Von den übrigen Verbindungen sind die meisten zyklische Paraffine, welche auch Naphtene genannt werden, oder stark dehydrierte Verbindungen wie aromatische Kohlenwasserstoffe [12].

Nur die einfachsten dieser Verbindungen können im industriellen Maßstab in mehr oder weniger reiner Form hergestellt werden. Im Allgemeinen ist die Isolierung reiner Produkte beschränkt auf Verbindungen mit sieben oder weniger Kohlenstoffatomen. Die Mehrheit an Kohlenwasserstoffen, die in Rohöl vorhanden sind, kann zwar isoliert werden, allerdings nur unter Laborbedingungen. Im Raffineriewesen werden

Produkte daher in Gruppen von Kohlenwasserstoffen eingeteilt, deren Siedepunkte in einem bestimmten Temperaturbereich liegen und als Siedeschritte bezeichnet werden. Ein Raffinerieprodukt wie Naphta kann dabei je nach Gegebenheiten z. B. einem 90–140 °C-Schnitt, oder auch einem 95–190 °C-Schnitt entsprechen [12].

Nicht alle Verbindungen in Rohöl sind Kohlenwasserstoffe. Als Verunreinigungen findet man auch in Form von Verbindungen die Elemente Schwefel, Stickstoff und Metalle wie Nickel und Vanadium. Die bedeutendste sowie häufigste Verunreinigung ist Schwefel, welcher in Form von Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen vorliegt. Diese organischen Verbindungen erstrecken sich über den gesamten Siedebereich der Kohlenwasserstoffe des Rohöls. Sie sind strukturell ähnlich zu den Kohlenwasserstoffverbindungen, enthalten jedoch ein oder mehrere Schwefelatome [12].

### 2.1.3 Förderung

In konventionellen Lagerstätten findet man Erdöl in porösen Gesteinsformationen, welche von Gesteinsschichten umgeben sind, die für Kohlenwasserstoffe undurchlässig sind. In diesen Speichergesteinen liegt das Erdöl unter vergleichsweise hohem Druck und erhöhter Temperatur vor, wodurch eine hohe Fließfähigkeit gegeben ist. Wird so eine Lagerstätte angebohrt, tritt das Erdöl selbständig an die Oberfläche und kann dort gesammelt und für die Weiterverarbeitung vorbereitet werden. Diese Art der Förderung wird Primärförderung genannt und bis etwa 20 % des gespeicherten Erdöls einer Lagerstätte kann auf diese Art gefördert werden. Im Zuge einer Sekundärförderung versucht man durch Einleiten von Wasser oder Erdgas den Druck und damit die Fließfähigkeit des Erdöls zu erhalten, wodurch die Ausbeute auf 30 % erhöht werden kann. Um weiteres Erdöl aus einer Lagerstätte zu gewinnen muss bei der Tertiärförderung mit Hilfe von Zusatzstoffen wie Tensiden oder Emulgatoren bzw. durch Einbringung von Wärme mittels Dampf die Fließfähigkeit des verbliebenen Erdöls weiter erhöht werden. Auf diese Art können insgesamt etwa 50 % einer Lagerstätte ausgebeutet werden [2].

Durch steigende Rohölpreise ist in den letzten Jahrzehnten auch die Erschließung von unkonventionellen Lagerstätten zeitweise wirtschaftlich geworden. Bei diesen Lagerstätten handelt es sich meist um sogenannte Ölsande oder Ölschiefer, in welchen das Erdöl unter den vorliegenden Bedingungen nicht frei fließen kann. Um diese Lagerstätten auszubeuten muss das Gestein, oder der Ölsand, zunächst bergmännisch abgebaut werden. Danach kann unter hohem Einsatz von Energie, Chemikalien sowie beträchtlicher Mengen Wasser das Erdöl extrahiert werden [2].

## 2.1.4 Trennung

### Vorbereitung

Unmittelbar nachdem das Rohöl aus der (konventionellen) Förderstätte tritt, wird es von begleitenden Gasen und Verunreinigungen wie Schlamm und Wasser gereinigt. Die unter dem Druck der Lagerstätte gelösten Gase verflüchtigen sich von selbst aufgrund des Druckabfalls und werden meist an Ort und Stelle abgepackelt. Das im Rohöl enthaltene Wasser bildet mit diesem in der Regel eine Emulsion und muss daher technisch, mit Hilfe von Wasserabscheidern, entfernt werden. Mit dem Wasser werden auch viele mineralische Verunreinigungen sowie Schlamm abgetrennt. Das so vorbereitete Rohöl wird dann mittels Pipelines und/oder Tankschiffen in eine Erdölraffinerie gebracht, um dort verarbeitet zu werden [2].

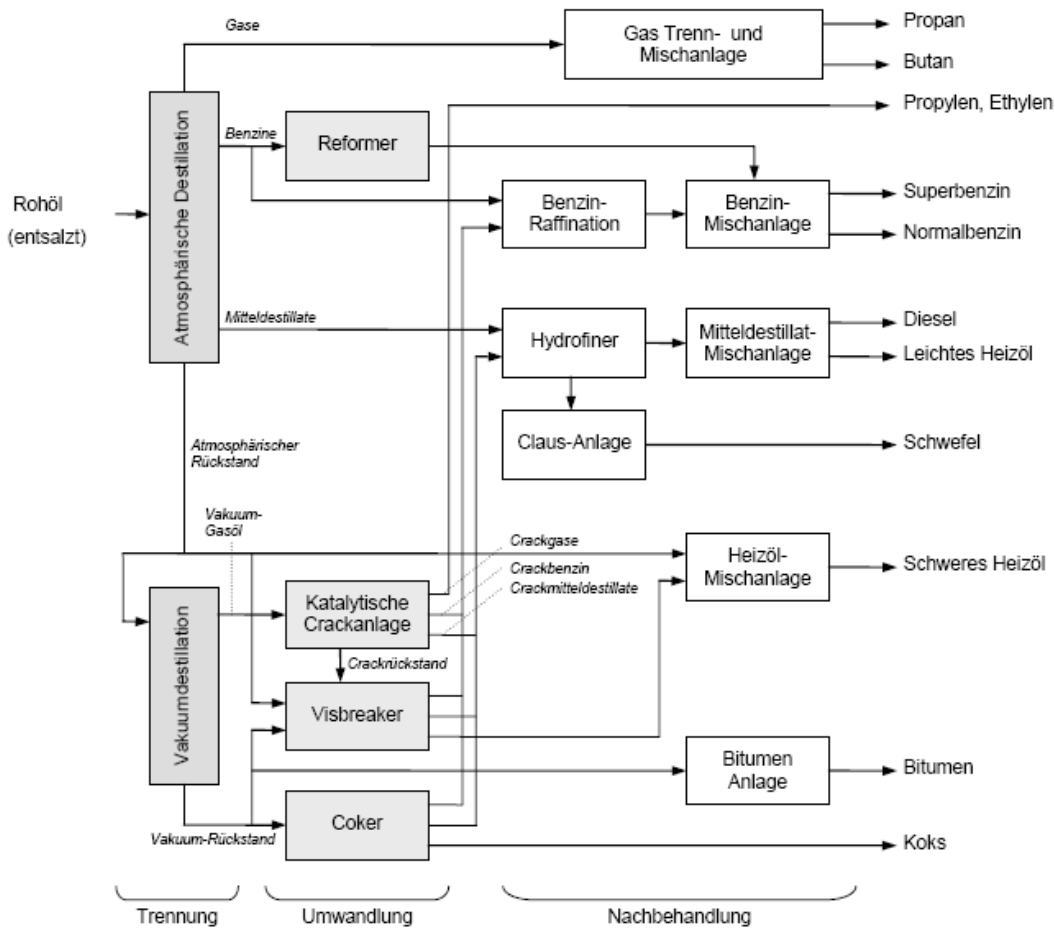


Abbildung 2.1: Blockschema einer typischen Erdölraffinerie für die Kraftstoffproduktion [2].

## Atmosphärische Destillation

In der Raffinerie wird das Erdöl zunächst einer atmosphärischen Destillation unterzogen. Dabei wird das Öl in mehrere Fraktionen aufgetrennt, die sich durch ihre Siedebereiche unterscheiden. Jede Erdölraffinerie arbeitet nach anderen Gesichtspunkten und je nach Art des eingesetzten Rohöls bzw. dem daraus gewonnenen Produktspektrum wird das Rohöl in andere Siedeschnitte getrennt. Abbildung 2.1 zeigt als Beispiel ein Blockschema einer kraftstoffgeführten Raffinerie. Bei der atmosphärischen Destillation wird hier das Rohöl in die folgenden Fraktionen getrennt: Gase, Benzin, Mitteldestillate und atmosphärischer Rückstand [2].

Die Gasfraktion umfasst typischerweise die Verbindungen mit einem Siedepunkt von weniger als 35 °C und besteht hauptsächlich aus Alkanen mit bis zu vier Kohlenstoffatomen. Die Benzinfraktion wird selbst in zwei weitere Fraktionen aufgeteilt, nämlich Leichtbenzin mit einem Siedebereich von 35–95 °C und Schwerbenzin (Naphta) mit einem Siedebereich von 95–190 °C. Das Mitteldestillat setzt sich zusammen aus Kerosin mit einem Siedebereich von 190–250 °C und den atmosphärischen Gasölen die sich über einen Siedebereich von 250–365 °C erstrecken. Verbindungen mit Siedetemperaturen über 365 °C verbleiben als Rückstand bei der atmosphärischen Destillation [12, 2].

## Vakuumdestillation

Im Anschluss wird der atmosphärische Rückstand einer Vakuumdestillation unterzogen, welche z. B. bei einem Druck von 13 mbar durchgeführt wird. Als Produkte erhält man dabei Vakuumgasöl (VGO) mit Siedebereichen von 365–530 °C (bezogen auf Normaldruck) sowie den Vakuumrückstand [12].

Tabelle 2.1: Typische Siedebereiche der Produkte der Rohöltrennung [12, 2].

| Trennmethode                   | Produkt          | Siedebereich<br>[°C] |
|--------------------------------|------------------|----------------------|
| Atmosphärische<br>Destillation | Gas              | <35                  |
|                                | Benzin           | 35–190               |
|                                | Mitteldestillate | 190–365              |
|                                | atm. Rückstand   | >365                 |
| Vakuumdestillation             | Vakuumgasöl      | 365–530              |
|                                | Vak.-Rückstand   | >530                 |

## 2.1.5 Konversion

### Allgemein

Konversion ist die Erhöhung der Ausbeute an Wertstoffen bei der Rohölverarbeitung durch verschiedene Prozesse. Im Folgenden werden einige weit verbreitete Anlagen vorgestellt in denen Konversion stattfindet und die in praktisch allen Erdölraffinerien vorhanden sind.

### Katalytische Hydrierung

Die katalytische Hydrierung ist kein Konversions-Prozess im eigentlichen Sinn, sie ist aber für viele Prozesse notwendige Voraussetzung. Die meisten Prozessströme nach der Rohöldestillation enthalten noch Schwefel und andere Verunreinigungen wie Stickstoff und Metalle in der einen oder anderen Form. Die häufigste dieser Verunreinigungen ist Schwefel, welcher qualitätsmindernd auf alle Raffinerieprodukte wirkt und aufgrund seiner Wirkung als Katalysatorgift in den Feeds der katalytischen Konversionsprozesse nur in Spurenkonzentrationen enthalten sein darf.

Bei der katalytischen Hydrierung der rohen Destillationsprodukte wird eine signifikante Menge des Schwefels entfernt, indem er durch Reaktion mit Wasserstoff in Schwefelwasserstoff umgewandelt wird, welcher dann als Gas entweicht.

Der vorgeheizte Feed wird in einen Reaktor, welcher mit einem Kobalt-Molybdänkatalysator bestückt ist, eingeleitet, wo er dann mit Wasserstoff zur Reaktion gebracht wird. Der Produktstrom wird gekühlt und teilweise kondensiert und dann der Schwefelwasserstoff mittels Flashdestillation abgetrennt [12].

### Katalytischer Reformer

Die Aufgabe des katalytischen Reformers ist es Naphta niedriger Qualität in hochoktaniges Reformatbenzin umzuwandeln, um dieses dann Ottokraftstoffen zur Qualitätsverbesserung beizumischen. Dies wird in erster Linie durch die Umwandlung von Paraffinen und Naphtenen zu Aromaten erreicht. Diese Reaktion setzt Wasserstoff frei, der in weiterer Folge in den katalytischen Hydrieranlagen der Raffinerie zum Einsatz kommt.

Der Naphta-Feed, der frei von Schwefel und anderen Katalysatorgiften sein muss, wird erhitzt und mit Wasserstoff vermengt, um dann nacheinander drei oder vier Reaktoren zu durchlaufen. Die Reaktoren enthalten einen Platinkatalysator auf Aluminiumoxidbasis, welcher im Schnitt alle zwölf Monate regeneriert wird [12].

## Katalytische Crackanlage

In der katalytischen Crackanlage werden meist schwere Feeds, wie z.B. VGO in leichtere Produkte gespalten. Man erhält als Crackprodukte Gase, Benzin und Mitteldestillate sowie einen Rückstand. Katalytische Crackanlagen werden in der Regel mit einer zirkulierenden Wirbelschicht betrieben, daher die Bezeichnung Fluid Catalytic Cracking (FCC). Das Crackbenzin ist reich an Aromaten und verzweigten Alkanen welche zur Steigerung der Oktanzahl eines Ottokraftstoffes beitragen. Es wird daher wie Reformatbenzin Ottokraftstoffen zur Qualitätsverbesserung beigegeben. Die meisten katalytische Crackanlagen sind daher auf möglichst große Benzinausbeute optimiert. Je nach Prozessführung sind die erhaltenen Crackgase mehr oder weniger reich an Olefinen, die als Ausgangstoffe für die Kunststoffindustrie besonders wertvoll sind. In den letzten Jahren versucht man daher viele Crackanlagen auf eine möglichst hohe Ausbeute von Olefinen zu optimieren. Die Mitteldestillate werden in der Regel rückgeführt und daher als Light Cycle Oil (LCO) bezeichnet. Der Crackrückstand wird entweder ebenfalls rückgeführt oder einem Visbreaker bzw. einem Coker (s. u.) zugeführt [12].

Der FCC-Prozess wird in Abschnitt 2.2 im Detail behandelt.

## Visbreaker

Im Visbreaker wird durch thermisches Cracken die Viskosität von Rückständen erniedrigt, um diese dann als schweres Heizöl zu verwerten. Der Feed wird zunächst vorgeheizt und dann in einen Rohrreaktor eingeleitet. In diesem wird der Feed für eine bestimmte Zeit bei Temperaturen über 500 °C gehalten und dann durch einen kalten Strom aus Schweröl gequenchet. Das Crackprodukt wird im Anschluss ähnlich der Rohöltrennung weiterverarbeitet; als Nebenprodukt erhält man Koks [12].

## Coker

Der Coker arbeitet prinzipiell ähnlich wie der Visbreaker, nur dass hier die Nebenreaktion der Koksbildung erwünscht ist. Der Feed durchläuft nach dem Erhitzen eine Reihe von Trommeln, wo er für längere Zeit bei Temperaturen über seiner Verkokungstemperatur gehalten wird. Das flüssige Produkt wird ähnlich der Rohöltrennung weiterverarbeitet und der in den Trommeln angesammelte Koks wird periodisch durch Hochgeschwindigkeitswasserstrahler entfernt [12].

## 2.1.6 Raffinerieprodukte

Die meisten Erdölraffinerien werden heutzutage als Kraftstoffgeführte Raffinerien betrieben, das heißt sie sind auf die Produktion von Treibstoffen für Motoren ausgerichtet. Die wichtigsten Produkte sind dabei Ottokraftstoff (Benzin), Dieselkraftstoff und Kerosin bzw. Turbinentreibstoff. Dazu werden noch eine Reihe von Nebenprodukten hergestellt, u. a. Erd- und Flüssiggas, Schmieröle, Bitumen sowie petrochemische Grundstoffe wie z. B. leichte Aromaten oder leichte Olefine. Diese petrochemischen Grundstoffe sind aufgrund steigender Nachfrage ökonomisch von großer Bedeutung [4]. Aufgrund der guten Marktsituation aber auch aufgrund der Tatsache dass fossile Treibstoffe an Bedeutung verlieren, gibt es Bestrebungen Raffinerien vermehrt auf die Produktion von Grundchemikalien auszurichten [4].

## 2.2 Der FCC-Prozess

### 2.2.1 Cracken

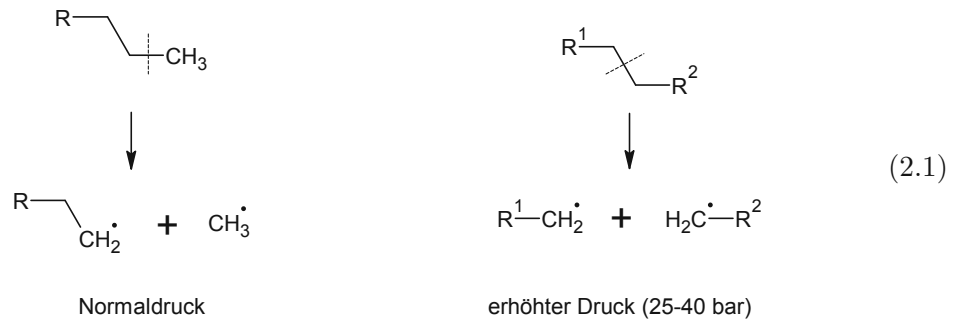
Unter Cracken versteht man das Spalten hochsiedender Erdöldestillate und Rückstände in niedrigsiedende Produkte, vor allem in Gas- und Benzinfraktionen. Dabei werden die C–C-Bindungen und C–H-Bindungen in den Kohlenwasserstoffen des Ausgangsmaterials unter Energiezufuhr gelöst, wobei sich kurzkettigere Verbindungen bilden. Aus dem so erhaltenen Produktgemisch können dann Wertstoffe gewonnen werden. Je nach Art der zugrundeliegenden Reaktionen unterscheidet man zwischen thermischem und katalytischem Cracken [12, 13].

#### Thermisches Cracken

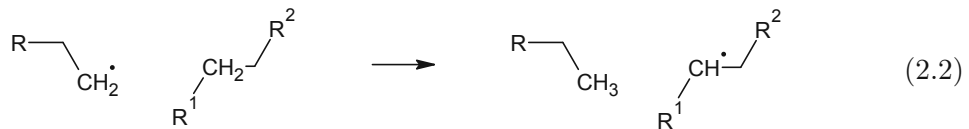
Beim thermischen Cracken werden die chemischen Bindungen in den Ausgangsstoffen ausschließlich durch Zuführen von thermischer Energie gespalten. Die notwendigen Bedingungen für die Spaltung liegen bei Temperaturen ab 350 °C vor. Großtechnisch wird thermisches Cracken entweder bei 400–450 °C und 25–40 bar Druck oder bei Temperaturen von >500 °C und Normaldruck durchgeführt [13].

Der Reaktionsmechanismus ist radikalischer Natur, wobei die Spaltung bei Normaldruck eher am Kettenende erfolgt und bei erhöhtem Druck zunehmend auch innerhalb der Kette stattfindet. Bei der Spaltung am Kettenende bildet sich dabei bevorzugt Methan was in der Regel unerwünscht ist [13].

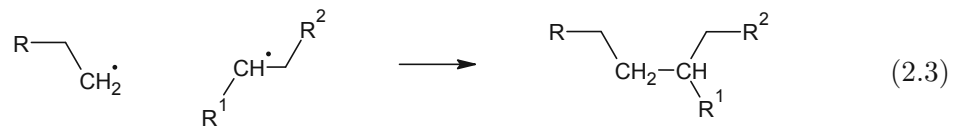
Im Ersten Schritt kommt es durch Temperatureinwirkung zur **Radikalbildung**:



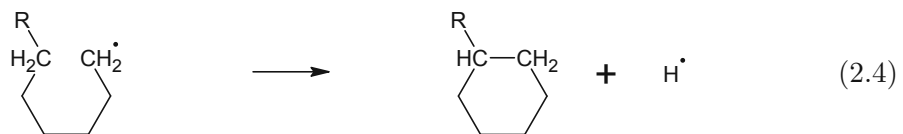
Die gebildeten radikalischen Bruchstücke reagieren dann durch eine Reihe von Reaktionen weiter: Bei der **H-Abstraktion** wird ein H-Atom aus dem inneren einer Kette auf ein Radikal übertragen, wobei sich ein neues Radikal bildet [13].



Bei der **Isomerisierung** findet eine Rekombinationen unter Bildung von neuen Verzweigungen statt...



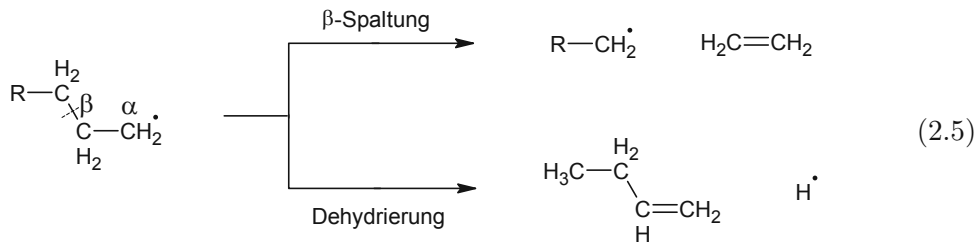
... und bei der **Zyklisierung** kommt es zu einem Ringschluss.



Bei der  **$\beta$ -Spaltung** oder bei der **Dehydrierung** bilden sich Olefine. Im ersten Fall durch Abspaltung eines Ethylenmoleküls, im zweiten Fall durch Formierung einer



endständigen C=C-Bindung.



### Katalytisches Cracken

Beim katalytischen Cracken wird die notwendige Energie für das Spalten der Bindungen durch die Anwesenheit eines Katalysators herabgesetzt, sodass der Prozess schon bei niedrigeren Temperaturen abläuft. Durch den ionischen Reaktionsmechanismus bilden sich darüber hinaus als kleinstes Molekül Propylen anstatt unerwünschtes Methan [13].

Als Katalysatoren kommen Aluminiumsilikate mit definierten Porenstrukturen zum Einsatz, sogenannte Zeolithe. Sie bestehen aus räumlichen Gittern aus Si- und Al-Atomen, die durch O-Brücken verbunden sind (siehe Abbildung 2.2). Die Al-Atome im Inneren des Gitters agieren dabei als Brönsted-Säurezentren, jene Al-Atome, die an der Oberfläche liegen, als Lewis-Säurezentren [13].

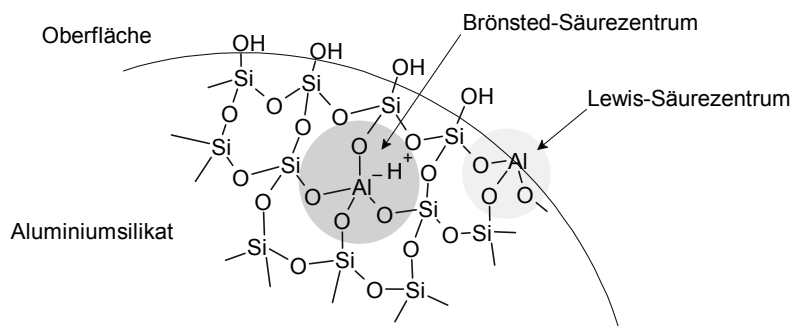
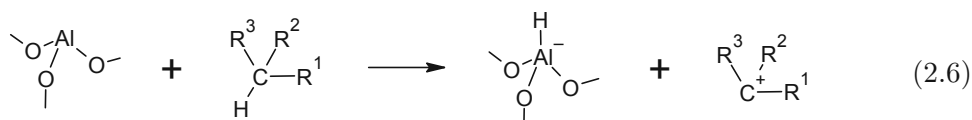


Abbildung 2.2: Chemische Struktur eines Aluminiumsilikatpartikels. An den Brönsted-Säurezentren im Inneren des Partikels, sowie an den Lewis-Säurezentren an der Oberfläche finden die Reaktionen statt.

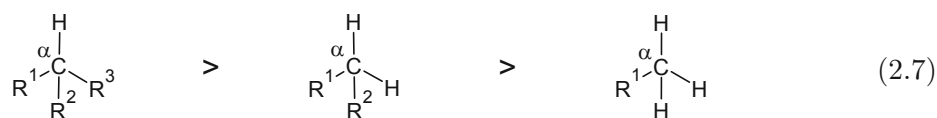
Der Mechanismus ist ionischer Natur und besteht aus einer Vielzahl an homogenen und heterogenen Reaktionen, die teilweise parallel ablaufen und stark von der Art der

beteiligten Moleküle sowie der Prozessbedingungen abhängt. Die Prinzipien, nach denen diese Reaktionen ablaufen, sind im Folgenden anhand einiger beispielhafter Reaktionen dargestellt.

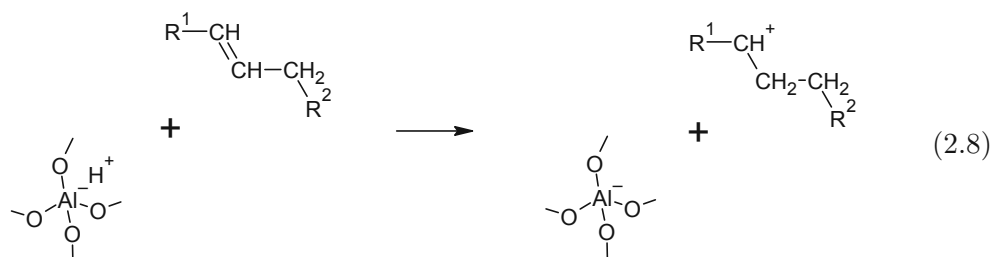
Zunächst kommt es zur Adsorption eines Kohlenwasserstoffs an der Oberfläche des Katalysators. An beiden Arten von Säurezentren findet dann die Bildung von Carbeniumionen statt. An den Lewis-Säurezentren findet z. B. eine **Hydridabstraktion** an einem Paraffin statt [14]:



Die Reaktion läuft dabei umso besser ab, je stärker das  $\alpha$ -C-Atom verzweigt ist, da dadurch das gebildete Carbeniumion besser stabilisiert wird [15].

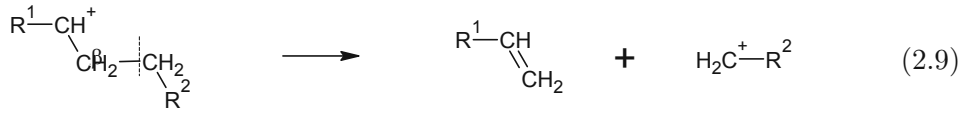


Von größerer Bedeutung sind jedoch die zahlreicheren Brönsted-Säurezentren [16, 15]. Dort wird z. B. eine Doppelbindung eines Olefins durch ein Proton angegriffen unter **Bildung eines Carbeniumions**:

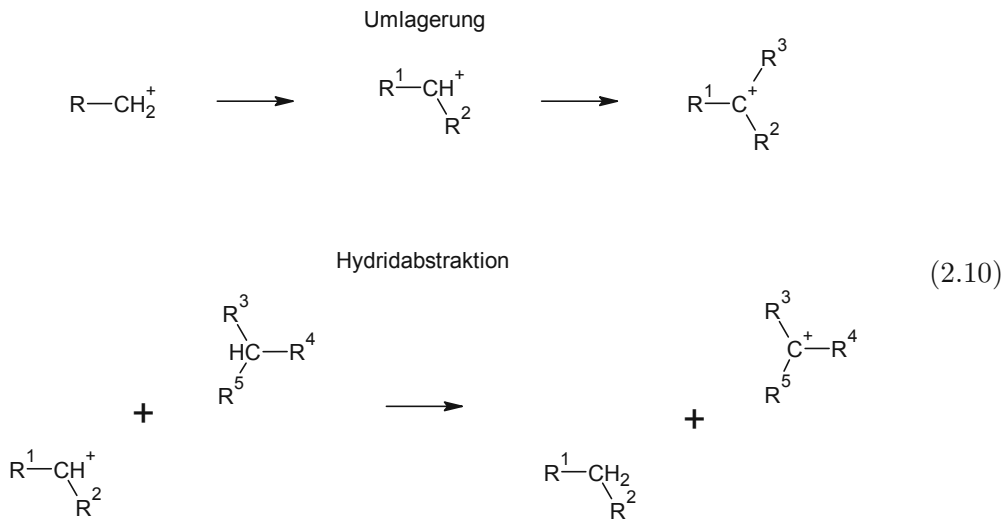


Bei der  **$\beta$ -Spaltung** eines Carbeniumions kommt es zur Ausbildung einer neuen C=C-Bindung also zur Bildung von Olefinen. Dabei bildet sich wieder ein Carbeniumion und die Reaktion kann erneut ablaufen, bis die Kohlenwasserstoffkette abgebaut ist. Das kleinste Olefin, das sich durch diesen Mechanismus bilden kann,

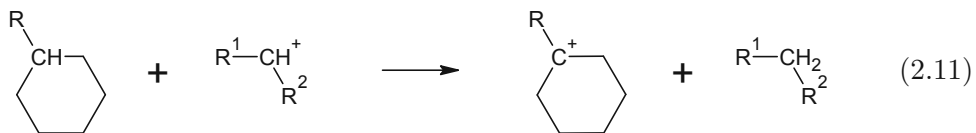
ist Propylen [13]. Propylen ist daher der Hauptbestandteil der gasförmigen Fraktion des Crackprodukts.

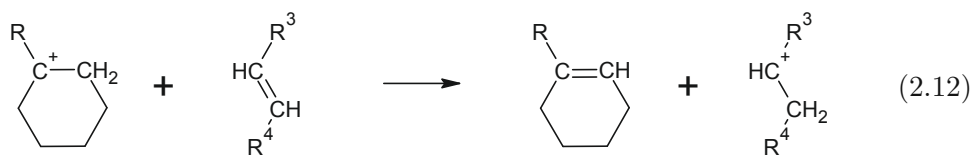


Die Carbeniumionen können sich zu Konfigurationen in denen das Carbeniumion stabiler ist umlagern oder die positive Ladung durch Hydridabstraktion auf ein Paraffin übertragen (siehe oben) [13].

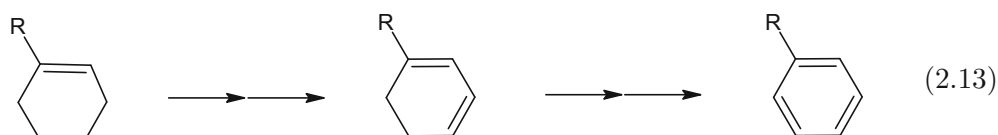


Eine bedeutende Reaktion ist vor allem auch die **Aromatisierung** von zyklischen Paraffinen. Im ersten Schritt bildet sich aus dem zyklischen Paraffin ein zyklisches Carbeniumion, welches wiederum unter Abgabe eines Protons weiterreagiert, was zur Bildung einer C=C-Bindung führt.





Das Produkt reagiert dann zunächst zum Dien weiter und schließlich zur entsprechenden aromatischen Verbindung [17].



Die gebildeten Aromaten kondensieren in weiterer Folge zu polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) die sich an den aktiven Zentren des Katalysators festsetzen und diesen deaktivieren. Da die PAKs nur sehr langsam von der Katalysatoroberfläche desorbieren können, akkumulieren sie sich mit der Zeit und es bildet sich eine Koksschicht aus, die das Katalysatorpartikel umhüllt [13].

## 2.2.2 Katalysatoren

### Zeolith Y

Während zu Beginn natürliche Zeolithe (kristalline Aluminiumsilikate) als Katalysatoren eingesetzt wurden, kommen bald darauf synthetische Zeolithe zum Einsatz. Am weitesten verbreitet war lange Zeolith Y, ein synthetischer Zeolith der auf der Struktur des Faujasit beruht [18]. Faujasit ist eine natürliche Zeolithmodifikation, die aus sogenannten Sodalithkäfigen besteht die über hexagonale Prismen verbunden sind (siehe Abbildung 2.3). Die Poren, die sich durch die Verbindung aus diesen Superstrukturen ergeben, haben einen Durchmesser von 7,4 Å. Sie sind ausreichend groß damit kleine aromatische Verbindungen wie Toluol, Xylol oder Styrol eindringen können, deren kinetische Durchmesser im Bereich von 6,0–7,4 Å liegen [19]. Kleine aromatische Verbindungen können sich daher gut in den Poren bewegen und können diese schnell wieder verlassen. Bedingt durch die hohe Mobilität erhöht sich die relative Ausbeute dieser Stoffe. Kleine Aromaten sind wichtige Bestandteile des Benzinschnittes und erhöhen zusätzlich die Oktanzahl. Katalysatoren, die auf Zeolith Y basieren kommen daher vor allem in Anlagen zum Einsatz, welche auf

möglichst hohe Benzinausbeute optimiert sind [16].

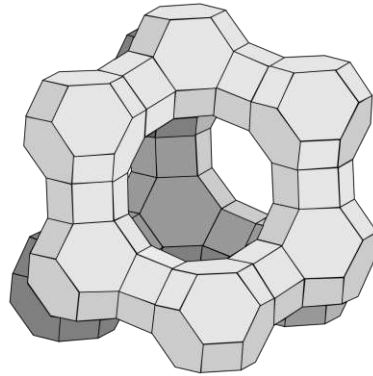


Abbildung 2.3: Struktur des Faujasit [20].

### ZSM-5

Der Zeolite Socony Mobil (ZSM)-5-Katalysator ist ein Katalysator, der auf vernetzten Pentasil-Strukturen basiert (siehe Abbildung 2.4). Dadurch ergeben sich Porendurchmesser von ca. 5,8 Å und durch die kleinere Porengröße sind ZSM-5-Katalysatoren geeignet die Ausbeute an kurzkettigen Olefinen zu erhöhen [21]. Dieser Effekt wird durch ein bei ZSM-5-Katalysatoren generell höheres Si:Al-Verhältnis unterstützt [18]. Durch diese Fähigkeit für hohe Olefinausbeuten zu sorgen wird die FCC-Technologie eine Alternative zum Steam-Cracken, welche zur Zeit die Hauptroute in der Olefinherstellung darstellt [22].

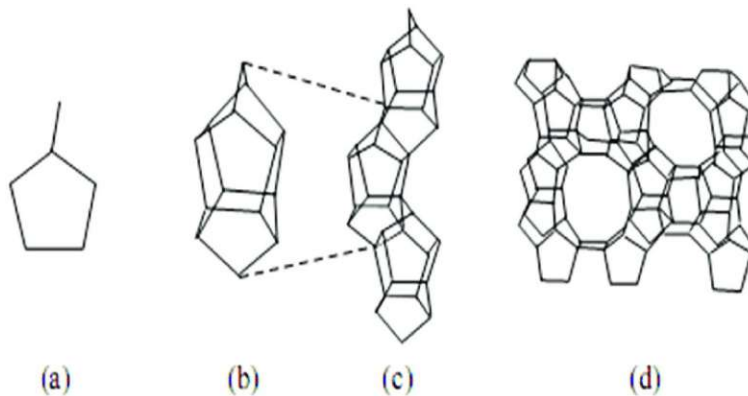


Abbildung 2.4: Aufbau eines ZSM-5-Zeolites aus Pentasil-Einheiten (b) zu Ketten (c) und weiter zu dreidimensionalen Strukturen (d) [23].

## Katalysatormatrix

Da die einzelnen Zeolith-Kristalle zu klein sind, um sie direkt als Katalysator einzusetzen, werden sie in eine Matrix eingebettet und mit Bindemitteln und Additiven versehen. Die Matrix aus Aluminiumoxidmineralien hat unter anderem den Effekt Katalysatorgifte wie z. B. Nickel abzufangen und so die aktiven Zentren zu schützen [24]. Diese Technologie, bei der die Matrix als verteilte Kristallite vorliegt wird verteilte Matrix-Struktur (Distributed Matrix Structures, DMS) genannt. Durch Bindemittel in Form von Tonmineralien werden die Katalysatorpartikel vor mechanischer Belastung geschützt und mit verschiedenen Additiven wie z. B. Seltenerdoxidien erfolgt die Feineinstellung der katalytischen Eigenschaften. Die Katalysator-Partikel haben typischerweise einen Mediandurchmesser von etwa  $75 \mu\text{m}$  [16].

## MSRC-Katalysatoren

Eine neue Entwicklung auf dem Gebiet der FCC-Katalysatoren sind die sogenannten Multi-Stage Reaction Catalysts (MSRC). Diese Technologie ermöglicht es zwei oder mehr Funktionalitäten in einem Katalysatorpartikel unterzubringen. Das Prinzip ist dabei ähnlich zu Katalysatoren von Festbettreaktoren, bei denen der Feed verschiedene Reaktionszonen durchläuft. Durch den neuartigen Herstellungsprozess können diese Reaktionszonen in den Katalysatorpartikeln selbst verwirklicht werden. Spezifisch angepasst auf den Feed, lassen sich so auch mit schweren Einsatzstoffen maximale Wertschöpfungen erzielen [25].

Das erste Produkt basierend auf der MRSC-Plattform ist ein Zeolith Y-Katalysator, der speziell für die Behandlung von schweren Rückständen (Resids) entwickelt wurde. Diese Resid-Feeds enthalten metallische Kontaminanten die sich negativ auf die Performance des Katalysators auswirken, wobei Nickel die größte Bedeutung hat. Mit einer äußeren Schicht die auf dem DMS-Prinzip beruht wird der innere Bereich vor Nickel geschützt. In diesem inneren Bereich können aufgrund von großen Porenweiten auch schwere Verbindungen gespalten werden [25].

### 2.2.3 Wirbelschicht

Das Phänomen einer Wirbelschicht tritt auf, wenn ein Partikelkollektiv in einem Gefäß von einem Fluid entgegen der Schwerkraft durchströmt wird. Unter bestimmten Bedingungen verhält sich das Partikelkollektiv dann nicht mehr wie eine Schüttung, sondern weist Fluid-ähnliche Eigenschaften auf.

Ausgangspunkt für die Betrachtung von Wirbelschichten ist die Lehrrohrgeschwindigkeit. Sie entspricht dem Volumenstrom des Fluids, bezogen auf die Querschnittsfläche des durchströmten Gefäßes.

$$U = \frac{\dot{V}}{A} \quad (2.14)$$

Beginnt man das Partikelkollektiv mit einem Fluid entgegen der Schwerkraft zu durchströmen, reicht zunächst die dadurch übertragene Kraft nicht aus, um die Partikel anzuheben. Diesen Zustand bezeichnet man als Festbett.

Durch den Widerstand, den das strömende Fluid erfährt, kommt es in diesem zu einem Druckverlust (siehe Abbildung 2.5). Erhöht man nun die Geschwindigkeit des strömenden Fluids, steigt dieser Druckverlust mit der Leerrohrgeschwindigkeit bis zum sogenannten Lockerungspunkt. An diesem Punkt befinden sich die Katalysatorpartikel in einem Kräftegleichgewicht. Das Partikelkollektiv beginnt sich aufzulockern und das Festbett geht in eine Wirbelschicht über.

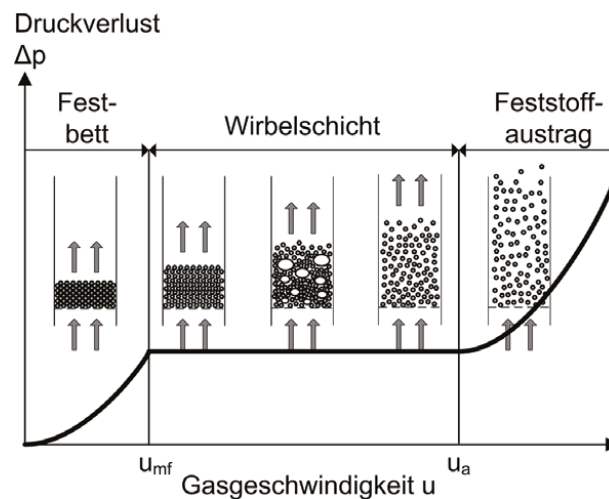


Abbildung 2.5: Druckverlust  $\Delta p$  in Abhängigkeit der Gasgeschwindigkeit  $u$ , sowie Lockerungspunkt  $u_{mf}$  und Beginn des pneumatischen Transportes  $u_a$  bei einer Wirbelschicht [26].

Eine charakteristische Eigenschaft einer Wirbelschicht ist es nun, dass der Druckverlust konstant bleibt, wenn die Geschwindigkeit des durchströmenden Fluids weiter erhöht wird. Handelt es sich bei dem strömenden Fluid um ein Gas, kommt es bei steigender Lehrrohrgeschwindigkeit zunächst zur Ausbildung von Blasen und schließlich geht die Wirbelschicht in ein turbulentes Strömungsregime über. Wird die Strömungsgeschwindigkeit über diesen Zustand hinaus weiter erhöht, kommt es

zum pneumatischen Transport des Partikelkollektivs und der Druckverlust beginnt wieder mit der Leerrohrgeschwindigkeit zu steigen.

Der Druckverlust einer Wirbelschicht ergibt sich durch die fundamentale Fluidisierungsbedingung:

$$\Delta p = (1 - \epsilon) \cdot (\rho_P - \rho_F) \cdot g \cdot H \quad (2.15)$$

Bei Verwendung von Gasen als strömendes Fluid lässt sich die Gleichung vereinfachen aufgrund der viel geringeren Dichte des Gases im Vergleich zu der Dichte der Partikel ( $\rho_F \ll \rho_P$ ). Der Druckverlust der Wirbelschicht ist dann näherungsweise gegeben durch das Produkt aus der Masse des Partikelkollektivs und der Erdbeschleunigung (also der Gewichtskraft des Partikelkollektivs), bezogen auf die Querschnittsfläche des durchströmten Gefäßes.

$$\Delta p \approx \frac{m_P \cdot g}{A} \quad (2.16)$$

#### 2.2.4 Prozessführung

Katalytisches Cracken wird seit den 1930er Jahren angewendet und war ursprünglich ein Festbettverfahren. Heutzutage wird der Prozess in großtechnischen Anlagen jedoch mit einer extern zirkulierenden Wirbelschicht realisiert.

Am weitesten verbreitet ist das Universal Oil Products-Verfahren (UOP-Verfahren) das in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt ist. Der feinkörnige Katalysator wird zusammen mit dem vorgeheizten Feed von unten in einen Rohrreaktor gefördert, der als Steigrohr (Riser) ausgeführt ist. Im Riser herrschen Temperaturen von 500–550 °C und sobald der Feed mit dem Katalysator, welcher auch als Wärmeträger fungiert, in Kontakt kommt, verdampft er schlagartig. Mittels des nun gasförmigen Feeds sowie eingespeistem Wasserdampf erfolgt die Fluidisierung. Die Strömungsgeschwindigkeit ist dabei aufgrund der raschen Volumenzunahme so hoch, dass ein pneumatischer Transport von Feed und Katalysator durch den Riser stattfindet. Während der nun gasförmige Feed und der Katalysator nach oben steigen, kommt es an der Katalysatoroberfläche zu den Crackreaktionen.

Es bildet sich ein Gemisch aus kurzkettingen Kohlenwasserstoffen und Koks, der sich an den Katalysatorpartikeln abscheidet. Nach dem Riser gelangt der Katalysator in einen Stripper, wo am Katalysator haftende Produkte mit Dampf ausgetrieben werden. Der Katalysator wird dann mit Zyklonen vom Produktgasstrom abgetrennt und gelangt über eine Rutsche in den Regenerator. Der Produktgasstrom tritt am oberen Ende der Anlage aus, wird kondensiert und dann in ähnliche



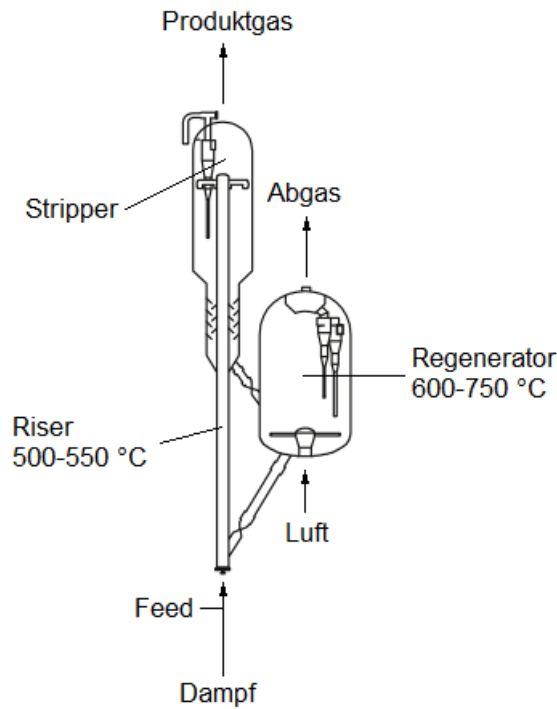


Abbildung 2.6: Prinzip einer FCC-Anlage mit extern zirkulierender Wirbelschicht im UOP-Verfahren.

Fractionen getrennt wie bei der Rohöltrennung. Im Regenerator wird der Katalysator mit Luft fluidisiert, wodurch anhaftender Koks abbrennt und der Katalysator regeneriert wird. Die Regeneratortemperatur liegt im Bereich von 600–750 °C. Der regenerierte Katalysator wird dann in den Riser gefördert und der Kreislauf findet erneut statt.

Diese Prozessführung, bei der Riser und Regenerator räumlich voneinander getrennt sind, wird als extern zirkulierende Wirbelschicht bezeichnet. Eine andere Variante ist die intern zirkulierende Wirbelschicht wie sie in der Versuchsanlage der TU Wien zur Anwendung kommt. Dabei sind der Riser und Regenerator in einem Bauteil ausgeführt und konzentrisch ineinander angeordnet. Dabei kommt es zwar zu einer starken thermischen Kopplung zwischen Riser und Regenerator, dafür sind kompaktere Bauweisen möglich.

### 2.2.5 Einsatzstoffe

Als Einsatzstoff dient in erster Linie VGO. Aber auch Rückstände aus der Vakuumdestillation und der atmosphärischen Destillation kommen (mit entsprechenden

speziellen Katalysatoren) zum Einsatz. Die FCC-Technologie zeichnet sich im Vergleich zu anderen Konversionsmethoden dadurch aus, dass sie sehr flexibel bezüglich der Einsatzstoffe ist. So kann zum Beispiel in entsprechend vorbereiteten Anlagen sogar Rohöl eingesetzt werden [25, 4]. Beispiele für alternative Einsatzstoffe, die erfolgreich getestet wurden, sind: Pflanzenöle, Glycerin, Fischer-Tropsch-Wachse, Kunststoffpyrolysat [6, 7, 10].

## 2.2.6 Produktspektrum

Als Produkt einer FCC-Anlage erhält man prinzipiell ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das sich analog zu den Produkten der (atmosphärischen) Rohöldestillation anhand der Siedebereiche einteilen lässt (siehe Abschnitt 2.1.4 und Abschnitt 3.4.4).

Die Verteilung innerhalb dieser Siedebereiche hängt dabei wesentlich von der mittleren Risertemperatur ab. Je höher die Temperatur desto mehr kommt es neben den katalytischen auch zu thermischen Crackreaktionen. Dies bewirkt einerseits eine Verschiebung hin zu den leichteren Produkten, andererseits kommt es aber auch zu einer vermehrten Koksbildung [27]. Die Zusammensetzung des Produkts hängt dabei auch in großem Ausmaß von der Art des Feeds ab.

Konventionelle Feeds wie VGO bestehen im wesentlichen aus großen Molekülen mit aromatischen Bereichen, die durch (verzweigte und unverzweigte) paraffinische Ketten miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 2.7) [10]. Beim Cracken werden diese aromatischen Bestandteile von einander getrennt, indem die paraffinischen Bestandteile abgespalten werden, welche dann in die Benzinfraktion wandern, oder weiter zu kleineren Gasmolekülen aufgespalten werden. Die aromatischen Molekülteile sind unter den üblichen Reaktionsbedingungen zu stabil, um gespalten zu werden und wandern praktisch unverändert, je nach Größe, in die entsprechenden Fraktionen. Die kleineren (monoaromatischen) Verbindungen gelangen in die Benzinfraktion, größere (diaromatische) Verbindungen gehen in die Mitteldestillate, oder (im Fall von polyaromatischen Verbindungen) verbleiben im Rückstand. Der Anteil an Aromaten im flüssigen Produkt führt zwar einerseits zu einer Benzinfraktion mit hoher Oktanzahl, aber andererseits auch zu einem Mitteldestillat das sich schlecht für Dieseltreibstoffe eignet. Dieses wird daher in der Regel rückgeführt [10], woher auch die Bezeichnung als Light Cycle Oil (LCO) stammt.

Im Vergleich zu konventionellen Feeds mit ihrem hohen Anteil an Aromaten, verhalten sich Feeds, die vorwiegend aus paraffinischen Verbindungen bestehen, sehr unterschiedlich. Aufgrund der besseren Spaltbarkeit im Vergleich zu aromatischen Verbindungen, können Paraffine größtenteils bis zum Gas gespalten werden. Das da-

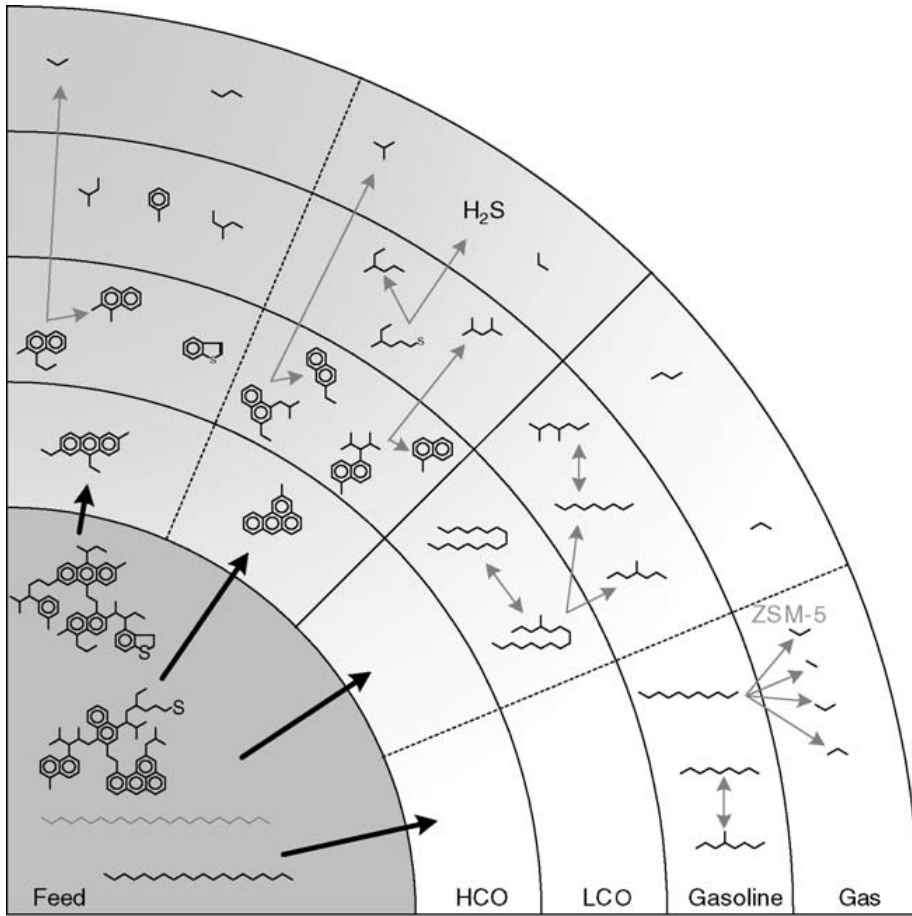


Abbildung 2.7: FCC-Produkte von aromatischen bzw. paraffinischen Feeds: Gas, Benzin (Gasoline), Mitteldestillate (LCO) und Rückstand (HCO) [10].

bei anfallende Benzin hat aufgrund des niedrigen Anteils an Aromaten deutlich niedrigere Oktanzahlen als bei der Verwendung von konventionellen Feeds. Durch Verzweigungsreaktionen kommt es jedoch auch wieder zu einer gewissen Erhöhung der Oktanzahl, was den Effekt etwas abfedert [10].

Paraffinreiche Feeds eignen sich besonders gut zum Einsatz mit ZSM-5-Katalysatoren. Bei hohen Katalysatoraktivitäten kann ein Großteil des Feeds in die Gasfraktion überführt werden. Durch  $\beta$ -Spaltung der geradkettigen bzw. leicht verzweigten Paraffine bilden sich kurzkettige Olefine. Diese führen zwar zu einer höheren Wertschöpfung, untergehen aber auch leicht Aufbau- und Aromatisierungsreaktionen [10].

## 2.3 Alternative Kohlenstoffquellen

### 2.3.1 Biomasse

Eine Möglichkeit fossile Energieträger durch erneuerbare Kohlenstoffquellen zu ersetzen, ist durch die Verwendung von Biomasse gegeben. Die häufigste sowie am besten verfügbare Form von Biomasse stammt aus holzigen Pflanzen und basiert auf Lignocellulose, also einem Gemisch aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Biomasse auf Basis von Lignocellulose, welche für energetische Zwecke eingesetzt wird, stammt in erster Linie aus der Land- und Forstwirtschaft sowie aus der holz- oder zellstoffverarbeitenden Industrie. Am vielversprechendsten aufgrund der niedrigen Kosten und großen Mengen sind dabei landwirtschaftliche Abfälle sowie Reste der Holzverarbeitung [28].

Traditionellerweise war der Einsatz von lignocellulosebasierter Biomasse auf die Verwendung als Brennstoff zum Kochen und Heizen beschränkt. Durch thermochemische oder biochemische Umwandlung kann diese Form von Biomasse jedoch auch direkt zur Energiegewinnung verwendet, oder in verschiedene Energieträger bzw. Raffinerieprodukte umgewandelt werden. Neben der Verbrennung zur direkten Gewinnung von Wärme und Strom gibt es eine Reihe von etablierten thermochemische Umwandlungsmethoden, welche sich grob einteilen lassen in Pyrolyse, Vergasung und Verflüssigung. Dabei erhält man gasförmige oder flüssige Produkte sowie manchmal Koks als Nebenprodukt. Diese können mit gängigen Raffinerieprozessen weiterverarbeitet werden, oder dienen als Grundstoffe für die Synthese. In Konkurrenz dazu stehen Biochemische Methoden, welche mit Hilfe von Mikroorganismen oder Enzymen die Biomasse durch Fermentation oder Faulung zu gasförmigen oder flüssigen Produkten sowie festen Nebenprodukten abbauen. Die wichtigsten Methoden und ihre primären Produkte sind in Abbildung 2.8 dargestellt [28].

### 2.3.2 Fast Pyrolysis

Unter Pyrolyse von Biomasse versteht man ihre thermische Zersetzung durch Erhitzen in einer inerten Atmosphäre. Unter diesen Bedingungen zersetzt sich die Biomasse in Feststoffe (Koks) und ein Gasgemisch bestehend aus Wasserdampf, Kohlstoffoxiden, Wasserstoff sowie unzähligen organischen Verbindungen. Aus dem Produktgasstrom lässt sich ein Pyrolyseöl kondensieren, das auch als Bioöl bezeichnet wird.

Die relative Zusammensetzung des Produkts hängt unter anderem von der Aufheizrate ab. Unter schneller Pyrolyse (Fast Pyrolysis) versteht man dabei Pyrolyse

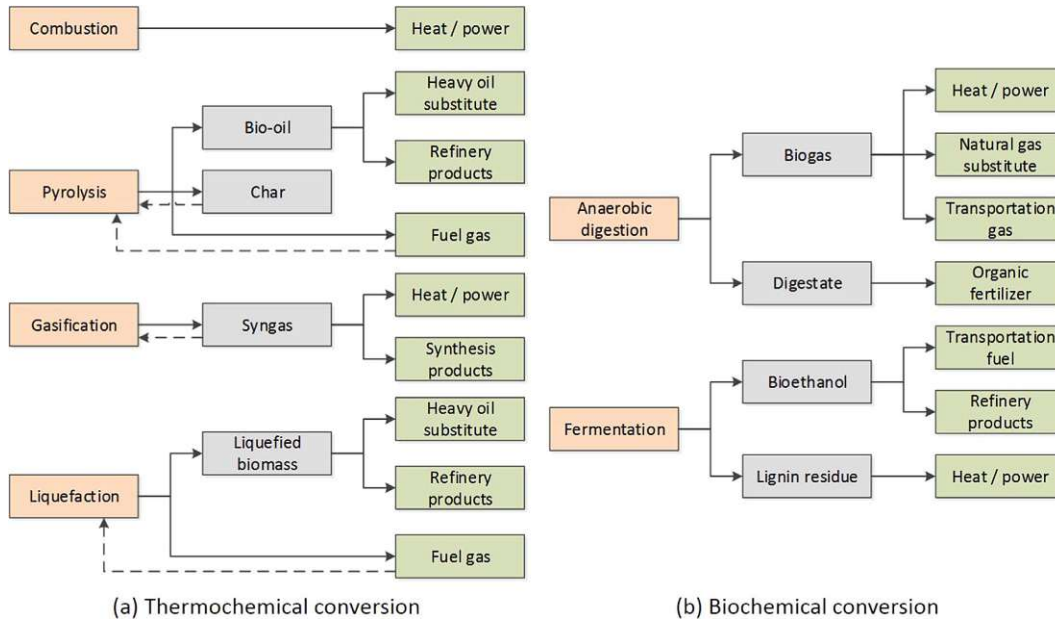


Abbildung 2.8: Thermochemische und biochemische Umwandlung von lignocellulosebasierter Biomasse [28].

mit Aufheizraten von mehr als  $1000 \text{ }^\circ\text{C/s}$  [29].

Pyrolyseöl aus Fast Pyrolysis-Prozessen sind dunkelbraune viskose Flüssigkeiten, die optisch eine gewisse Ähnlichkeit zu Rohöl aufweisen und einen charakteristischen Geruch besitzen. Trotz der augenscheinlichen Ähnlichkeit unterscheidet sich das Pyrolyseöl jedoch stark von Rohöl oder dessen Fraktionen. Chemisch gesehen handelt es sich nicht um ein Öl, sondern einen zuckerhaltigen Sirup mit gelösten organischen Sauerstoffverbindungen und emulgierten polyphenolischen (Lignin-) Fragmenten. In Tabelle 2.2 sind die elementare Zusammensetzung sowie typische Eigenschaften von Pyrolyseöl aus Kiefernholz angeführt, wie es in dieser Arbeit untersucht wurde.

Die notwendige Wärme die für Fast Pyrolysis benötigt wird, ergibt sich aus der Wärme die notwendig ist um die Biomasse auf Pyrolysetemperatur zu bringen sowie der Wärme die für den Ablauf der (in Summe endothermen) Pyrolysereaktionen erforderlich ist. Insgesamt befindet sich der Wärmebedarf für die Fast Pyrolysis von Biomasse mit einer Feuchte von ca.  $10 \text{ w\%}$  im Bereich von  $1\text{--}2 \text{ MJ/kg}$  [31].

Die hohen Aufheizraten können auf unterschiedliche Weise erzielt werden. Das, im Zuge dieser Arbeit untersuchte, Pyrolyseöl wurde durch einen Prozess gewonnen, der einen Reaktor mit einem rotierendem Trichter nutzt (ein sogenannter Rotary Cone Reactor, siehe Abbildung 2.9) [30]. Bei diesem Prozess wird der getrocknete Biomasse-Feed zusammen mit Sand als Wärmeträger axial in den Boden eines ro-

Tabelle 2.2: Typische Eigenschaften und Zusammensetzung von Bioöl hergestellt aus Kiefernholz mittels Fast Pyrolysis mit Rotary Cone Reactor [30].

|                                       |          |                            |                     |          |
|---------------------------------------|----------|----------------------------|---------------------|----------|
| <b>Anteil in der Trocken-substanz</b> | <b>C</b> | 40–45 w%                   | <b>Ni</b>           | <1 ppm   |
|                                       | <b>H</b> | 6–9 w%                     | <b>V</b>            | <1 ppm   |
|                                       | <b>N</b> | <0,15 w%                   | <b>Fe</b>           | 6 ppm    |
|                                       | <b>O</b> | 46–50 w%                   | <b>Na</b>           | 11 ppm   |
| <b>Wasseranteil</b>                   |          | 20–30 w%                   | <b>K</b>            | 24 ppm   |
| <b>Dichte</b>                         |          | 1,1–1,3 kg/dm <sup>3</sup> | <b>Ca</b>           | 49 ppm   |
| <b>Heizwert</b>                       |          | 15–17 MJ/kg                | <b>Cl</b>           | 21 ppm   |
| <b>pH-Wert</b>                        |          | 2,5–3,0                    | <b>S</b>            | 50 ppm   |
| <b>Viskosität (50 °C)</b>             |          | 10–20 cSt                  | <b>Asche gesamt</b> | <0,05 w% |

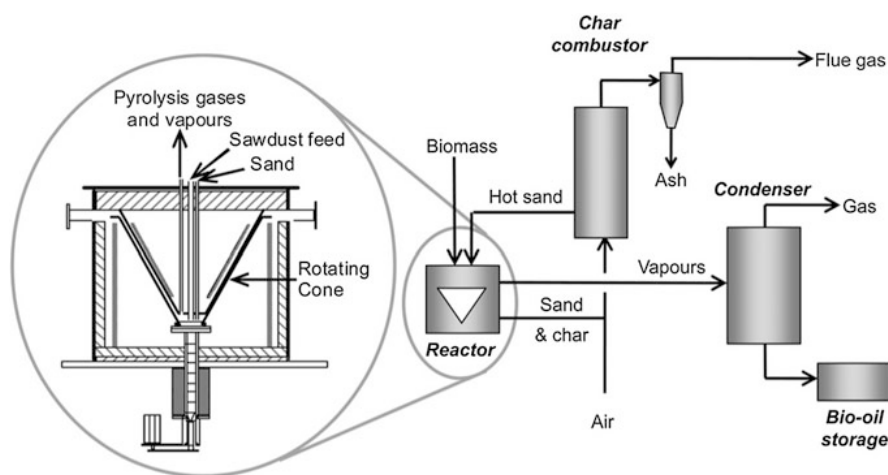


Abbildung 2.9: Prozessschema der Fast Pyrolysis mittels Rotary Cone Reactor [32].

tierenden Trichters gefördert. Durch die Zentrifugalkraft wandern Feed-Partikel und Sandkörner zusammen entlang einer spiralförmigen Bahn an den Rand des Trichters. Während dessen findet die Pyrolyse der Biomasse-Partikel statt. Es bilden sich etwa 70 w% kondensierbare Gase, 15 w% nicht-kondensierbare Gase und 15 w% Koks, welcher sich an den Sandkörnern anlagert [32].

### 2.3.3 Kosmetikwachs

Einige Kosmetika bieten sich aufgrund der in ihnen enthaltenen Verbindungen an, nach einer entsprechenden Vorbereitung in Raffinerieprozessen stofflich verwertet zu werden. Die zum Teil in großen Anteilen enthaltenen Lipidverdicker und Emollienten

(sogenannte "Feuchtigkeitsspender"), bestehen hauptsächlich aus synthetischen oder natürlichen Fettsäureestern wie Fetten und Ölen bzw. Wachsen. So bilden z. B. sogenannte Kosmetikwaxe die Grundlage für diverse Schminken. Diese Kosmetikwaxe sind wasserfreie Mischungen die in erster Linie folgende Stoffe enthalten: Flüssige Öle wie Mineralöle oder Rizinusöl, halbfeste Inhaltsstoffe wie Petrolatum oder Lanolin, feste Inhaltsstoffe wie Bienenwachs oder Ceresin und hochfeste Waxe wie Carnaubawachs [9] (siehe auch Abschnitt 4.2.1). Diese Stoffe weisen grundsätzlich Ähnlichkeiten mit Feeds auf, die schon erfolgreich in FCC-Anlagen zum Einsatz kamen wie Fischer-Tropsch Waxe oder Pflanzenöle [10, 7].

In den letzten Jahren hat die Nachhaltigkeit der Kosmetikindustrie nicht nur von Konsumenten, sondern auch von Regierungs- und Nichtregierungsorganisationen, sowie von Forschern aus verschiedenen Disziplinen immer mehr Aufmerksamkeit erhalten. Zu den damit assoziierten Themenkomplexen gehören Sicherheit, Umweltauswirkungen und soziale Auswirkungen in allen Phasen des Lebenszyklus von Kosmetikprodukten [8].

Während der Hauptfokus auf der Nachhaltigkeit der Ausgangsstoffe liegt, erhält auch das Ende des Lebenszyklus der Produkte Beachtung. Die Auswirkungen auf die Umwelt durch Verpackungen oder Produktreste sollen möglichst minimiert werden. Bestehende Systeme von etablierten Kosmetikunternehmen setzen unter anderem auf Aufklärung von Konsumenten bezüglich Entsorgungspraktiken und bieten Möglichkeiten an, Verpackungen und Produkte nach der Benutzung zu retournieren, um recycelt oder wiederverwendet zu werden [8].



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



## 3 Materialien und Methoden

### 3.1 Materialien

#### 3.1.1 Feed

##### VGO

Als Standardfeed kam in der Pilotanlage VGO zum Einsatz, welches von der OMV AG hergestellt und in ausreichender Menge zur Verfügung gestellt wurde. Das VGO wurde vom Hersteller einer hydrierenden Entschwefelung unterzogen und hat einen Siedeverlauf wie er in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Es weist eine Dichte (bei 15 °C) von 0,89 g/cm<sup>3</sup> sowie eine Viskosität (bei 100 °C) von 6,25 mm<sup>2</sup>/s auf. Der Kohlenstoff verteilt sich auf 16 w% Aromaten, 61 w% Paraffine und 23 w% Naphtene.

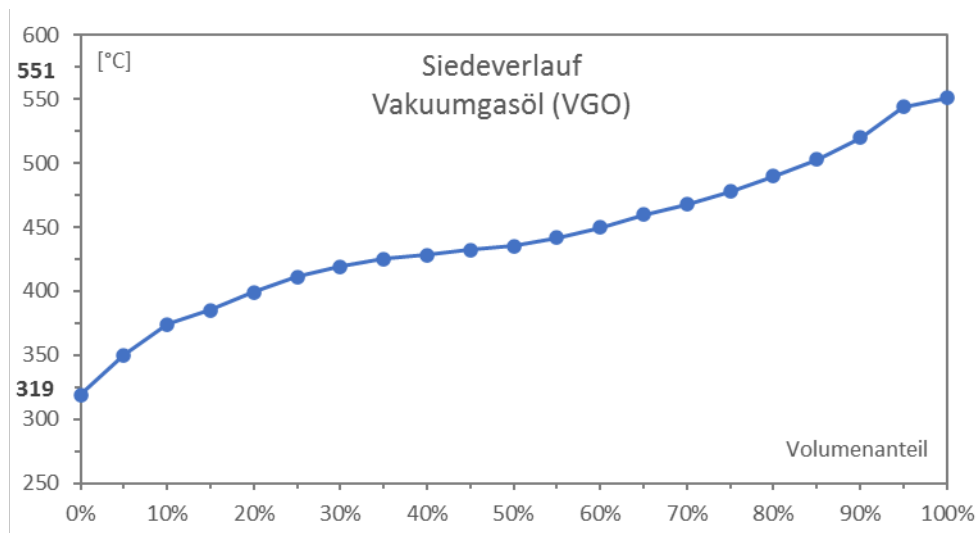


Abbildung 3.1: Siedeverlauf des verwendeten Vakuumbgasöls laut Hersteller, bestimmt nach ASTM D86.

## Kosmetikwachs

Für die Versuche wurde von einem Kosmetikerhersteller eine ausreichende Menge eines Kosmetikwachses zur Verfügung gestellt. Verwendet wurde ein Kosmetikwachs, welches in Form von Schminkestiften zur Anwendung kommt. Zu den wichtigsten Inhaltsstoffen zählen laut der Inhaltsangabe des Herstellers: Organische Verbindungen mit wenig- oder unverzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffketten wie Squalan (ein hydriertes Sesquiterpen), Gemische aus synthetischen und natürlichen Wachsen, gehärtete Pflanzenöle, Zuckerester von Fettsäuren, Polyether usw. Dazu finden sich noch anorganische Verbindungen wie Kalziumnatriumborsilikat, Aluminium- und Siliziumoxid. Des Weiteren enthält das Kosmetikwachs neben Antioxidationsmitteln und Säureregulatoren noch eine Reihe von Farbstoffen und Pigmenten mit metallorganischem Charakter.

Da aus der Inhaltsangabe nur die nur die Inhaltsstoffe gereiht nach der Größe ihres Anteils, aber keine Mengenverhältnisse, hervorgehen, wurde das Mikroanalytische Labor der Universität Wien mit einer Elementaranalyse des Kosmetikwachses beauftragt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1: Ergebnisse der Elementaranalyse des eingesetzten Kosmetikwachses, C:N- sowie C:O-Verhältnis. Mikroanalytisches Labor der Universität Wien.

|                    | C     | H     | N     | S     | O     | Summe | C:N   | C:O  |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| <b>Anteil [w%]</b> | 67,43 | 12,18 | 0,113 | <0,02 | 10,04 | 89,75 | 697,6 | 8,95 |

## Pyrolyseöl

Als weiterer Einsatzstoff kam ein Pyrolyseöl zur Anwendung welches von der Firma BTG BioLiquids B.V. (BTG-BTL) in einer Menge von 30 Liter zur Verfügung gestellt wurde. Das Pyrolyseöl wurde von BTG-BTL aus Kieferholzspänen (siehe Abbildung 3.2) eines schwedischen Sägewerks nach dem in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Prozess hergestellt. Für die Versuche im Zuge des Waste2Road-Projektes wurden neben einer ursprünglichen (unhydriertem) Variante des Pyrolyseöls zwei Varianten zur Verfügung gestellt, die zuvor einer Hydrierung unterzogen worden sind, nämlich ein teilhydriertes und ein vollhydriertes Pyrolyseöl. Diese beiden Varianten wurden jedoch im Zuge dieser Arbeit nicht untersucht. Das verwendete Pyrolyseöl entspricht in seinen Eigenschaften der Norm EN 16900 [33] für Schnellpyrolyse-Bioöle für Kesselanlagen. In Tabelle 3.2 ist eine Zusammenfassung der Analyseergebnisse seitens

des Herstellers aufgelistet.

Tabelle 3.2: Zusammensetzung und Eigenschaften des verwendeten Pyrolyseöls gemäß Analysendaten seitens des Herstellers [34].

|                     |          |                |              |                 |
|---------------------|----------|----------------|--------------|-----------------|
| <b>Anteil</b>       | <b>C</b> | 43,9 <i>w%</i> | <b>K</b>     | 36 ppm          |
| <b>in der</b>       | <b>H</b> | 7,9 <i>w%</i>  | <b>Na</b>    | 14 ppm          |
| <b>Trocken-</b>     | <b>N</b> | -              | <b>Ca</b>    | 62 ppm          |
| <b>substanz</b>     | <b>O</b> | 48,2 <i>w%</i> | <b>Fe</b>    | 7 ppm           |
| <b>Wasseranteil</b> |          | 20,5 <i>w%</i> | <b>Ni</b>    | <1 ppm          |
| <b>Feststoffe</b>   |          | 0,06 <i>w%</i> | <b>V</b>     | <1 ppm          |
| <b>Heizwert</b>     |          | 17,1 MJ/kg     | <b>Asche</b> | <0,01 <i>w%</i> |



Abbildung 3.2: Als Ausgangsmaterial für die Herstellung des verwendeten Pyrolyseöls durch BTG-BTL dienen Kieferholzspäne. Im Bild Fraktionen aus einer Siebanalyse durch den Hersteller [30].

### 3.1.2 Katalysator

#### ZSM-5-Katalysator

Bei dem verwendeten ZSM-5-Katalysator, handelt es sich um einen Katalysator der neuesten Generation zur Maximierung der Propylenausbeute. Mit diesem Katalysator konnten an der Pilotanlage Propylenausbeuten von etwa 15 *w%* erzielt werden

[35].

Aufgrund eines früheren Projektes stand der Katalysator schon zur Verfügung und wurde dabei in Form eines Equilibrium-Katalysators bereitgestellt, also ein Katalysator der aus einer kontinuierlich arbeitenden FCC-Anlage stammt. In Tabelle 3.3 sind dazu einige Herstellerdaten angeführt.

Tabelle 3.3: Durchschnittliche Partikelgröße (APS), Schüttdichte (ABD), Spezifische Oberfläche (SA) sowie Gehalt an Al (als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Seltenerd oxiden (REO), Na, Ni und V des ZSM-5-Katalysator laut Hersteller.

| <b>APS</b><br>[ $\mu\text{m}$ ] | <b>ABD</b><br>[ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] | <b>SA</b><br>[ $\text{m}^2/\text{g}$ ] | <b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b><br>[ $w\%$ ] | <b>REO</b><br>[ $w\%$ ] | <b>Na</b><br>[ $w\%$ ] | <b>Ni</b><br>[ppm] | <b>V</b><br>[ppm] |
|---------------------------------|--|--|--|-------------------------|------------------------|--------------------|-------------------|
| 86                              | 0,83                                     | 179                                    | 50,3   | 1,3                     | 0,15                   | 54                 | 106               |

### Zeolith Y-Katalysator

Der verwendete Zeolith Y-Katalysator basiert auf der MSRC-Technologie und ist optimiert auf maximale Ausbeuten an Benzin und LPG beim Einsatz von schweren Feeds mit großem Residanteil.

Der Katalysator wurde als Equilibrium-Katalysator bereitgestellt, also als Katalysator der aus einer kontinuierlich arbeitenden FCC-Anlage stammt. In Tabelle 3.4 sind dazu einige Herstellerdaten angeführt.

Tabelle 3.4: Durchschnittliche Partikelgröße (APS), Schüttdichte (ABD), Spezifische Oberfläche (SA) sowie Gehalt an Al (als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Seltenerd oxiden (REO), Na, Ni und V des Zeolith Y-Katalysator laut Hersteller.

| <b>APS</b><br>[ $\mu\text{m}$ ] | <b>ABD</b><br>[ $\text{g}/\text{m}^3$ ] | <b>SA</b><br>[ $\text{m}^2/\text{g}$ ] | <b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b><br>[ $w\%$ ] | <b>REO</b><br>[ $w\%$ ] | <b>Na</b><br>[ $w\%$ ] | <b>Ni</b><br>[ppm] | <b>V</b><br>[ppm] |
|---------------------------------|---|--|--|-------------------------|------------------------|--------------------|-------------------|
| 87                              | 0,93                                    | 119                                    | 39   | 1,55                    | 0,35                   | 3912               | 2162              |

Vor den Versuchen mit dem Zeolith Y-Katalysator wurde eine Siebanalyse mittels Siebturm durchgeführt. In Abbildung 3.3 sind die Verteilungssumme und die (normierte) Verteilungsdichte dargestellt. Aus den Werten der Verteilungssumme wurde der Median der Partikelgrößenverteilung interpoliert mit einem Wert von  $x_{50;3} = 78 \mu\text{m}$  interpoliert. Zum Vergleich wurde der Median durch Näherung mittels Rosin-Rammler-Sperling-Bennet-(RRSB)-Verteilung [36] errechnet, was einen Wert von  $x_{50;3} = 90 \mu\text{m}$  ergab. Des Weiteren wurde eine Analyse des Partikelkollektives mithilfe eines Partikelgrößenmessgeräts in Auftrag gegeben. Die Analyse

wurde von Dr. Thomas Laminger mit einem Mastersizer 2000 der Firma Malvern Panalytical GmbH am Institut für Verfahrenstechnik der TU Wien durchgeführt. Auf diese Weise wurde ein Wert von  $x_{50;3} = 84 \mu\text{m}$  bestimmt.

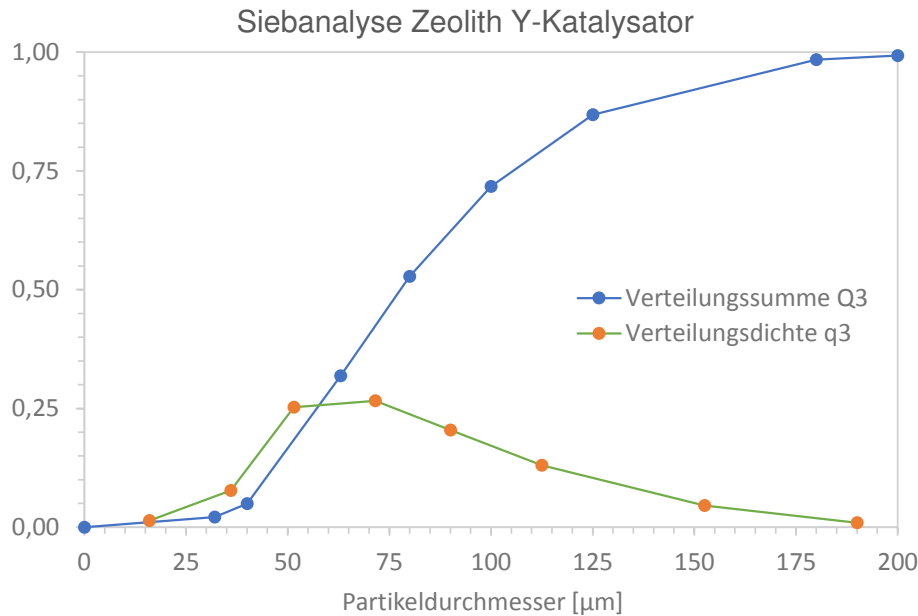


Abbildung 3.3: Verteilungssumme und Verteilungsdichte (normiert) der Partikelgrößenverteilung des Zeolith Y-Katalysators bestimmt durch Siebanalyse mittels Siebturm.

### 3.1.3 Technische Gase

Zum Betrieb der Pilotanlage wurde Stickstoff der Messer Austria GmbH verwendet, sowie Pressluft, welche im Technikum durch die Haustechnik bereitgestellt wird.

Für den Betrieb der Gaschromatographen wurde Wasserstoff und synthetische Luft der Messer Austria GmbH sowie Helium der Air Liquide Austria GmbH verwendet.

Alle verwendeten Gase, bis auf die verwendete Pressluft, hatten eine Reinheit von 5,0 (entspricht einem Gehalt von 99,999 v%).

## 3.2 Vorversuche

### 3.2.1 Mischbarkeit

Zur Bestimmung der Mischbarkeit mit VGO wurde eine entsprechende Menge Kosmetikwachs bzw. Pyrolyseöl und VGO in ein Becherglas eingewogen und vermengt, dann mittels Heizplatte auf ca. 80 °C erwärmt, gut verrührt und das Gemisch optisch bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Das Kosmetikwachs mischt sich praktisch uneingeschränkt mit VGO, beim Pyrolyseöl kam es stark auf den Grad der Hydrierung an. Unhydriertes Pyrolyseöl und teilhydriertes Pyrolyseöl waren nicht mischbar und vollhydriertes Pyrolyseöl gut mischbar.

Tabelle 3.5: Ergebnisse der Mischversuche mit VGO, Kosmetikwachs und Pyrolyseöl.

| Beigemischter Stoff | Anteil       | Mischbarkeit mit VGO |
|---------------------|--------------|----------------------|
| Kosmetikwachs       | 10 w%        | gut mischbar         |
|                     | 20 w%        | gut mischbar         |
|                     | 50 w%        | gut mischbar         |
| Pyrolyseöl          | unhydriert   | nicht mischbar       |
|                     | teilhydriert | nicht mischbar       |
|                     | vollhydriert | gut mischbar         |

### 3.2.2 Aschegehalt

Mit dem Kosmetikwachs wurde eine Bestimmung des Aschegehalts in Anlehnung an ISO 6245 [37] durchgeführt. Dazu wurden 10 g reines Kosmetikwachs in einen Porzellantiegel eingewogen und im Muffelofen bei 650 °C für 5 h verascht. Der Rückstand wurde dann auf der Analysenwaage gewogen und der Massenanteil berechnet. Auf diese Weise ergab sich ein Aschegehalt von 16,5 w%. Bei von 10 w% Kosmetikwachs in VGO ergibt sich daher im fertigen Feed ein Aschegehalt von 1,65 w%.

## 3.3 Die FCC-Pilotanlage

### 3.3.1 Anlagenbeschreibung

Die Versuche wurden an der Pilotanlage der Arbeitsgruppe Raffinerietechnik und Wirbelschichtsysteme durchgeführt, welche sich im Technikum der Fakultät für technische Chemie der TU Wien befindet. Abbildung 3.4 zeigt ein Anlagenschaubild, im Anhang befindet sich ein detailliertes Fließbild. Bei der Anlage, welche im Zuge einer früheren Arbeit [38] errichtet wurde, handelt es sich um eine FCC-Anlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht [39]. Die kontinuierlich arbeitende Anlage hat eine Gesamthöhe von 3,2 m bei einem Außendurchmesser von ca. 40 cm und wird typischerweise mit einer Feedrate von 1,5–2,5 kg/h betrieben (siehe auch Tabelle 3.6). Aufgrund der kompakten Bauweise, bei der der Regenerator konzentrisch um den Riser angeordnet ist, kommt es zu einer starken thermischen Kopplung zwischen diesen Anlageneilen. Um den Regenerator vom Riser thermisch zu entkoppeln, verfügt die Anlage über drei Kühleinheiten, die jeweils wahlweise mit Luft oder Wasser betrieben werden können. Zum Beheizen der Anlage stehen elektrische Heizschalen mit 20 kW Leistung zur Verfügung. In der Anlage befinden sich 50–70 kg feinkörniger Katalysator auf Zeolithbasis, welcher sich zum größten Teil im Regenerator befindet. Die Anlage verfügt über zwei Feedstränge um gleichzeitig zwei nicht mischbare Feeds der Anlage zuzuführen.

Tabelle 3.6: Wichtige Kenngrößen der FCC-Pilotanlage an der TU Wien.

|                              |               |
|------------------------------|---------------|
| Betriebsdruck                | atmosphärisch |
| Regeneratortemperatur        | 500–800 °C    |
| Mittlere Risertemperatur     | 530–550 °C    |
| Masse des Katalysators       | 50–70 kg      |
| Feedrate                     | 1,5–2,5 kg/h  |
| C/O-Verhältnis               | 10–60         |
| Gesamthöhe                   | 3,2 m         |
| Länge des Risers             | 2505 mm       |
| Durchmesser des Risers       | 21,5 mm       |
| Verweilzeit im Riser         | ~1 s          |
| Durchmesser des Regenerators | 330 mm        |

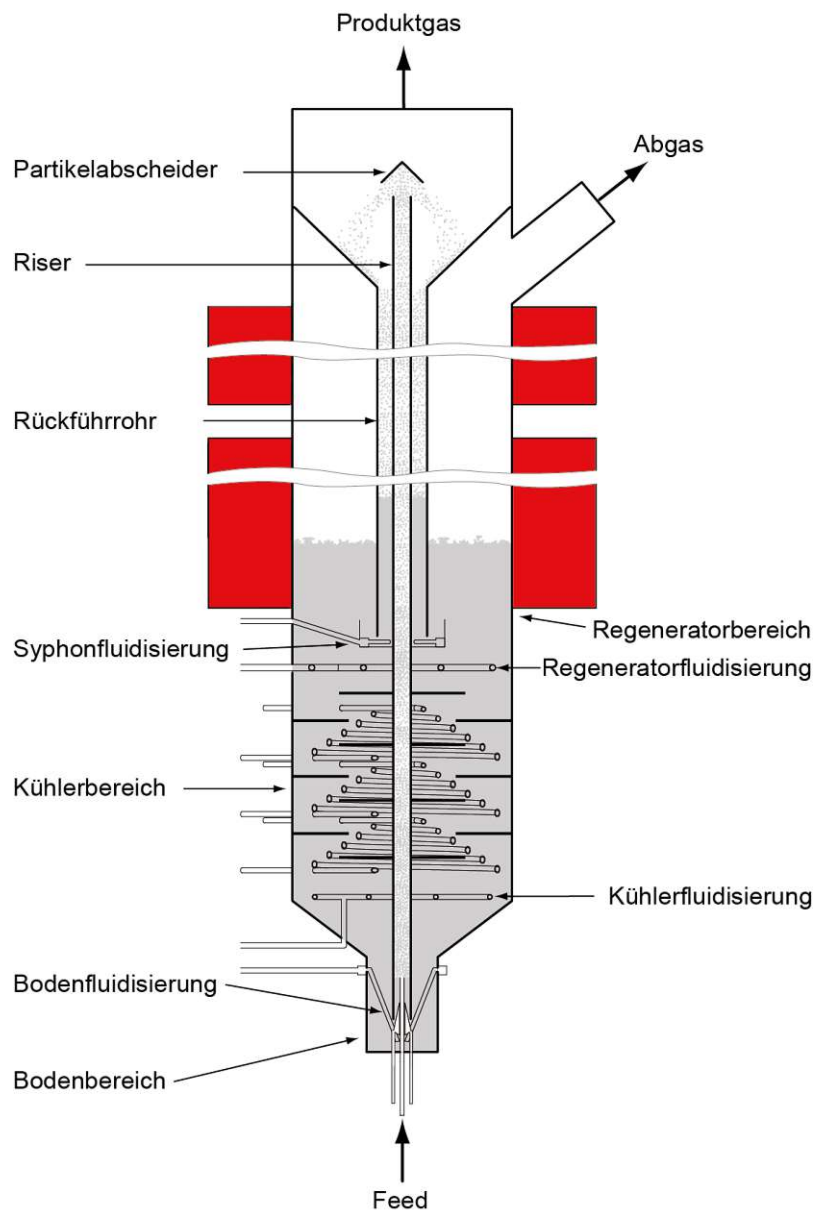


Abbildung 3.4: Anlagenschaubild der FCC-Pilotanlage der TU Wien mit intern zirkulieren-  
der Wirbelschicht [7].



### 3.3.2 Feedsystem

In einem beheizten Vorratsfass wurde der Feed auf etwa 80 °C erwärmt und diskontinuierlich durch Ausnutzen des Niveauunterschieds in ein ebenfalls beheiztes Vorlagegefäß in Form eines fünf Liter Becherglases gefördert. Im kontinuierlichen Betrieb der Anlage wird der Feed dann über eine beheizte Zahnradpumpe in einen Röhrenofen gefördert, welcher über zwei verschiedene Stützfluidisierungen verfügt, die mit Stickstoff betrieben werden. Für kleine Gas-Volumenströme steht der sogenannte „Small Riser“ zur Verfügung, für große Volumenströme gibt es den „Big Riser“. Im Röhrenofen wird der Feed auf etwa 300–350 °C erhitzt, bevor er über das Feedeinleitrohr in den Riser gelangt. Um ein rasches Verdampfen des Feed im Riser zu ermöglichen, wird hier eine möglichst hohe Temperatur nahe dem Siedepunkt gewählt. Es muss aber darauf geachtet werden, dass dabei noch kein thermisches Cracken stattfindet, da die damit verbundene Koksbildung zum Verstopfen des Röhrenofens führen kann.

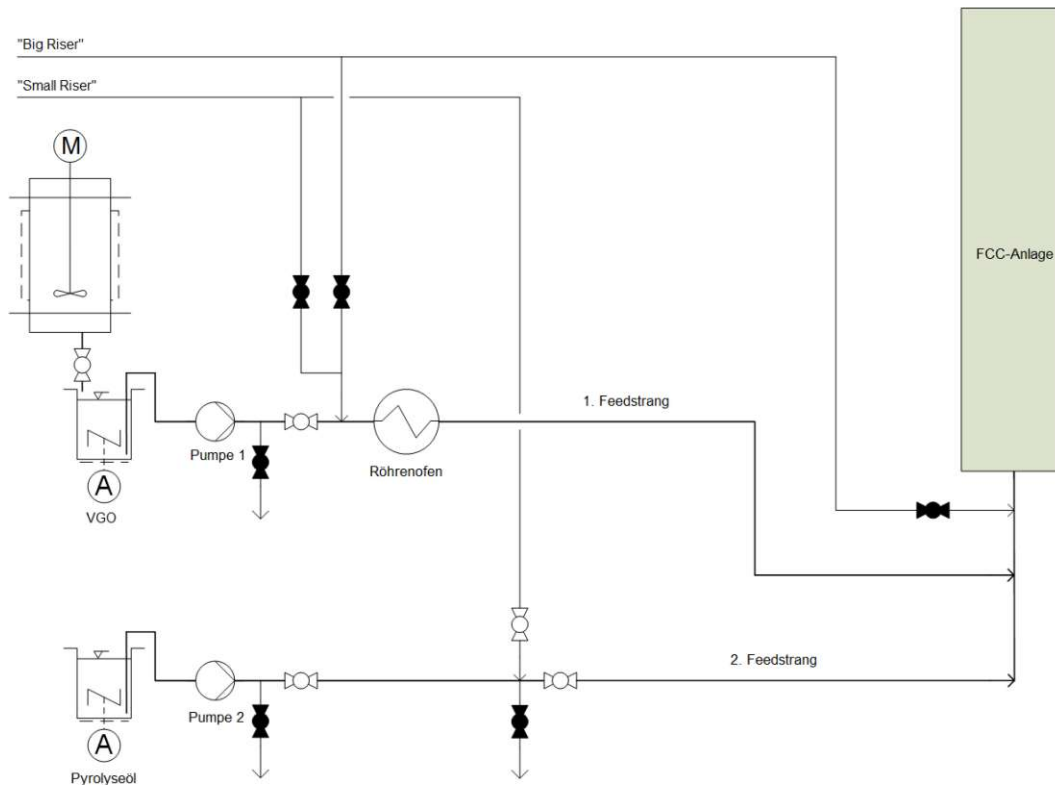


Abbildung 3.5: Fließbild des Feedsystems. Mithilfe eines zweiten Feedstranges ist es möglich, zwei nicht mischbare Feeds gleichzeitig in die Versuchsanlage zu fördern [35].

Um ein gleichzeitiges Zuführen von nicht mischbaren Feeds zu ermöglichen, verfügt die Anlage über einen zweiten Feedstrang (siehe Abbildung 3.5). Dieser Feedstrang wurde ursprünglich implementiert um Versuche mit VGO und Glycerin durchzuführen [35]. Der zweite Feedstrang mündet direkt in das Feedeinleitrohr, der Feed wird dabei also nur vorgewärmt zugeführt. Zur Stützfluidisierung des zweiten Feedstranges kann die Small Riser-Fluidisierung entsprechend umgeleitet werden.

### 3.3.3 Fluidisierung

In Tabelle 3.7 sind die Fluidisierungsstellen der FCC-Pilotanlage angeführt, sowie die zur Fluidisierung verwendeten Gase mit typischen Volumenströmen. Durch die Stützfluidisierung des Feeds wird die Umlaufrate und damit das C/O-Verhältnis erhöht, wodurch sich in weiterer Folge die Konversion erhöht. Um den Einfluss auf die Ergebnisse klein zu halten, werden daher für die Stützfluidisierung des Feeds in Small oder Big Riser möglichst kleine Volumenstrome gewählt. Bleibt der Gesamtvolumenstrom für die Fluidisierung des Feeds unter etwa 5 NI/min, ist die Auswirkung auf die Umlaufrate jedoch vernachlässigbar.

Für gut förderbare Feeds, die nicht sehr schwer sind, ist gewöhnlich der Small Riser auf seinem kleinsten einstellbaren Volumenstrom von 0,1 NI/min ausreichend. Um beide Feedstränge mit einer Stützfluidisierung zu versorgen, musste bei Verwendung des zweiten Feedstranges aber auf den Big Riser mit einem kleinsten einstellbaren Volumenstrom von 1 NI/min zurückgegriffen werden.

Tabelle 3.7: Typische Fluidisierungseinstellungen für den Betrieb der FCC-Pilotanlage mit VGO als Feed und einem ZSM-5-Katalysator.

| Fluidisierungsstelle | Gas            | Volumenstrom<br>[NI/min] |
|----------------------|----------------|--------------------------|
| „Small Riser“        | N <sub>2</sub> | 0,1                      |
| „Big Riser“          | N <sub>2</sub> | -                        |
| Siphon               | N <sub>2</sub> | 10                       |
| Regenerator          | Luft           | 25                       |
| Kühler               | Luft           | 8                        |
| Boden                | N <sub>2</sub> | 4                        |

### 3.3.4 Riser

Sobald der Feed aus dem Feedeinleitrohr in den etwa 550 °C heißen Riser gelangt, kommt er mit dem vorbeiströmenden Katalysator in Berührung, wodurch es zur

vollständigen Verdampfung des Feeds kommt. Die dadurch eintretende Expansion zusammen mit der stöchiometrisch bedingten Volumenzunahme durch die Crackreaktionen führen zu einer starken Aufwärtsströmung im Riser. Während der Feed zusammen mit den Katalysatorpartikeln durch den Riser nach oben strömt, finden die heterogenen Crackreaktionen unter Bildung der Produkte statt, wobei die Verweilzeit etwa eine Sekunde beträgt. Danach treten die Produktgase aus dem Riser aus und die Katalysatorpartikel werden durch einen Partikelabscheider abgetrennt und in den Rückführtrichter gelenkt. Durch die Querschnittsvergrößerung nimmt die Strömungsgeschwindigkeit entsprechend ab, wodurch der pneumatische Transport von Katalysatorpartikel praktisch stoppt und nur etwas Feinanteil mit dem Produktgas mitgenommen wird. Das Produktgas tritt dann nach oben aus der Anlage aus und wird über ein beheiztes Rohr einer, mit Erdgas betriebenen, Fackel zugeführt.

### 3.3.5 Regenerator

Der Katalysator, welcher mit Koks aus den Crackreaktionen beladen ist, gelangt über den Rückführtrichter in einen Siphon und anschließend in den Regenerator. Im Siphon befindet sich eine Katalysatorschüttung, die mit Stickstoff fluidisiert ist, damit Teile des Produktgasstroms nicht in den Regenerator gelangen. Diese Fluidisierung fungiert auch als Stripper, d.h. sie dient dazu Produktgas aus den Zwischenräumen und den Poren der Katalysatorpartikel auszutreiben.

Im Regenerator befindet sich der Großteil des Katalysators als Schüttung, deren Füllhöhe über den Siphon hinausreicht. Über der Katalysatorschüttung befindet sich ein Freiraum (das sogenannte „Freeboard“), wodurch weitestgehend verhindert wird, dass Katalysator mit dem Abgas ausgetragen wird. Die Katalysatorschüttung wird etwas unterhalb des Siphons mit Luft fluidisiert. Der an den Katalysatorpartikeln haftende Koks wird durch den Luftsauerstoff weitestgehend zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  sowie Spuren von  $\text{CO}$  oxidiert. Das Abgas, bestehend aus Stickstoff, den Oxidationsprodukten des Koks sowie dem überschüssigen Sauerstoff, wird mithilfe eines Lüfters in den Abgasfang des Technikums gefördert

Der regenerierte Katalysator sinkt anschließend nach unten in den Kühler. Durch Leitbleche wird eine Rückmischung verhindert und gewährleistet, dass der Katalysator mit den Kühlschlaufen ausreichend Kontakt hat. Durch die freiwerdende Reaktionswärme beim Regenerieren hat der Katalysator im Bereich des Freeboards eine Temperatur von etwa  $670\text{ °C}$  und muss vor dem erneuten Zuführen in den Riser gekühlt werden. Bei den Versuchen zu dieser Arbeit wurde meist mit einer der

drei Kühlschlaufen gekühlt, wobei als Kühlmedium Luft zum Einsatz kam. Um den Kontakt mit den Kühlschlaufen zu gewährleisten befindet sich unterhalb des Kühlers eine Fluidisierung welche mit Luft betrieben wird. Danach gelangt der Katalysator in den Bodenbereich, wo er noch einmal durch Stickstoff fluidisiert wird und dann wieder in den Riser eintritt.

### 3.3.6 Produktabsaugung

Zur Untersuchung des Produktgases wurde für eine bestimmte Zeit mit Hilfe einer Membranpumpe ein Teilstrom aus dem Produktgasstrom abgezogen und durch einen Wasserkühler sowie zwei Kühlfallen geleitet. Der Kühler und die erste Kühlfalle arbeiteten mit Frischwasser, die zweite Kühlfalle arbeitete mit Ethanol welches in einem Kryostat auf  $-15\text{ °C}$  gehalten wurde. Dabei kondensierte der Großteil der flüssigen Bestandteile aus und nach Durchlaufen eines Tröpfchenabscheiders, wurde das verbliebene Gas durch eine Gasuhr und schließlich in die Fackel geleitet. Aus den Kühlfallen und dem Tröpfchenabscheider erhielt man eine Probe der flüssige Fraktion und aus einem, vor der Gasuhr eingesetzten, Gassammelrohr eine Probe der gasförmigen Fraktion.

## 3.4 Analytik

Die Kohlenwasserstoffzusammensetzung sowie der Stickstoffgehalt der gasförmigen und flüssigen Produkte wurden offline mit chromatographischen Methoden untersucht. Die Bestimmung der Konzentrationen der Kohlenstoffoxide erfolgte online. Aus diesen Daten wurde dann der Koksanteil, sowie die Umlaufrate und das C/O-Verhältnis berechnet. Die Beschreibung des Produkts erfolgte mittels des Lump-Modells.

### 3.4.1 Gasförmiges Produkt

Aus dem Gassammelrohr wurde sofort nach der Probennahme mit einer Hamiltonspritze ein Aliquot des Gases von  $50\text{ }\mu\text{L}$  entnommen und mittels eines dedizierten Gaschromatograph (GC) analysiert. Die Probeninjektion erfolgte manuell und die Probenaufgabe erfolgte Splitless (siehe Tabelle 3.8). Der GC enthielt zwei Trennsäulen: Säule I war eine Kapillarsäule mit einer stationären Phase auf Basis von Aluminiumoxid zur Trennung der Kohlenwasserstoffe und Säule II war eine Kapillarsäule mit einer stationären Phase auf Basis von porösem Kohlenstoff zur Bestim-

mung von Stickstoff. In Säule I wurde Wasserstoff als mobile Phase verwendet und in Säule II Helium. Nach den Trennsäulen waren ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und ein Flammenionisationsdetektor (FID) geschaltet. Die Verbrennung im FID erfolgte mit synthetischer Luft.

Am Ende einer Produktabsaugung (siehe Abschnitt 3.3.6) wurde noch für einige Minuten ein Teilstrom vom Produktgas abgezogen und zur Bestimmung des Gehalts Kohlenstoffoxiden durch zwei Rosemount NGA2000 MLT 3 IR-Gasanalytoren geleitet. Typischerweise enthält das Produktgas bei den gewählten Einsatzstoffen nur Spuren an Kohlenstoffoxiden.

### 3.4.2 Flüssiges Produkt

Von der flüssigen Fraktion wurde zunächst mittels eines Scheidetrichters oder einer Spritze eine, eventuell vorhandene, wässrige Phase abgetrennt und diese gravimetrisch bestimmt. Die organische Phase wurde dann durch einen Rapidtrichter mit Filterpapier Grad 4 (entspricht Schwarzbandfilter) filtriert. Von der gereinigten Flüssigkeit wurde dann mittels Hamiltonspritze ein Aliquot von 1,5  $\mu\text{L}$  entnommen und mittels eines dedizierten GC einer simulierten Destillation (Sim-Dest) unterzogen, um eine Siedekurve zu erhalten. Die Probeninjektion erfolgte manuell und die Probenaufgabe erfolgte mit 30:1 Split (siehe Tabelle 3.8). Als Trennsäule kam eine Kapillarsäule mit einer stationären Phase aus Polydimethylsiloxan zum Einsatz und als mobile Phase wurde Wasserstoff eingesetzt. Nach der Auftrennung wurden die Bestandteile in einem FID analysiert. Die Verbrennung im FID erfolgte mit synthetischer Luft.

### 3.4.3 Koks

Die Menge an gebildetem Koks ergibt sich aus der Mengen an gebildetem Kohlenstoff und Wasserstoff im Abgas.

$$\dot{m}_{Koks} = \dot{m}_C + \dot{m}_H \quad (3.1)$$

Die Menge an gebildetem Kohlenstoff ergibt sich dabei aus den Volumenströmen von Kohlenmono- und -dioxid. Diese wiederum sind durch den Abgasvolumenstrom und die Volumenanteile der Verbindungen gegeben, welche online bestimmt wurden.

Zur Bestimmung des gebildeten Koks wurde daher ein Teilstrom des Abgases kontinuierlich abgezogen und nach dem Durchlaufen eines Filters und eines Kühlkoffers durch zwei Rosemount NGA2000 MLT 3 IR-Gasanalytoren geleitet und der Gehalt

Tabelle 3.8: Verwendete Trennsäulen und Parameter bei der chromatographischen Analyse des Produktgases (Gas-GC) sowie des flüssigen Produkts (Sim-Dest).

|                              | Gas-GC   |                       | Sim-Dest            |
|------------------------------|--|-----------------------|---------------------|
| <b>Injektion</b>             | Splitless  |                       | Split 30:1          |
| <b>Proben-<br/>volumen</b>   | 50 $\mu\text{L}$   |                       | 1,5 $\mu\text{L}$   |
| <b>Trennsäule</b>            | I<br>Varian CP-AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | II<br>CP CarboPLOT P7 | Zebtron ZB-1        |
| <b>mobile Phase</b>          | H <sub>2</sub>   |                       | H <sub>2</sub>      |
| <b>stationäre<br/>Phase</b>  | Aluminiumoxid  | poröser Kohlenstoff   | Polydimethylsiloxan |
| Länge                        | 50 m   | 27,5 m                | 30 m                |
| Innendurchm.                 | 0,25 mm  | 0,53 mm               | 0,32 mm             |
| Filmdicke                    | 4 $\mu\text{m}$  | 25 $\mu\text{m}$      | 0,25 $\mu\text{m}$  |
| <b>Start-<br/>temperatur</b> | 50 °C  |                       | 40 °C               |
| <b>Haltezeit 1</b>           | 1 min  |                       | 2 min               |
| <b>Rampe</b>                 | +10 °C/min   |                       | +27 °C/min          |
| <b>Endtemp.</b>              | 200 °C   |                       | 350 °C              |
| <b>Haltezeit 2</b>           | 14 min   |                       | 10 min              |
| <b>Laufzeit</b>              | 30 min   |                       | 23,5 min            |
| <b>Detektor</b>              | FID und WLD  |                       | FID                 |

an Sauerstoff und Kohlenstoffoxiden bestimmt. Das Abgas enthielt neben Stickstoff typischerweise etwa 9 *w%* Kohlendioxid, 4 *w%* Sauerstoff sowie 0,1 *w%* Kohlenmonoxid.

Die Menge an gebildetem Wasserstoff ergibt sich aus dem Volumenstrom an Wasserdampf im Abgas, der über die Schließbedingung berechnet wurde. Typischerweise enthält das Abgas 7 *w%* Wasserdampf. Zusammen ergibt sich aus den Volumenströmen der jeweiligen Verbindungen, mit den jeweiligen Dichten und den stöchiometrischen Verhältnissen der Massenstrom an Koks.

$$\dot{m}_{Koks} = \dot{V}_{CO} \rho_{CO} \frac{M_C}{M_{CO}} + \dot{V}_{CO_2} \rho_{CO_2} \frac{M_C}{M_{CO_2}} + \dot{V}_{H_2O} \rho_{H_2O} \frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}} \quad (3.2)$$

### 3.4.4 Das Lump-Modell

Während die Analyse der einzelnen Verbindungen im Produktstrom des FCC-Prozesses zumindest für Gase mit bis zu vier C-Atomen noch möglich ist, wird dies für die Vielzahl an Verbindungen in der flüssigen Fraktion praktisch unmöglich. Zur

Charakterisierung des Produktspektrums bedient man sich daher des sogenannten Lump-Modells, bei dem Stoffgruppen in „Haufen“ (engl. lumps) zusammengefasst werden. In Tabelle 3.9 ist die im Zuge dieser Arbeit gewählte Zuteilung, der im Produkt enthaltenen Stoffgruppen, zu Lumps dargestellt.

Tabelle 3.9: Aufgrund der Vielzahl an vorliegenden Verbindungen erfolgt die Aufteilung der Crack-Produkte in sogenannte Produkt-Lumps.

| Fraktion  | Lump            | Beschreibung  |
|-----------|-----------------|---|
| gasförmig | Gas             | Kohlenwasserstoffgase C <sub>1</sub> bis C <sub>4</sub> |
|           | CO <sub>x</sub> | Kohlenstoffoxide  |
| flüssig   | Benzin          | Siedebereich 28–215 °C                                  |
|           | LCO             | Mitteldestilate, Siedebereich 215–320 °C                |
|           | Rückstand       | Siedebereich >320 °C                                    |
|           | Wasser          | falls vorhanden   |
| fest      | Koks            |   |
|           | Asche           | falls vorhanden   |

### 3.4.5 Feedrate

Die Feedrate wurde durch wiederholte Differenzwägung des Vorlagegefäßes bestimmt, welches sich zu diesem Zweck während den Versuchen auf einer Laborwaage befand.

### 3.4.6 Umlaufrate

Zur Bestimmung der Umlaufrate des Katalysators wurde die Methode nach Reichhold [39] angewendet. Diese beruht auf der Tatsache, dass der Druckverlust einer Wirbelschicht näherungsweise proportional zur Masse des Partikelkollektivs der Wirbelschicht ist (siehe Abschnitt 2.2.3).

In der Praxis wurde die Siphonfluidisierung für 90 s gestoppt und der Druckverlust im Regenerator gegen die Zeit aufgetragen (siehe Abbildung 3.6). Aus der zeitlichen Änderung des Druckverlustes wurde dann die Umlaufrate bestimmt.

Der Druckverlust einer Wirbelschicht ist näherungsweise proportional zur Masse des Partikelkollektivs der Wirbelschicht:

$$\Delta p \approx m_P \cdot \frac{g}{A} \quad (3.3)$$

Stoppt man die Fluidisierung im Siphon, kann praktisch kein Katalysator über das Rückführrohr in den Regenerator gelangen. Da aber weiterhin Katalysator vom Re-

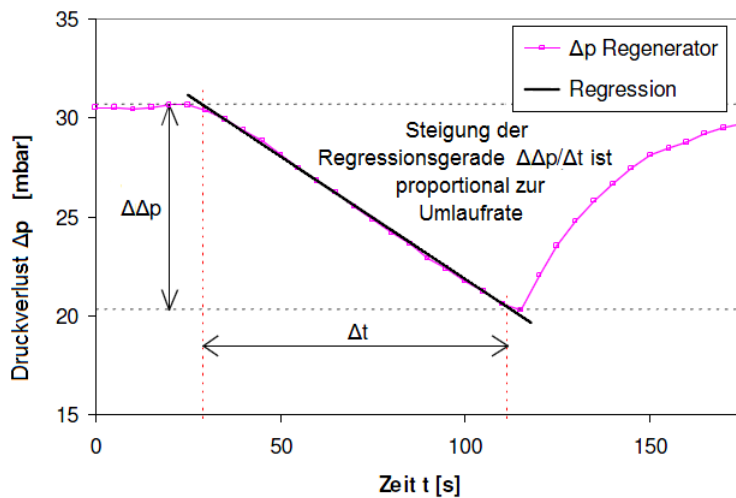


Abbildung 3.6: Bestimmung der Umlaufrate des Katalysators nach der Methode von Reichhold [39, 40].

generator in den Riser gefördert wird, nimmt die Menge an Katalysator im Regenerator ab, womit auch der Druckverlust im Regenerator abnimmt (siehe auch Abschnitt 2.2.3 sowie Abbildung 3.6). Die zeitliche Änderung des Druckverlustes ist damit proportional zum Massenstrom des Katalysators bzw. der Umlaufrate. Bildet man den Differenzenquotient der Änderung des Druckverlustes über eine bestimmte Zeitspanne kann der Massenstrom berechnet werden nach:

$$\dot{m}_{Kat} \approx \frac{\Delta\Delta p}{\Delta t} \cdot \frac{A}{g} \quad (3.4)$$

Der Druckverlust im Regenerator bei inaktiver Siphonfluidisierung wurde gegen die Zeit aufgetragen und über den linearen Bereich eine Regressionsgerade erstellt. Aus der Steigung der Geraden sowie dem Regeneratorquerschnitt und der Erdbeschleunigung wurde dann die Umlaufrate berechnet.

### 3.4.7 C/O-Verhältnis

Das Katalysator zu Öl-Verhältnis (catalyst to oil, C/O) ist ein gängiger Vergleichsparameter beim Betrieb von FCC-Anlagen. Es entspricht der Menge an Katalysator die pro Masseneinheit Feed für die Crackreaktion zur Verfügung steht. Je höher das C/O-Verhältnis beim FCC-Prozess, desto höher die Konversion (also das Verhältnis von Wertstoffen zu Einsatzstoffen; siehe Abschnitt 3.4.8). Das C/O-Verhältnis ergibt



sich aus dem Verhältnis der Umlaufrate zur Feedrate.

$$C/O = \frac{\dot{m}_{Kat.}}{\dot{m}_{Feed}} \quad (3.5)$$

### 3.4.8 Konversion

Um die Wirtschaftlichkeit einer FCC-Anlage einzuschätzen, wird gewöhnlich die Konversion berechnet, die mit der Anlage, bei einem gegebenen Prozess, erreicht wird. Dazu wird die Summe der Anteile an erzeugten Wertstoffen bezogen auf den Einsatzstoff berechnet. Für die Berechnung der Konversion werden beim FCC-Prozess häufig die Massenanteile des Gas- und des Benzin-Lumps herangezogen, der LCO-Lump wird jedoch meist nicht berücksichtigt. Dies liegt daran, dass die gewonnenen Mitteldestillate aufgrund eines hohen Anteils an Aromaten nicht die Qualität aufweisen, um direkt zur Mischung von Dieselmotorkraftstoff verwendbar zu sein und daher in den FCC-Anlage rückgeführt werden. Das Maß an Konversion errechnet sich also durch:

$$Konversion = w_{Gas} + w_{Benzin} \quad (3.6)$$



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

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Einfluss von Katalysator und Risertemperatur

#### 4.1.1 Zeolith Y-Katalysator

Es wurden zwei Versuche mit dem Zeolith Y-Katalysator durchgeführt. Einmal mit einer mittleren Risertemperatur von 530 °C und einmal bei einer mittleren Risertemperatur von 550 °C. Eingesetzt wurde reines VGO. Die Feedrate betrug in beiden Fällen knapp 2,5 kg/h. Im Vergleich zu den Standardeinstellungen wurde die Regeneratorfluidisierung von 25 NI/min auf 30 NI/min erhöht, um eine vollständige Regenerierung des Katalysators zu gewährleisten.

Beim ersten Versuch konnten zwei Produktabsaugungen durchgeführt werden und beim zweiten Versuch wurden drei Produktabsaugungen durchgeführt.

Tabelle 4.1: Betrieb mit Zeolith Y-Katalysator bei 530 °C und 550 °C.

| Feed | Feedrate<br>[kg/h] | T <sub>Feed-Ein</sub><br>[°C] | T <sub>Riser</sub><br>[°C] | T <sub>Regenerator</sub><br>[°C] | C/O<br>[-] | Katalysator |
|------|--------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------------|------------|-------------|
| VGO  | 2,48               | 328                           | 530                        | 612                              | 11         | Zeolith Y   |
| VGO  | 2,45               | 328                           | 553                        | 622                              | 15         | Zeolith Y   |

In Abbildung 4.1 sind die Produktlumps der Versuche sowie die erreichte Konversion und die Olefinausbeute dargestellt. Das Produktspektrum, das mit einer Risertemperatur von 550 °C erzielt wurde, ist im Vergleich zu jenem das mit einer Risertemperatur von 530 °C erzielt wurde, deutlich zum gasförmigen Produkt hin verschoben. Der Anteil an Gas im Produkt bezogen auf den Feed stieg von 22,8 w% auf 25,7 w%. Währenddessen nahm der Anteil an Benzin von 58,5 w% auf 56,9 w% ab. Insgesamt nahm die Konversion also von 81,2 w% auf 82,6 w% zu. Analog zum Benzin nahm der Massenanteil an LCO und Rückstand ab. Der Koksanteil nahm nur minimal zu. Die Olefinausbeute stieg von 14,0 w% auf 16,3 w%.

Betrachtet man den Gaslump (siehe Abbildung 4.2), sieht man, dass die Masseanteile fast aller Gase bezogen auf den Feed zunahm (lediglich der Anteil von

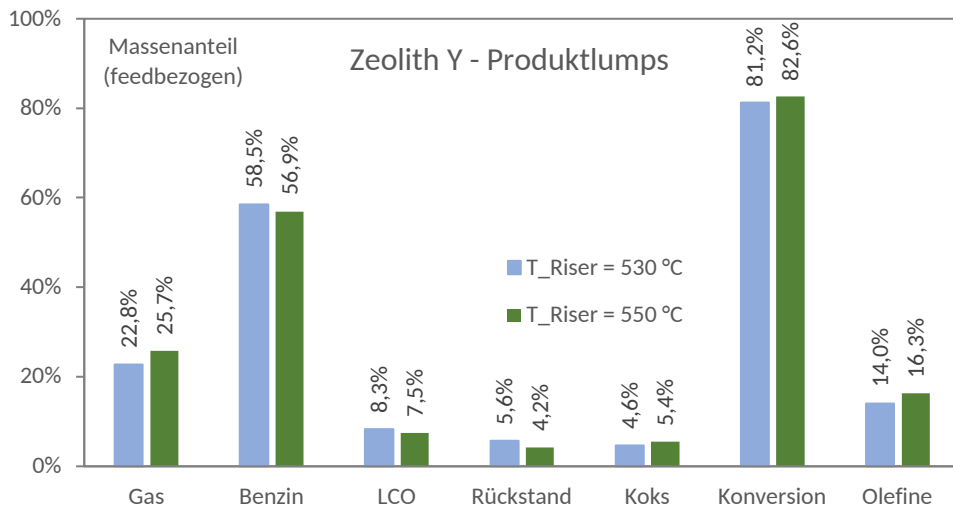


Abbildung 4.1: Produktlumps und Konversion sowie Olefinanteil bezogen auf den Feed beim katalytischen Cracken von VGO, mit einer mittleren Risertemperatur von 530 °C bzw. 550 °C und Zeolith Y-Katalysator.

iso-Butan blieb konstant). Am stärksten war der Zuwachs bei Propylen, dessen Anteil von 7,2 w% auf 8,5 w% anstieg.

Bezieht man die Massenanteile der Gase auf den Gaslump (siehe Abbildung 4.3), sieht man, dass der Propylenanteil von 31,3 w% auf 32,8 w% zunahm. Butylene stiegen minimal von 24,9 w% auf 25,0 w%, Ethylen stieg von 4,5 w% auf 4,9 w%. Der Anteil der C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkane im Gaslump nahm dementsprechend von 38,7 w% auf 36,9 w% ab.

Diese Ergebnisse decken sich sehr gut mit der Erwartung, dass man gemäß Literatur [27] das Produktspektrum der FCC-Anlage über die Risertemperatur beeinflussen kann. Durch Erhöhung der Temperatur lässt sich die Gasausbeute und damit die Olefinausbeute erhöhen, ein Senken der Risertemperatur führt zu einer erhöhten Benzinausbeute.

Des Weiteren sieht man, dass sich die Charakteristik des Zeolith Y-Katalysator als ein auf Benzinausbeute optimierter Katalysator, auch bei verschiedenen Temperaturen erhält. Trotz der Verschiebung des Produktspektrums hin zu den Gasen, blieb der Benzinlump auch bei höheren Temperaturen der größte Produktlump.

Angesichts von Bestrebungen den Fokus von FCC-Anlagen auf die Olefinproduktion zu richten [4], besteht Möglichkeit die Olefinausbeute durch Erhöhung der Risertemperatur zu verbessern. Mit dem verwendeten Zeolith Y-Katalysator sind aber nur Olefinausbeuten in kleinerem Umfang möglich und eine dezidierte Produktion

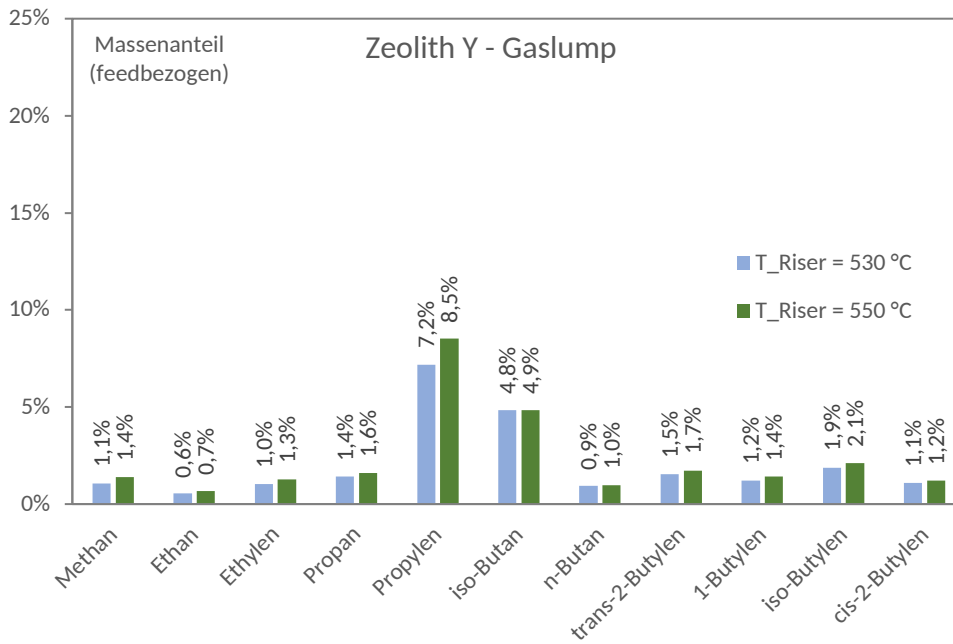


Abbildung 4.2: Zusammensetzung des Gaslumps bezogen auf den Feed beim katalytischen Cracken von VGO, mit einer mittleren Risertemperatur von 530 °C bzw. 550 °C und Zeolith Y-Katalysator.

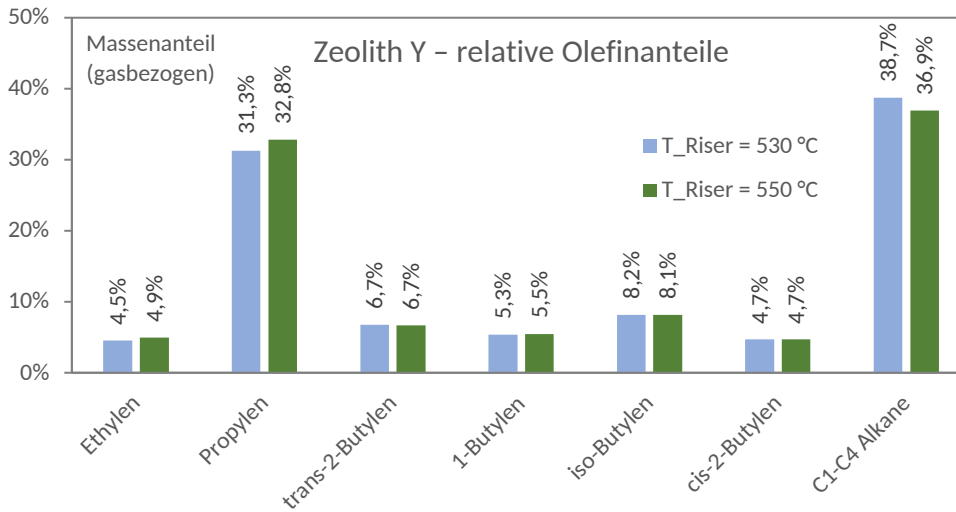


Abbildung 4.3: Olefinanteile sowie Anteil der restlichen Gase (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkane) bezogen auf den Gaslump beim katalytischen Cracken von VGO, mit einer mittleren Risertemperatur von 530 °C bzw. 550 °C und Zeolith Y-Katalysator.

von Olefinen erscheint nicht sinnvoll. Einerseits gibt es mit ZSM-5-Katalysatoren spezielle Katalysatoren, die deutlich höhere Olefinausbeuten mit VGO erzielen und andererseits liegt die Stärke des verwendeten Zeolith Y-Katalysator aufgrund der MSRC-Technik eben in der Verträglichkeit für schwere Feeds. Diese haben jedoch im Vergleich zu leichteren Feeds einen höheren Anteil an Aromaten, welche aufgrund ihrer Stabilität in FCC-Anlagen nicht zu Gasen gecrackt werden können [10, 27].

#### 4.1.2 ZSM-5-Katalysator

Es wurden zwei Versuche mit einem ZSM-5-Katalysator durchgeführt. Einmal mit einer mittleren Risertemperatur von 530 °C und einmal bei einer mittleren Risertemperatur von 550 °C. Eingesetzt wurde reines VGO. Die Feedrate betrug in beiden Fällen knapp 2,5 kg/h. Bei beiden Versuchen wurden die standardmäßigen Fluidisierungseinstellungen verwendet.

Beim ersten Versuch konnten zwei Produktabsaugungen durchgeführt werden und beim zweiten Versuch wurden drei Produktabsaugungen durchgeführt.

Tabelle 4.2: Betrieb mit ZSM-5-Katalysator bei 530 °C und 550 °C.

| Feed | Feedrate<br>[kg/h] | $T_{\text{Feed Ein}}$<br>[°C] | $T_{\text{Riser}}$<br>[°C] | $T_{\text{Regenerator}}$<br>[°C] | C/O<br>[-] | Katalysator |
|------|--------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------------|------------|-------------|
| VGO  | 2,54               | 322                           | 531                        | 619                              | 22         | ZSM-5       |
| VGO  | 2,47               | 322                           | 550                        | 620                              | 12         | ZSM-5       |

In Abbildung 4.4 sind die Produktlumps der Versuche sowie die erreichte Konversion und die Olefinausbeute dargestellt. Das Produktspektrum das mit einer Risertemperatur von 550 °C erzielt wurde, ist, im Vergleich zu jenem das mit einer Risertemperatur von 530 °C erzielt wurde, deutlich zum gasförmigen Produkt hin verschoben. Der Anteil an Gas im Produkt bezogen auf den Feed stieg von 36,7 w% auf 39,2 w%. Die Olefinausbeute stieg dabei von 23,9 w% auf 26,8 w%. Währenddessen nahm der Anteil an Benzin von 46,8 w% auf 44,7 w% ab. Insgesamt nahm die Konversion von 82,5 w% auf 83,9 w% zu. Analog zum Benzin nahm der Massenanteil an LCO und Rückstand ab, der produzierte Koks blieb annähernd konstant.

Betrachtet man den Gaslump (siehe Abbildung 4.5), sieht man, dass die Massenteile fast aller Gase bezogen auf den Feed zunahm (lediglich der Anteil von iso-Butan blieb konstant). Am stärksten war der Zuwachs bei Propylen, dessen Anteil von 13,2 w% auf 14,5 w% anstieg.

Bezieht man die Massenanteile der Gase auf den Gaslump (siehe Abbildung 4.6),

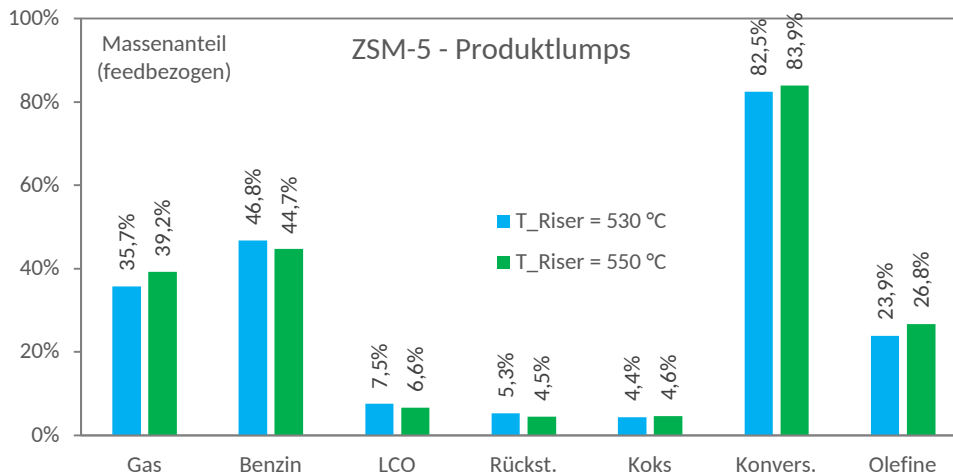


Abbildung 4.4: Produktlumps und Konversion sowie Olefinanteil bezogen auf den Feed beim katalytischen Cracken von VGO, mit einer mittleren Risertemperatur von 530 °C bzw. 550 °C und ZSM-5-Katalysator.

sieht man, dass die relativen Olefinanteile gleich blieben oder nur um wenige Zehntel Prozent zunahmen. Den größten Anteil am Gas hat Propylen, das konstant bei 37,0 w% blieb. Butylene von 21,8 w% auf 22,2 w% nahmen leicht zu. Ethylen stieg von 8,2 w% auf 9,0 w%. Der Anteil der C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkane im Gaslump nahm dadurch leicht von 33,0 w% auf 31,7 w% ab.

Diese Ergebnisse decken sich ebenfalls sehr gut mit der Erwartung, dass man das Produktspektrum der FCC-Anlage über die Risertemperatur beeinflussen kann. Auch hier lässt sich durch Erhöhung der Temperatur die Gasausbeute und damit die Olefinausbeute erhöhen, ein Senken der Risertemperatur führt zu einer erhöhten Benzinausbeute.

Des Weiteren sieht man, dass sich die Charakteristik des ZSM-5-Katalysators als ein auf Gas- bzw. Olefinausbeute optimierter Katalysator, auch bei verschiedenen Temperaturen erhält. Trotz der Verschiebung des Produktspektrums hin zum Benzin, bleibt der Gaslump auch bei niedrigeren Temperaturen der größte Produktlump.

Im direkten Vergleich zum verwendeten Zeolith Y-Katalysator sieht man, dass sich mittels des ZSM-5-Katalysators deutlich bessere Olefinausbeuten erzielen lassen. Mit dem ZSM-5-Katalysator wurde eine maximale Olefinausbeute von 26,8 w% erzielt, während mit dem Zeolith Y-Katalysator nur 16,3 w% erzielt wurden.

Da in Zukunft der Fokus bei der Erdölverarbeitung immer mehr von den Kraftstoffen zu den petrochemischen Grundstoffen gehen wird [4], wird man versuchen die Olefinausbeute immer weiter zu erhöhen. Durch erhöhen der Risertemperatur

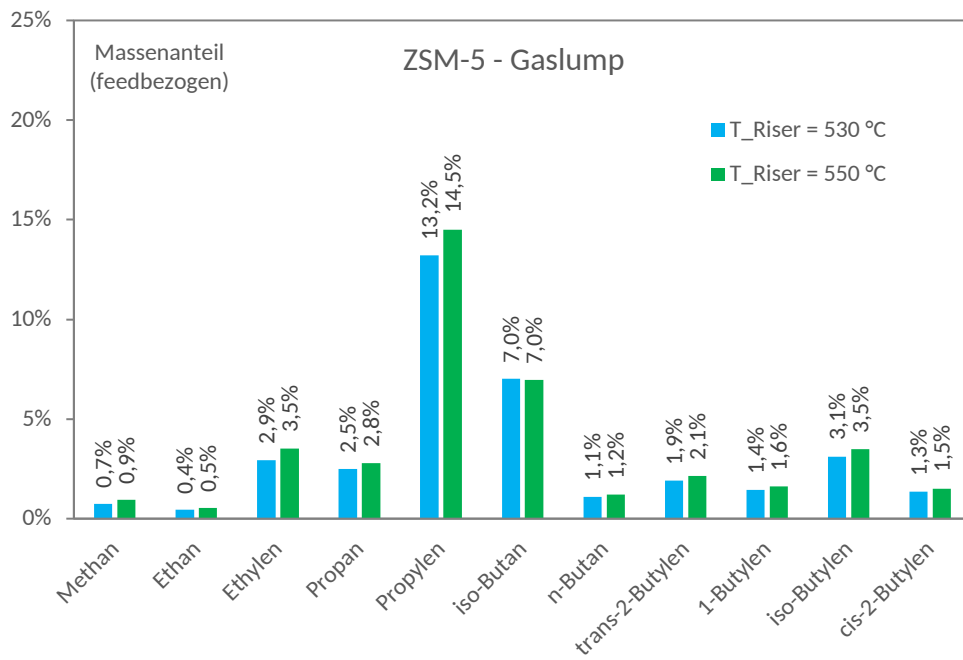


Abbildung 4.5: Zusammensetzung des Gaslumps bezogen auf den Feed beim katalytischen Cracken von VGO, mit einer mittleren Risertemperatur von 530 °C bzw. 550 °C und ZSM-5-Katalysator.

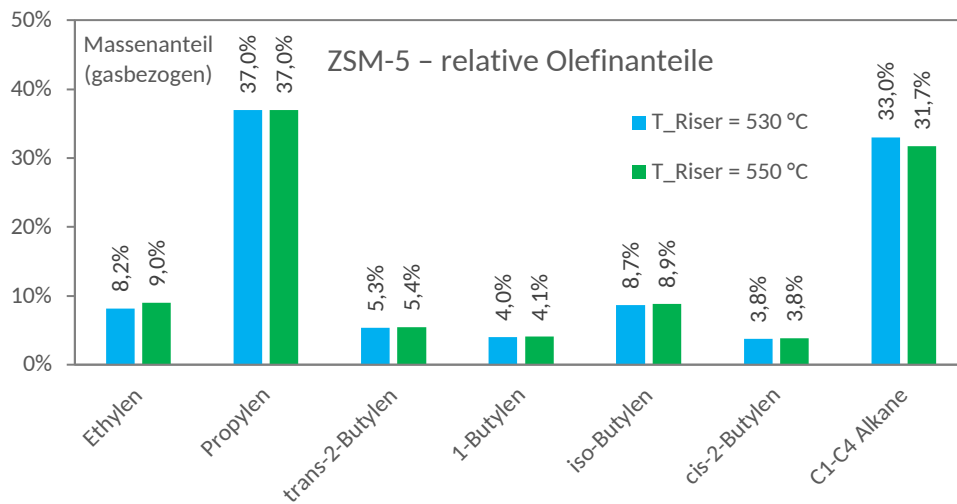


Abbildung 4.6: Olefinanteile sowie Anteil der restlichen Gase (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkane) bezogen auf den Gaslump beim katalytischen Cracken von VGO, mit einer mittleren Risertemperatur von 530 °C bzw. 550 °C und ZSM-5-Katalysator.



kann dies erreicht werden, wobei sich die Temperatur jedoch nicht beliebig steigern lässt. Bei zu hoher Temperatur besteht die Gefahr des Übercrackens [10].

## 4.2 Alternative Einsatzstoffe

### 4.2.1 Kosmetikwachs als Co-Feed

Zuerst wurde als Referenzwert ein sogenannter Base-Case mit reinem VGO durchgeführt. Als mittlere Risertemperatur wurde 550 °C gewählt und als Feedrate ca. 2,5 kg/h. Als Katalysator wurde ein ZSM-5-Katalysator verwendet. Bei den Fluidisierungseinstellungen kamen die Standardeinstellungen zur Anwendung, wobei zur Vergleichbarkeit zu späteren Versuchen mit Kosmetikwachs die Regeneratorfluidisierung auf 30 NI/min erhöht wurde.

Im Zuge dieses Base-Cases konnten vier Produktabsaugungen durchgeführt werden.

Danach wurde ein Versuch mit VGO durchgeführt, welches 10 w% Kosmetikwachs enthielt. Dazu wurde zu einer abgewogenen Menge VGO eine entsprechende Menge festes Kosmetikwachs eingewogen und das Ganze durch Erhitzen auf ca. 80 °C unter ständigem Rühren aufgeschmolzen. Mit dieser Mischung wurde dann ein stationärer Zustand angefahren und es gelang eine Produktabsaugung durchzuführen. Die Fluidisierungseinstellungen sind in Tabelle ?? angeführt. Im Vergleich zu den Standardeinstellungen wurde für eine ausreichende Stützfluidisierung der Small Riser von 0,1 NI/min auf 0,5 NI/min erhöht. Des Weiteren wurde die Regeneratorfluidisierung von 25 NI/min auf 30 NI/min erhöht, um eine vollständige Regenerierung des Katalysators zu gewährleisten. Kurz nach der Produktabsaugung kam es jedoch zu einer Verstopfung des Feedeinleitsystems und der Versuch musste abgebrochen werden.

Tabelle 4.3: Einsatz von VGO mit Kosmetikwachs (KW).

| Feed             | Feedrate<br>[kg/h] | T <sub>Feed Ein</sub><br>[°C] | T <sub>Riser</sub><br>[°C] | T <sub>Regen.</sub><br>[°C] | C/O | Katalysator |
|------------------|--------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----|-------------|
| reines VGO       | 2,53               | 330                           | 550                        | 604                         | 30  | ZSM-5       |
| VGO mit 10 w% KW | 2,50               | 325                           | 551                        | 604                         | 17  | ZSM-5       |

Beim Versuch mit einem Feed aus VGO mit 10 w% Kosmetikwachs kam es bald zu einer Verstopfung im Bereich des Feedeinleitrohres, die einen weiteren Betrieb verhinderte. Bis zum Auftreten der Verstopfung war jedoch ein stationärer Betrieb ausreichend lange möglich, um eine Produktabsaugung zu ermöglichen. Bei einer

späteren Reinigung der Anlage zeigte sich, dass sich die Asche aus dem Kosmetikwachs mit Katalysatorpartikeln um das Feedinleitrohr herum zu einer hellen, relativ leichten, porösen Substanz backte, welche sich zwischen den Fingern zerdrücken ließ. Des Weiteren war im flüssigen Produkt bei einem bestimmten Lichteinfall ein violettrosa Schillern zu erkennen, das durch einen sehr feinen Feststoff hervorgerufen wurde, der nicht durch Filtration entfernt werden konnte.

Da es schon bei einer Beimischung von 10 *w%* Kosmetikwachs im Betrieb sehr bald zu einer Verstopfung der Anlage kam und nur knapp eine Produktabsaugung möglich war, wurden keine weiteren Versuche mit Kosmetikwachs durchgeführt.

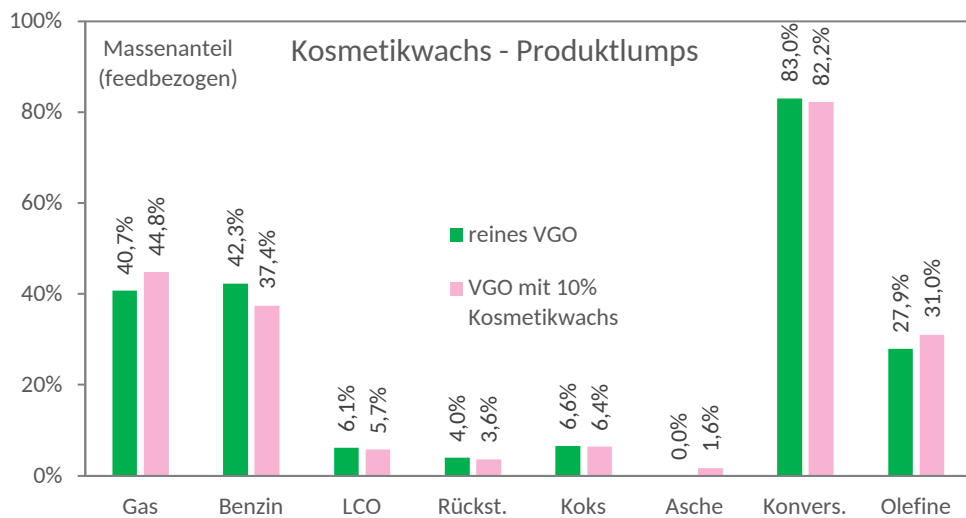


Abbildung 4.7: Produktlumps und Konversion sowie Olefinanteil bezogen auf den Feed beim katalytischen Cracken von reinem VGO, sowie VGO mit 10 *w%* Kosmetikwachs und ZSM-5-Katalysator.

Durch die Beimischung von Kosmetikwachs kam es im Vergleich zur Verwendung von reinem VGO zu einer deutlichen Erhöhung des Gaslumps von 40,7 *w%* auf 44,8 *w%*, sowie zu einer ähnlich großen Abnahme des Benzinlumps von 42,3 *w%* auf 37,4 *w%*. Das Maß an Konversion nahm dabei leicht von 83,0 *w%* auf 82,2 *w%* ab, die Olefinausbeute nahm jedoch von 27,9 *w%* auf 31,0 *w%* zu (siehe Abbildung 4.7).

Betrachtet man die Zusammensetzung des Gaslumps (siehe Abbildung 4.8), sieht man, dass die Anteile aller Gase etwa gleichermaßen zunahm, nur der Anteil an iso-Butan blieb konstant. Bei den Massenanteilen der Olefine bezogen auf den Gaslump (siehe Abbildung 4.9) kam es zu einer leichten Verschiebung von Ethylen und Propylen hin zu den C<sub>4</sub>-Olefinen. Durch die Beimischung des Kosmetikwachses kam es nun im Produkt auch zu einem Aschelump von 1,6 *w%* bezogen auf den Feed.

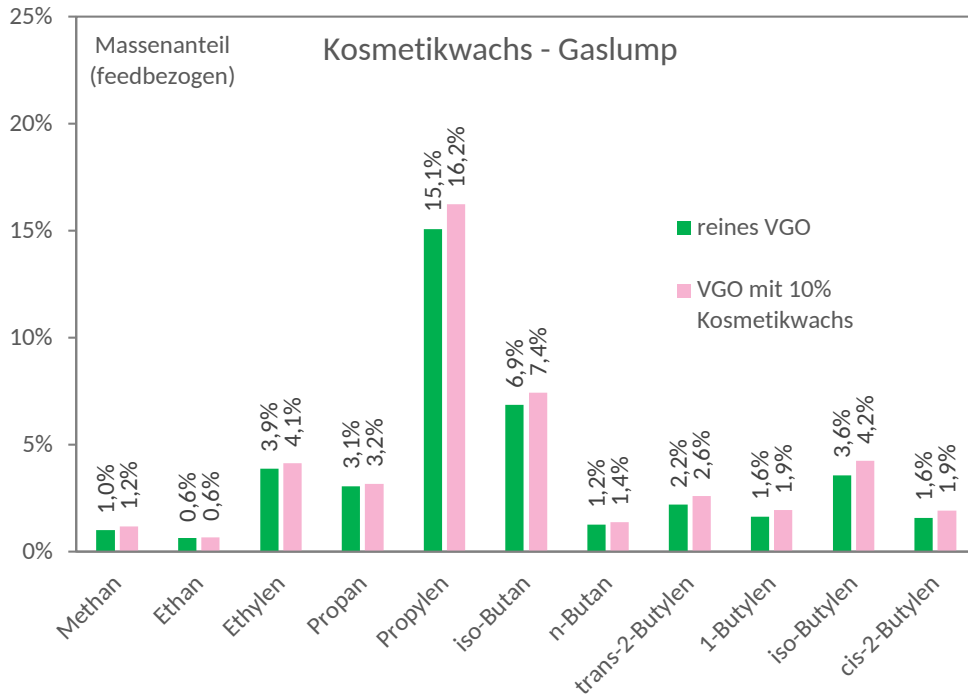


Abbildung 4.8: Zusammensetzung des Gaslumps bezogen auf den Feed beim katalytischen Cracken von reinem VGO, sowie VGO mit 10 w% Kosmetikwachs und ZSM-5-Katalysator.

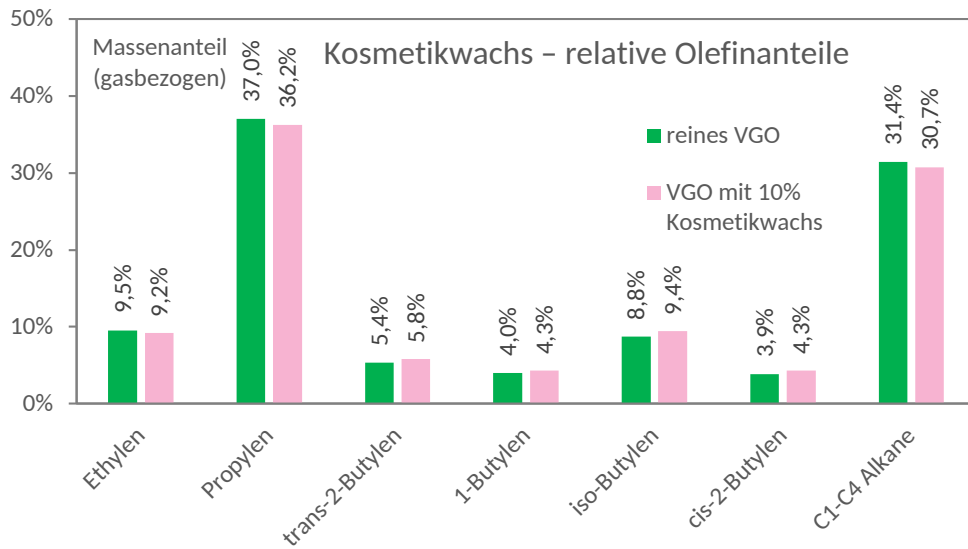


Abbildung 4.9: Olefinanteile sowie Anteil der restlichen Gase (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkane) bezogen auf den Gaslump beim katalytischen Cracken von reinem VGO, sowie VGO mit 10 w% Kosmetikwachs und ZSM-5-Katalysator.

Die Zunahme des Gaslumps lässt sich durch die Zusammensetzung des beigemischten Kosmetikwachses, sowie der Wirkung des eingesetzten ZSM-5-Katalysators sehr gut erklären. Die Verbindungen mit paraffinähnlichem Charakter im Kosmetikwachs können durch den ZSM-5-Katalysator vollständig bis zum Gas abgebaut werden [10]. Aromatische Komponenten die üblicherweise nicht gespalten werden und direkt in die flüssige Fraktion wandern, sind im Kosmetikwachs praktisch nicht enthalten. Die Zunahme des Gaslumps von 40,7 *w%* auf 44,8 *w%* entspricht ungefähr dem Anteil von 10 *w%* beigemischtem Kosmetikwachs. Es scheint jedoch unwahrscheinlich, dass die gesamte Zunahme des Gaslumps darauf zurückzuführen ist, dass das Kosmetikwachs vollständig zum Gas abgebaut wurde. Mit der Entstehung von Olefinen kommt es nämlich auch zu Aufbaureaktionen, bei denen sich aromatische Verbindungen bilden [10, 13], wodurch nicht der ganze Feed zu Gas umgesetzt werden kann. Dazu kommt, dass das Kosmetikwachs zu knapp einem Sechstel aus Asche bestand und daher dementsprechend weniger für Crackreaktionen zur Verfügung stand.

Aufgrund des Ascheanteils eignet sich das Kosmetikwachs womöglich nicht direkt als Feed für den FCC-Prozess, ohne die Bestandteile vorher abzutrennen aus denen sich die Asche bildet. Das Kosmetikwachs enthält mehrere anorganische Verbindungen die sich vermutlich unterschiedlich leicht abscheiden lassen. Naturgemäß sind alle anorganischen Stoffe im Kosmetikwachs sehr feinkörnig. Manche dieser Stoffe können wahrscheinlich durch Sedimentation abgetrennt werden, dies ist für die sehr feinen Pigmente jedoch fraglich.

Der organische Anteil des Kosmetikwachses ist aufgrund seines hohen Anteils an paraffinähnlichen Verbindungen sehr gut geeignet um in FCC-Anlagen verarbeitet zu werden, wie man an der gesteigerten Ausbeute an Olefinen erkennen kann. Unter der Voraussetzung, dass die anorganischen Bestandteile hinreichend gut abgetrennt werden, bietet sich mit der Verwertung in FCC-Anlagen eine ausgezeichnete Möglichkeit, um zur Nachhaltigkeit von Kosmetikartikeln am Ende des Produktlebenszyklus beizutragen.

### **Sedimentationsversuche**

Um den Aschegehalt im Kosmetikwachs zu verringern, wurden Sedimentationsversuche durchgeführt. Durch Aufschmelzen der Lippenstiftmasse bzw. weiteres Erwärmen sollte die Viskosität verringert werden, damit sich die anorganischen Bestandteile soweit absetzen, dass sie abdekantiert werden können. Erste Versuche mit einer Heizplatte waren nicht erfolgreich es kam zu keinem nennenswerten Absetzen der feinen Feststoffe. Als Ursache wurde vermutet, dass es durch die Beheizung von unten zu

aufsteigenden Strömungen im Gefäß kommt und die Partikel durch diese Konvektion im Becherglas nicht zur Ruhe kommen und sich daher nicht absetzen können. Die weiteren Versuche wurden daher im Trockenschrank durchgeführt, da es dabei zu einer gleichmäßigen Erwärmung kommt und dadurch die Konvektion zum Erliegen kommt.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Sedimentationsversuche mit Kosmetikwachs. Die Mischungen wurden bei 105 °C im Trockenschrank über Nacht stehen gelassen, abdekantiert und im Überstand der Ascheanteil bestimmt.

| Mischung | Bestandteile  |        |       | Ascheanteil |        |
|----------|---------------|--------|-------|-------------|--------|
|          | Kosmetikwachs | Toluol | VGO   | Anfang      | Ende   |
| A        | 100 w%        | -      | -     | 16,5 w%     | 0,5 w% |
| B        | 50 w%         | 50 w%  | -     | 8,25 w%     | 1,7 w% |
| C        | 20 w%         | 80 w%  | -     | 3,3 w%      | 1,5 w% |
| D        | 10 w%         | 10 w%  | 80 w% | 1,65 w%     | 0,2 w% |
| E        | 10 w%         | -      | 90 w% | 1,65 w%     | 0,5 w% |

Reines Kosmetikwachs sowie Kosmetikwachs gemischt mit VGO wurden in nicht-gasdicht verschlossenen Probenflaschen über Nacht im Trockenschrank bei 105 °C stehen gelassen. Am nächsten Tag wurde der Überstand von den abgesetzten anorganischen Teilchen abdekantiert und davon der Aschegehalt bestimmt. Um die Sedimentation zu erleichtern wurde auch die Beimischung von Toluol versucht. Da Toluol im FCC-Prozess praktisch nicht gecrackt wird und die Anlage unverändert durchläuft, kann es bedenkenlos dem Feed beigefügt werden, ohne die Versuchsergebnisse zu verfälschen, da die eingesetzte Menge leicht aus dem Produkt herausgerechnet werden kann.

Die Ergebnisse der Sedimentationsversuche sind in Tabelle 4.4 angeführt. Am effektivsten lässt sich der Ascheanteil verringern, indem das reine Kosmetikwachs sedimentiert wird. Der Ascheanteil sinkt dabei von 16,5 w% auf 0,5 w%, was einer Reduktion von etwa einem Faktor von 30:1 entspricht. Dies bedeutet, dass bei einem Feed aus VGO mit 10 w% Kosmetikwachs der Ascheanteil statt 0,165 w% nur noch etwa 0,05 w% betragen würde. Diese Versuche können als Ausgangspunkt dienen für weitere Versuche mit Kosmetikwachs als Feed in FCC-Anlagen.

#### 4.2.2 Pyrolyseöl als Co-Feed

Bei den Vorversuchen zeigte sich, dass das unbehandelte Pyrolyseöl nicht mit VGO mischbar war. Daher kam für diese Versuche der zweite Feedstrang zum Einsatz. Die Anlage wurde dabei immer zunächst mit VGO im ersten Feedstrang in Betrieb ge-

nommen und ein stationärer Zustand angefahren. Dann wurde begonnen, Pyrolyseöl über den zweiten Feedstrang in die Anlage zu fördern und zwar so, dass die Feedrate des Pyrolyseöls bei etwa 5 w% der Gesamtförderrate von VGO und Pyrolyseöl lag.

Im ersten Versuch wurden die Standardwerte bei den Fluidisierungseinstellungen weitestgehend beibehalten, ebenso die Feedeinleittemperatur von 330 °C. Da jedoch der Small Riser zur Stützfluidisierung des zweiten Feedstrang benötigt wurde, kam der Big Riser für die Stützfluidisierung des ersten Feedstranges zum Einsatz. Als Volumenströme wurden jeweils die kleinsten einstellbaren Volumenströme eingestellt, also 0,1 Nl/min beim Small Riser und 1 Nl/min beim Big Riser.

Etwa 10 min nachdem mit der Förderung von Pyrolyseöl im zweiten Feedstrang begonnen wurde, zu einer Verstopfung im Feedeinleitsystem. Die Verstopfung wurde dabei dadurch entdeckt, dass vorgeheiztes VGO entgegen der Pumprichtung in das Vorlagegefäß des zweiten Feedstranges rückgefördert wurde. Dies musste bedeuten, dass das Feedeinleitrohr downstream von dem Punkt wo der erste und zweite Feedstrang vereinigt werden, verstopft war.

Das rückgeförderte VGO wies eine hellbräunliche Verunreinigung auf, deren Geruch verbranntem Holz und Karamell ähnelte. Gemäß dem Hersteller ist das Pyrolyseöl zuckerhaltig [30]. Der Karamellgeruch wurde daher vermutlich durch Polymerisationsreaktionen von Kohlehydraten (Karamellisierung) im Pyrolyseöl hervorgerufen. Die Tendenz von Pyrolyseölen aus Lignocellulose bei der Verarbeitung in FCC-Anlagen zu polymerisieren ist in der Literatur bekannt. Bei einem Versuch im industriellen Maßstab konnten Pinho et al. [41] das Problem verhindern, indem der pyrolyseöhlhaltige Feed an einem separaten Punkt in die Anlage gefördert wurde und der Feed stets unter 50 °C gehalten wurde.

Im zweiten Versuch wurden Maßnahmen ergriffen, um ein Polymerisieren des zweiten Feeds einzudämmen. Die Stützfluidisierung des zweiten Feedstranges wurde von 0,1 Nl/min auf 4 Nl/min erhöht, um die Verweilzeit des Pyrolyseöls im Feedstrang zu verringern. Des Weiteren wurde die Feedeinleittemperatur des ersten Feedstranges von 330 °C auf 313 °C gesenkt, um die Temperatur am Ort der Mischung von erstem und zweitem Feedstrang im Feedeinleitrohr möglichst klein zu halten. Außerdem wurden auch die Regeneratorfluidisierung von 25 Nl/min auf 28 Nl/min erhöht und die Syphonfluidisierung von 10 Nl/min auf 12 Nl/min erhöht, um eventuell unvollständiger Regenerierung des Katalysators entgegenzuwirken.

Durch diese Maßnahmen konnte das Problem der Verstopfung jedoch nur etwas

hinausgezögert werden. Nach etwa 20 min kam es wieder zu einer Verstopfung des Feedeinleitsystems und der Versuch musste abgebrochen werden.

Der zweite Feedstrang der FCC-Pilotanlage ermöglicht zwar die getrennte Förderung von zwei nichtmischbaren Feeds in die Anlage, eine Kontrolle der Feedtemperatur im zweiten Feedstrang bis an den Punkt des Einlasses ist aber nicht möglich. Dies hat zwei Gründe: Erstens verfügt der zweite Feedstrang über keinen eigenen Einlasspunkt in den Riser. Die beiden Feedstränge werden upstream des Feedeinleitrohres vermischt, wodurch es schon zu einer starken Temperaturerhöhung durch den vorgeheizten Feed des ersten Feedstranges kommt. Zweitens ragt das Feedeinleitrohr etwa 10 cm in den Riser hinein und wird dort, aber auch schon davor im Bereich der Bodenfluidisierung, von heißem Katalysator umströmt. Aufgrund der kleinen Dimensionen des Feedeinleitrohres (der Innendurchmesser beträgt 4 mm) kommt es wahrscheinlich schon vor dem Einlass in den Riser zu einer starken Erwärmung, die trotz der sehr kurzen Verweilzeit im Feedeinleitrohr ausreicht, um den Feed zu polymerisieren.

Die Feedeinleittemperatur des ersten Feeds kann nicht beliebig gesenkt werden, da es sonst nicht zu einem ausreichend raschen Verdampfen des Feeds im Riser kommt und eine sogenannte Flüssigleckage auftritt. Das bedeutet, dass Feed im flüssigen Zustand mit Katalysatorpartikeln in Berührung kommt, wodurch es zur Bildung von Klumpen kommt, die wiederum den Katalysatorumlauf verhindern.

Durch weitere Erhöhung der Stützfluidisierung könnte zwar die Verweilzeit im Feedeinleitrohr noch etwas verringert werden, diese liegt jedoch ohnehin nur in der Größenordnung von wenigen Hundertstelsekunden und durch weitere Erhöhung der Stützfluidisierung würde auch die Verweilzeit im Riser verringert werden. Damit verbunden wäre auch ein Erhöhung der Umlauftrate, wodurch es zu einer Erhöhung des C/O-Verhältnisses kommt bzw. die Ergebnisse sich stark ändern würden.

Mit der bestehenden FCC-Pilotanlage ist es daher vermutlich nicht möglich, das untersuchte Pyrolyseöl zu verarbeiten. Aufgrund des hohen Anteils an sauerstoffhaltigen Verbindungen ist das Pyrolyseöl zu reaktiv bzw. neigt zu stark zur Polymerisation und anschließender Verstopfung des Feedeinleitsystems. Die vielversprechendste Möglichkeit, die Verarbeitung von Pyrolyseöl zu ermöglichen, liegt in einer vorhergehenden, teilweisen oder vollständigen Hydrierung des Pyrolyseöls. In einem Versuch im Labormaßstab durch Gueudré et al. [42] mit verschiedenen stark hydrierten Pyrolyseölen von der BTG Biomass Technology Group BV wurde gezeigt, dass Verstopfungen verhindert werden können, wobei ein Produktspektrum erzielt wurde das ähnlich ist zu jenem von VGO.



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



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde evaluiert, wie sich das Produktspektrum einer Fluid Catalytic Cracking (FCC)-Pilotanlage durch Wahl des Katalysators und der Risertemperatur beeinflussen lässt. Es wurden zwei Katalysatoren mit unterschiedlichen Crackeigenschaften eingesetzt. Beim ersten Katalysator handelte es sich um einen Zeolith Y, der auf eine hohe Benzinausbeute optimiert ist und dank Multi-Stage Reaction Catalyst (MSRC)-Technologie auch für schwere Einsatzstoffe sehr gut geeignet ist [25]. Der zweite Katalysator der eingesetzt wurde, basiert auf Zeolite Socony Mobil (ZSM)-5 und ist auf eine hohe Propylenausbeute optimiert [21]. Mit jedem Katalysator wurden zwei Versuche durchgeführt, einmal bei einer Risertemperatur von 530 °C und einmal bei einer Risertemperatur von 550 °C.

Es zeigte sich, dass beim Zeolith Y-Katalysator wie erwartet der größte Produktlump der Benzinlump war (58,5 w% bei  $T_{\text{Riser}} = 530$  °C) und der größte Produktlump des ZSM-5-Katalysators war wie erwartet der Gaslump (39,2 w% bei  $T_{\text{Riser}} = 550$  °C). Für beide Katalysatoren traf dies auch jeweils unabhängig von der Risertemperatur zu.

Die Anteile von Gas- bzw. Benzinlump ließen sich dabei durch die Risertemperatur beeinflussen, was ebenfalls den Erwartungen entsprach. Bei beiden Katalysatoren kam es bei einer Risertemperatur von 550 °C zu höheren Gasausbeuten als bei 530 °C, wobei der Benzinlump dabei jeweils etwas abnahm. Die Konversion stieg dadurch in etwas geringeren Ausmaß an als die Gasausbeute. Die Olefinausbeute lies sich in beiden Fällen durch Erhöhung der Temperatur vergrößern und zwar beim Zeolith Y-Katalysator von 14,0 w% auf 16,3 w% sowie beim ZSM-5-Katalysator von 23,9 w% auf 26,8 w%.

Des Weiteren wurden im Zuge dieser Arbeit sowohl ein Kosmetikwachs als auch ein Fast Pyrolysis-Bioöl auf Basis von Kiefernholzspänen als alternative Einsatzstoffe für den FCC-Prozess an der Pilotanlage getestet. Kosmetikwachs besteht zum Großteil aus Fetten und Ölen sowie Wachsen [9], welche schon erfolgreich im FCC-Prozess verarbeitet wurden [10, 7]. Pyrolyseöle aus Biomasse auf Basis von Lignocellulose

stellen eine vielversprechende Alternative zu fossilen Kohlenstoffquellen dar [30], die u. a. auch als Einsatzstoff im FCC-Prozess getestet wird [41].

Ein Kosmetikwachs einer namhaften Kosmetikmarke, welches als Grundlage diverser Schminken dient, wurde daher als Beimischung zu VGO mit 10 *w%* als Feed verwendet. Aufgrund einer Verstopfung des Risers im Bereich des Feedeinleitrohres musste der Versuch vorzeitig abgebrochen werden. Ursache für die Verstopfung war der Ascheanteil des Kosmetikwachses, welches sich mit den Katalysatorpartikeln zu einer porösen aber relativ festen Substanz verband. Es konnte jedoch vor dem Abbruch noch erfolgreich eine Produktabsaugung durchgeführt werden. Es zeigte sich, dass sich die Beimischung von 10 *w%* Kosmetikwachs fast direkt in einer Erhöhung der Olefinausbeute niederschlug (von 27,9 *w%* auf 31,0 *w%*).

Wenn jene Stoffe, welche für die Bildung der Asche verantwortlich sind, größtenteils abgetrennt werden können, kann sich Kosmetikwachs sehr gut eignen, um im FCC-Prozess eingesetzt zu werden. In ersten Versuchen wurde daher gezeigt, dass eine deutliche Verringerung des Ascheanteils durch einfache Sedimentation im geschmolzenen Zustand erreicht werden kann. Ob diese Verringerung des Ascheanteils ausreichend ist, um einen kontinuierlichen Betrieb einer Pilotanlage zu ermöglichen, muss in weiteren Versuchen geklärt werden.

Das verwendete Pyrolyseöl aus einem Fast Pyrolysis-Prozess war aufgrund des hohen Anteils an sauerstoffhaltigen Verbindungen nicht mit VGO mischbar und musste mithilfe eines zweiten Feedstranges separat vom Standardfeed in die Anlage gefördert werden. Die im Pyrolyseöl enthaltenen Kohlehydrate polymerisierten jedoch im Feedeinleitrohr und führten dort zu Verstopfungen, die einen stationären Betrieb verhinderten. Trotz Verringerung der Feedeinleittemperatur von 330 °C auf 313 °C und Erhöhung der Stützfluidisierung des zweiten Feedstranges von 0,1 *Nl/min* auf 4 *Nl/min* konnte eine Verstopfung der Anlage nicht verhindert werden. In der Literatur wird das Problem dadurch verhindert, dass der Feed an einem eigenen Punkt in den Riser eingeleitet wird und bis zum Einleitpunkt immer unter 50 °C gehalten wird [41]. Beides ist jedoch an der Pilotanlage konstruktionsbedingt nicht möglich.

Eine Möglichkeit das Problem zu umgehen, liegt in der Verwendung von Pyrolyseölen, die zuvor einer katalytischen Hydrierung unterzogen wurden. Diese voll- oder teilhydrierten Pyrolyseöle enthalten praktisch keine Kohlehydrate mehr und führen zu einem Produktspektrum ähnlich jenem von VGO [42]. Im Sinne der Nachhaltigkeit empfiehlt es sich dabei für die Hydrierung, Wasserstoff aus erneuerbaren Quellen zu verwenden.

## Literatur

- [1] International Energy Agency, Hrsg. *Oil 2020*. März 2020. URL: <https://www.iea.org/reports/oil-2020> (besucht am 15.03.2021).
- [2] H. Hofbauer. *Brennstoff- und Energietechnologie*. Lehrbehelf.
- [3] S. Gross. *The Challenge of Decarbonizing Heavy Transport*. The Brookings Institution, 2020.
- [4] A. Corma et al. *Crude oil to chemicals: Light olefins from crude oil*. In: *Catalysis, Science and Technology* (2016), S. 1–35.
- [5] Engineering National Academies of Sciences und Medicine, Hrsg. *The Changing Landscape of Hydrocarbon Feedstocks for Chemical Production: Implications for Catalysis: Proceedings of a Workshop*. 2016.
- [6] F. Knaus. *Einsatz von Mixed Feedstocks aus Rückstands- und Recyclingfraktionen im FCC-Prozess*. Diplomarbeit. Fakultät für Technische Chemie, TU Wien, 2019.
- [7] M. Büchele. *Einsatz von Glycerin-Rapsöl-Mischungen in einer zirkulierenden FCC-Anlage*. Diplomarbeit. Fakultät für Technische Chemie, TU Wien, 2017.
- [8] S. Bom et al. *A step forward on sustainability in the cosmetics industry: A review*. In: *Journal of Cleaner Produktion* (225 2019), S. 270–290.
- [9] G. Schneider et al. *Skin Cosmetics*. In: *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, 2011.
- [10] X. Dupain et al. *Are Fischer-Tropsch waxes good feedstocks for fluid catalytic cracking units?* In: *Catalysis Today* (106 2005), S. 288–292.
- [11] Eurostat. *Oil and petroleum products - a statistical overview*. 2020.
- [12] S. A. Treese, P. R. Pujadó und D. S. J. Jones, Hrsg. *Handbook of Petroleum Processing*. SpringerReference, 2015.
- [13] H. Gruber und S. Knaus. *Chemische Technologie organischer Stoffe*. Institut für Angewandte Synthesechemie, TU Wien. Vorlesungsskriptum. 2008–2009.
- [14] V. Fierro et al. *A non-stationary kinetics approach for the determination of the kinetic parameters of the protolytic cracking of methylcyclohexane*. In: *Studies in Surface Science and Catalysis* (133 2001), S. 341–348.
- [15] J. Abbot. *Role of Brönsted and Lewis Acid Sites During Cracking Reactions of Alkanes*. In: *Applied Catalysis* (47 1989), S. 33–44.
- [16] M. L. Occeci, Hrsg. *Fluid Catalytic Cracking VI: Preparation of Catalysts*. Elsevier, 2004.

- [17] A. Corma, F. Mocholi und V. Orchilles. *Methylcyclohexane and methylcyclohexene cracking over zeolite Y catalysts*. In: Applied Catalysis (67 1991), S. 307–324.
- [18] C. J. A. Mota, P. M. Esteves und M. B. de Amorim. *Theoretical Studies of Carbocations Adsorbed over a Large Zeolite Cluster. Implications on Hydride Transfer Reactions*. In: The Journal for Physical Chemistry (100 1996), S. 12418–12423.
- [19] H. Zheng et al. *Unraveling the Adsorption Mechanism of Mono- and Diaromatics in Faujasite Zeolite*. In: ACS Applied Materials & Interfaces (Apr. 2015), S. 10190–10200.
- [20] Roland.chem. *Struktur des Faujasit*. 3. Sep. 2011. URL: [https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Faujasite\\_structure2.svg](https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:Faujasite_structure2.svg) (besucht am 14.09.2020).
- [21] P. G. Smirniotis und E. Ruckenstein. *Comparison of the Performance of ZSM-5, .beta. Zeolite, Y, USY, and Their Composites in the Catalytic Cracking of n-Octane, 2,2,4-Trimethylpentane, and 1-Octene*. In: Ind. Eng. Chem. Res. (33 1994), S. 800–813.
- [22] N. Rahimi und R. Karimzadeh. *Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review*. In: Applied Catalysis A: General (398 2011), S. 1–17.
- [23] L. Zoubida und B. Hichem. *The Nanostructure Zeolites MFI-Type ZSM5*. In: Nanocrystals and Nanostructures. Hrsg. von Claudia Maria Simonescu. IntechOpen, 2018.
- [24] D. M. Stockwell et al. *Distributed Matrix Structures - novel technology for high performance in short contact time FCC*. In: Studies in Surface Science and Catalysis 149 (2004). Hrsg. von M. Occelli, S. 257–285.
- [25] J. B. McLean et al. *Multi-Stage Reaction Catalysts (MSRC): A Breakthrough Innovation in Fluid Catalytic Cracking (FCC) Technology*. BASF AG, 2011.
- [26] M. Mann. *Mehrstufiges Wirbelschichtverfahren zur Mono-Klärschlamm-verbrennung am Beispiel Mainz*. In: Verwertung von Klärschlamm. Hrsg. von Olaf Holm et al. Thomé-Kozmiensky Verlag, 2018.
- [27] R. Sadeghbeigi, Hrsg. *Fluid Catalytic Cracking Handbook*. Elsevier, 2012.
- [28] J. Cai et al. *Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass*. In: Renewable and Sustainable Energy Reviews (76 2017), S. 309–322.
- [29] D. Radlein und A. Quignard. *A Short Historical Review of Fast Pyrolysis of Biomass*. Second and Third Generation Biofuels: Towards Sustainability and Competitiveness - Part 1. Dossier, Hrsg. von A. Daudin und A. Quignard. In: OGST Journal 68.4 (2013), S. 765–783.

- [30] T. Lammens, G. Talebi und E. Gbordzoe. *Co-Processing Fast Pyrolysis Bio-Oil in FCC Units: Principle and FAQ*. BTG BioLiquids B. V. (BTG-BTL), 8. Aug. 2019.
- [31] D. E. Daugaard und R. C. Brown. *Enthalpy for Pyrolysis for Several Types of Biomass*. In: *Energy Fuels* (17 2003), S. 934–939.
- [32] P. Gvero et al. *Review of Synthetic Fuels and New Materials Production Based on Pyrolysis Technologies*. In: *Advances in Applications of Industrial Biomass*. Hrsg. von Eva Pellicer et al. Springer, 2003.
- [33] *DIN EN 16900:2017-05*. Schnellpyrolyse-Bioöle für industrielle Kesselanlagen - Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 16900:2017. Beuth, Mai 2017.
- [34] A. Toussaint, E. Gansekoele und R. Meulenbroek. *Deliverable Report - A Reference Bio-Liquid delivered to WP3*. WASTE2ROAD Consortium, 29. Nov. 2018.
- [35] H. Gruber. *Einsatz von raffiniertem Glycerin in einer intern zirkulierenden FCC-Pilotanlage*. Diplomarbeit. Fakultät für Technische Chemie, TU Wien, 2016.
- [36] W. Höflinger. *Mechanische Verfahrenstechnik I*. Institut für Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik, TU Wien. Manuskript zur gleichnamigen Vorlesung. 1995.
- [37] *DIN EN ISO 6245:2003-01*. Mineralölerzeugnisse - Bestimmung der Asche (ISO 6245:2001); Deutsche Fassung EN ISO 6245:2002. Beuth, Jan. 2003.
- [38] P. Bielansky. *Alternative Feedstocks in Fluid Catalytic Cracking*. Dissertation. Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften, TU Wien, 2012.
- [39] A. Reichhold. *Entwicklung von Reaktions/Regenerationssystemen für Adsorptions/Desorptionsprozesse und für katalytisches Cracken auf der Basis von intern zirkulierenden Wirbelschichten*. Dissertation. Technisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, TU Wien, 1996.
- [40] M. Swoboda. *Katalytische Spaltung von Vakuumgasöl unter Verwendung von seltenerdreduzierten Katalysatoren*. Diplomarbeit. Fakultät für Technische Chemie, TU Wien, 2012.
- [41] A. de Rezende Pinho et al. *Fast pyrolysis oil from pinewood chips co-processing with vacuum gas oil in an FCC unit for second generation fuel production*. In: *Fuel* (188 2017), S. 462–473.
- [42] L. Gueudré et al. *Optimizing the bio-gasoline quantity and quality in fluid catalytic cracking co-refining*. In: *Fuel* (192 2016), S. 60–70.



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

# Tabellenverzeichnis

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 2.1 | Siedebereiche Rohöltrennung . . . . .                        | 20 |
| 2.2 | Eigenschaften von Bioöl aus Fast Pyrolysis . . . . .         | 38 |
| 3.1 | Elementarzusammensetzung des Kosmetikwachses . . . . .       | 42 |
| 3.2 | Eigenschaften des eingesetzten Pyrolyseöls . . . . .         | 43 |
| 3.3 | Daten ZSM-5-Katalysator . . . . .                            | 44 |
| 3.4 | Daten Zeolith Y-Katalysator . . . . .                        | 44 |
| 3.5 | Mischversuche . . . . .                                      | 46 |
| 3.6 | Kenngrößen der Pilotanlage . . . . .                         | 47 |
| 3.7 | Fluidisierungseinstellungen in der FCC-Pilotanlage . . . . . | 50 |
| 3.8 | Chromatographischen Analyse des Produkts . . . . .           | 54 |
| 3.9 | Das Lump-Modell . . . . .                                    | 55 |
| 4.1 | Betrieb mit Zeolith Y-Katalysator . . . . .                  | 59 |
| 4.2 | Betrieb mit ZSM-5-Katalysator . . . . .                      | 62 |
| 4.3 | Einsatz von VGO mit Kosmetikwachs . . . . .                  | 65 |
| 4.4 | Sedimentationsversuche mit Kosmetikwachs . . . . .           | 69 |



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



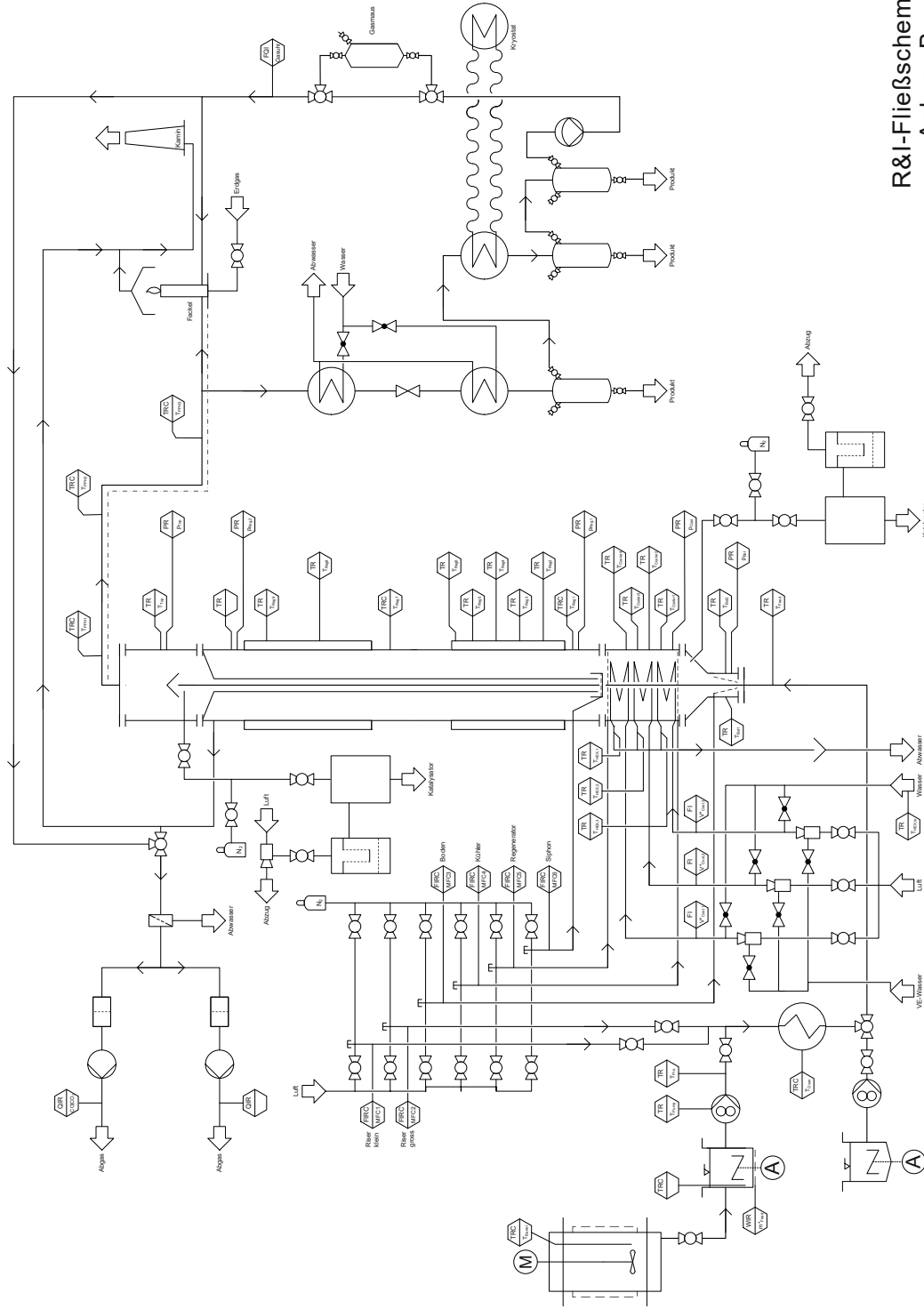
# Abbildungsverzeichnis

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 1.1 | Wachstum Rohölbedarf . . . . .                         | 14 |
| 1.2 | Entwicklung Propylenbedarf . . . . .                   | 14 |
| 2.1 | Blockschema einer Raffinerie . . . . .                 | 19 |
| 2.2 | Aluminiumsilikatpartikel . . . . .                     | 25 |
| 2.3 | Faujasit-Struktur . . . . .                            | 29 |
| 2.4 | Pentasil-Struktur . . . . .                            | 29 |
| 2.5 | Druckverlust bei Wirbelschichten . . . . .             | 31 |
| 2.6 | UOP-Verfahren . . . . .                                | 33 |
| 2.7 | FCC-Produkte . . . . .                                 | 35 |
| 2.8 | Biomassennutzung . . . . .                             | 37 |
| 2.9 | Pyrolyse mittels Rotary Cone Reactor . . . . .         | 38 |
| 3.1 | Sieverlauf VGO . . . . .                               | 41 |
| 3.2 | Ausgangsmaterial für das Pyrolyseöl . . . . .          | 43 |
| 3.3 | Siebanalyse des Zeolith Y-Katalysator . . . . .        | 45 |
| 3.4 | Anlagenschaubild der FCC-Pilotanlage . . . . .         | 48 |
| 3.5 | Feedsystem mit zwei Feedsträngen . . . . .             | 49 |
| 3.6 | Prinzip der Bestimmung der Umlaufrate . . . . .        | 56 |
| 4.1 | Produktlumps Zeolith Y-Katalysator . . . . .           | 60 |
| 4.2 | Olefinanteile Zeolith Y-Katalysator . . . . .          | 61 |
| 4.3 | Relative Olefinanteile Zeolith Y-Katalysator . . . . . | 61 |
| 4.4 | Produktlumps ZSM-5-Katalysator . . . . .               | 63 |
| 4.5 | Olefinanteile ZSM-5-Katalysator . . . . .              | 64 |
| 4.6 | Relative Olefinanteile ZSM-5-Katalysator . . . . .     | 64 |
| 4.7 | Produktlumps Kosmetikwachs . . . . .                   | 66 |
| 4.8 | Olefinanteile Kosmetikwachs . . . . .                  | 67 |
| 4.9 | Relative Olefinanteile Kosmetikwachs . . . . .         | 67 |



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

# Anhang



R&I-Fließschema  
Anlage B



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

| <b>Produktlumps (Massenanteil) bezogen auf den Feed</b> |                         |       |        |      |         |      |       |          |         |  |
|---|-------------------------|-------|--------|------|---------|------|-------|----------|---------|--|
| Versuch #   | Anm.                    | Gas   | Benzin | LCO  | Rückst. | Koks | Asche | Konvers. | Olefine |  |
| VGO_BASE3   | reines VGO              | 40,7% | 42,3%  | 6,1% | 4,0%    | 6,6% | 0,0%  | 83,0%    | 27,9%   |  |
| VGO_LS10  | VGO + 10% Kosmetikwachs | 44,8% | 37,4%  | 5,7% | 3,6%    | 6,4% | 1,6%  | 82,2%    | 31,0%   |  |
| FORT_VGO30  | T_Riser = 530 °C        | 22,8% | 58,5%  | 8,3% | 5,6%    | 4,6% |       | 81,2%    | 14,0%   |  |
| FORT_VGO50  | T_Riser = 550 °C        | 25,7% | 56,9%  | 7,5% | 4,2%    | 5,4% |       | 82,6%    | 16,3%   |  |
| VGO_BASE_530  | T_Riser = 530 °C        | 35,7% | 46,8%  | 7,5% | 5,3%    | 4,4% |       | 82,5%    | 23,9%   |  |
| VGO_BASE_W2R  | T_Riser = 550 °C        | 39,2% | 44,7%  | 6,6% | 4,5%    | 4,6% |       | 83,9%    | 26,8%   |  |

| <b>Zusammensetzung Gaslump bezogen auf den Feed (Massenanteil)</b> |                         |        |       |         |        |          |           |         |                      |                       |
|--|-------------------------|--------|-------|---------|--------|----------|-----------|---------|----------------------|-----------------------|
| Versuch #  | Anm.                    | Methan | Ethan | Ethylen | Propan | Propylen | iso-Butan | n-Butan | trans-2-B. 1-Butylen | iso-Butyl. cis-2-But. |
| VGO_BASE3  | reines VGO              | 1,0%   | 0,6%  | 3,9%    | 3,1%   | 15,1%    | 6,9%      | 1,2%    | 2,2%                 | 1,6%                  |
| VGO_LS10   | VGO + 10% Kosmetikwachs | 1,2%   | 0,6%  | 4,1%    | 3,2%   | 16,2%    | 7,4%      | 1,4%    | 2,6%                 | 1,9%                  |
| FORT_VGO30   | T_Riser = 530 °C        | 1,1%   | 0,6%  | 1,0%    | 1,4%   | 7,2%     | 4,8%      | 0,9%    | 1,5%                 | 1,2%                  |
| FORT_VGO50   | T_Riser = 550 °C        | 1,4%   | 0,7%  | 1,3%    | 1,6%   | 8,5%     | 4,9%      | 1,0%    | 1,7%                 | 1,4%                  |
| VGO_BASE_530   | T_Riser = 530 °C        | 0,7%   | 0,4%  | 2,9%    | 2,5%   | 13,2%    | 7,0%      | 1,1%    | 1,9%                 | 1,4%                  |
| VGO_BASE_W2R   | T_Riser = 550 °C        | 0,9%   | 0,5%  | 3,5%    | 2,8%   | 14,5%    | 7,0%      | 1,2%    | 2,1%                 | 1,6%                  |

FCC-Versuche

| <b>Olefinanteile und Anteil an C1-C4 Alkane (Massenanteil) bezogen auf den Gaslump</b> |                         |         |          |                      |                       |           |      |       |  |  |
|--|-------------------------|---------|----------|----------------------|-----------------------|-----------|------|-------|--|--|
| Versuch #  | Anm.                    | Ethylen | Propylen | trans-2-B. 1-Butylen | iso-Butyl. cis-2-But. | C1-C4 Alk |      |       |  |  |
| VGO_BASE3  | reines VGO              | 9,5%    | 37,0%    | 5,4%                 | 4,0%                  | 8,8%      | 3,9% | 31,4% |  |  |
| VGO_LS10   | VGO + 10% Kosmetikwachs | 9,2%    | 36,2%    | 5,8%                 | 4,3%                  | 9,4%      | 4,3% | 30,7% |  |  |
| FORT_VGO30   | T_Riser = 530 °C        | 4,5%    | 31,3%    | 6,7%                 | 5,3%                  | 8,2%      | 4,7% | 38,7% |  |  |
| FORT_VGO50   | T_Riser = 550 °C        | 4,9%    | 32,8%    | 6,7%                 | 5,5%                  | 8,1%      | 4,7% | 36,9% |  |  |
| VGO_BASE_530   | T_Riser = 530 °C        | 8,2%    | 37,0%    | 5,3%                 | 4,0%                  | 8,7%      | 3,8% | 33,0% |  |  |
| VGO_BASE_W2R   | T_Riser = 550 °C        | 9,0%    | 37,0%    | 5,4%                 | 4,1%                  | 8,9%      | 3,8% | 31,7% |  |  |

Mischversuche

| beigemischter Stoff                              | Massenanteil      | Mischbarkeit mit VGO  |
|--|-------------------|---|
| Kosmetikwachs                                    | 10%<br>20%<br>50% | gut mischbar<br>gut mischbar<br>gut mischbar                    |
| unhydriertes<br>teilhydriertes<br>vollhydriertes | Pyrolyseöl        | 5% nicht mischbar<br>5% mischbar/emulgierbar<br>5% gut mischbar |

Sedimentationsversuche

| Mischung | Massenanteil  |        | Ascheanteil  |                    |
|----------|---------------|--------|--------------|--------------------|
|          | Kosmetikwachs | Toluol | ursprünglich | nach Sedimentation |
| A        | 100%          |        | 16,50%       | 0,50%              |
| B        | 50%           | 50%    | 8,25%        | 1,70%              |
| C        | 20%           | 80%    | 3,30%        | 1,50%              |
| D        | 10%           | 10%    | 80%          | 0,20%              |
| E        | 10%           | 10%    | 90%          | 1,65%              |



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