



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Dissertation

OPTIMIERUNG DES FCC-PROZESSES ZUR PRODUKTION VON MITTELDESTILLATEN

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Technischen Wissenschaften
am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

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

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Dipl.-Ing. Josef Fimberger
0726824
Heinestraße 25/4D
A-1020 Wien

Wien, Oktober 2016

Josef Fimberger

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle herzlich bei allen Menschen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonderer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Alexander Reichhold für die Ermöglichung dieser Dissertation und für die herausragende Unterstützung während der 4-jährigen Zusammenarbeit.

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer, Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Simone Knaus und Univ.DoZ. Dipl.-Ing. Dr.techn. Alfred Ecker möchte ich für die Begutachtung und Korrektur dieser Dissertation danken.

Ich möchte mich herzlich bei meinen Kollegen Dipl.-Ing. Mark Berchtold und Dipl.-Ing. Matthias Swoboda für die äußerst freundschaftliche Atmosphäre im Büro und für die produktive Zusammenarbeit bedanken.

Weiters möchte ich mich bei all meinen ehemaligen Diplomanden und Bacheloranden für die tatkräftige Unterstützung bedanken. Im Besonderen möchte ich mich bei Dipl.-Ing. Philipp Engelhart, Dipl.-Ing. Gerhard Hofer, Dipl.-Ing. Cornelius Lagat, Dipl.-Ing. Daniel Danner, Dipl.-Ing. Tobias Trumpp, Dipl.-Ing. Michael Hartmann, Dipl.-Ing. Aleksandar Paunovic, Dipl.-Ing. Martin Czech, Dipl.-Ing. Hannes Gruber, Sebastian Fuchs und Marco Büchele bedanken.

Die Zeit in dieser großartigen Arbeitsgruppe wird mir dank euch allen ewig in Erinnerung bleiben.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern für die permanente und allumfassende Unterstützung während meiner gesamten Studienzeit bedanken.

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Produktion von Mitteldestillat im FCC-Prozess (Fluid Catalytic Cracking) unter Berücksichtigung von Ausbeute und Qualität zu optimieren. Ein hochwertiges Mitteldestillat ist u.a. gekennzeichnet durch einen geringen Aromaten-, Schwefel- und Sauerstoffgehalt. Es wurden umfangreiche Versuchsreihen zur Bewertung diverser Einflussgrößen auf das Produkt durchgeführt. Die experimentellen Erkenntnisse dienen der Realisierung einer computergestützten Simulation der Versuche.

Die experimentellen Versuche wurden mit Hilfe einer kontinuierlichen Pilotanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht durchgeführt. Die untersuchten Parameter umfassten diverse Feeds (unhydr. Vakuumgasöl, Soja-, Raps- und Palmöl), Bettmaterialien (zwei Katalysatoren, Quarzsand) und Prozessgrößen (Cracktemperatur, Feedrate, Katalysator/Öl-Verhältnis). Die erzielbare Qualität des produzierten Mitteldestillates (LCO – light cycle oil) ist bei Einsatz von Vakuumgasöl limitiert. Die Versuche wurden deshalb hauptsächlich mit Pflanzenölen durchgeführt, deren chemische Struktur Potential zur Produktion hochwertiger Mitteldestillate aufweist. Versuche bestätigten, dass die Ausbeute und die Qualität des LCO-Produktes bei milden Prozessbedingungen zunimmt. Die Verwendung von Quarzsand ermöglichte eine Pyrolyse der Einsatzstoffe. Die Pyrolyse von Rapsöl führte bei milden Prozessbedingungen zu hohen Mitteldestillat-Ausbeuten (LCO ~48m%, 450°C). Aufgrund eines hohen Sauerstoffanteils im org. Flüssigprodukt (~9,6m%, 450°C) ist diese Prozessvariante zur Produktion hochwertiger Mitteldestillate nicht geeignet. Der Einsatz von FCC-Katalysatoren bewirkte eine ausgeprägte Abspaltung des Sauerstoffes in Form von Wasser. Dies geschah nahezu unabhängig von Katalysatoraktivität und Cracktemperatur. Ein konditionierter Katalysator mit geringer Aktivität führte zu hohen LCO-Ausbeuten bei geringer Aromatenbildung. Rapsöl erzielte mit diesem Katalysator eine LCO-Ausbeute von 37m% bei einer Cracktemperatur von 430°C. Der Sauerstoffgehalt des org. Flüssigproduktes betrug weniger als 1m%. 74m% des Rapsöls konvertierten zu Gas, Benzin und LCO.

Eine bestehende Modellierung der FCC-Pilotanlage wurde derart erweitert, sodass damit katalytisches sowie thermisches Cracken simuliert werden kann. Weiters wurde ein an die Aufgabenstellung angepasstes Reaktionsschema mit 7 Lumps, welche über 8 Reaktionswege miteinander verbunden sind, entwickelt. Ein Programm zur Berechnung der Kinetikparameter aus den Versuchsergebnissen wurde entwickelt und angewandt. Das Reaktionsschema wurde inklusive der Kinetikparameter in das adaptierte Simulationsprogramm implementiert. Die simulierten Ergebnisse zeigten gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Ergebnissen.

Abstract

The objective of this thesis was to optimize production of middle distillates in the fluid catalytic cracking process (FCC) considering yield and quality. High-quality middle distillates are characterized by a low amount of aromatic, sulfur and oxygen compounds amongst others. Extensive series of experiments were conducted for the evaluation of various influencing parameters on the product. Experimental findings contributed to the realization of a computer-aided simulation of the experiments.

Experiments were conducted using a continuous pilot plant with an internal circulating fluidized bed system. Investigated parameters included various feeds (non-hydrogenated vacuum gasoil, soybean-, canola- and palm oil), bed materials (two catalysts, silica sand) and process variables (cracking temperature, feed rate, cat/oil-ratio). The achievable quality of the formed middle distillates (LCO – light cycle oil) is limited when using non-hydrogenated vacuum gasoil. Hence, most experiments were carried out with vegetable oils, whose chemical structure has potential for production of high-quality middle distillates. Experiments confirmed the increase of yield and quality of LCO at mild process conditions. Usage of silica sand enabled a pyrolysis of the feed. The pyrolysis of canola oil led to high yields of middle distillates (LCO ~48wt%, 450°C) at mild process conditions. A high oxygen content of the organic liquid product (~9.6wt%, 450°C) makes this process variant not suitable for the production of high-quality middle distillates. The usage of FCC-catalysts caused a significant cleavage of oxygen in form of water, regardless of catalyst activity or cracking temperature. A conditioned catalyst with low activity led to high yields of LCO, low production of aromatic compounds and low oxygen contents in the organic liquid product. Canola oil and this catalyst yielded 37wt% LCO at a cracking temperature of 430°C. The oxygen content of the organic liquid product was below 1wt%. 74wt% of canola oil was converted to gas, gasoline and LCO.

An existing computer-aided model was extended in such a way that catalytic as well as thermal cracking can be simulated. Additionally, a reaction scheme adapted to the aim of this work was developed. It includes 7 lumps, which are interconnected via 8 reaction pathways. A program for calculating kinetic parameters derived from experimental results was developed and applied. The reaction scheme together with the kinetic parameters was implemented in the adapted simulation program. The simulated results presented a strong correlation with experimental data.

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	1
2	Grundlagen.....	3
2.1	Erdöl als Energieträger	3
2.1.1	Aktuelle Energiesituation.....	3
2.1.2	Raffination von Erdöl.....	5
2.1.3	Erdölprodukte und deren Spezifikationen.....	9
2.1.4	Herausforderungen & Trends.....	12
2.2	Fluid Catalytic Cracking	13
2.2.1	Der FCC-Prozess.....	14
2.2.2	Einsatzstoffe & Produkte	16
2.2.3	Katalysatoren.....	18
2.3	Chemie des Crackens	23
2.3.1	Radikalischer Crackmechanismus	23
2.3.2	Ionischer Crackmechanismus	27
2.3.3	Ansätze zur kinetischen Modellierung.....	31
2.4	Pflanzenöle	34
2.4.1	Chemischer Aufbau und Zusammensetzung.....	34
2.4.2	Verwendung von Pflanzenölen & Herausforderungen	35
2.4.3	Gewinnung & Raffination.....	37
2.4.4	Kraftstoffe aus Pflanzenölen	39
2.4.5	Cracken von Pflanzenölen.....	43
3	Versuchsaufbau.....	48
3.1	Beschreibung der Pilotanlage.....	48
3.1.1	Allgemein.....	48
3.1.2	Wesentliche Prozessparameter.....	51
3.2	Produktanalytik	52
3.2.1	Lump-Modell	52
3.2.2	Analyse des Produktes	53

3.3	Einsatzstoffe	56
3.3.1	Feed	56
3.3.2	Bettmaterialien	58
4	Versuche zur Optimierung des LCO-Produktes	61
4.1	Versuche mit Nektor	61
4.1.1	Variation wesentlicher Prozessparameter mit VGO	61
4.1.2	Variation der Cracktemperatur mit Pflanzenölen	65
4.2	Versuche mit Quarzsand	69
4.2.1	Variation der Feedrate	70
4.2.2	Variation der Cracktemperatur	70
4.3	Versuche mit DevCat	75
4.3.1	Konditionierung	76
4.3.2	Variation der Cracktemperatur mit Pflanzenölen	79
4.4	Gegenüberstellung und Zusammenfassung	83
4.4.1	Vergleich der Bettmaterialien	83
4.4.2	Vergleich mit der Literatur	87
4.4.3	Gegenüberstellung ausgewählter Versuchsreihen	89
5	Kinetische Modellierung des Riser-Reaktors	98
5.1	Ausgangssituation & Aufgabenstellung	98
5.2	Adaption & Erweiterung des bestehenden Computermodells	99
5.2.1	Anpassung an die geänderten Rahmenbedingungen	99
5.2.2	Anpassung an die Aufgabenstellung	101
5.3	Ermittlung kinetischer Parameter	104
5.4	Ergebnisse	108
6	Zusammenfassung & Ausblick	114
Anhang	118
	Abbildungsverzeichnis	118
	Tabellenverzeichnis	122
	Verwendete Abkürzungen und Formelzeichen	123
	Literaturverzeichnis	126
	Versuchsdaten	132
	Lebenslauf	134
	Publikationen	135

1 Zielsetzung

Der steigende Bedarf an Mitteldestillaten in Europa und die hohen Investitions- und Betriebskosten industrieller Anlagen machen eine Optimierung der bestehenden Raffinerieprozesse notwendig. Zusätzlich wird der sukzessive Ersatz von fossilen durch nachhaltige Einsätze angestrebt. Fluid Catalytic Cracking (FCC) ist ein äußerst wirtschaftlicher Raffinerieprozess, der in vielen Erdölraffinerien weltweit zum Einsatz kommt. Der Prozess ist heutzutage für die Produktion von gasförmigen Olefinen und hochoktanigem Benzin optimiert. Die Möglichkeit des Betriebs einer FCC-Anlage mit nachhaltigen Einsatzstoffen wie Pflanzenölen ist nachgewiesen und wissenschaftlich anerkannt.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Ausbeute und die Qualität des Mitteldestillat-Produktes LCO (Light Cycle Oil) im FCC-Prozess zu optimieren. LCO besitzt bei Einsatz von Vakuumgasöl und bei üblicher Prozessführung eine geringe Qualität. Ein hochwertiges LCO-Produkt ist u.a. gekennzeichnet durch einen geringen Aromaten-, Schwefel- und Sauerstoffgehalt und kann als Blending-Komponente für Diesel verwendet werden. Ein solch hochwertiges LCO-Produkt soll durch Einsatz von Pflanzenölen, durch Verwendung geeigneter Katalysatoren und durch milde Prozessbedingungen erzielt werden. Grundlegende Erkenntnisse über den Einfluss der genannten Parameter sollen in dieser Arbeit erlangt werden. Obwohl der Fokus auf der Ausbeute und der Qualität des LCO-Produktes liegt, soll eine gesamtheitliche Betrachtung vorgenommen und somit eine umfassende Analytik mit den bestehenden Messgeräten durchgeführt werden. Dementsprechend soll auch die Zusammensetzung des gasförmigen Produktes und des Benzins untersucht werden, um damit eine Einschätzung der Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses zu ermöglichen. Die erhaltenen Erkenntnisse sollen darüber hinaus zur Erstellung einer computergestützten Simulation dienen.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit werden Versuche an einer kontinuierlichen Pilotanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht durchgeführt. Die durchzuführenden Versuchsreihen zielen, wie bereits erwähnt, auf die Untersuchung des Einflusses diverser Prozessgrößen, Feeds und Bettmaterialien auf das Produktspektrum ab. Der Einfluss der Prozessgrößen Cracktemperatur, Feedrate und Katalysator/Öl-Verhältnis soll ermittelt werden. Es soll der Einfluss unterschiedlicher Fettsäurezusammensetzungen der Pflanzenöle untersucht und einem klassischen FCC-Einsatz gegenübergestellt werden. Es sollen unterschiedliche Bettmaterialien getestet werden. Dabei soll ein kommerziell verfügbarer Katalysator und ein Katalysator mit stark reduzierter Aktivität verwendet werden. Weiters soll ein katalytisch inaktives Bettmaterial eingesetzt werden, wodurch thermisches Cracken (Pyrolyse) des Einsatzstoffes ermöglicht wird. Unterschiede im Produktspektrum bei Einsatz der verschiedenen Bettmaterialien sollen gegenübergestellt werden.

Die durchgeführten Versuche sollen mittels eines computergestützten Modells simuliert werden. Als Basis dazu dient ein von Fimberger [1] und Strauß [2] entwickeltes Computerprogramm zur Simulation des Gesamtprozesses der FCC-Pilotanlage. Das bestehende Modell soll erweitert werden, um katalytisches sowie thermisches Cracken simulieren zu können. Die Verwendung von Pflanzenölen und der Fokus auf das LCO-Produkt machen eine Überarbeitung des verwendeten Reaktionsschemas notwendig. Zur Simulation der Versuche werden für das erweiterte Reaktionsschema Kinetikparameter (Stoßfaktoren, Aktivierungsenergien) benötigt, die nicht frei verfügbar sind. Es soll deshalb ein Programm entwickelt werden, mit dem diese Kinetikparameter aus den Versuchsergebnissen berechnet werden können. Die ermittelten Simulationsergebnisse sollen den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt werden.

2 Grundlagen

2.1 Erdöl als Energieträger

2.1.1 Aktuelle Energiesituation

Die stabile Bereitstellung von Energie ist spätestens seit der industriellen Revolution für die Menschheit von zentraler Bedeutung. Ein stetiges Bevölkerungs- und Wirtschaftswachstum bewirkt einen kontinuierlichen Anstieg des Gesamtenergiebedarfs weltweit. Der schonende Umgang mit den zur Verfügung stehenden Ressourcen ist eine dominierende Herausforderung und hat nachhaltige energiepolitische Strategien in den Fokus internationaler Interessen gerückt.

In Abbildung 1 ist der Primärenergieverbrauch weltweit seit 1990 dargestellt. Die von BP [3] und OPEC [4] prognostizierte Entwicklung von 2015 bis 2025 ist zusätzlich in die Abbildung eingetragen. Zwischen 1990 und 2015 betrug die jährliche Steigerung des Gesamtenergieverbrauches ca. 1,9%. In diesem Zeitraum wurden alle Primärenergieträger ausgebaut. Im Jahr 2015 betrug der Gesamtenergieverbrauch weltweit ca. 13081Mtoe. Die fossilen Energieträger sind für ca. 85% der umgesetzten Energie verantwortlich. Wesentlicher Primärenergieträger ist Erdöl, wenngleich der Anteil des Erdöls am Energiemix stetig sinkt. Deutlich zu erkennen ist der starke Ausbau der erneuerbaren Energien seit 2005, welcher auf eine neue strategische Ausrichtung der weltweiten Energiepolitik zurückzuführen ist. Die Prognosen von BP und OPEC unterscheiden sich für die nahe Zukunft kaum. Der Einfluss von Erdöl reduziert sich weiterhin, wohingegen die erneuerbaren Energien überproportional ausgebaut werden.

In Abbildung 2 ist der Gesamtenergieverbrauch und dessen Zusammensetzung für Europa dargestellt [5]. Die Energiesituation in Europa unterscheidet sich deutlich von jener weltweit. Trotz Wirtschaftswachstums ist der Energieverbrauch in Europa zwischen 1990 und 2005 nur leicht gestiegen und seither rückläufig. Der Grund darin liegt großteils in der stetigen Abwanderung energieintensiver Schwerindustrie, dem technologischen Fortschritt und die damit einhergehende Steigerung der Energieeffizienz gefördert durch politische Gesetzgebungen. Im Jahr 2014 betrug der Gesamtenergieverbrauch Europas (EU-28) 1606Mtoe, dies entspricht etwa 12% des weltweiten Energieverbrauchs. Erdöl ist auch in Europa der mit Abstand wichtigste Energieträger. Der Anteil von Erdöl am Gesamtenergiebedarf ist seit 2000 sinkend und betrug im Jahr 2014 ca. 33,2%. Der Rückgang des Energieverbrauches und des Erdölanteils hat in Europa einen sinkenden Gesamtbedarf an Erdöl zur Folge. Im Gegensatz dazu steigt der Anteil an erneuerbaren Energien seit dem Jahr 2000 kontinuierlich an und betrug im Jahr 2014 11,9%.

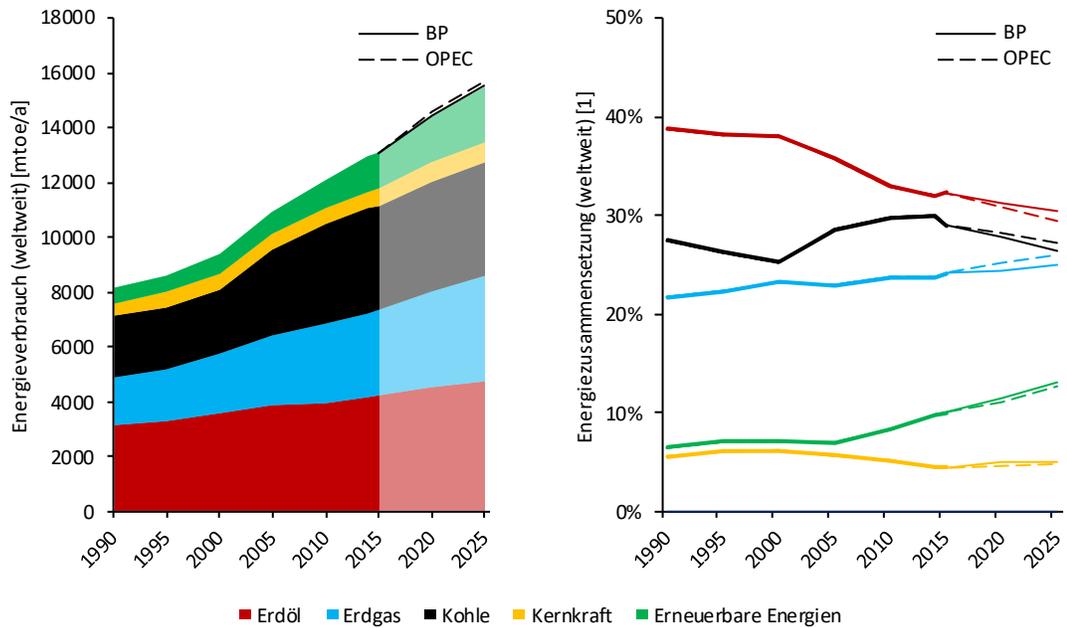


Abbildung 1: Energieverbrauch und Zusammensetzung der Energie (weltweit) [3], [4] – eigene Darstellung

Fossile Energieträger, insbesondere Erdöl, sind trotz des starken Ausbaus erneuerbarer Energien seit Generationen die wichtigsten Primärenergieträger und werden dies auch in unmittelbarer Zukunft bleiben.

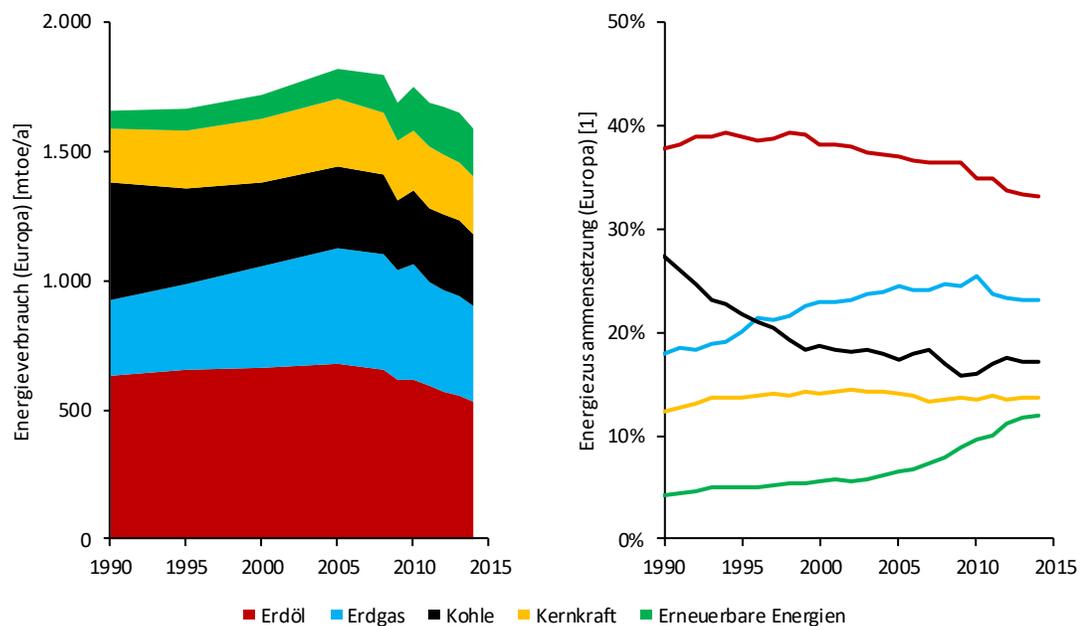


Abbildung 2: Energieverbrauch und Zusammensetzung der Energie (EU-28) [5] – eigene Darstellung

2.1.2 Raffination von Erdöl

Mit der Entwicklung der Automobilindustrie und des damit gestiegenen Bedarfs großer Mengen geeigneter Kraftstoffe entwickelte sich die Erdölindustrie zu einem bedeutenden Industriezweig. Erdöl ist heutzutage ein wesentlicher Primärenergieträger und ein wichtiges Ausgangsprodukt für die chemische Industrie.

Erdöl ist ein Vielkomponentengemisch bestehend aus diversen Kohlenwasserstoffen (Paraffine, Naphthene, Aromaten), Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen und metallischen Bestandteilen [6]. Die exakte Zusammensetzung ist von der Region abhängig und variiert auch innerhalb einer Lagerstätte. Eine grundlegende Einteilung des Erdöls kann nach Dichte und Schwefelgehalt erfolgen. Wertvolles Erdöl besitzt eine geringe Dichte (höherer Anteil an niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen) und einen geringen Schwefelgehalt.

Die Verarbeitung von Erdöl erfolgt in Erdölraffinerien. Ziel dieser ist es, Erdölprodukte in der vom Markt benötigten Menge und Qualität bereitzustellen. Aufgrund der großen Marktdynamik besitzen moderne Erdölraffinerien eine höchstmögliche Flexibilität.

Im Laufe der Jahrzehnte haben sich Erdölraffinerien zu einem komplexen Netzwerk aus unterschiedlichen Prozessen entwickelt. In Tabelle 1 ist eine grundlegende Einteilung von Raffinerieprozessen angeführt. Abbildung 3 zeigt ein (vereinfachtes) Fließbild einer Erdölraffinerie mit wesentlichen Raffinerieprozessen.

Tabelle 1: Grundlegende Einteilung einer Erdölraffinerie inklusive wichtiger Raffinerieprozesse [7]

Kategorie	Typische Prozesse	Beschreibung
Primärverarbeitung	Atmosphärische Dest. Vakuumdestillation Entasphaltierung	Entscheidung und Trennung des Rohöls nach Siedelage (Destillation) oder nach Stoffgruppe (Entasphaltierung)
Thermisches und katalytisches Cracken von Kohlenwasserstoffen	Fluid Catalytic Cracking Hydrocracken Delayed Coking	Konversion von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen zu niedrigsiedenden Produkten mit hohem Bedarf
Kombinations- und Umlagerungsverfahren	Alkylierung Isomerisierung Platforming	Neuordnung bzw. Isomerisierung der Kohlenwasserstoffe zur Verbesserung der Produkteigenschaften (z.B. Oktanzahl)
Behandlung/Veredelung	Hydrotreating MEROX Gasnachverarbeitung	Behandlung der Produktströme zur Beseitigung störender Verbindungen oder Komponenten (S, N, O, Schwermetalle)
Blending		Mischen der Produktströme aus den unterschiedlichen Prozessen und Beimengung von Additiven um Endprodukte mit geforderten Spezifikationen zu erhalten

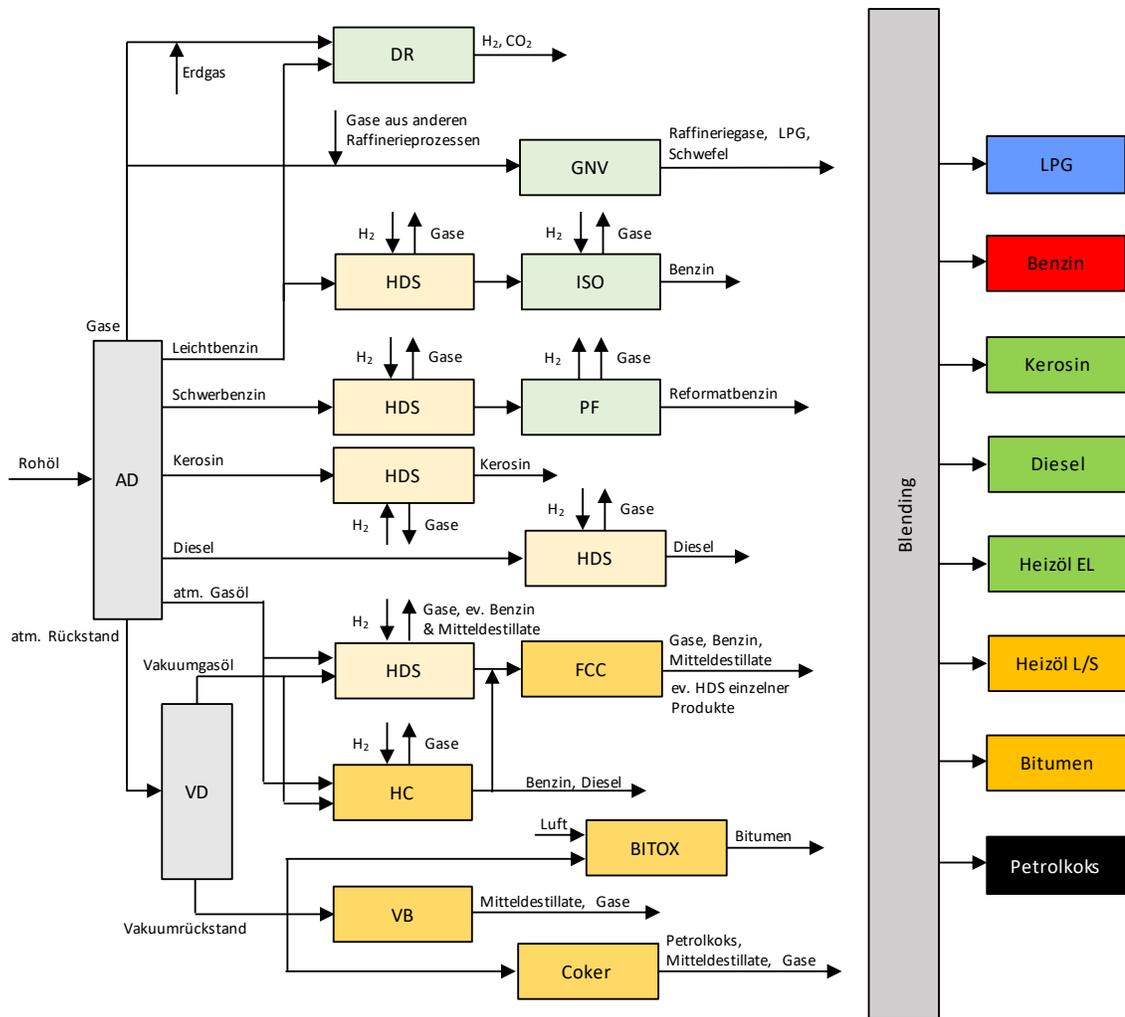


Abbildung 3: Fließbild einer Erdölraffinerie – Überblick, vereinfachte Darstellung (AD Atmosphärische Destillation, BITOX Bitumen-Oxidation, DR Dampfreformierung, FCC Fluid Catalytic Cracking, GNV Gasnachverarbeitung, HC Hydrocracker, HDS Hydrierende Entschwefelung, ISO Isomerisierung, LPG Flüssiggas, PF Platformer, VB Visbreaker, VD Vakuumdestillation) [7]–[9]

Nach Entsalzung des Rohöls wird dieses mittels atmosphärischer Destillation in die Primärprodukte getrennt (Rohölfraktionierung). Das entstandene Sumpfprodukt (atmosphärischer Rückstand, 350°C+) wird, um ungewollte thermische Crackreaktionen zu verhindern, mittels einer Vakuumdestillation in Vakuumgasöl (350-550°C) und Vakuumrückstand (550°C+) getrennt.

Die Gase sämtlicher Prozesse werden zusammengeführt und in einer Gasnachverarbeitung behandelt. Dabei werden die Gase destillativ getrennt und mittels Wäscher gereinigt. In einer Claus-Anlage wird der erhaltene Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel konvertiert. Werden größere Mengen an Ethylen und Propylen (Grundchemikalien für Petrochemie) benötigt, kann ein Steamcracker (thermisches Crackverfahren) zum Einsatz kommen. Dieser kann mit Gasen, aber auch mit Naphta und höhersiedenden Kohlenwasserstoffen betrieben werden.

Wasserstoff ist durch den verstärkten Einsatz von hydrierenden Verfahren zu einem wichtigen Zwischenprodukt geworden. Er wird heutzutage hauptsächlich mittels Dampfreformierung erzeugt. Dabei werden Raffineriegase, Erdgas und teils auch Leichtbenzin unter Zusatz von Wasserdampf zu den Endprodukten Wasserstoff und Kohlendioxid umgesetzt.

Benzin lässt sich in Leicht- (20-100°C) und Schwerbenzin (~100-200°C) einteilen und trennen. Durch nachgeschaltene katalytische Prozesse kann die Oktanzahl der einzelnen Ströme gesteigert werden. Dies geschieht durch Isomerisierungs- (Erhöhung des Verzweigungsgrades der Kohlenwasserstoffe) oder Platformer-Prozesse (Erhöhung des Aromatengehalts, v.a. BTX-Aromaten). Ein wertvolles Nebenprodukt des Platformer-Prozesses ist Wasserstoff.

Kerosin, Diesel und atmosphärisches Gasöl werden hydrierend behandelt und schließlich den einzelnen Produktpools oder weiteren katalytischen Prozessen zugeführt.

Die Konversion schwerer Rohölfractionen (350°C+) in wirtschaftliche Produkte wird hauptsächlich mittels thermischer und katalytischer Crackprozesse durchgeführt. Dabei wird die Siedelage des Einsatzes durch Aufbrechen der Kohlenwasserstoffmoleküle erniedrigt und somit hochsiedende in niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Ziel ist es aus den schweren Rohölfractionen olefinische Gase, hochoktaniges Benzin oder hochcetanigen Diesel zu gewinnen. Durch Cracken entsteht ein breites Spektrum an Kohlenwasserstoffprodukten, welche getrennt und gegebenenfalls weiteren Prozessen zugeführt werden können. Mit zunehmender Siedelage der Erdölfraction erhöht sich der aromatische Charakter und der Anteil an unerwünschten Verbindungen mit Heteroatomen. Letztere erschweren katalytische Prozesse, da sie teilweise als starke Katalysatorgifte wirken. Ein vorgeschaltetes hydrierendes Verfahren kann bei Anwendbarkeit eine katalytische Weiterverarbeitung ermöglichen. Die Erforschung geeigneter Katalysatoren, die auch bei schweren Einsätzen verwendet werden können, ist von großem Interesse. Mit zunehmender Siedelage des Einsatzes werden unselektivere thermische Crackverfahren angewandt. Für schwerste Rohölfractionen (Vakuumrückstand, 550°C+) werden ausschließlich thermische Crackverfahren (Visbreaker, Coker) oder Veredelungsverfahren (Bitumen-Oxidation) verwendet um verkaufsfähige Produkte zu erhalten. Abbildung 4 gibt einen Überblick über häufig eingesetzte thermische und katalytische Crackverfahren.

Das FCC-Verfahren (Fluid Catalytic Cracking) ist ein katalytisches Crackverfahren. Das Verfahren besitzt eine hohe Flexibilität bei geringen Investitions- sowie Betriebskosten. Es wurde ursprünglich zur Erzeugung von hochoktanigem Benzin entwickelt. Weitere wertvolle Produkte sind gasförmige Olefine und Mitteldestillate. Die Wahl der Prozessbedingungen und Katalysatoren hat einen starken Einfluss auf die gebildeten Produkte. Als Einsatzstoffe eignen sich im Allgemeinen Kohlenwasserstoffe,

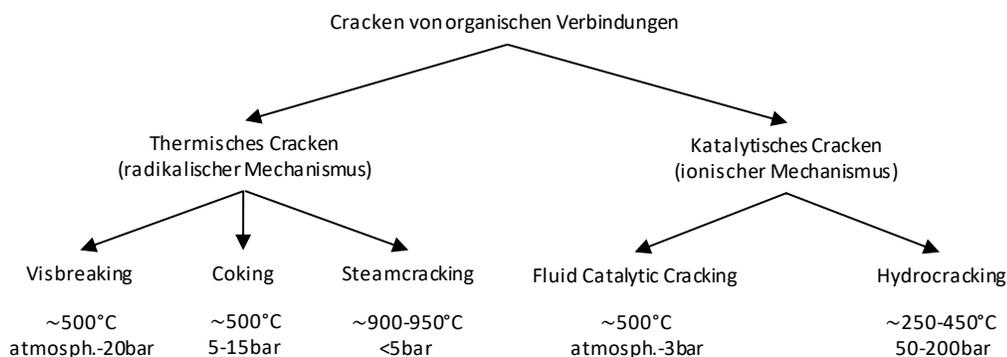


Abbildung 4: Überblick über thermische und katalytische Crackverfahren [9]

hauptsächlich wird Vakuumgasöl (350-550°C) verwendet. Bei hohen Metallkonzentrationen kann es zur Schädigung des Katalysators kommen, was durch Vorbehandlung des Einsatzes mittels hydrierender Verfahren minimiert werden kann. Eine detaillierte Beschreibung des FCC-Verfahrens wird in Kapitel 2.2 gegeben.

Hydrocracken ist ein katalytisches Crackverfahren unter Einsatz von Wasserstoff. Es zählt daher zu den hydrierenden Verfahren und wird bei vergleichsweise intensiven Prozessbedingungen (Druck, Temperatur) durchgeführt. Meist werden bifunktionelle Katalysatoren verwendet, wodurch Hydrierung und Cracken in einem Reaktor ermöglicht wird. Unerwünschte Verbindungen mit Heteroatomen werden großteils hydriert und entweichen als diverse niedrigsiedende Wasserstoff-Verbindungen (H_2S , NH_3 , H_2O ,...). Die Aromaten- und Koksproduktion wird durch die Hochdruck-Wasserstoffatmosphäre stark reduziert. Dadurch wird die Aktivität des Katalysators längere Zeit aufrechterhalten. Hauptprodukte des Prozesses sind Gase und Mitteldestillate (Diesel mit hohen Cetanzahlen). Hydrocracking ist aufgrund des hohen Wasserstoffverbrauches und des hohen Wasserstoffpartialdruckes ein kostenintensives Verfahren. Sowohl der Bau als auch der Betrieb der Anlagen ist teurer als vergleichbare FCC-Anlagen. Trotzdem werden in Europa vermehrt Hydrocracking-Anlagen in Betrieb genommen, da der Dieselbedarf steigt, die Kraftstoffspezifikation sich verschärfen und ein Mangel an günstigen Prozessalternativen besteht.

Das Visbreaking-Verfahren ist ein mildes thermisches Crackverfahren. Hauptziel ist die Senkung der Viskosität des Einsatzstoffes. Das Produkt kann dadurch zum Beispiel als Heizöl-Blend eingesetzt werden. Es entstehen zusätzlich kleine Mengen an Gas und minderwertigem Benzin.

Das Coking-Verfahren ist ein thermisches Crackverfahren. Es wird bei schärferen Prozessbedingungen als das Visbreaking-Verfahren betrieben. Ziel ist es, eine maximale Konversion in niedrigsiedende Produkte wie Gas, Benzin und Gasöl zu erreichen. Das entstehende Gasöl wird im FCC-Prozess als Einsatz verwendet. Es entstehen zusätzlich größere Mengen (ca. 20-40%) an Petrolkoks. Dieser wird mittels Kalzinierung zu höherwertigem Koks weiterverarbeitet und kann als Wertstoff verkauft werden. Als Verfahren finden Delayed-, Fluid- und Flexi-Coking Anwendung.

Als letzter Schritt werden in einer Erdölraffinerie die Produktströme der unterschiedlichen Prozesse zusammengeführt und passend gemischt. Dadurch werden die geforderten Produkte mit den gewünschten Eigenschaften erhalten. Gegebenenfalls werden zur Steigerung der Produktqualität zusätzliche Additive beigemischt. Dieser abschließende Schritt wird als Blending bezeichnet.

2.1.3 Erdölprodukte und deren Spezifikationen

Typische Erdölprodukte sind zusammen mit den Siedebereichen und Verbrauchsanteilen in Österreich in Tabelle 2 angeführt. Die Siedelage der Produkte kann je nach Einsatz und Jahreszeit geringfügig variieren. Der Großteil des raffinierten Erdöls wird in Österreich als Kraftstoff verwendet. Diesel ist der mengenmäßig bedeutendste Kraftstoff, gefolgt von Benzin. Auch Heizöl EL wird in großen Mengen abgesetzt. Generell ist aus der Tabelle die erhebliche Bedeutung der Mitteldestillate am österreichischen Markt erkennbar.

Für die Petrochemie sind wichtige, aus Erdöl produzierte Grundchemikalien Olefine (Ethylen, Propylen, 1,3-Butadien, div. Butylene), Aromaten (Benzol, Toluol, Xylole) und Schwefel [6]. Ein Großteil dieser Chemikalien wird in Crack- oder Platformer-Prozessen hergestellt.

Im Folgenden werden die gesetzlichen Spezifikationen der mengenmäßig bedeutendsten Erdölprodukte (Diesel, Benzin, Heizöl EL) betrachtet. Die Spezifikationen werden laufend an Umweltstandards angepasst und haben sich im letzten Jahrzehnt in Europa deutlich verschärft. So wurde zum Beispiel die Reduktion des Schwefelanteils von der Europäischen Union sukzessive durchgesetzt. Schwefel wirkt in den Kraftfahrzeugen als Katalysatorgift. Durch Verbrennung von Schwefel entsteht umweltschädliches SO_x und es unterstützt die Bildung von Feinstaub im Abgas. In Tabelle 3 sind ausgewählte Anforderungen an den Ottokraftstoff (Benzin) nach Norm EN228 angeführt. Tabelle 4 stellt einige Anforderungen an den Dieselmotorkraftstoff nach Norm EN590 und an Heizöl EL nach Norm DIN51603 gegenüber. Den fossilen Kraftstoffen können gewisse Mengen an

Tabelle 2: Erdölprodukte, Siedebereiche und Verbrauchsanteile in Österreich im Jahr 2015 (ohne org. Petrochemie) [10]

Erdölprodukt	Siedebereich	Verbrauchsanteil
Flüssiggas (LPG)	-50 - 10°C	0,8%
Benzin	10 - 200°C	15,3%
Kerosin	170 - 300°C	6,5%
Diesel	170 - 370°C	59,7%
Heizöl EL	170 - 370°C	10,5%
Heizöle L, M & S	>350°C	2,2%
Schmieröl	>350°C	0,5%
Bitumen	>550°C	4,0%
Restliche Produkte	-	0,5%

Tabelle 3: Ausgewählte Anforderungen an unverbleiten Ottokraftstoff nach EN228 [11]

Eigenschaft	min.	max.	Einheit
Research-Oktananzahl (ROZ)	95,0	-	-
Motor-Oktananzahl (MOZ)	85,0	-	-
Dichte (15°C)	720,0	775,0	kg/m ³
Schwefelgehalt	-	10,0	mg/kg
Gehalt an Olefinen	-	18,0	v%
Gehalt an Aromaten	-	35,0	v%
Gehalt an Benzol	-	1,00	v%
Gehalt an Sauerstoff	-	3,7	m%

biogenen Kraftstoffen wie Bioethanol oder Biodiesel (FAME) zugemischt werden. Dies wird von der Politik durch eine entsprechende Gesetzgebung forciert.

Die Einhaltung der Oktanzahl ist bei Ottokraftstoffen aufgrund der strikten Limitierung gewisser hochoktaniger Verbindungen immer aufwendiger zu erreichen. So ist etwa der maximale Gehalt an Aromaten, Ethanol (10,0v%) und ETBE im Benzin aufgrund unerwünschter Begleiterscheinungen begrenzt. Zusätzlich ist der maximale Gehalt an Sauerstoff (3,7m%) limitiert. Der erlaubte Schwefelgehalt ist im Benzin auf 10,0mg/kg begrenzt und macht gegebenenfalls eine Hydrierung gewisser Produktströme notwendig.

Dieseldkraftstoff hat im Gegensatz zu Heizöl EL strengere Anforderungen zu erfüllen. Wesentlich ist hierbei die Einhaltung der Cetanzahl, wohingegen bei Heizöl EL ein gewisser Brennwert nicht unterschritten werden darf. Die Einhaltung der Schwefel-Grenzwerte macht Hydrierprozesse erforderlich, die durch die hohe Siedelage einen großen Hydrieraufwand verursachen. Von Bedeutung ist auch die Einhaltung der

Tabelle 4: Ausgewählte Anforderungen an Dieseldkraftstoff (D) nach EN590 [12] und Heizöl EL (HEL) nach DIN51603 [13]

Eigenschaft	Dieseldkraftstoff		Heizöl EL		Einheit
	min.	max.	min.	max.	
Cetanzahl	51,0	-	-	-	-
Dichte (15°C)	820	845	-	860	kg/m ³
Brennwert, H _s	-	-	45,4	-	MJ/kg
Polycyclische aromatische KWe	-	8,0	-	-	m%
Schwefelgehalt	-	10,0	-	50	mg/kg
Wassergehalt	-	200	-	200	mg/kg
Gehalt an FAME	-	7,0	-	-	v%
Viskosität (D:40°C, HEL:20°C)	2,000	4,500	-	6,00	mm ² /s
Schmierfähigkeit (60°C)	-	460	-	-	µm
Cloudpoint (Zusatzbedingung)	-	-20 - -40	-	3	°C
Destillat aufgefangen bei 250°C	-	<65	-	<65	v%
Destillat aufgefangen bei 350°C	85	-	85	-	v%
95v% Destillat aufgefangen bei	-	360	-	-	°C

Kälteeigenschaften (u.a. Cloudpoint), was vor allem durch Vorhandensein großer Mengen geradkettiger Paraffine (hohe Cetanzahlen) erschwert wird. Der Anteil an Biodiesel (FAME) ist bei Dieselkraftstoff auf 7,0vol% limitiert.

Die Oktan- und die Cetanzahl nehmen unter den Kraftstoffeigenschaften eine besondere Stellung ein [6].

Die Oktanzahl ist ein Maß für die Klopfestigkeit und besitzt eine Bedeutung bei Kraftstoffen für Ottomotoren. Per Definition besitzt n-Heptan eine Oktanzahl von 0 und i-Oktan eine Oktanzahl von 100. Ein Benzin mit einer Oktanzahl von 95 besitzt dieselbe Klopfestigkeit wie ein Gemisch aus 95v% i-Oktan und 5v% n-Heptan. Research-Oktanzahl (ROZ) und Motor-Oktanzahl (MOZ) werden bei unterschiedlichen Testbedingungen des Prüfmotors ermittelt. Das Unterschreiten einer „kritischen“ Oktanzahl führt zu einem Klopfen des Motors, was ungewollten, frühzeitigen Selbstzündungen des Kraftstoffes im Verbrennungsraum entspricht. Dies reduziert die Motorleistung und kann zu schweren Schäden des Motors führen.

Die Cetanzahl ist ein Maß für die Zündwilligkeit und besitzt Bedeutung bei Kraftstoffen für Dieselmotoren. Per Definition besitzt 1-Methynaphtalin die Cetanzahl 0 und Hexadecan die Cetanzahl 100. Wie bei der Oktanzahl wird auch die Cetanzahl durch Vergleichsmessungen mit der Probe und einem Gemisch aus beiden Komponenten bestimmt. Eine zu geringe Cetanzahl bewirkt einen unerwünschten Zündverzug, der zur Beeinträchtigung der Leistung und zur Schädigung des Motors führen kann.

In Abbildung 5 sind Oktan- und Cetanzahlen unterschiedlicher Stoffe gegenübergestellt. Im Allgemeinen besitzen aromatische und verzweigte Verbindungen hohe Oktanzahlen, es gilt die folgende Reihung:

Aromaten > i-Paraffine > Olefine > Paraffine

Auch gewisse Sauerstoffverbindungen wie Ethanol und ETBE besitzen außerordentlich hohe Oktanzahlen. Für die Cetanzahl kehrt sich die Reihung dieser Stoffgruppen um. Lange, geradkettige Paraffine besitzen hohe Cetanzahlen, während Aromaten Cetanzahlen nahe 0 besitzen. Geradkettige Paraffine im Siedebereich von Mitteldestillaten besitzen Cetanzahlen über 80.

Die notwendige Zusammensetzung von Benzin und Diesel unterscheidet sich bei Betrachtung dieser Kennzahlen grundlegend voneinander. Die Produktion beider Kraftstoffe in hoher Qualität ist in einem einzigen Prozess daher kaum möglich. Im konventionellen FCC-Prozess wird als Feed Vakuumgasöl mit relativ hohem Aromatengehalt eingesetzt. Die Produktion eines qualitativen Mitteldestillates ist deshalb nur beschränkt möglich. Unabhängig davon kommt es im Prozess zu starker Isomerisierung und Aromatenbildung, wodurch das produzierte FCC-Benzin aus

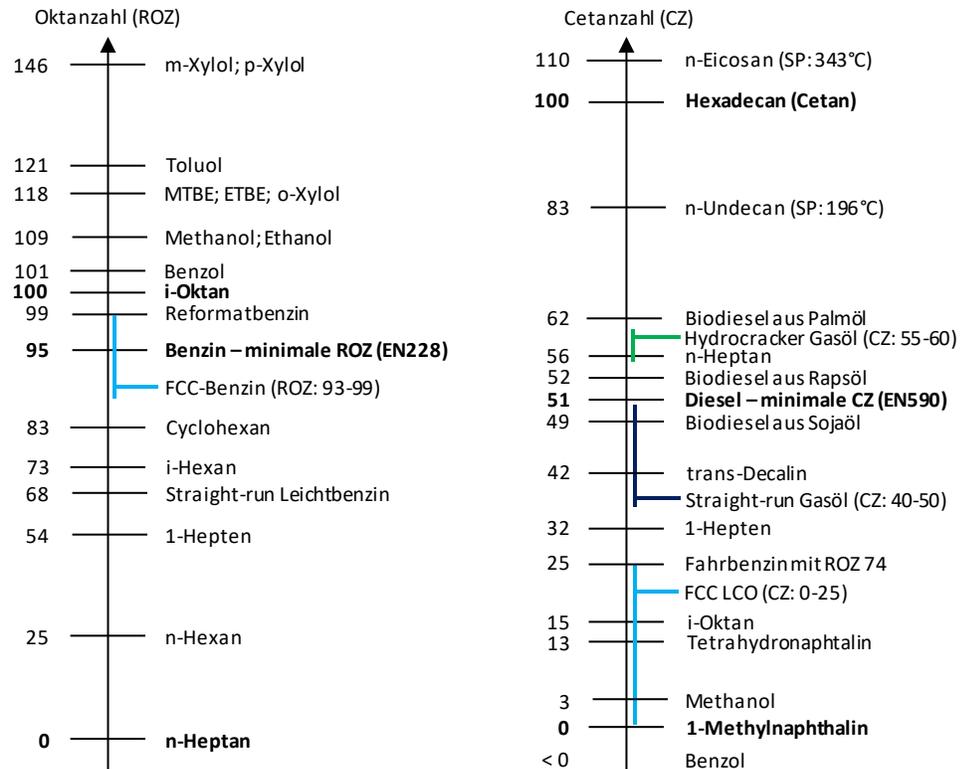


Abbildung 5: Oktanzahl (ROZ) und Cetanzahl unterschiedlicher Stoffe, Quellen: [8], [14]–[16]

hochoktanigen Verbindungen besteht. Die Cetanzahl des Mitteldestillat-Produktes (LCO – light cycle oil) liegt bei üblicher Prozessführung zwischen 0 und 25. Zur erfolgreichen Produktion eines LCO-Produktes mit höherer Cetanzahl müssen im FCC-Prozess die Aufbaureaktionen von Aromaten größtmöglich unterbunden werden und/oder ein aromatenärmerer Feed eingesetzt werden.

2.1.4 Herausforderungen & Trends

In Anbetracht der bisherigen Ausführungen können folgende voranschreitende Entwicklungen in der Raffinerieindustrie in Europa zusammengefasst werden:

- Sinkender Verbrauch von Erdölprodukten
- Kontinuierliche Substitution fossiler Einsätze durch nachhaltige Rohstoffe
- Hoher Bedarf an Mitteldestillaten
- Strengere Produktspezifikationen

Der Einsatz nachwachsender Rohstoffe als Energieträger wird von der Europäischen Union forciert und führt seit Mitte der 2000er Jahre zu einem starken Anstieg des Biokraftstoffverbrauches. Den fossilen Kraftstoffen werden heutzutage vor allem Biodiesel (FAME) und Bioethanol zugemischt [3]. Der ausgeprägte Bedarf an Mitteldestillaten wie Diesel, Kerosin und Heizöl EL in (Mittel-)Europa ist in Abbildung 6 erkennbar. Der Bedarf an Benzin ist dagegen relativ gering. Die zunehmende

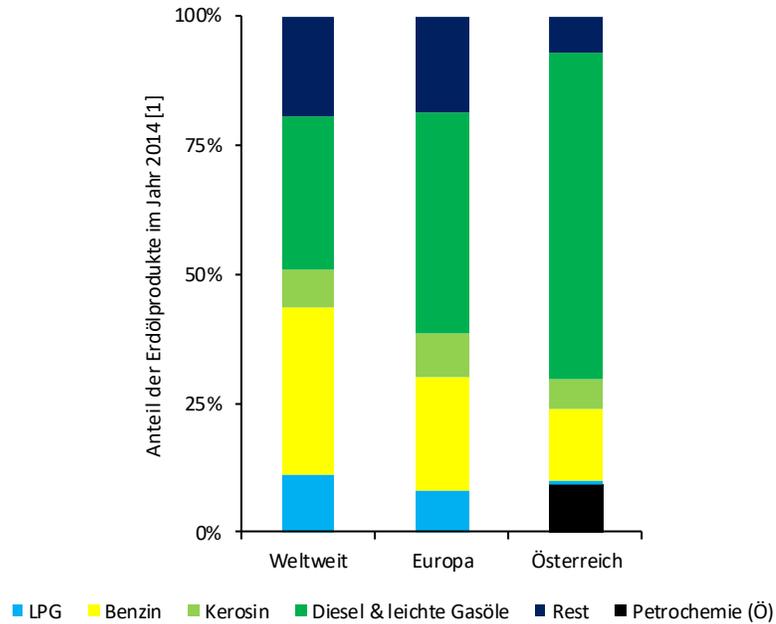


Abbildung 6: Anteil der Erdölprodukte am Gesamterdölverbrauch im Jahr 2014 (Weltweit, Europa und Österreich; Produktzusammensetzung für Petrochemie in Österreich unbekannt) Quellen: Weltweit, Europa [4], Österreich [17]

Erschließung von Schieferöl in den USA hat die Export- und Importsituation in Europa deutlich verändert. Erdölraffinerien müssen die Produktausbeuten zunehmend an den europäischen Binnenmarkt anpassen. Zusätzlich wurden die Kraftstoffspezifikationen (Schwefel, Aromaten) stark verschärft. Als Mittel der Wahl werden kostenintensive, hydrierende Prozesse eingesetzt, die zu einem großen Verbrauch von Wasserstoff führen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll das FCC-Verfahren zur Produktion von Mitteldestillaten optimiert werden. Dies kann u.a. durch Einsatz von Pflanzenölen geschehen, welche keine aromatischen Verbindungen und kaum Schwefel beinhalten. Der Prozess kann sukzessive durch Erhöhung des Beimischungsgrades von Pflanzenölen zu Vakuumgasöl umgestellt werden. Die Optimierung des allseits verwendeten und flexiblen FCC-Verfahrens bedeutet für den Raffineriebetreiber eine Möglichkeit zur Einsparung von Investitions- und Betriebskosten.

2.2 Fluid Catalytic Cracking

Mit dem steigenden Bedarf an Ottokraftstoffen um 1910 und dem stärker werdenden Wettbewerb in der Erdölindustrie wurde die Notwendigkeit der Konversion von schweren Rohölfraktionen in wertvolle Produkte erkannt [9], [18]. 1913 wurde zum ersten Mal ein thermisches Crackverfahren großindustriell eingesetzt. Durch die Entwicklung von sauren Katalysatoren in den 1930er Jahren und der Inbetriebnahme eines Festbett-Reaktors nach dem Houdry-Verfahren begann der Siegeszug des katalytischen Crackens in Erdölraffinerien. Das Festbettverfahren wurde 1941 von einem Wanderbettverfahren

abgelöst. Parallel dazu wurde ein Wirbelschichtverfahren entwickelt und 1942 als Anlage realisiert. Diese Anlage war die erste kommerziell betriebene FCC-Anlage. Mit der Entwicklung von Zeolithen setzte sich das Verfahren ab 1960 endgültig durch.

Die hohe Flexibilität des Prozesses wurde seither mehrfach bewiesen. Unzählige Weiterentwicklungen des Verfahrens und der verwendeten Katalysatoren machen den FCC-Prozess bis heute zu einem wertvollen Konversionsverfahren. Weltweit sind etwa 350 FCC-Anlagen in Betrieb [19]. Der FCC-Prozess nimmt aufgrund seiner Anpassungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit eine Schlüsselrolle in modernen Erdölraffinerien ein.

2.2.1 Der FCC-Prozess

In Abbildung 7 ist der FCC-Prozess (UOP-Design) mit nachgeschalteten Trenneinheiten dargestellt. Die Bauweise heutiger FCC-Anlagen unterscheidet sich abhängig vom Lizenzgeber geringfügig voneinander.

Der FCC-Prozess lässt sich in drei Bereiche einteilen [19]:

- Riser, in dem die Crackreaktionen ablaufen ($\sim 525^{\circ}\text{C}$, 1bar)
- Regenerator, in dem der Katalysator regeneriert wird ($\sim 700^{\circ}\text{C}$, 2bar)
- Nachgeschaltete Apparate zur Trennung der Produkte

An der Stelle des Feedeintritts trifft der vorgewärmte Einsatzstoff auf den regenerierten Katalysator, wodurch die Crackreaktionen starten. Als Produkt entsteht unter anderem Koks, welcher sich an der Oberfläche des Katalysators ablagert und diesen deaktiviert. Das Produktgas wird nach dem Riser vom Katalysator getrennt und mittels Rektifikation in die einzelnen Produktfraktionen aufgetrennt. Der mit Koks beladene Katalysator wird in der Anlage gestrippt und gelangt in den Regenerator. Dieser wird mit Luft fluidisiert, wodurch der Koks abbrennen kann. Dadurch wird der Katalysator regeneriert und Energie für den endothermen Crackvorgang bereitgestellt. Der regenerierte Katalysator steht schließlich wieder für den Einzug in den Riser zur Verfügung.

Kontinuierliche Verbesserungen des Prozesses haben im Laufe der Jahre unzählige Änderungen unterschiedlicher Anlagenkomponenten bewirkt.

Der erste Kontakt zwischen Katalysator und Einsatz ist aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit entscheidend. Eine gute Zerstäubung des Feeds wird mittels Zugabe von Wasserdampf erreicht. Der Katalysator ist im Idealfall homogen über den Riserquerschnitt verteilt und liegt im Riser in Form einer Kolbenströmung vor. Um dies zu erreichen wird Wasserdampf als Lift-Gas eingesetzt. Unerwünschte sekundäre Crackreaktionen nach dem Riser werden durch effiziente Trennung von Produktgas und Katalysatorpartikel reduziert. Dies geschieht über optimierte Multizyklonsysteme.

Durch einen Stripper wird eine ungewollte Leckage von wertvollem Produktgas in den

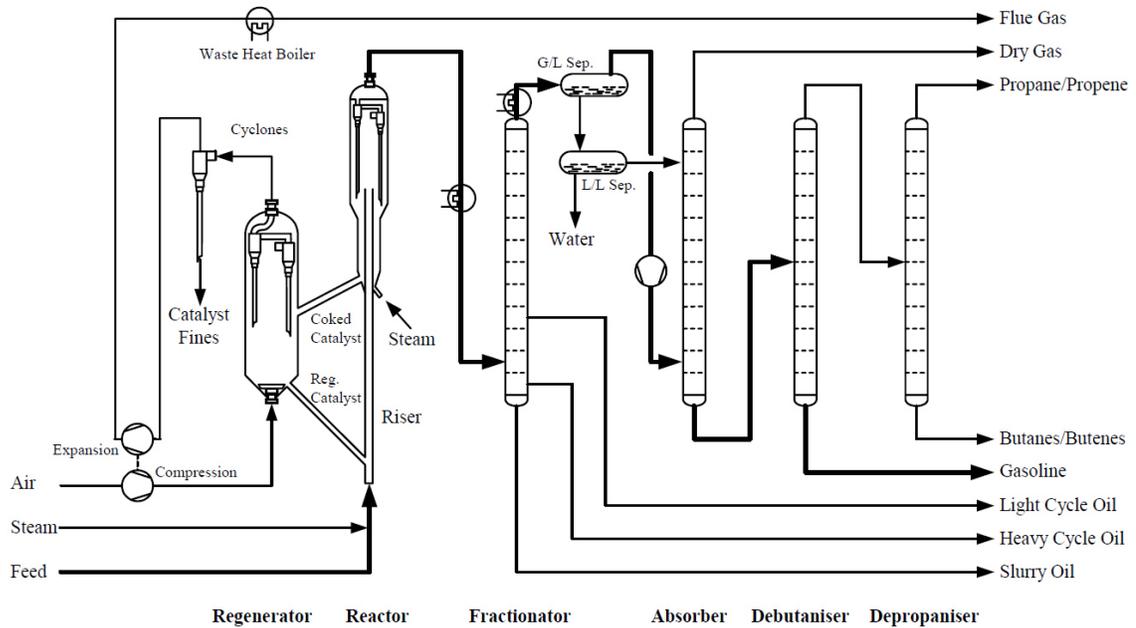


Abbildung 7: Schema einer FCC-Anlage mit nachgeschalteten Trenneinheiten (UOP-Design) [20]

Regenerator („stripping coke“) vermindert und die Effizienz der Gesamtanlage gesteigert. Dabei wird das an der Oberfläche des Katalysators adsorbierte Produktgas mittels Wasserdampf im Gegenstrom desorbiert.

Der Regenerator wird als blasenbildende Wirbelschicht mit Luft betrieben. Der Abbrand von Koks verläuft im Gegensatz zu den katalytischen Crackreaktionen langsam. Der Katalysator soll unter möglichst schonenden Bedingungen vollständig regeneriert werden. Zusätzlich ist eine minimale Emission von NO_x , CO , SO_x und Staub unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten gefordert. Die Katalysatoren besitzen Additive, die unerwünschte Abgasemissionen im Regenerator reduzieren. Je nach Konfiguration kann der Regenerator im Partial-Burn-Modus oder im Full-Burn-Modus betrieben werden. Im Partial-Burn-Modus wird Luft unterstöchiometrisch zugeführt, wodurch der Koks nur teilweise abgebrannt wird und CO im Abgas vorhanden ist. In einem nachgeschalteten Boiler wird dieses zu CO_2 oxidiert. Die Regeneration des Katalysators ist geringer, geschieht aber schonender und die FCC-Anlage kann bei gleicher Risertemperatur mit höherem C/O-Verhältnis betrieben werden. Im Gegensatz dazu ist beim Full-Burn-Modus Überschusssauerstoff im Abgas vorhanden. Üblicherweise wird der Regenerator heutzutage im Full-Burn-Modus betrieben. Dies ist von der Qualität des Einsatzes, von dem geforderten Wärmehaushalt und von den Eigenschaften des Katalysators abhängig.

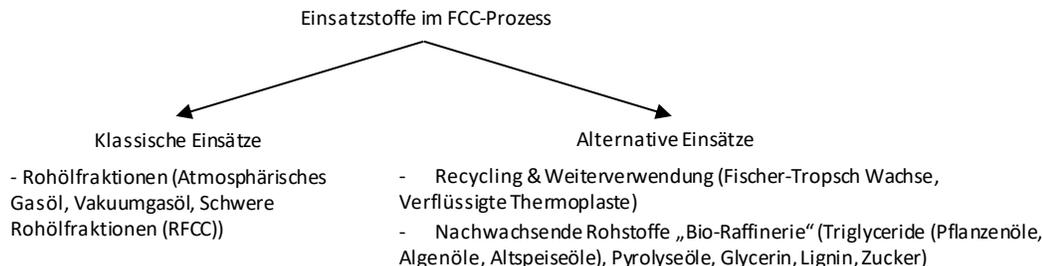


Abbildung 8: Beispiele klassischer und alternativer Einsatzstoffe im FCC-Prozess [8], [21], [22]

2.2.2 Einsatzstoffe & Produkte

In Abbildung 8 ist ein Überblick über klassische und alternative Einsatzstoffe im FCC-Prozess dargestellt.

Der häufigste Einsatzstoff ist Vakuumgasöl mit einem Siedebereich zwischen 350°C und 550°C. Produktfraktionen anderer Raffinerieprozesse können diesem unter Beachtung der enthaltenen Schadstoffe zugemischt werden. Je nach Anforderungen kann eine hydrierende Vorbehandlung zur Reduktion der Schwefel- und Metallgehalte stattfinden. Dadurch erhöht sich die Katalysatorlebensdauer, schwefelärmere Produkte entstehen und weniger SO_x wird im Regenerator gebildet.

Die Prozessierung alternativer Einsatzstoffe im FCC-Prozess ist Gegenstand aktueller Forschung. Die Eignung dieser Einsätze hängt großteils von der chemischen Zusammensetzung ab. Hohe Anteile an unerwünschten Begleitstoffen und aromatischen oder sauerstoffhaltigen Verbindungen können zu Komplikationen führen. Neben der technischen Machbarkeit und der Sinnhaftigkeit gewisser Einsatzstoffe muss auch die Wirtschaftlichkeit gegeben sein. Pflanzenöle haben sich als bisher geeignetste Alternative zu klassischen fossilen Einsätzen erwiesen und sind mittlerweile als Einsatzstoffe im FCC-Prozess gut erforscht [21]. Pflanzenöle besitzen ähnliche physikalische Eigenschaften wie Vakuumgasöl, eine definierte chemische Struktur und kaum Schwefelverbindungen. Im Vergleich zu alternativen nachwachsenden Rohstoffen besitzen sie einen relativ geringen Sauerstoffanteil. Der Einsatz von Pflanzenölen kann auch mittels Zumischung zu Vakuumgasöl („co-processing“) erfolgen [23].

In Tabelle 5 sind die FCC-Produkte bei Verwendung klassischer Einsatzstoffe angeführt [19]. Bei alternativen Einsätzen können im Prozess weitere Produkte, zum Beispiel Wasser, entstehen.

Trockengase besitzen keine herausragende wirtschaftliche Bedeutung und sind im FCC-Verfahren unerwünscht. Ausgenommen davon ist die Grundchemikalie Ethylen, welche großteils zur Kunststoffproduktion verwendet wird.

Tabelle 5: Produkte des FCC-Verfahrens und deren Verwendung [19]

Produkt	Komponenten, Siedelage	Anmerkung
Trockengas	H ₂ , C ₁ - C ₂ , H ₂ S, CO, CO ₂	Ethylen (Basischemikalie)
LPG	C ₃ - C ₄	Propylen (Basischemikalie), 1,3-Butadien (Kautschuk), Isobutylen (MTBE, ETBE)
Benzin	C ₅ - 220°C	Hohe Oktanzahl, Limitierung Aromaten, Benzen & Schwefel
LCO	220°C - 340°C	Niedrige Cetanzahl, Limitierung Aromaten & Schwefel
HCO	340°C - 450°C	unerwünscht
Rückstand	450°C+	unerwünscht
Koks		Abbrand im Regenerator

LPG (Liquefied Petroleum Gas) umfasst alle C₃-C₄ Kohlenwasserstoffe, von denen einige bedeutende chemische Grundstoffe sind. Als wichtigstes Produkt ist Propylen zu nennen, welches wie Ethylen hauptsächlich in der Kunststoffindustrie eingesetzt wird. Die Maximierung der Propylenausbeute im FCC-Prozess kann je nach Marktlage erwünscht sein. Ein weiteres Produkt mit hohen Gewinnmargen ist 1,3-Butadien. Dieses wird hauptsächlich in der Kautschukproduktion eingesetzt. Isobuten wird zur Produktion von MTBE oder ETBE verwendet, welche hohe Oktanzahlen besitzen und dem Benzin zugemischt werden.

Benzin ist das traditionell bedeutendste Produkt des FCC-Prozesses. Durch große Anteile an Aromaten, i-Paraffinen und Olefinen ist die Oktanzahl des FCC-Benzins hoch. Die Anteile an Olefinen, Aromaten und Benzol sind in den Kraftstoffspezifikationen limitiert. Das FCC-Benzin ist ohne hydrierende Behandlung für einen Großteil des Schwefels im Gesamtbenzin verantwortlich.

LCO (Light Cycle Oil) bezeichnet ein Mitteldestillat mit einer Siedelage im Bereich von Diesel und Heizöl EL. Die hohe Siedelage bedingt höhere Aromaten- und Schwefelgehalte als im Benzin-Produkt. Oft ist eine Hydrierung des Produktes notwendig. Bei üblichen Prozessbedingungen besteht LCO aus 50-75m% Aromaten, was zu einer sehr geringeren Cetanzahl führt und eine Beimischung zu Dieselkraftstoff einschränkt. LCO wird u.a. als Blend für Heizöl EL verwendet oder weiteren Prozessen zugeführt. Die Verbesserung der Ausbeute und Qualität von LCO (Aromaten- und Schwefelreduktion) ist Thema dieser Arbeit.

HCO (Heavy Cycle Oil) und Rückstand sind schwere, unerwünschte FCC-Produkte. Sie besitzen einen hohen Anteil an Schwefel und Schwermetallen. Beide Produkte werden oft als Einsatz in thermischen Konversionsverfahren verwendet oder Produkten wie Heizöl S zugemischt. Der Rückstand beinhaltet nach der Rektifikation gewisse Mengen an Katalysatorpartikeln, welche aufwendig abgetrennt werden müssen. Den erhaltenen Rückstand bezeichnet man als geklärtes Sumpföl.

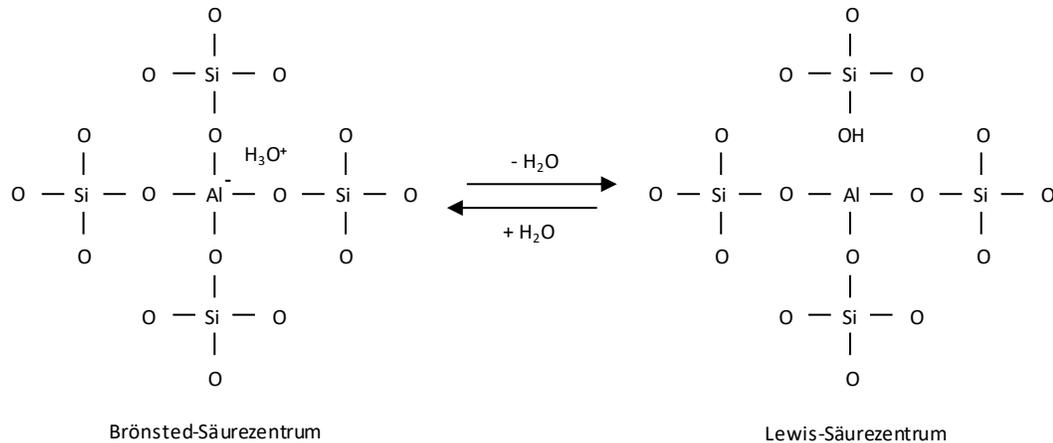


Abbildung 9: Veranschaulichung der Brönsted- und Lewis-Säurezentren in Alumosilikaten [24]

Der produzierte Koks wird im Regenerator der FCC-Anlage abgebrannt und liefert die nötige Energie für den endothermen Crackvorgang. Er ist somit ein notwendiges Nebenprodukt, welcher eine autotherme Prozessführung ermöglicht.

2.2.3 Katalysatoren

Im Jahr 1928 entdeckte E. Houdry die katalysierende Wirkung von säurebehandelter Tonerde bei Crackprozessen. Er erkannte, dass die entstandenen sauren Zentren an der Oberfläche der Tonerde für diese Wirkung verantwortlich waren. Die sauren Zentren bewirken die Bildung von Carbenium-Ionen, wodurch ein für katalytisches Cracken typischer ionischer Reaktionsmechanismus ermöglicht wird. Dieser Mechanismus wird in Kapitel 2.3.2 im Detail behandelt. Um 1940 wurden erstmals amorphe Alumosilikate synthetisiert und verwendet [19]. Dabei handelt es sich um Minerale, die abwechselnd aus den Grundbausteinen SiO_4 und AlO_4 zusammengesetzt sind. Die direkte Verbindung zweier AlO_4 -Tetraeder ist instabil und daher nicht möglich (Löwenstein-Regel). Der Einbau von Aluminium-Atomen (Al^{3+} statt Si^{4+}) in das Silikat-Kristallgitter macht einen Ladungsausgleich mittels Kationen notwendig. Dies ermöglicht das Vorhandensein von Säurezentren im Feststoff. In den 1960er Jahren wurden Zeolithe in unterschiedlichen Modifikationen erforscht, was letztlich zum Durchbruch des FCC-Prozesses in der Raffinerietechnik führte. Zeolithe sind kristalline Alumosilikate, die aufgrund ihrer definierten Kristallstruktur strukturselektiv sind und damit eine zusätzliche Beeinflussung des Produktspektrums ermöglichen.

Die Bildung von Carbeniumionen geschieht, wie bereits erwähnt, durch die Anwesenheit von Säurezentren an der Oberfläche und im Inneren des Katalysators. Dabei handelt es sich um Lewis- und Brönsted-Säurezentren, welche in Abbildung 9 schematisch dargestellt sind [24]. Die im Kristallgitter angeordneten Aluminium-Atome stellen bei einer Koordinationszahl von 3 ein Lewis-Säurezentrum (Elektronenpaarakzeptor) oder bei einer Koordinationszahl von 4 ein Brönsted-Säurezentrum (Protonendonator) dar, sofern der Ladungsausgleich mit H^+ -Ionen erfolgt. Beide Arten von Säurezentren sind im

Katalysator vorhanden und können, wie in der Abbildung dargestellt, ineinander umgewandelt werden. Das Verhältnis von Brönsted- zu Lewis-Säurezentren hängt u.a. vom Hydratationszustand des Katalysators und somit von der Temperatur ab. Die Aktivität des Katalysators ist abhängig von der Anzahl und der Stärke der zugänglichen Säurezentren. Eine hohe Stabilität des Kristallgitters ist zusätzlich von Bedeutung, um eine möglichst konstante Konversion bei hoher Lebensdauer zu ermöglichen.

Zur Produktion eines hochwertigen Katalysators müssen die anspruchsvollen Einsatzbedingungen, denen der Katalysator ausgeliefert ist, berücksichtigt werden. Diese sind im FCC-Prozess u.a. die hohen Reaktortemperaturen, das Vorhandensein von Wasserdampf, die Verunreinigungen des Einsatzstoffes und die auftretenden mechanischen Kräfte in einer Wirbelschicht. Zusammengefasst sollte der Katalysator folgende Eigenschaften aufweisen:

- Definierte Aktivität und hohe Selektivität
- Hohe spezifische Oberfläche
- Thermische Stabilität
- Resistenz gegenüber irreversibler Deaktivierung durch Katalysatorgifte
- Hohe Wärmekapazität
- Gute Fluidisierbarkeit (Partikeldichte, Partikelgröße, Partikelform)
- Mechanische Stabilität, Abriebfestigkeit
- Wirtschaftlichkeit

Diese Eigenschaften können nur mit Hilfe eines aus mehreren Komponenten bestehenden Katalysators erfüllt werden. Die Vielzahl verschiedener Komponenten ist mitverantwortlich für die Komplexität eines Katalysators, ermöglicht aber auch eine hohe Flexibilität und Anpassungsfähigkeit zur Erzeugung der gewünschten Produkte. Kommerziell verfügbare Katalysatoren bestehen aus einer **Matrix**, **Füllstoffen**, **Bindemitteln**, **Zeolithen** und weiteren **Additiven** [19], [25]. Der schematische Aufbau eines Katalysators ist in Abbildung 10 dargestellt. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten im Detail beschrieben.

Die **Matrix** ist eine Hauptkomponente im Katalysator und ist für das primäre Cracken großer Moleküle verantwortlich [19]. Dies ist notwendig, da die Diffusionsfähigkeit großer Moleküle zu den aktiven Zentren in den engen Zeolith-Poren sehr limitiert ist. Die Matrix dagegen besitzt eine makro- bis mesoporöse Struktur, die den Zugang großer Moleküle zu den Säurezentren ermöglicht. Die Stärke der Säurezentren in der Matrix ist unterschiedlich und die Selektivität aufgrund der nicht-kristallinen Struktur gering. Eine wichtige Aufgabe der Matrix besteht auch in der Aufnahme von Katalysatorgiften. Dadurch werden die aktiveren Zeolithe geschützt und die Katalysatorlebensdauer erhöht. Als wichtige Katalysatorgifte sind Na, Ni, V, Fe und Cu zu nennen. Als Matrix wird ein amorphes oder pseudokristallines Alumosilikat verwendet.

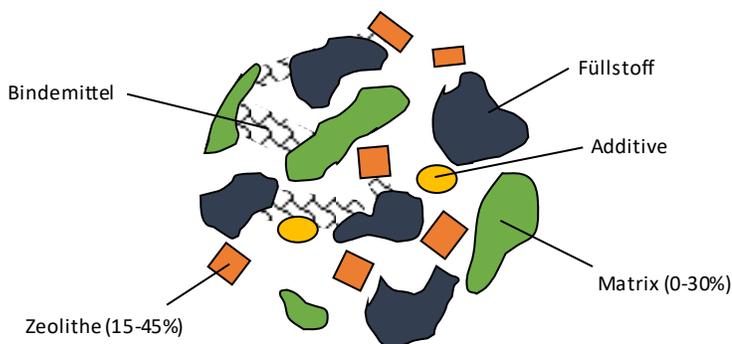


Abbildung 10: Schematischer Aufbau eines Katalysatorpartikels [26]

Füllstoffe werden zur Reduktion der Gesamtaktivität des Katalysators eingesetzt und vermindern dadurch unselektives Cracken von wertvollen Produkten [26]. Meist wird Kaolin (Tonmineral) als Füllstoff verwendet. **Bindemittel** halten als Klebstoffe die unterschiedlichen Komponenten zusammen. Als Bindemittel werden unterschiedliche Tonminerale oder SiO_2 -Verbindungen verwendet. Füllstoffe und Bindemittel sind preiswert und verbessern die mechanischen Eigenschaften des Katalysators.

Zeolithe sind kristalline Alumosilikate mit mikroporöser Kristallstruktur und hoher innerer Oberfläche [27]. Die Diffusionsgeschwindigkeit großer Moleküle innerhalb der Zeolith-Poren ist stark reduziert, sofern sie in die Poren eindringen können. Der sterische Einfluss auf die Produkte durch die Größe und Form der Poren wird als Strukturselektivität bezeichnet. Ein Vergleich der kinetischen Durchmesser verschiedener Moleküle und der Porengröße wichtiger Zeolithe ist in Abbildung 11 dargestellt.

Zeolithe gibt es in zahlreichen natürlichen und synthetischen Modifikationen. Sie werden in unterschiedlichsten Industriezweigen eingesetzt. Im FCC-Verfahren sind aktuell die zwei künstlich hergestellten Modifikationen Zeolith Y und ZSM-5 von Bedeutung, siehe Abbildung 11. Beide Modifikationen unterscheiden sich in ihrer Kristallstruktur und somit in der Porengröße und der Anzahl und Stärke der Säurezentren. Zeolith Y wird bei nahezu allen kommerziellen FCC-Katalysatoren eingesetzt. Im Vergleich zu Zeolith Y besitzt ZSM-5 eine engere Porenstruktur, wodurch hauptsächlich geradkettige oder einfachverzweigte Kohlenwasserstoffe zu den aktiven Säurezentren diffundieren können [24]. Die geringe Porengröße bewirkt einen Platzmangel, wodurch bimolekulare Hydrid-Transfer-Reaktionen reduziert sind. Durch Einsatz von ZSM-5 werden Kohlenwasserstoffe mit niedrigen Oktanzahlen (z.B. geradkettige Paraffine) selektiv zu gasförmigen Verbindungen (v.a. Propylen) gecrackt. Die Bildung von hochmolekularem Koks wird durch ZSM-5 vermindert.

Für die erfolgreiche kommerzielle Anwendung ist eine hohe Stabilität der Zeolith-Kristallstruktur wesentlich. Allgemein stellt der Einbau von Aluminium-Atomen in eine Silikatstruktur eine Störung des Kristallgitters dar. Durch Reduzierung des Aluminium-Gehaltes erhöht sich die Stabilität der Struktur. Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Stabilität während der Herstellung des Katalysators besteht durch die Wahl geeigneter Kationen für den Ladungsausgleich des Kristallgitters.

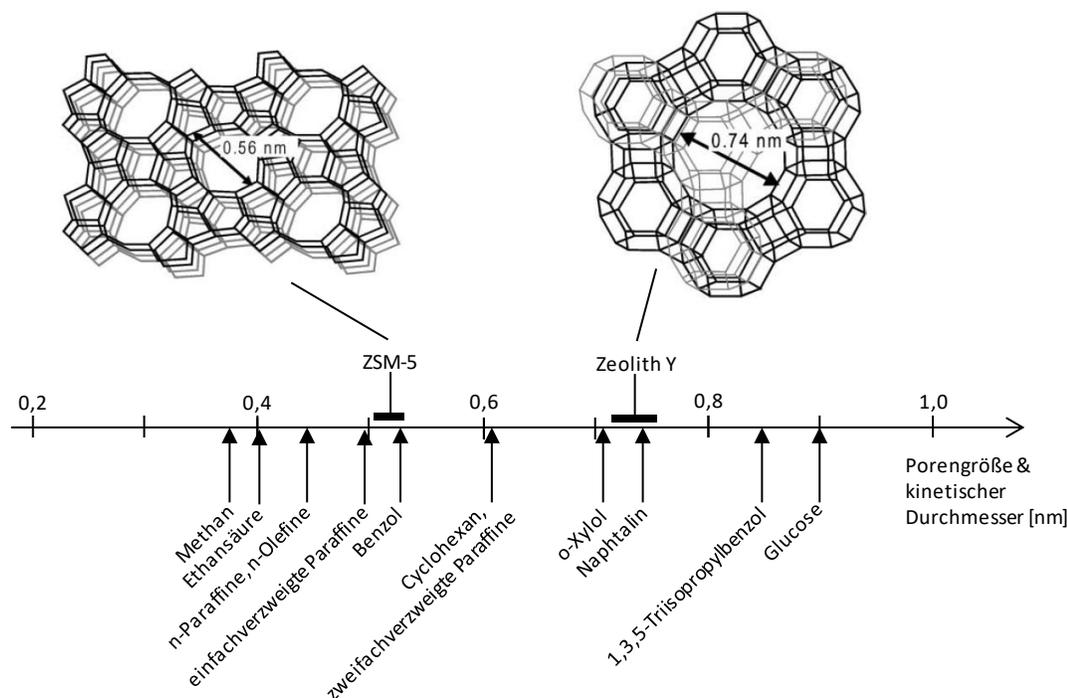


Abbildung 11: Vergleich der Porengröße von Zeolith Y und ZSM-5 mit kinetischem Durchmesser ausgewählter organischer Moleküle [24], [28], [29]

Durch gezielten **Ionentausch** der Kationen kann während der Produktion der Zeolithe die Stabilität des Kristallgerüsts beeinflusst werden. Zur Erzeugung der sauren Eigenschaften von Zeolithen muss die im Herstellungsverfahren produzierte Na^+ -Form in eine saure H^+ -Form übergeführt werden [24]. Zusätzlich sind Na^+ -Ionen im Kristallgitter unter FCC-Bedingungen instabil und können dieses zerstören (Na fungiert als Katalysatorgift). Die Reduktion der Na^+ -Ionen erfolgt mittels eines Ionentausches mit NH_4^+ -Ionen. Durch eine anschließende Kalzinierung wird Ammoniak abgespalten und der Zeolith wandelt sich in die katalytisch aktive H^+ -Form um. Zur Stabilisierung der Kristallstruktur können in diesem Prozessschritt Seltenerdenmetall-Verbindungen (mehrwertige Ionen) zur NH_4^+ -Lösung zudosiert werden [26]. Diese $\text{RE}^{3+}/\text{RE}^{4+}$ -Ionen bilden aufgrund ihrer Wertigkeit „stabile Brücken“ zwischen mehreren Al-Zentren aus. Eine höhere Konzentration von $\text{RE}^{3+}/\text{RE}^{4+}$ -Ionen im Gitter bewirkt demnach eine Stabilitätszunahme der Kristallstruktur. Im Gleichgewichtszustand des Katalysators erhöht sich dadurch die Dichte der Säurezentren. Die Einlagerung dieser großen Ionen bewirkt auch eine Vergrößerung der Poren. Insgesamt verursacht dies eine relative Zunahme der Hydrid-Transfer-Reaktionen, wodurch mehr Paraffine und Aromaten entstehen.

Eine weitere Möglichkeit zur Stabilisierung der Kristallstruktur besteht in der **Dealuminierung** [25]. Der Vorgang ist in Abbildung 12 skizziert. Eine Dealuminierung kann bei hohen Temperaturen durch Reaktion mit Wasserdampf erreicht werden. Sie ist somit eine Hochtemperatur-Hydrolyse von Si-O-Al-Bindungen. Aluminium wird unter

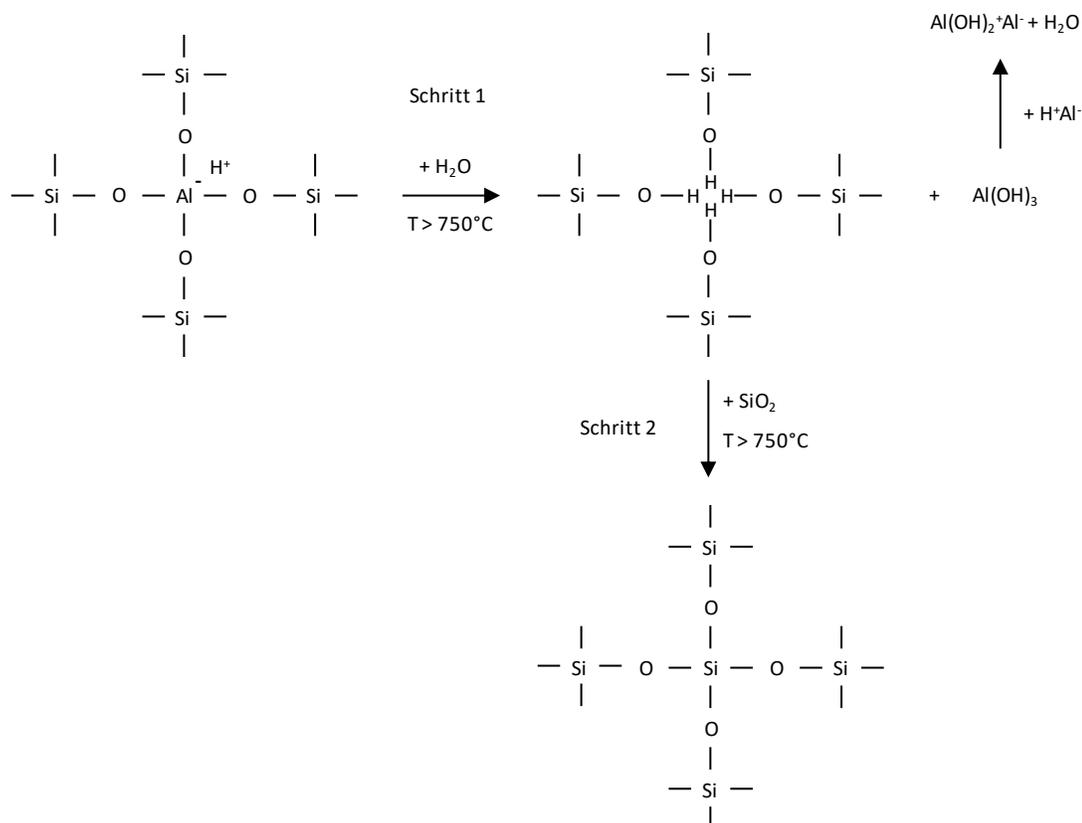


Abbildung 12: Dealuminierung durch Hochtemperatur-Hydrolyse („Steamen“) [25] – eigene Darstellung

Bildung einer Fehlstelle als Aluminiumhydroxid Al(OH)_3 aus der Kristallstruktur entfernt. Die Hydroxygruppen können im Weiteren mit Silizium aus dem Inneren des Katalysators eine stabilere Struktur erzeugen. Das Al(OH)_3 „wandert“ und formt Al-Verbindungen oder amorphe Alumosilikate. Diese neu gebildeten Strukturen außerhalb der regulären Kristallstruktur sind unerwünscht. Während der Katalysatorherstellung wird dieser noch zusätzlich behandelt, um die gebildeten Al-Strukturen gezielt zu entfernen. Eine ungewollte Dealuminierung geschieht auch während des Einsatzes in der FCC-Anlage im Stripper und vor allem im Regenerator. Bei Versuchsanlagen wird die Dealuminierung gezielt zur Konditionierung und Absenkung der Aktivität eines Frisch-Katalysators aus der Produktion angewandt. Durch Dealuminierung verringert sich die Dichte an Säurezentren im Kristallgitter, wodurch die Stärke der einzelnen Säurezentren erhöht wird. Durch die geringere Anzahl an großen Al-Atomen verkleinern sich die Gitterabstände etwas. Die partielle Zerstörung der Kristallstruktur bewirkt die Bildung neuer Mesoporen. In Summe reduziert sich die Aktivität des Katalysators. In Relation nimmt die Anzahl an bimolekularen Hydrid-Transfer-Reaktionen besonders ab, was ein olefinischeres Produkt zur Folge hat [26].

Weitere **Additive** werden dem Katalysator je nach Notwendigkeit zur Verbesserung der Prozessführung hinzugefügt [19]. Häufig eingesetzt werden Abbrandpromotoren (Pt), welche die Oxidation von CO zu CO_2 im Regenerator katalysieren. Der Einsatz von SO_x -Additiven vermindert die Produktion von SO_x im Regenerator. Dabei binden Metalloxide

das SO_x im Regenerator an den Katalysator. Die gebildete Komplexverbindung gelangt in den Riser und kann dort zu H_2S reduziert werden.

2.3 Chemie des Crackens

In der Raffinerietechnik werden heutzutage thermische und katalytische Crackverfahren als wesentliche Konversionsverfahren angewandt. Von thermischem Cracken spricht man, wenn eine Spaltung der Moleküle aufgrund von Wärmezufuhr stattfindet. Beim katalytischen Cracken werden hingegen Katalysatoren eingesetzt, womit das notwendige Temperaturniveau zur Spaltung der Moleküle reduziert wird. Das Vorhandensein von Säurezentren und die Strukturselektivität des Katalysators bewirken eine deutliche Verschiebung des Produktspektrums.

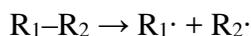
Der Reaktionsmechanismus ist beim Cracken nicht vollständig geklärt. Die Komplexität ergibt sich aus der Vielzahl der am Reaktionsverlauf beteiligten Moleküle und der unzähligen parallel ablaufenden, sich gegenseitig beeinflussenden Reaktionen. Beim katalytischen Cracken müssen zusätzlich makrokinetische Einflüsse beachtet werden.

Thermisches Cracken beruht auf einem radikalischen, katalytisches Cracken auf einem ionischen Reaktionsmechanismus. In der Praxis laufen beim katalytischen Cracken parallel auch thermische Crackvorgänge ab. Im Folgenden sollen die Grundlagen zu den jeweiligen Mechanismen skizziert werden.

2.3.1 Radikalischer Crackmechanismus

Der radikalische Reaktionsmechanismus, welcher beim thermischen Cracken stattfindet, ist intensiv erforscht [9], [19], [30].

Im Primärschritt kommt es durch Dissoziation kovalenter Bindungen zur Bildung von freien Radikalen.



Die Bindungsenergie gibt Aufschluss über die notwendige, zuzuführende Energie zur Spaltung einer Bindung. Ausgewählte mittlere Bindungsenergien sind in Tabelle 6 angeführt.

Tabelle 6: Mittlere Bindungsenergien ausgewählter kovalenter Bindungen [31]

Bindung	mittlere Bindungsenergie [kJ/mol]
C-C	347
C=C	612
C-H	414
C-N	293
C-O	335
C=O	707
O-H	463

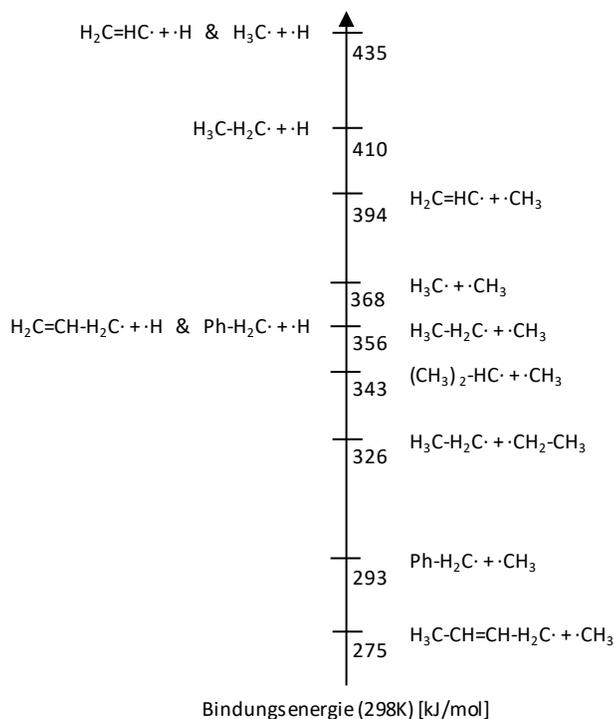


Abbildung 13: Bindungsenergien ausgewählter organischer Verbindungen [32]

Die Bindungsenergien konkreter Bindungen in Molekülen unterscheiden sich etwas von der mittleren Bindungsenergie. So kann beispielsweise eine Mesomeriestabilisierung, je nach Ausprägung, höhere Bindungsenergien bewirken. Als Beispiele hierfür seien Aromaten, Carbonsäuren und Allyl-Radikale genannt. In Abbildung 13 sind die Bindungsenergien einiger organischer Verbindungen eingetragen.

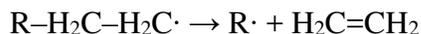
Folgende Erkenntnisse können aus Tabelle 6 und aus Abbildung 13 zusammengefasst werden: Einfachbindungen (C-C, C-O) haben deutlich geringere Bindungsenergien als Mehrfachbindungen. Es werden bevorzugt C-C-Bindungen in langkettigen Molekülen gespalten. Die Abspaltung eines Wasserstoff-Radikals ist ungünstig. Bei Doppelbindungen ist aufgrund einer Mesomeriestabilisierung eine starke Herabsetzung der Bindungsenergie der C-C-Bindung zum β -Kohlenstoff erkennbar. Dadurch brechen die Verbindungen bevorzugt unter β -Spaltung auf. Ist keine β -Spaltung einer C-C-Bindung möglich wird eine C-H-Bindung des α -Kohlenstoffs abgespalten.

Die gebildeten Radikale sind äußerst reaktiv und können eine Reihe von Folgereaktionen eingehen. Drei wesentliche Folgereaktionen können unterschieden werden:

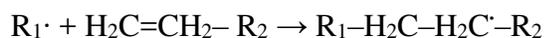
- Isomerisierung (vernachlässigbar)
- Spaltung und/oder Addition
- Wasserstoff-Abstraktion

Isomerisierungsreaktionen spielen im radikalischen Mechanismus eine untergeordnete Rolle und können vernachlässigt werden. Es befinden sich deshalb kaum verzweigte Kohlenwasserstoffe im Produkt.

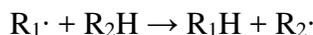
Spaltungsreaktionen sind wesentlich am Reaktionsverlauf beteiligte Folgereaktionen. Das gebildete Radikal stärkt die angrenzenden kovalenten Bindungen zum α -Kohlenstoff, was eine Schwächung der darauffolgenden Bindungen bewirkt. Die Spaltung findet somit bevorzugt als β -Spaltung der C-C-Bindung statt. Befindet sich im Radikal kein Kohlenstoff in β -Stellung wird eine C-H-Bindung am α -Kohlenstoff gespalten. Durch die Spaltungsreaktion des Radikals bildet sich ein neues Radikal und ein Olefin.



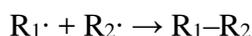
Die Umkehr der Spaltungsreaktionen sind Additionsreaktionen in Form von Polymerisationen. Diese spielen im Reaktionsverlauf eine untergeordnete Rolle. Dabei lagert sich ein Radikal an ein Olefin an und bildet ein höhermolekulares Radikal.



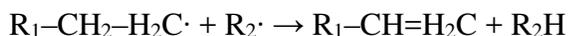
Durch Wasserstoff-Abstraktion wird der radikalische Charakter von einem Molekül auf ein anderes übertragen. Häufig kommt es zu diesen Reaktionen zwischen kurzen Radikalen und höhermolekularen Verbindungen.



Die angeführten Reaktionen laufen bis zum Abbruch der Reaktionskaskade ab. Dies kann einerseits durch Adsorption von stabilen Radikalen an Oberflächen geschehen, andererseits (weitaus häufiger) durch Abbruch mittels homogener Reaktionen. Hierbei wird zwischen Rekombination und Disproportionierung unterschieden. Die Rekombination ist deutlich wahrscheinlicher als die Disproportionierung. Bei der Rekombination reagieren zwei Radikale miteinander unter Bildung eines größeren Moleküls.



Bei der Disproportionierung reagieren zwei Radikale unter Bildung eines Paraffins und eines Olefins.



Die Kettenreaktion ist damit beendet.

Im Folgenden soll das thermische Cracken von Triglyceriden (Pflanzenöle) überblicksmäßig betrachtet werden. Thermisches Cracken von Triglyceriden führt zur Bildung großer Mengen an diversen Kohlenwasserstoffen, Oxygenaten (Carbonsäuren, Ketone, Aldehyde, Alkohole) und Kohlenstoffoxiden. Der Reaktionsmechanismus für das thermische Cracken von sauerstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere Triglyceriden, ist von unterschiedlichen Autoren untersucht worden [33]–[35]. Die schematische Reaktionsabfolge ist in Abbildung 14 dargestellt. Parallel dazu laufen die

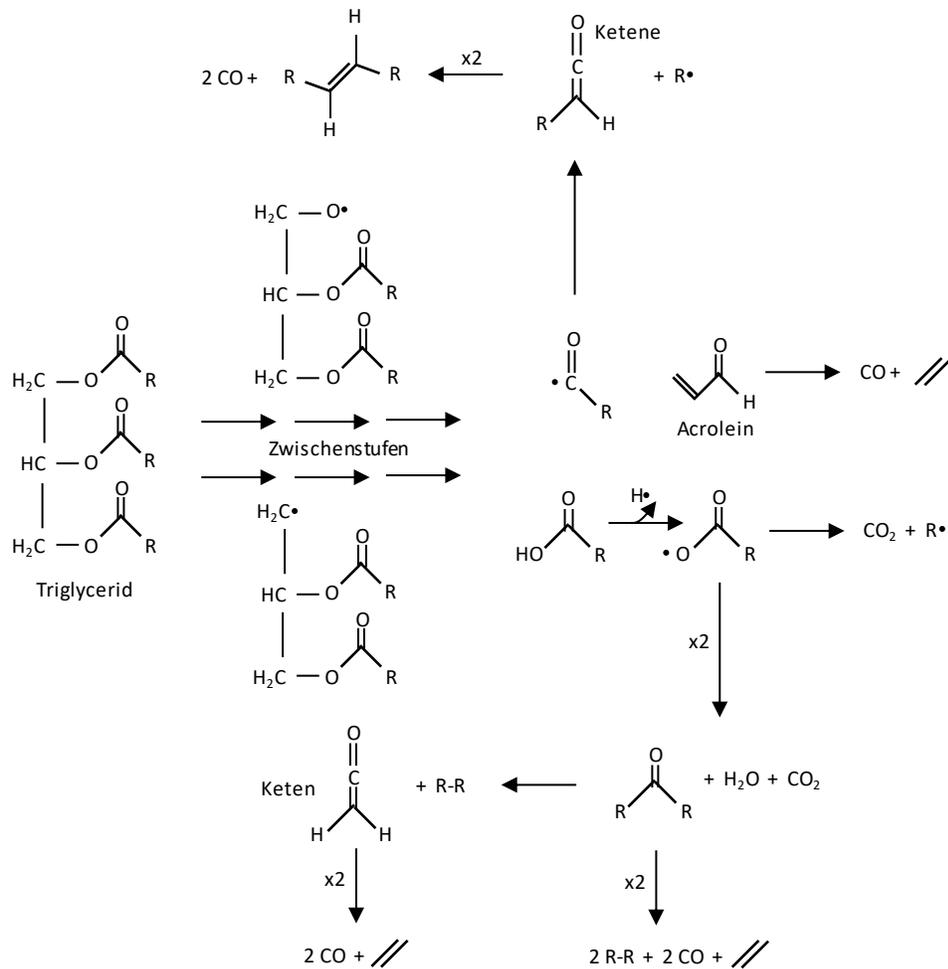


Abbildung 14: Schema des postulierten Reaktionsmechanismus beim thermischen Cracken von Triglyceriden [33]–[35] – eigene Darstellung

vorher beschriebenen allgemeinen Reaktionen ab. Die Dissoziation geschieht v.a. durch Spaltung der C-O-Bindungen im Triglycerid. Aus einem Triglycerid entstehen dadurch Fettsäuren, Fettsäureradikale ($\text{RCO}\cdot$, $\text{RCOO}\cdot$) und Acrolein. Das Acrolein ist sehr reaktiv und reagiert hauptsächlich zu CO und Ethylen weiter. Die Fettsäure kann durch Abspaltung eines Wasserstoff-Radikals in ein Fettsäureradikal umgewandelt werden. Die Fettsäureradikale können unterschiedlich weiterreagieren. Es können direkt Kohlenwasserstoffradikale und Ketene entstehen, die sehr reaktiv sind. Ketene zerfallen leicht zu Kohlenmonoxid und einem Olefin. Die Fettsäureradikale können unter Bildung eines Kohlenwasserstoffradikals oder unter Bildung von Wasser und Ketonen direkt decarboxylieren. Das Keton kann – eventuell unter Bildung einer Zwischenstufe (Keten) – zu einem Kohlenwasserstoff, CO und Ethylen weiterreagieren.

Beachtet man die Stöchiometrie des abgebildeten Mechanismus unter Berücksichtigung der möglichen Reaktionswege, so können bei thermischen Cracken von Triglyceriden die in Tabelle 7 eingetragenen maximalen Ausbeuten an CO_x und Wasser erreicht werden.

Tabelle 7: Maximal mögliche Ausbeuten an CO_x und Wasser nach postuliertem Reaktionsmechanismus aus Abbildung 14 (Annahme Triglycerid 850g/mol)

Reaktionsweg	maximale Produktausbeute [m%]			
	CO	CO ₂	H ₂ O	CO+CO ₂ +H ₂ O
max H ₂ O	9,9	5,2	2,1	17,2
min H ₂ O	6,6	10,4	0	17,0

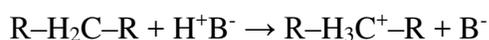
Die Deoxygenierung erfolgt beim thermischen Cracken laut diesem Reaktionsschema fast ausschließlich durch CO_x-Bildung. Es entsteht kaum Wasser. Dies reduziert die maximal mögliche Ausbeute an wertvollen Produkten. Werden die Sauerstoffmoleküle nur teilweise zu Kohlenstoffoxiden und Wasser konvertiert, befinden sich im Produkt vorzugsweise Oxygenate wie diverse Fettsäuren, Ketone und die weniger stabilen Ketene und Acrolein.

2.3.2 Ionischer Crackmechanismus

Ein ionischer Crackmechanismus läuft durch Anwesenheit von Säurezentren am Katalysator ab. Der Mechanismus ist aufgrund der Vielzahl an ablaufenden Reaktionen nicht im Detail geklärt [9], [19], [28].

Im Primärschritt werden durch die Anwesenheit von Säurezentren Carbokationen gebildet. Carbokationen sind Ionen mit einem positiv geladenen Kohlenstoff-Atom. Dabei lassen sich Carbonium-Ionen der Art CH₅⁺ (C-Atom mit 5 Liganden) und Carbenium-Ionen der Art CH₃⁺ (C-Atom mit 3 Liganden) unterscheiden.

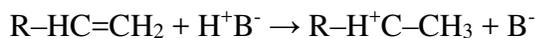
Carbonium-Ionen können sich durch Protonierung von Paraffinen in Anwesenheit starker Brönsted-Säurezentren bilden.



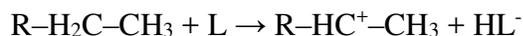
Diese Carbonium-Ionen sind allerdings nicht stabil und zerfallen unter Abspaltung von H₂ oder R-H in Carbenium-Ionen.



Carbokationen können auch durch die direkte Bildung von Carbenium-Ionen entstehen. Dieser Primärschritt tritt üblicherweise häufiger ein. Je nach Art des sauren Zentrums kann dies unterschiedlich erfolgen. Brönsted-Säurezentren können Olefine protonieren.



Lewis-Säurezentren können als Elektronenpaar-Akzeptoren Hydrid-Ionen H⁻ von Paraffinen abtrennen und diese dadurch in Carbenium-Ionen umwandeln.



Die Reaktivität von Kohlenwasserstoffen, mit der sich diese in Carbokationen umwandeln lassen, reiht sich wie folgt.

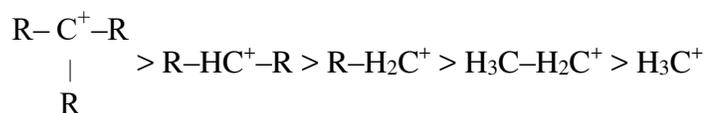


Olefine sind am reaktivsten, Aromaten werden bei den üblichen Prozessbedingungen nicht konvertiert.

Nach der Bildung von Carbenium-Ionen kann es zu einer Vielzahl an unterschiedlichen Reaktionen kommen. Drei wesentliche Folgereaktionen können hervorgehoben werden:

- Isomerisierung
- β -Spaltung
- Hydrid-Transfer

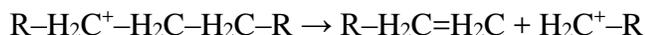
Isomerisierungsreaktionen sind beim katalytischen Cracken, im Gegensatz zum thermischen Cracken, wesentlich am Reaktionsmechanismus beteiligt. Dies resultiert aus dem starken Stabilitätsunterschied der Carbenium-Ionen. Die Stabilität der Carbenium-Ionen reiht sich wie folgt:



(tertiär > sekundär > primär > Ethyl > Methyl)

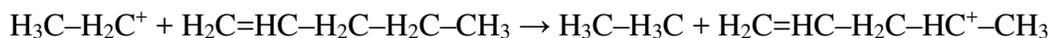
Die Isomerisierungsreaktionen bewirken einen hohen Anteil an i-Paraffinen und i-Olefinen im Produkt, was sich positiv auf die Oktanzahl des produzierten Benzins auswirkt.

Die gewünschte Reduktion der Siedelage des Einsatzes erfolgt hauptsächlich durch endotherme Crackreaktionen. Dabei kommt es fast ausschließlich zu β -Spaltungen von C-C-Bindungen, wodurch vor allem Olefine und Paraffine entstehen.



Längere Moleküle werden mit höherer Wahrscheinlichkeit als kürzere Moleküle gespalten. Die β -Spaltung ist eine monomolekulare Reaktion.

Der Hydrid-Transfer bewirkt den Austausch eines Hydrid-Ions H^- zwischen zwei Molekülen.



Der Hydrid-Transfer ist bimolekular, ein zweiter Reaktionspartner muss dem Carbenium-Ion zur Verfügung stehen. Durch Wiederholung von Hydrid-Transfer-Reaktionen und Deprotonierungen kommt es letztlich zur Bildung von Paraffinen und stabilen Aromaten unter Reduktion von reaktiven Olefinen und Naphthenen.

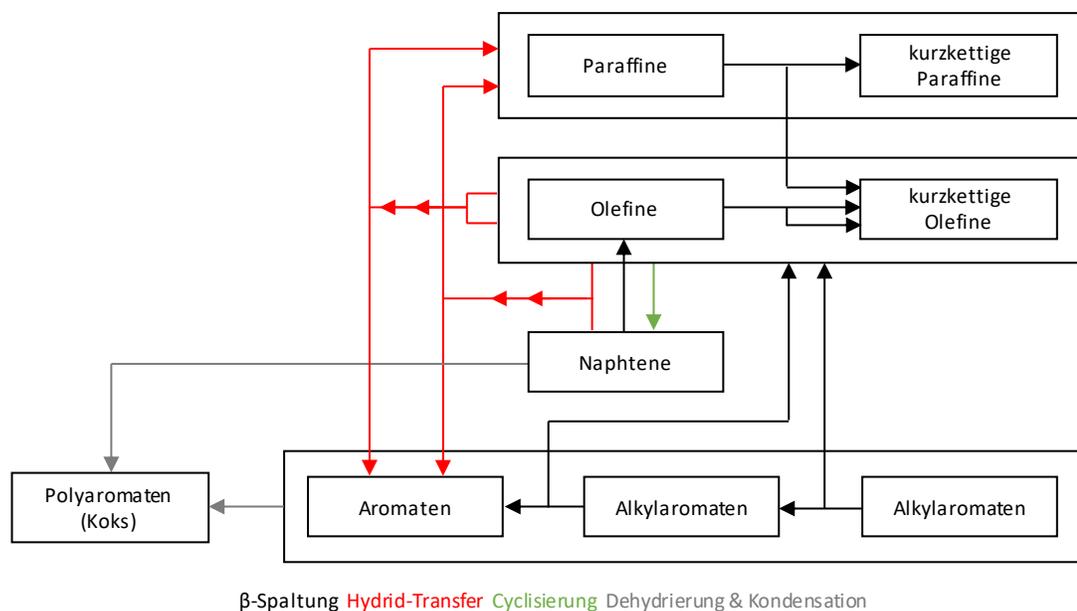


Abbildung 15: Schema wesentlicher Reaktionen beim katalytischen Cracken [26], [30] – eigene Darstellung

Neben diesen wesentlichen Folgereaktionen (Isomerisierung, β -Spaltung, Hydrid-Transfer) sind eine Vielzahl weiterer Reaktionen wie Cyclisierungs-, Transalkylierungs-, Dehydrierungs-, Polymerisations- und Kondensationsreaktionen am Mechanismus beteiligt.

Die katalytische Kettenreaktion wird durch Abgabe eines Protons H^+ zum Brönsted- oder Aufnahme eines Hydrid-Ions H^- vom Lewis-Säurezentrum beendet. Die Säurezentren liegen somit wieder im Ausgangszustand vor. Die Carbenium-Ionen werden in stabile Moleküle umgewandelt. Zusätzlich können auch sehr stabile Carbokationen am Katalysator verbleiben um schließlich im Regenerator abgebrannt zu werden.

Die gebildeten Produkte des katalytischen Crackprozesses werden wesentlich von β -Spaltungs- und Hydrid-Transfer-Reaktionen bestimmt. β -Spaltung ist eine monomolekulare, Hydrid-Transfer eine bimolekulare Reaktion. Dabei ist v.a. das Verhältnis beider Reaktionen entscheidend. Dieses kann mit Hilfe der Geometrie des Kristallgitters beeinflusst werden. Eine höhere Dichte an Säurezentren und ein größerer Gitterabstand erhöht die Anzahl an Hydrid-Transfer-Reaktionen. Beides kann durch Einbau von Seltenerdenmetallen erreicht werden, siehe Kapitel 2.2.3. Aufgrund der engen Platzverhältnisse im Kristall neigen langkettige, große Moleküle eher zur β -Spaltung und kurze, kleine Moleküle zum Hydrid-Transfer.

Die beschriebenen Reaktionen sind in Abbildung 15 bei Einsatz von Kohlenwasserstoffen zusammengefasst. Durch β -Spaltungen werden hauptsächlich Olefine gebildet, die äußerst reaktiv sind. Durch Hydrid-Transfer-Reaktionen können diese Olefine in unreaktivere Paraffine und Aromaten umgewandelt werden. Aromaten ohne Seitenketten

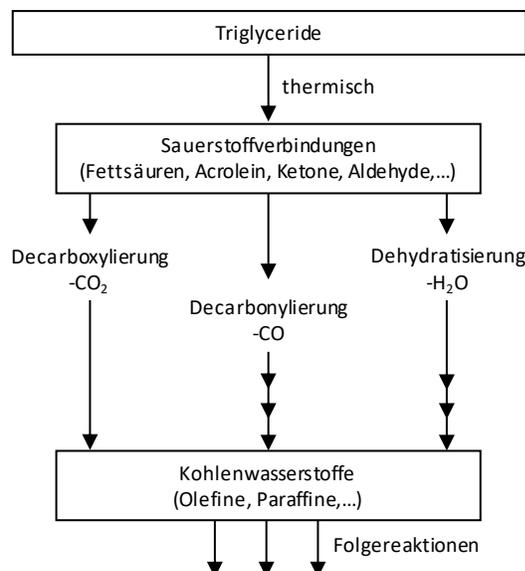


Abbildung 16: Allgemeiner Reaktionsweg beim katalytischen Cracken von Triglyceriden [22], [35]

reagieren unter den üblichen Prozessbedingungen nicht. Aromaten mit Seitenketten werden in den Seitenketten gespalten. Es bilden sich größere Mengen an BTX-Aromaten. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass eine Reduktion der Aromatenbildung durch Reduktion der Hydrid-Transfer-Reaktionen erfolgen kann. Dadurch wird der olefinische Anteil im Produkt zwangsweise erhöht.

Der Reaktionsmechanismus des katalytischen Crackens von Pflanzenölen ist wenig erforscht. Eine allgemein akzeptierte Abfolge der Reaktionen ist in Abbildung 16 dargestellt. Im ersten Schritt erfolgt die Zersetzung der Triglycerid-Moleküle. Diese Moleküle sind zu groß um die aktiven Säurezentren in den Poren konventioneller Katalysatoren zu erreichen. Durch den deshalb bestimmenden radikalischen Mechanismus kommt es zum Aufbrechen der C-O-Bindungen. Es entstehen diverse Oxygenate wie Fettsäuren oder Acrolein, vergleiche Abbildung 14. Danach erfolgen großteils säurekatalysierte Deoxygenierungsreaktionen (Decarboxylierung, Decarbonylierung, Dehydratisierung). Dehydratisierungsreaktionen sind durch die Anwesenheit von sauren Zentren stark aktiviert. Die Bildung großer Mengen an Wasser wurde von zahlreichen Autoren bestätigt [36]–[38]. Die starke Wasserbildung ist womöglich auf säurekatalysierte Aldol-Kondensationsreaktionen von Aldehyden und Ketonen (Zwischenprodukte) zurückzuführen [39]. Im Anschluss an die Deoxygenierung cracken die Kohlenwasserstoffe nach dem zuvor beschriebenen Mechanismus weiter. Die Anwesenheit von ungesättigten Fettsäuren kann zu einer höheren Reaktivität des Pflanzenöls führen.

2.3.3 Ansätze zur kinetischen Modellierung

Die Simulation des Crackprozesses zur Berechnung der Produktausbeute bei unterschiedlichen Prozessbedingungen ist von Interesse. Durch Erforschung der grundlegenden Reaktionsmechanismen verbessert man das chemische Verständnis, das für eine erfolgreiche Modellbildung notwendig ist. Die in Kapitel 2.3.1 und in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Reaktionsabläufe zeigen, dass während des thermischen sowie katalytischen Crackens eine Vielzahl an Reaktionen parallel ablaufen und eine Vielzahl an Komponenten beteiligt sind. Kann der Reaktionsablauf für den thermischen Crackmechanismus bei Einzelkomponenten modelliert werden, ist dies beim katalytischen Cracken sowie bei Vielkomponenten-Feeds nicht mehr ohne größere Vereinfachungen möglich [30].

Die Formulierung eines allgemein gültigen Modells ist aus wissenschaftlicher Sicht bis heute nicht zufriedenstellend gelungen. Angewandte Modelle beruhen deshalb auf Semiempirik. So werden im Reaktionsschema einzelne Komponenten zu Produktgruppen („lumps“) und unterschiedliche Reaktionstypen zu „globalen“ Reaktionen zusammengefasst. Gewisse vernachlässigbare oder schwer zu modellierende Reaktionswege werden ausgeklammert. Die notwendigen Kinetikparameter zur Ermittlung der globalen Geschwindigkeitskonstanten werden aus experimentellen Versuchsergebnissen mit dem jeweiligen Bettmaterial und Feed berechnet. Aufgrund des geringen Bezuges dieser Modelle zum real stattfindenden Reaktionsmechanismus können sie sowohl für thermisches als auch für katalytisches Cracken gemeinsam formuliert werden [40].

In Abbildung 17 sind einige von Autoren vorgeschlagene Reaktionsschemata dargestellt. Erste kinetische Untersuchungen des FCC-Prozesses hat Vorrhies im Jahr 1945 zum Thema Koksbildung durchgeführt [41]. Weekman hat zur Vorhersage der Konversion und der Ausbeute an Benzin ein einfaches 3-Lump-Modell verwendet und darauf basierend ein Reaktionsmodell erstellt [42]. Dieses Modell wurde im Laufe der Jahre von unterschiedlichen Autoren erweitert, was zu höherer Komplexität und zu größeren Anforderungen an die Analytik und die Rechenleistung führte. Die Erweiterungen sollten eine detailliertere Simulation der Produktausbeuten ermöglichen. Zusätzlich wurde versucht, den Feed im Reaktionsmodell besser aufzulösen, sodass die zu ermittelnden Kinetikparameter möglichst unabhängig von dessen Zusammensetzung sind [30]. Jacob und Weekman haben ein 10-Lump-Modell entwickelt, in dem unterschiedliche Stoffgruppen in unterschiedliche Lumps eingeteilt werden [42]. Das Ziel war es, das unterschiedliche chemische Reaktionsverhalten der verschiedenen Stoffgruppen im Reaktionsmodell zu berücksichtigen. Das Ergebnis war in Summe nicht zufriedenstellend. Eine sinnvolle Erweiterung des 3-Lump-Modells von Weekman stellt jenes von Lee dar [43]. Er erweiterte das Reaktionsschema auf vier Lumps und trennte Gas von Koks. Die direkte Bildung von Koks aus Gas wurde im Reaktionsschema vernachlässigt. Dieses

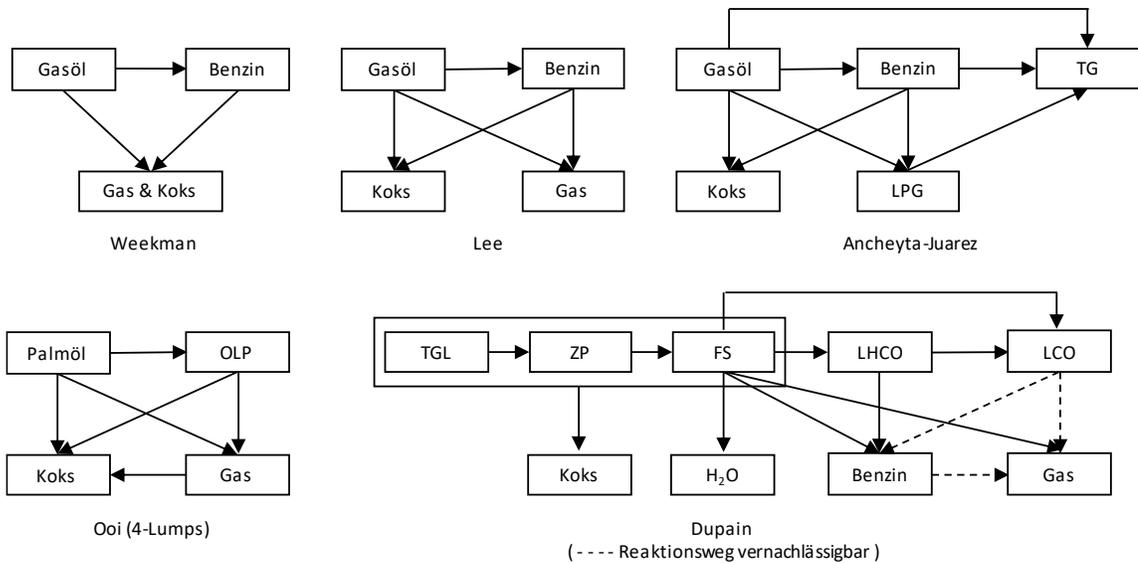


Abbildung 17: Reaktionsschemata unterschiedlicher Autoren zur Kinetikmodellierung von Crackprozessen. LPG Flüssiggas, TG Trockengas, OLP Organic Liquid Product, TGL Triglycerid, ZP Zwischenprodukt, FS Fettsäure, LHCO Light Heavy Cycle Oil, LCO Light Cycle Oil. Quellen: [36], [42]–[45]

einfache aber effiziente Reaktionsschema wurde in vielen Modellen inkludiert. Erste Reaktionsschemata für das katalytische Cracken von Pflanzenölen (im speziellen Palmöl) wurden von Ooi entwickelt [45]. Die Bildung von Wasser wurde darin nicht berücksichtigt. Dupain hat basierend auf seinen experimentellen Untersuchungen ein weiteres Reaktionsschema für Pflanzenöle vorgeschlagen [36].

Für jede globale Reaktion im Reaktionsschema muss ein passender kinetischer Ansatz formuliert werden. In der Literatur wird meist ein Ansatz folgender Art verwendet.

$$\frac{dy}{dt} = \pm f(T) f(\phi) f(y) \tag{1.1}$$

Darin ist der Einfluss der Reaktionstemperatur T , der Katalysatordeaktivierung ϕ und der Konzentration y auf die Reaktionsgeschwindigkeit (zeitliche Änderung der Konzentration eines Lumps) berücksichtigt.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Reaktionstemperatur wird mittels der Arrhenius-Gleichung beschrieben.

$$f(T) = k^* e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \tag{1.2}$$

Dabei stellt k^* den Stoßfaktor und E_A die Aktivierungsenergie dar.

Die Katalysatordeaktivierungsfunktion $f(\phi)$ ist definiert als die aktuelle Reaktionsrate des verwendeten Katalysators bezogen auf die Reaktionsrate des vollständig regenerierten

Katalysators. In der Literatur werden unterschiedliche Ansätze zur Modellierung der Katalysatordeaktivierungsfunktion angewandt [46]. Die Katalysatordeaktivierung kann als Funktion der Katalysatorverweilzeit t_c oder der Kokskonzentration y_c beschrieben werden. Obwohl letzteres intuitiver ist wird meist einfachheitshalber eine Funktion der Katalysatorverweilzeit t_c verwendet. Die in der Literatur verwendeten Formeln können deshalb auf folgenden Ansatz zurückgeführt werden.

$$-\frac{d\phi}{dt_c} = A_d \phi^d \quad (1.3)$$

Darin ist die Katalysatordeaktivierung ϕ eine Funktion der Deaktivierungskonstante A_d und der Deaktivierungsordnung d . Wird $d=1$ gesetzt ergibt sich das folgende exponentielle Deaktivierungsgesetz.

$$\phi(t_c) = \phi_0 e^{-A_d t_c} \quad (1.4)$$

Bei $d \neq 1$ ergibt sich hingegen folgendes Deaktivierungsgesetz.

$$\phi(t_c) = \frac{1}{[\phi_0^{1-d} + (d-1) A_d t_c]^{\frac{1}{d-1}}} \quad (1.5)$$

Durch zusätzliche Vereinfachungen beider Deaktivierungsgesetze kommt man zu den in der Literatur gebräuchlichen Formeln. Als Faustregel gilt, dass bei einer Katalysatorverweilzeit im Reaktor kleiner 20s Deaktivierungsgesetze mit dem Ansatz $d \neq 1$ besser geeignet sind.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist bestimmt durch die Reaktionsordnung. Weekman hat experimentell ermittelt, dass bei seinem 3-Lump-Modell und bei Einsatz von Vakuumgasöl die Reaktionsordnung 2 bei allen Reaktionen ausgehend vom Gasöl-Lump zufriedenstellende Ergebnisse liefert [42]. Bei den beiden anderen Reaktionswegen ist die Reaktionsordnung 1 die geeignetere Wahl. Dies begründet Weekman mit den vielen verschiedenen Stoffklassen und Verbindungen im Vakuumgasöl, die in jeweils unterschiedlicher Geschwindigkeit reagieren. Die experimentellen Erkenntnisse von Weekman wurden von vielen Autoren übernommen. Im Fall von Pflanzenöl ist die Zusammensetzung des Einsatzstoffes grundverschieden zu Vakuumgasöl. Ooi hat für sein Modell mit Altpalmöl und Palmölfettsäuren für sämtliche Reaktionen die Reaktionsordnung 1 verwendet [45].

Zusammenfassend kann eine allgemeine Reaktionsgleichung für eine globale Reaktion folgendermaßen ausgedrückt werden.

$$\frac{dy}{dt} = \pm k^* e^{-\frac{E_A}{R T}} \phi(t_c) y^x \quad (1.6)$$

Die Formulierung der Reaktionsgleichungen für alle im Reaktionsschema verwendeten Reaktionswege ergibt ein Gleichungssystem, welches zur Modellierung der Crackreaktionen verwendet werden kann. Dazu müssen die Kinetikparameter (Stoßfaktor, Aktivierungsenergie) für alle Reaktionswege bekannt sein.

2.4 Pflanzenöle

2.4.1 Chemischer Aufbau und Zusammensetzung

Pflanzenöle (und Pflanzenfette) bestehen hauptsächlich aus Triglyceriden, welche dreifache Ester von Glycerin mit Fettsäuren darstellen. Geringe Anteile (<3%) an Mono- oder Diglyceriden sowie freien Fettsäuren, Phospholipiden, Carotinen, Wachsen, Sterinen und weiteren Begleitstoffen sind zusätzlich in Pflanzenölen vorhanden. Pflanzenöle bestehen zu 77-78m% aus Kohlenstoff, 11-12m% aus Wasserstoff und 10-11m% aus Sauerstoff. Der Schwefelgehalt von Pflanzenölen vor der Raffination ist üblicherweise kleiner als 15ppm [47].

In Abbildung 18 ist der chemische Aufbau eines Triglycerids dargestellt. Triglyceride unterscheiden sich in der Fettsäurezusammensetzung, welche ihre physikalischen Eigenschaften wesentlich bestimmen. Die gebundenen Fettsäuren unterscheiden sich in der Länge und – bei Vorhandensein – in der Anzahl und Stellung der Doppelbindungen. Eine Einteilung kann in gesättigte, einfach- und mehrfach ungesättigte Fettsäuren erfolgen. Die Anwesenheit von Doppelbindungen bewirkt eine höhere Reaktivität des Pflanzenöls. In diesem Zusammenhang stellt die Brom-Zahl eine wichtige Maßzahl dar. Sie gibt an wieviele Gramm Brom an 100g Probe addiert werden können und ist damit ein direktes quantitatives Maß für die Anzahl an Doppelbindungen in der Probe.

Das Fettsäuremuster der Pflanzenöle ist für jede Art von Ölpflanze genetisch fixiert. Eine künstliche Anpassung kann durch genetische Veränderungen (zum Beispiel durch Zucht) erfolgen. In Tabelle 8 sind gemittelte Fettsäureprofile inkl. Bromzahlen wichtiger Ölpflanzen angeführt. Der Schwankungsbereich der Bromzahlen spiegelt den Einfluss von Klima und unterschiedlichen Anbaubedingungen wieder. Aus der Tabelle ist auch die große Bedeutung einiger weniger Fettsäuren ersichtlich.

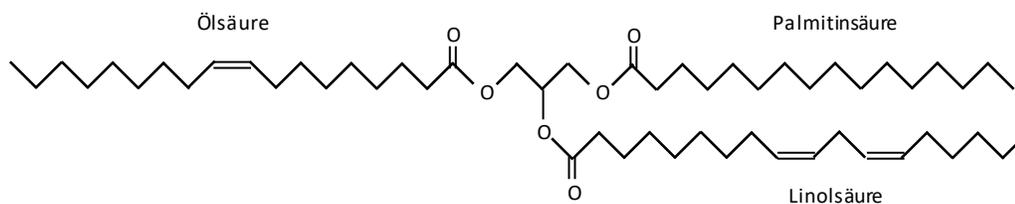


Abbildung 18: Chemische Struktur eines Triglycerids

Tabelle 8: Pflanzenöle mit mittleren Fettsäurezusammensetzungen, Bromzahlen und wesentlichen Fettsäuren. GFS Gesättigte Fettsäuren, EUFS Einfach-ungesättigte Fettsäuren, MUFS Mehrfach-ungesättigte Fettsäuren [48]

Pflanzenöl	GFS [m%]	EUFS [m%]	MUFS [m%]	Bromzahl [g/100g]	Fettsäuren > 30m%
Kokosnussöl	92,0	6,0	2,0	4 - 11	Laurinsäure (C12:0)
Palmöl (Afrika)	47,0	44,0	9,0	32 - 37	Ölsäure (C18:1), Palmitinsäure (C16:0)
Erdnussöl	19,0	51,0	30,0	46 - 67	Ölsäure (C18:1)
Olivenöl	14,0	71,0	15,0	49 - 59	Ölsäure (C18:1)
Baumwollsamensöl	29,0	19,0	52,0	56 - 74	Linolsäure (C18:2)
Jatrophaöl	22,0	41,0	37,0	58 - 69	Ölsäure (C18:1), Linolsäure (C18:2)
Rapsöl	5,5	62,0	32,5	60 - 76	Ölsäure (C18:1)
Sonnenblumenöl	11,5	27,0	61,5	74 - 89	Linolsäure (C18:2)
Sojaöl	16,0	21,0	63,0	76 - 90	Linolsäure (C18:2)

2.4.2 Verwendung von Pflanzenölen & Herausforderungen

Im Jahr 2010 wurden 86% des produzierten Pflanzenöls in der Nahrungsmittelindustrie verwendet [48]. Der Rest diente zur Herstellung von Oleochemikalien, die in unterschiedlichen Branchen wie Kosmetik oder Pharmazie eingesetzt werden. In Europa hat die Verwendung von Pflanzenölen als Energieträger seit 2005 einen starken Aufschwung erlebt. Dies ist auf politische Maßnahmen zurückzuführen. Die Pflanzenöle werden dabei fast ausschließlich zur Herstellung von Biodiesel (FAME) verwendet.

Die Vorteile der Kraftstoffherstellung aus Pflanzenölen liegen bei dem hohen Reduktionspotential von Treibhausgasen, der Unterstützung regionaler Agrarwirtschaft, dem Ausbau energetischer Diversität und der Zunahme an energiepolitischer Unabhängigkeit. Als Nachteile sind die negative Beeinflussung der Nahrungsmittelpreise, die geringe Wirtschaftlichkeit (Subventionen notwendig) und die gegebenenfalls umweltschädigende Landnutzung (Rodung des Regenwaldes zur Schaffung von Ackerfläche, geringe Biodiversität im Anbau) zu nennen [49]. Der weitere Ausbau von Pflanzenölen als Energieträger hängt maßgeblich von der Entschärfung der angeführten Nachteile ab. Es werden Ölpflanzen benötigt, die ein hohes Ertragspotential besitzen, pflegeleicht sind, einen geringen Düngemittel- und Wasserbedarf haben und insgesamt geringe Kosten verursachen.

In Tabelle 9 sind Richtwerte für den Flächenertrag unterschiedlicher Ölpflanzen angeführt. Ölpflanzen mit ölhaltigen Früchten besitzen ein hohes Ertragspotential und sind somit grundsätzlich besser zur Verwendung geeignet. Der Einsatz von kultivierten Mikroalgen wird seit einigen Jahren intensiv erforscht und ist vielversprechend. Die mögliche Ausbeute ist stark von den jeweiligen Algenkulturen abhängig [48].

Tabelle 9: Typischer Flächenertrag und Ölanteil verschiedener Ölpflanzen. Daten variieren mit Spezies, Region und Anbaubedingungen. Quellen: Ertragspotential [50], Ölanteil [48]

Pflanze	Ölanteil [%]	Ertragspotential [kg/(ha*a)]
Mikroalgen	20 - 50 [51]	16000 - 50000 [52]
Ölpalme	40 - 65	2500 - 4000
Kokosnuss	50 - 65	600 - 1500
Raps	36 - 50	600 - 1000
Sonnenblume	22 - 55	280 - 700
Sojabohne	15 - 23	300 - 450
Erdnuss	35 - 54	340 - 440

In Österreich kann, bei Bepflanzung der gesamten nutzbaren Ackerfläche (etwa 1,3 Mio. ha) mit Raps und unter Berücksichtigung pflanzenbaulicher Grenzen, eine maximale Ausbeute von 345000t pro Jahr erzielt werden [53]. Im Jahr 2014 betrug der Verbrauch an Dieselmotorkraftstoff in Österreich rund 6,3 Mio t [17]. Österreich ist daher auch bei Pflanzenölen stark von Importen abhängig. Weltweit können bei vollständigem Einsatz der verfügbaren Pflanzenöle als Biodiesel etwa 12% des Dieserverbrauches gedeckt werden [48].

Wesentlich für die Wirtschaftlichkeit des Kraftstoff-Einsatzes von Pflanzenölen ist der Marktpreis. In Abbildung 19 ist die Preisentwicklung der drei am Weltmarkt bedeutendsten Pflanzenöle im Vergleich zu Rohöl der Sorte Brent und Diesel (Spot-Preise) dargestellt. Langfristig könnte der Preis durch intensiven Anbau der Ölpflanzen bis zu einer gewissen Rentabilitätsgrenze gesenkt werden. Die Preise sind stark von der

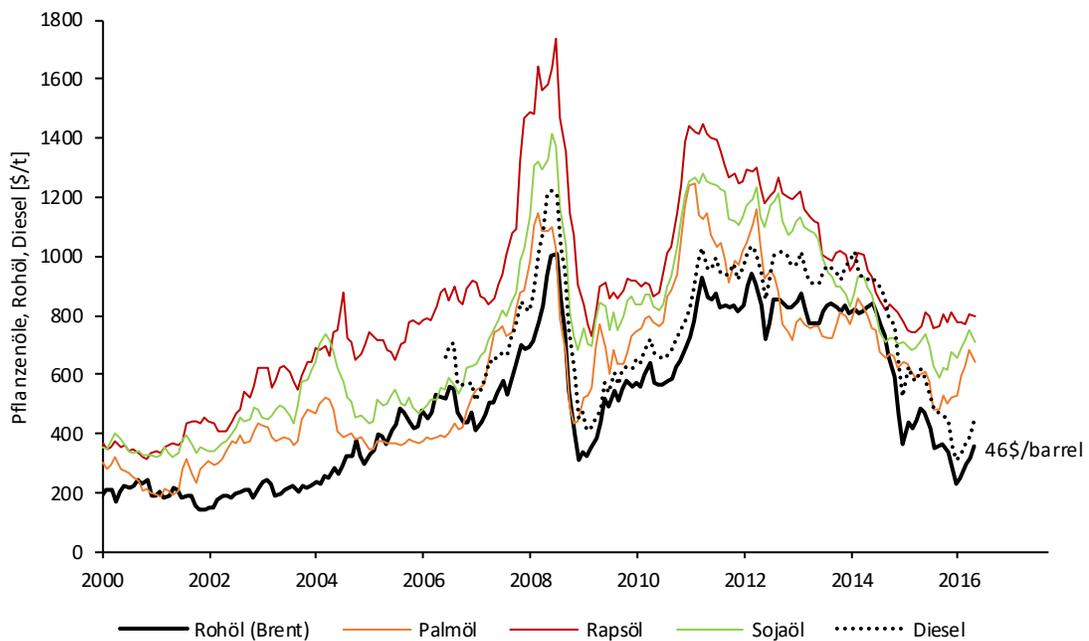


Abbildung 19: Preisentwicklung verschiedener Pflanzenöle im Vergleich zu Rohöl (Sorte Brent) und Diesel (New York Harbor Ultra-Low Sulfur No. 2 Diesel) [54]

Weltkonjunktur abhängig. In der Abbildung ist erkennbar, dass der Einsatz von Pflanzenölen im Vergleich zu Rohöl zu gewissen Zeiten vorteilhafter ist. Die Verwendung eines flexiblen Prozesses, in dem verschiedene Feeds eingesetzt und damit auf die Marktsituation reagiert werden kann, ist grundsätzlich positiv.

2.4.3 Gewinnung & Raffination

Ölpflanzen lagern Speicher- und Reservestoffe als Pflanzenöl in ihre Samen und Früchte ein. Das Ziel bei der Gewinnung ist es, dieses Pflanzenöl effizient und ohne unerwünschte Begleitstoffe aus der Saat zu entfernen. Die grundlegende Vorgehensweise der Gewinnung ist dabei nahezu unabhängig vom Einsatzzweck des Pflanzenöls. Bei großtechnischen Anlagen hat sich eine Kombination aus Pressung mit nachfolgender Extraktion durchgesetzt. Die mechanische Pressung lässt sich bei Saaten mit hohen Ölanteilen besonders wirtschaftlich durchführen. Eine nachfolgende Extraktion maximiert die Ölausbeute (>98%). Der gesamte Verfahrensablauf kann grob in Vorbehandlung, Pressung, Extraktion und Aufarbeitung der Extraktionsfraktion eingeteilt werden [15], [55]. In Abbildung 20 ist der allgemeine Verfahrensablauf für die Pflanzenölgewinnung dargestellt. Die genaue Umsetzung ist von der Anlagengröße, dem Einsatz (Samen oder Frucht) und der benötigten Endprodukte abhängig.

Einer groben Reinigung des Einsatzes folgt eine eventuell notwendige Schälung. Diese wird bei Schalen durchgeführt, welche hochwertige oder unerwünschte Begleitstoffe beinhalten. Es folgt eine Zerkleinerung, wodurch die Oberfläche vergrößert und der Ölaustritt erleichtert wird. In der Konditionierung werden der Wassergehalt und die Temperatur für die folgende mechanische Pressung passend eingestellt. Durch die mechanische Pressung erhält man das Pressrohöl und den Presskuchen. Das Pressrohöl wird gefiltert und getrocknet. Der Presskuchen besitzt noch einen Ölgehalt von etwa 20%. Durch Extraktion kann der Großteil dieses Öls herausgelöst werden. Wie vor der Pressung muss der Einsatz vor der Extraktion durch Einstellung von Temperatur und Feuchtigkeit konditioniert werden. Im Extraktionsschritt wird als Lösungsmittel, welches selektiv die Triglyceride ohne unerwünschte Begleitstoffe lösen soll, meist Hexan eingesetzt. Als Produkt erhält man sogenanntes Miscella (Öl-/Lösungsmittelgemisch) und mit Lösungsmittel angereichertes Extraktionsschrot. Das Miscella wird durch Destillation aufgetrennt um ein sehr reines Extraktionsrohöl zu erhalten. In der Schrot-Entbenzinierung wird das Lösungsmittel durch Wasserdampf im Gegenstrom vom Extraktionskuchen entfernt. Nach Trocknung und Kühlung kann das gewonnene Extraktionsschrot weiter verwendet werden.

Das Extraktions- und Pressrohöl ist noch nicht für die direkte Nutzung geeignet und muss in einem weiteren Schritt raffiniert werden. Das Rohöl enthält vor dieser Raffination unerwünschte Begleitstoffe, welche die Lagerbeständigkeit verkürzen und die Weiterverarbeitung erschweren. Solche Begleitstoffe sind zum Beispiel freie Fettsäuren (1-5%), Phospholipide, Farbstoffe, kurzkettige Oxygenate, Glycolipide, freie Zucker,

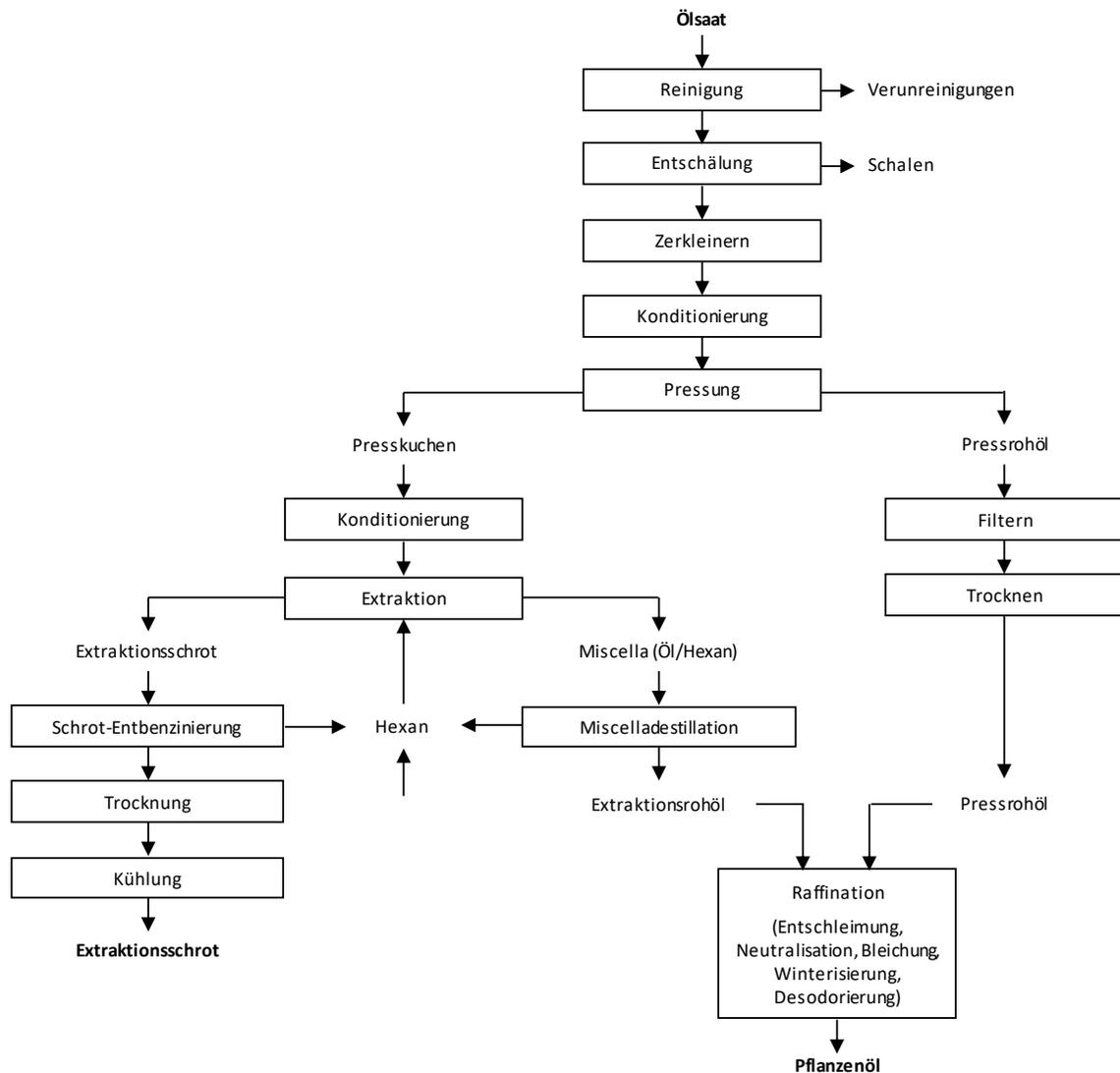


Abbildung 20: Verfahrensschritte in der großtechnischen Pflanzenölgewinnung inkl. Raffination [55]

Metallsalze, Wachse, Schwermetalle, Pestizide, Stickstoff- und Schwefelverbindungen. Die Raffination wird je nach benötigter Qualität unterschiedlich ausgeführt. Beim Einsatz des Pflanzenöls als Energieträger hängt die benötigte Qualität von den Anforderungen der folgenden Prozesse und den Kraftstoffspezifikationen ab. In Biodiesel-Anlagen zur FAME-Herstellung werden hauptsächlich Pflanzenöle in Speiseölqualität benötigt. Die Raffination setzt sich dann üblicherweise aus Entschleimung, Neutralisation, Bleichung, Winterisierung und Desodorierung zusammen. Die verfahrenstechnische Umsetzung dieser Schritte kann unterschiedlich erfolgen.

Die Entschleimung dient der Abtrennung von Phospholipiden, Glycolipiden, freien Zuckern und Metallionen. Einige dieser Stoffe können unter Aufnahme von Wasser störende, schleimartige Kolloide bilden. Phospholipide setzen die Oxidationsstabilität im gewonnenen Pflanzenöl herab, können durch Ausflockung Filter blockieren und wirken als Gifte in modernen Abgaskatalysatoren.

Die Neutralisation zielt auf die Entfernung von freien Fettsäuren im Rohöl ab. Diese sind mit bis zu 6% im Rohöl enthalten und beeinträchtigen die Konversion bei der Herstellung von Biodiesel. Das Verfahren erfolgt über eine alkalische Behandlung oder einer destillativen Abtrennung der Fettsäuren.

Die Bleichung wird mit einem Adsorptionsmittel durchgeführt und dient der Entfernung von Farbstoffen und Resten an Schleimstoffen, Spurenmetallen und Oxidationsprodukten. Einige dieser Stoffe beeinträchtigen die Lagerstabilität des Pflanzenöls.

Die Winterisierung ist bei besonders wachshaltigen Pflanzenölen (zum Beispiel Sonnenblumenöl) notwendig. Dabei wird das Pflanzenöl abgekühlt und die entstandene feste Fraktion abgetrennt. Dadurch können Wachse (Ester von Fettsäuren mit langkettigen Alkoholen) und Triglyceride mit hohem Schmelzpunkt entfernt werden. Dies hat positive Auswirkungen auf die Kälteeigenschaften bei Verwendung des Pflanzenöls zur Biodieselherstellung.

In der Desodorierung werden die geruchs- und geschmacksintensiven Begleitstoffe (v.a. Carbonylverbindungen) mit Hilfe einer energieintensiven Wasserdampfdestillation entfernt. Dieser Schritt ist bei Verwendung des Pflanzenöls zur Biodieselherstellung nicht notwendig. Die Desodorierung kann auch gemeinsam mit der Neutralisation mittels einer gewöhnlichen Destillation durchgeführt werden.

Die Gewinnung und Raffination von Pflanzenölen ist aufwendig aber durch die langjährige Erfahrung technisch ausgereift. Bei der, im folgenden Kapitel beschriebenen, Biodiesel-Herstellung werden hohe Qualitäten benötigt. Bei dem Einsatz von Pflanzenölen in Konversionsverfahren (Hydrierung, katalytisches Cracken) kann auf einzelne Raffinationsschritte verzichtet werden um Kosten zu senken.

2.4.4 Kraftstoffe aus Pflanzenölen

Die erste Demonstration der Möglichkeit einer **direkten Verwendung** von Pflanzenölen als Dieselkraftstoff fand 1897 von Rudolf Diesel statt [48]. Aufgrund der Entwicklung der Erdölindustrie wurden Dieselmotoren in weiterer Folge auf fossilen Diesel optimiert. Eine direkte Verwendung von Pflanzenölen in konventionellen Dieselmotoren ist heutzutage nicht mehr möglich [55]. Pflanzenöle unterscheiden sich von fossilem Diesel in wesentlichen Eigenschaften. Eine deutlich höhere Viskosität, ein unterschiedliches Siedeverhalten und eine relativ geringe Zündwilligkeit führen zu schlechter Zerstäubung und Verdampfung, unvollständiger Verbrennung und letztlich zu verstärkter Rückstandsbildung im Motor.

Pflanzenöle müssen daher chemisch modifiziert werden, um Verbindungen zu erhalten, deren Eigenschaften ähnlich denen des fossilen Diesels sind. In Abbildung 21 sind solche Verfahren dargestellt [56]. Die Umesterung und die Hydrierung werden bereits großtechnisch umgesetzt. Sie werden in diesem Kapitel näher betrachtet. Durch

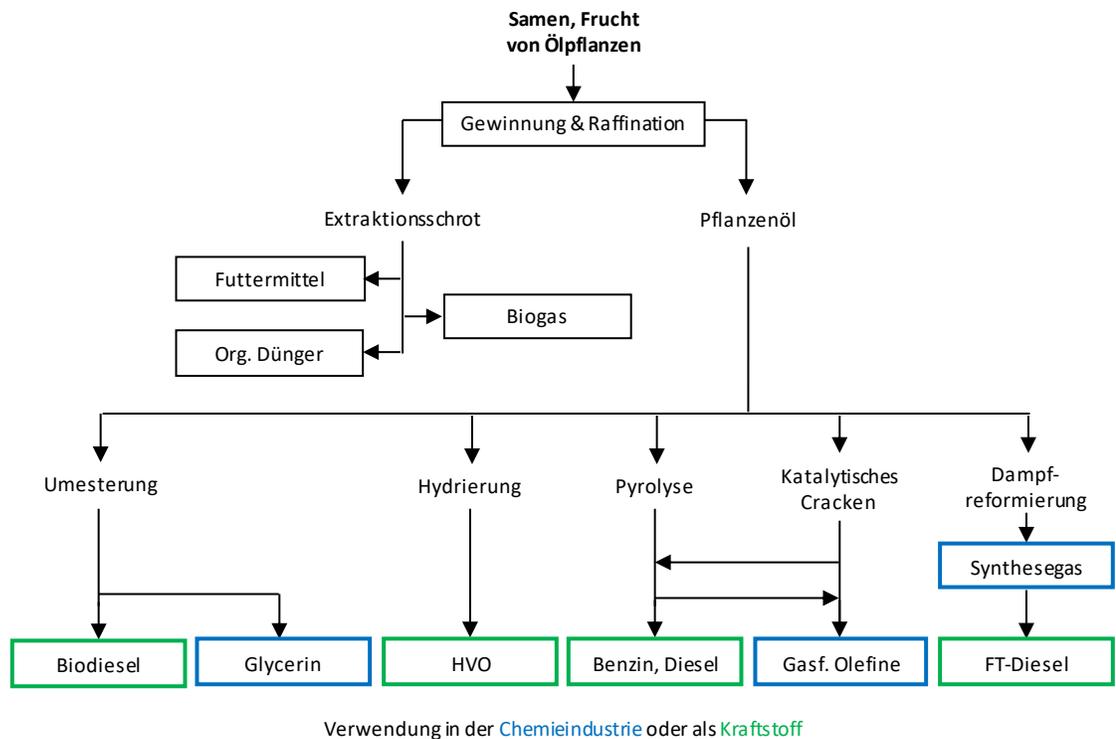


Abbildung 21: Potentielle Verfahren zur Kraftstoffherstellung aus Pflanzenölen [56]

Dampfreformierung kann Synthesegas erzeugt werden, mit dem durch Fischer-Tropsch Synthese ein dieselähnlicher Kraftstoff produziert werden kann. Diese Verfahrenskette ist kostenintensiv und wird in dieser Arbeit nicht weiter behandelt. Eine weitere Möglichkeit zur Produktion von Diesel oder Benzin besteht im Cracken von Pflanzenölen. Der Crackprozess kann thermisch (Pyrolyse) oder katalytisch geschehen. Das Cracken von Pflanzenölen wird in Kapitel 2.4.5 vorgestellt.

Die **Umesterung** von Pflanzenölen ist Stand der Technik und wird in vielen Ländern zur Erzeugung eines CO₂-neutralen, dieselähnlichen Kraftstoffes durchgeführt [48], [55], [57]. Die übliche Bezeichnung dieses Kraftstoffes ist „Biodiesel“. Die Umesterung geschieht durch Reaktion von Triglyceriden mit einwertigen Alkoholen. Es entstehen die entsprechenden Fettsäureester und Glycerin.



Die Reaktion wird unter Einsatz von Katalysatoren durchgeführt. Dabei können je nach Qualität und Zusammensetzung des Pflanzenöls unterschiedliche saure oder basische Katalysatoren eingesetzt werden. Das Pflanzenöl muss aufbereitet sein und darf nur geringe Mengen an Wasser, freien Fettsäuren, Phosphatiden, Wachsen und Verunreinigungen beinhalten. Fremdstoffe beeinflussen die Menge und Qualität des Produktes auf unterschiedliche Art und Weise und erschweren die Prozessführung. Industriell werden als Einsatzstoffe meist Rapsöl (Europa) oder Sojaöl (USA) verwendet.

Als Alkohol wird hauptsächlich Methanol verwendet, da dieses preiswert erhältlich ist und wiederum eine einfachere Prozessführung als längerkettige Alkohole ermöglicht. Aufgrund des durch Methanol entstehenden Fettsäuremethylesters wird für Biodiesel auch häufig die Abkürzung FAME (engl. Fatty Acid Methyl Ester) verwendet.

Die gebildeten Fettsäureester weisen deutlich geeignetere Eigenschaften zur Verwendung als Dieselkraftstoff auf als Triglyceride. Biodiesel kann pur oder in Mischung mit fossilem Diesel verwendet werden. Biodiesel zeichnet sich gegenüber fossilem Diesel durch folgende positiven Eigenschaften aus [48], [57]:

- Hohe Cetanzahlen (50-60)
- Sehr gute Schmiereigenschaften (für Einspritzsystem notwendig)
- Leicht reduzierte CO-, Kohlenwasserstoff- und Partikel-Emissionen

Die reduzierten Emissionen sind auf die Anwesenheit von Sauerstoff im Biodiesel zurückzuführen.

Diesen positiven Eigenschaften stehen auch nachteilige Eigenschaften gegenüber:

- Geringerer Heizwert
- Unerwünschte Lösungsmitelegenschaften
- Erhöhte Stickoxidemissionen
- Schlechtere Kälteeigenschaften
- Erhöhte Siedelage
- Reduzierte Lagerstabilität

Die guten Lösungsmitelegenschaften betreffen v.a. die Motorperipherie (Schläuche, Dichtungen), die gegebenenfalls angepasst werden muss. Die erhöhte Siedelage führt zu einer schnelleren Anreicherung des Biodiesels im Motorölkreislauf, wodurch kürzere Wartungsintervalle notwendig werden. Die vorhandenen Doppelbindungen bewirken eine höhere Polymerisationsneigung und somit eine reduzierte Lagerstabilität. Der Sauerstoff bewirkt ein hygroskopisches Verhalten, wodurch mikrobiologische Verunreinigungen (Dieselpest) und Korrosionserscheinungen gehäuft auftreten.

Die Anwesenheit von Sauerstoff im Biodiesel ist die zentrale Ursache für einige der genannten Nachteile. Eine verstärkte Zugabe von Additiven kann diese nur teilweise ausgleichen und erhöht die Kosten zusätzlich.

Neben den Vor- und Nachteilen des Kraftstoffes muss auch der Herstellungsprozess bewertet werden. Als eigenständiger Prozess verursacht er zusätzliche Investitionskosten. Der Einsatz von Methanol ist kritisch, da dieses großteils aus Synthesegas fossilen Ursprungs hergestellt wird. Glycerin als Nebenprodukt (~10m%) bewirkt mit zunehmendem Angebot an Biodiesel eine Übersättigung des Marktes.

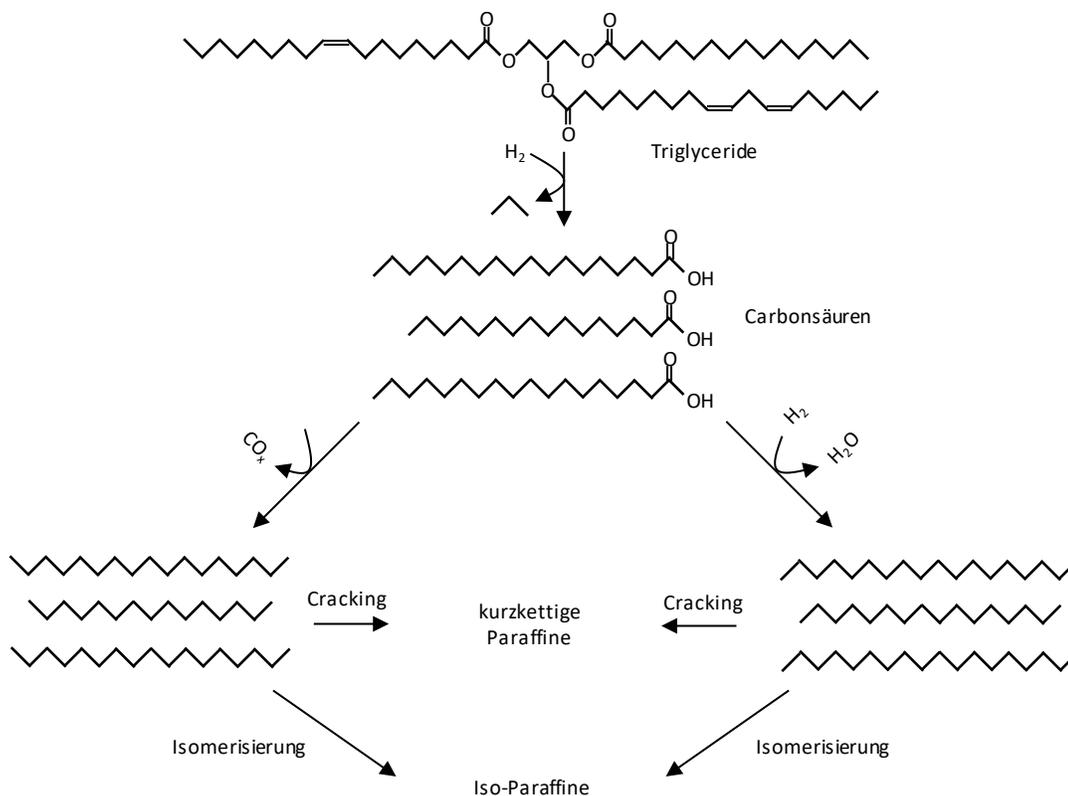


Abbildung 22: Hydrierung von Triglyceriden mit anschließender Isomerisierung [58]

Durch **Hydrierung** können Pflanzenöle in einen paraffinischen Dieselkraftstoff (HVO - Hydrotreated Vegetable Oils) übergeführt werden [52], [55], [58]. Der Reaktionsablauf ist in Abbildung 22 dargestellt. Der Prozess wird bei hohen Wasserstoffpartialdrücken (50-150bar) und moderaten Reaktionstemperaturen (350-450°C) unter Anwesenheit eines (meist) bifunktionellen Katalysators durchgeführt. Im ersten Schritt werden die Doppelbindungen in den Fettsäuren der Triglyceride hydriert und die C-O-Bindung unter Bildung von Propan und freien Fettsäuren gespalten. Der Sauerstoff in den Carboxylgruppen wird nun durch Hydrierung abgetrennt. Es bilden sich Wasser und n-Paraffine. Parallel dazu können Decarboxylierungs- und Decarboxylierungsreaktionen ablaufen, wodurch Kohlenstoffoxide und n-Paraffine gebildet werden. Um die Kälteeigenschaften zu verbessern kann durch Einsatz eines passenden Katalysators ein Teil der n-Paraffine in i-Paraffine umgewandelt werden. Dadurch laufen allerdings auch unerwünschte Konkurrenzreaktionen wie β -Spaltungen verstärkt ab. Die passende Wahl des Katalysators ist für die Durchführung der dargestellten Reaktionen in einem Reaktor entscheidend. Eine Vielzahl von Katalysatoren werden in der Literatur beschrieben. In der Praxis kommen vor allem Metallkatalysatoren (Pt, Ni, Ni-Mo, Co-Mo,...) auf unterschiedlichen Trägermaterialien (SiO₂, Alumosilikate, Al₂O₃,...) zum Einsatz [51].

HVO ist frei von Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen. Es sind kaum aromatische Kohlenwasserstoffe im Diesel vorhanden. HVO besitzt folgende Vorteile gegenüber fossilem Diesel:

- (Sehr) hohe Cetanzahl
- Hohe Lagerstabilität
- Gute Emissionswerte (CO, Kohlenwasserstoffe, Partikel, NO_x)

HVO ist dem fossilen Dieselkraftstoff ähnlich und kann ohne Beschränkungen in konventionellen Motoren verwendet werden.

Die Nachteile von HVO beschränken sich auf dessen schlechte Kälteeigenschaften. Dieses Problem kann durch verstärkte Isomerisierungsreaktionen oder durch Blending mit fossilem Diesel gelöst werden.

Der Hydrier-Prozess ist in der Raffinerietechnik weitverbreitet und akzeptiert. Der Prozess ist gekennzeichnet durch eine hohe Flexibilität und geringe Anzahl an Nebenprodukten wie kurzkettigen Paraffinen. Kommerziell kann dieses Verfahren in herkömmlichen Raffinerien im Sinne eines „co-processing“ oder in eigenständigen Hydrieranlagen durchgeführt werden. Die Einbindung in die Raffinerie ermöglicht Synergien (z.B. Weiterverarbeitung der Nebenprodukte) und damit wirtschaftliche Vorteile, erschwert allerdings die Prozeßführung. Der Nachteil des Prozesses liegt im Einsatz von Wasserstoff, der v.a. bei Einsatz von Pflanzenölen (~10m% Sauerstoffanteil) in großen Mengen verbraucht wird. Dieser Wasserstoff wird aus fossilen Rohstoffen erzeugt, welche unter hohem Energieaufwand zu Wasserstoff und Kohlendioxid konvertiert werden. Wirtschaftlich ist der Prozess sowohl bei der Investition als auch im Betrieb als äußerst kostenintensiv einzustufen.

2.4.5 Cracken von Pflanzenölen

Die im vorherigen Kapitel beschriebenen Kraftstoffe Biodiesel und HVO besitzen trotz gewisser Vorteile einige entscheidende Nachteile. Eine Alternative stellt das Cracken von Pflanzenölen dar.

Katalytisches Cracken von Pflanzenölen kann in konventionellen FCC-Anlagen erfolgen. Vorteile der Prozessierung von Pflanzenölen in FCC-Anlagen sind:

- keine zusätzlichen Feeds (Methanol, Wasserstoff) notwendig
- Prozess mit hoher Flexibilität
- kaum Sauerstoff in den Flüssigprodukten vorhanden
- Nebenprodukte direkt in der Raffinerie weiterverarbeitbar
- Prozess weniger kostenintensiv als hydrierende Verfahren

Katalytisches Cracken von Pflanzenölen ist hinreichend untersucht und ohne eine umfangreiche Adaptierung der FCC-Anlage möglich [21]. Die Produktzusammensetzung

Tabelle 10: Literatur - katalytische Crackversuche mit Triglyceriden

Autor	Paper	Jahr	Reaktor	Katalysator	Einsatzstoff
Idem	[59]	1997	MAT	Alumosilikat	Rapsöl
Dandik	[60]	1999	MAT	Alumosilikat, ZSM-5	Sonnenblumenöl
Twaiq	[61]	2004	MAT	ZSM-5	Palmöl
Ooi	[62]	2004	MAT	ZSM-5	FS aus Palmöl
Tamunaidu	[63]	2007	Riser	RE-Y	Palmöl
Dupain	[36]	2007	Riser	E-Kat	Rapsöl
Chew	[64]	2009	Riser	RE-Y, ZSM-5	Palmöl
Melero	[65]	2010	MAT	E-Kat	Palmöl
Bielansky	[66], [67]	2010, 2011	Pilotanlage	E-Kat	Raps-, Sojaöl
Weinert	[68]	2011	Pilotanlage	E-Kat	Jatrophaöl
Lovas	[69]	2015	MAT	E-Kat	Rapsöl

unterscheidet sich bei Einsatz von Pflanzenölen im Vergleich zu Vakuumgasöl kaum voneinander [23]. Im Prozess entstehen eine Reihe von Produkten (siehe Tabelle 5), wobei durch geeignete Wahl von Katalysator und Prozessbedingungen meist die Produkte Propylen oder Benzin maximiert werden. Das LCO-Produkt (Mitteldestillat) ist bei üblicher Prozessführung hocharomatisch und nur beschränkt als Dieselkraftstoff verwendbar. Durch den Einsatz von Pflanzenölen anstatt Vakuumgasöl erhöht sich das theoretische Potential zur Erzeugung qualitativer Mitteldestillate deutlich. Die gezielte Maximierung der Ausbeute und der Qualität von LCO ist bei Einsatz von Pflanzenölen in der Literatur unzureichend untersucht. Allgemein bekannt ist, dass die Ausbeute und die Qualität des LCO-Produktes durch milde Prozessbedingungen verbessert werden können [19]. Dies kann u.a. durch reduzierte Cracktemperaturen, geringe C/O-Verhältnisse und durch Einsatz von niedrig-aktiven Katalysatoren geschehen. Einen Extremfall stellt die Verwendung eines inaktiven Bettmaterials dar, was zu einem thermischen Cracken (Pyrolyse) des Pflanzenöls führt. Es sind zahlreiche Publikationen über thermisches und katalytisches Cracken von Pflanzenölen verfügbar, in denen Versuchsergebnisse präsentiert werden. Diese sollen überblicksmäßig vorgestellt werden.

In Tabelle 10 sind ausgewählte Publikationen, in denen Versuchsergebnisse von katalytischen Crackversuchen mit Pflanzenölen angeführt sind, aufgelistet. Die Versuche wurden mit unterschiedlichen Reaktoren und Einsatzstoffen bei diversen Prozessbedingungen durchgeführt. In Abbildung 23 sind die Versuchsergebnisse (Gas, org. Flüssigprodukt, Wasser, Koks) als Funktion der Cracktemperatur dargestellt. Es wurden teilweise nicht alle Informationen zur Produktzusammensetzung publiziert. Bielansky und Weinert haben Untersuchungen mit kommerziellen Katalysatoren in einer kontinuierlich betriebenen Anlage im Pilotmaßstab veröffentlicht. Diese Pilotanlage stellt ein Vorgängermodell der in dieser Arbeit verwendeten Pilotanlage dar und besitzt eine gute Vergleichbarkeit mit industriellen FCC-Anlagen.

Die Zusammensetzung von Gas und Benzin ist stark von den konkreten

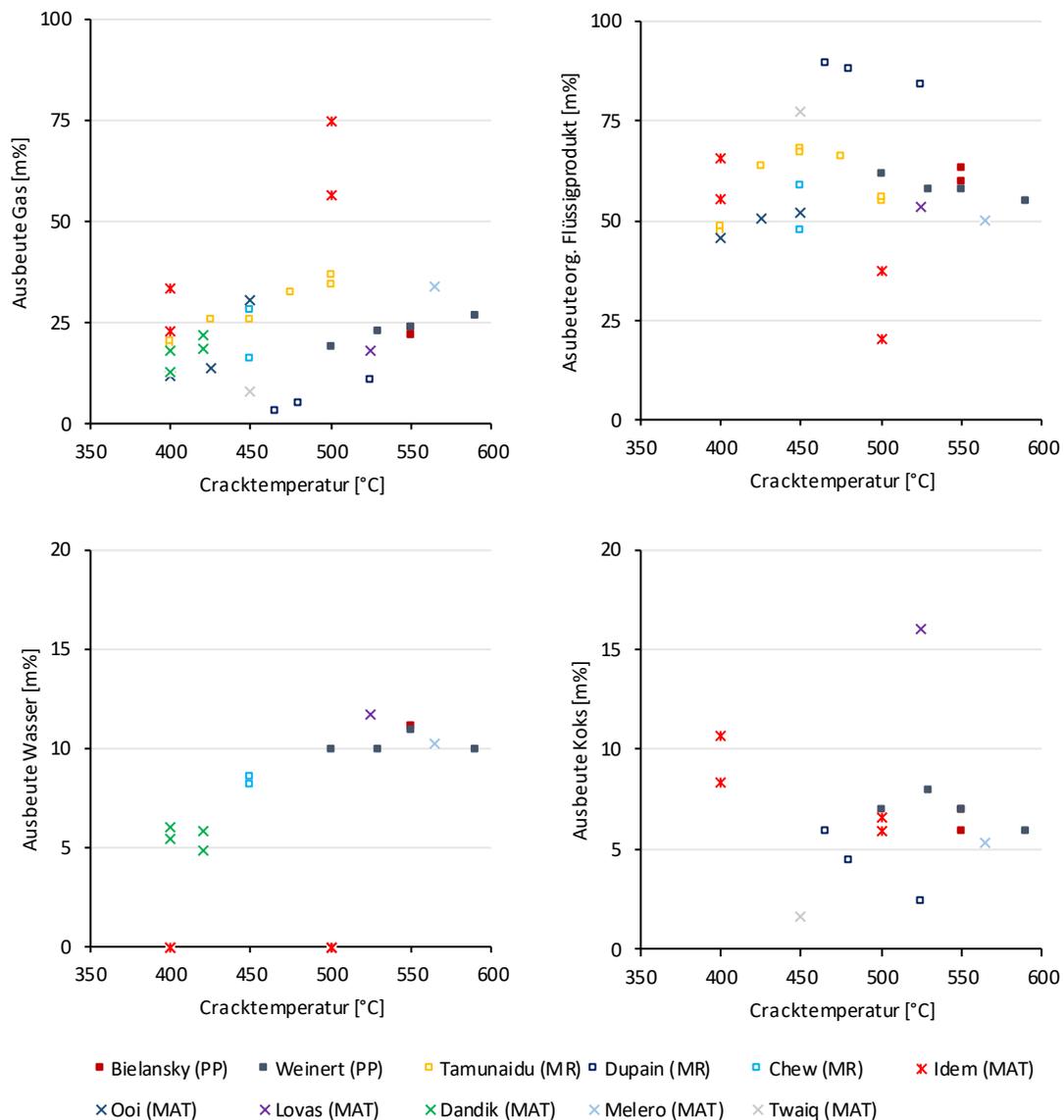


Abbildung 23: Zusammenfassung katalytischer Crackversuche mit Triglyceriden. PP Pilotanlage, MR Microriser, MAT Microactivity Test. Quellen: [36], [59]–[69]

Versuchsbedingungen abhängig. Generell nimmt die Ausbeute an Gas mit höherer Cracktemperatur zu, wohingegen die Ausbeute an org. Flüssigprodukt abnimmt. Der Großteil des im Pflanzenöl vorhandenen Sauerstoffs entweicht als Wasser, was zu geringen Sauerstoffanteilen im org. Flüssigprodukt führt. Die Ausbeute von Koks liegt größtenteils zwischen 4m% und 8m%. Die Wahl des Katalysators hat einen entscheidenden Einfluss auf das erzielte Produkt.

Thermisches Cracken von Pflanzenölen wird seit den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts erforscht. Die durchgeführten Untersuchungen sind meist ernährungswissenschaftliche Studien und konzentrieren sich auf die Bildung von Schadstoffen bei Temperatureinfluss [70]. Die Experimente wurden hauptsächlich in Batch-Reaktoren bei 300-500°C und

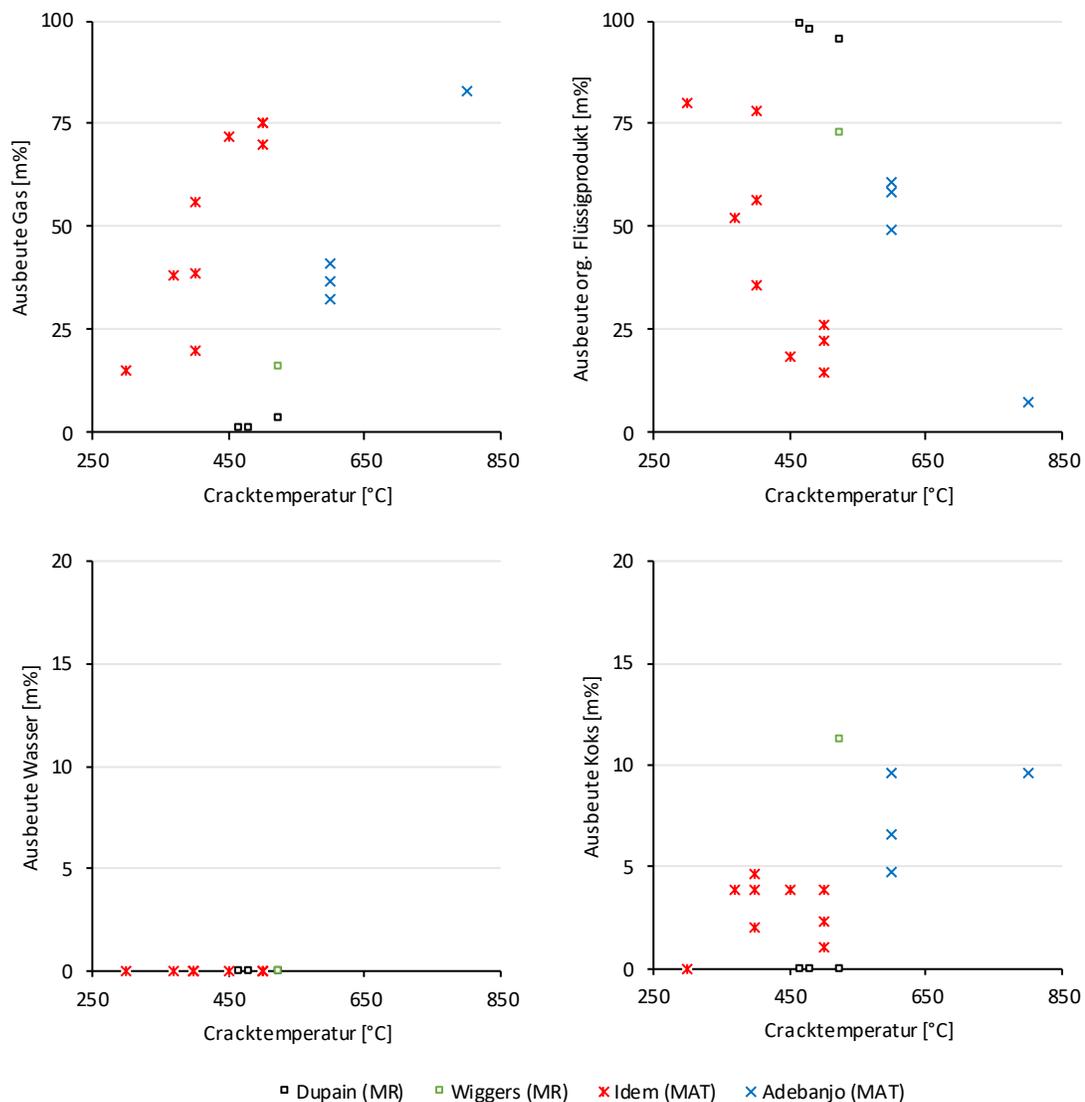


Abbildung 24: Zusammenfassung thermischer Crackversuche mit Triglyceriden. MR Microriser, MAT Microactivity Test. Quellen: [34], [36], [59], [71], [72]

langen Reaktionszeiten (min-h) durchgeführt. Die Datenlage zu thermischen Crackversuchen mit Pflanzenölen bei geringen Verweilzeiten (~s) ist dürftig. Eine erste ausführliche Dokumentation von Versuchen mit inaktivem Bettmaterial in einer MAT-Einheit wurde von Idem publiziert [34]. Dupain [36] und Wiggers [72] haben Versuche in kontinuierlichen Riseranlagen durchgeführt. In Tabelle 11 sind die in Abbildung 24 verwendeten Literaturstellen aufgelistet.

Tabelle 11: Literatur - thermische Crackversuche mit Triglyceriden

Autor	Paper	Jahr	Reaktor	Einsatzstoff
Idem	[34], [59]	1996, 1997	MAT	Rapsöl
Adebanjo	[71]	2005	MAT	tier. Fett
Dupain	[36]	2007	Riser	Rapsöl
Wiggers	[72]	2009	Riser	Altfischöl

Mit steigender Cracktemperatur steigt die Ausbeute an Gas, wohingegen die Ausbeute an org. Flüssigprodukt sinkt. Die Ausbeute an Koks liegt zwischen 0m% und 12m%. Eine wässrige Phase wurde von keinem Autor erwähnt. In sämtlichen Untersuchungen wurden große Mengen an sauerstoffhaltigen Verbindungen im org. Flüssigprodukt gefunden.

3 Versuchsaufbau

3.1 Beschreibung der Pilotanlage

3.1.1 Allgemein

Die experimentellen Versuche dieser Arbeit wurden mittels einer kontinuierlichen Pilotanlage mit intern zirkulierendem Wirbelschichtsystem durchgeführt. Aufgrund der internen Zirkulation des Bettmaterials befinden sich beide Reaktoren (Riser, Regenerator) in einem Apparat, was in einem kompakten Anlagendesign resultiert. Das Konzept der internen Zirkulation wurde von Hofbauer [73] und Reichhold [74] entwickelt.

Bielansky hat, aufbauend auf diesem bewährten Konzept, eine neue Pilotanlage mit besonderem Augenmerk auf hohe Flexibilität konstruiert [75]. Dabei sind die Vergrößerung der Regeneratorkapazität, die Entkoppelung der Regenerator- von der Risertemperatur (Kühler) und die erweiterten Möglichkeiten zur Einstellung der Umlauftrate hervorzuheben.

Die kontinuierliche Betriebsweise, das Reaktordesign und die Größe der Pilotanlage ermöglicht eine gute Vergleichbarkeit mit industriellen FCC-Anlagen. Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber anderen, weit verbreiteten Versuchsanlagen. MAT-Einheiten sind Festbettreaktoren, die diskontinuierlich betrieben und bevorzugt für eine schnelle Analyse des Katalysators verwendet werden [76]. Sie bilden die Strömungsverhältnisse eines industriellen Risers nicht ab. Dies geschieht in Microriser-Systemen, die kontinuierlich betrieben werden. Sie besitzen aber keinen Regenerator. Ein konditionierter Katalysator wird stetig in geringen Mengen zu dosiert [8].

In Abbildung 25 ist ein Schema der FCC-Pilotanlage dargestellt. Die grundlegende Funktionsweise ist vergleichbar mit der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Funktionsweise einer industriellen FCC-Anlage.

Der vorgewärmte Feed wird über das Feedeinleitrohr in die Anlage eingebracht und verdampft durch den Kontakt mit heißem Bettmaterial. Durch diesen Kontakt starten die Crackreaktionen. Je nach chemischer Zusammensetzung des Feeds kann es schon in der Vorwärmung zu leichten thermischen Crackreaktionen kommen. Das Gas strömt gemeinsam mit dem Bettmaterial in einer Art Kolbenströmung im Riser nach oben. Koks, der während der Crackreaktionen entsteht, lagert sich an der Oberfläche des Bettmaterials ab, wodurch – bei Einsatz von Katalysatoren – die Aktivität des Katalysators sinkt. Das Bettmaterial wird nach dem Riser mit Hilfe eines Partikelabscheiders vom Produktgas getrennt. Das zirkulierende Bettmaterial hat somit die Aufgabe des Enthalpieeintrages in

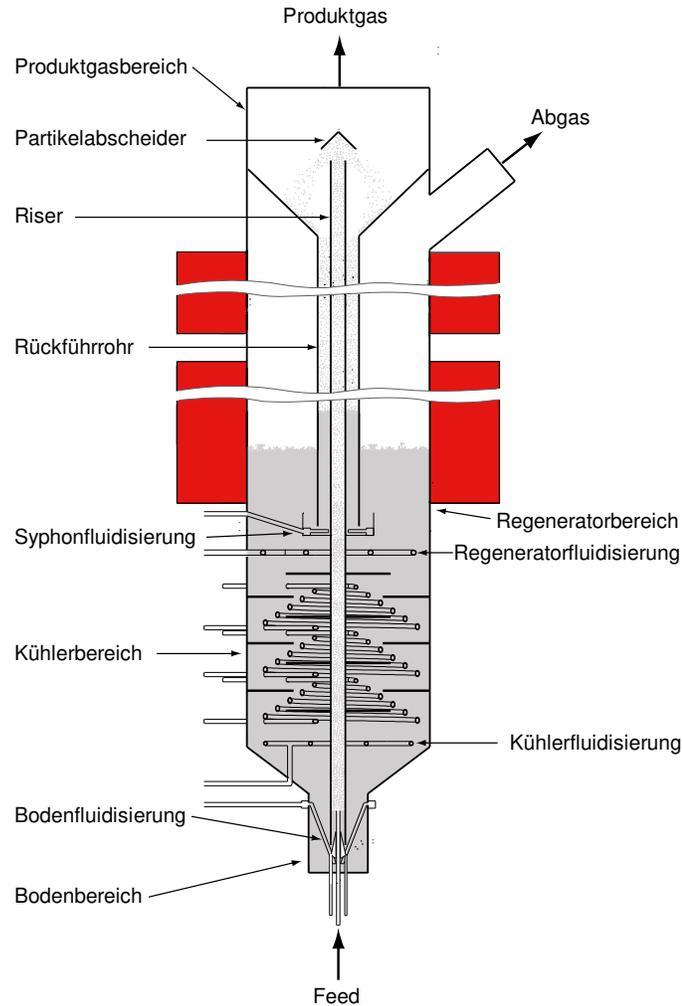


Abbildung 25: Schema der FCC-Pilotanlage

den Riser, des Koksaustrages aus dem Riser (Ermöglichung kontinuierlicher Betriebsweise) und der Initiierung katalytischer Crackreaktionen bei Einsatz von Katalysatoren. Im Produktgasbereich, in dem die Verweilzeit aufgrund des Volumens deutlich höher ist als im Riser, laufen weiterhin thermische Crackreaktionen ab. Das Produktgas verlässt die Anlage und wird in einer Fackel verbrannt. Ein Teil dieses Produktgases wird durch eine spezielle Kondensationsapparatur geleitet, wodurch eine Analyse des Produktes möglich wird. Diese Analyse ist in Kapitel 3.2.2 beschrieben. In der Pilotanlage strömen die von Koks beladenen Partikel über das Rückführrohr in den Siphon. Das Bettmaterial gelangt in den Regenerator, der als blasenbildende Wirbelschicht mit Luft betrieben wird. Dadurch wird der Abbrand von Koks im Regeneratorbereich ermöglicht. Die Partikel strömen weiter durch den Kühlerbereich und gelangen in den Bodenbereich, wo ein erneuter Einzug der regenerierten Partikel in den Riser stattfinden kann. Dadurch ist eine kontinuierliche Zirkulation des Bettmaterials gegeben und ein kontinuierlicher Betrieb der Anlage möglich.

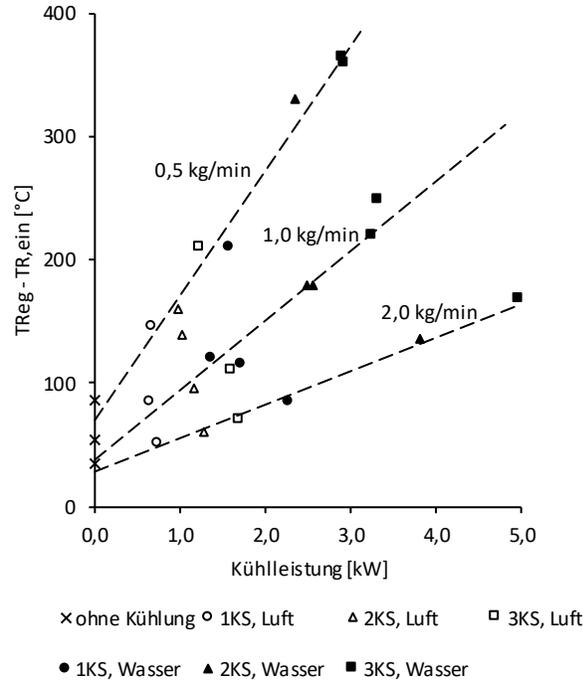


Abbildung 26: Charakterisierung des Kühlsystems - Temperaturdifferenz zwischen Regenerator T_{Reg} und Risereintrittsbereich $T_{R, ein}$ bei unterschiedlichen Umlaufraten und Kühlereinstellungen. KS Kühlschleife

Die Boden-, Siphon-, und Riserstützfluidisierung wird mit Stickstoff betrieben. Die Siphon- und die Bodenfluidisierung ermöglichen den stationären Umlauf des Bettmaterials und wirken als eine Art Gasbarriere zwischen der Regenerator- und der Riserzone. Die Siphonfluidisierung ist im Rückführrohr auch für das Strippen des porösen Bettmaterials verantwortlich. Die Riserstützfluidisierung wird im feedfreien Betrieb oder gegebenenfalls zur Unterstützung des Partikelumlaufs verwendet. Das Gas für die Riserstützfluidisierung tritt über das Feedeinleitrohr in die Pilotanlage ein.

Eine Durchführung von Versuchen bei reduzierten Cracktemperaturen ($<520^{\circ}C$) ist nur mit Hilfe der installierten Kühlschleifen im Kühlerbereich möglich. In Abbildung 26 ist eine Charakterisierung des Kühlsystems dargestellt. Durch geeignete Wahl von Kühlschleife und Kühlmittel kann bei der jeweiligen Umlaufrate die entsprechende Temperaturdifferenz zwischen Regenerator und Risereintrittsbereich eingestellt werden.

Wichtige Kennwerte der FCC-Pilotanlage sind in Tabelle 12 aufgelistet. Die Feedrate, die Umlaufrate (und damit das C/O-Verhältnis), die Riser- und die Regenerator-temperatur können im angegebenen Bereich eingestellt werden. Die mittlere Verweilzeit des Produktgases in der Pilotanlage (Riser+Produktgasbereich) liegt bei ca. 20-80s, wohingegen die Kontaktzeit des Produktgases mit dem Bettmaterial im Riser ca. 1-2s beträgt.

Tabelle 12: Parameter der FCC-Pilotanlage

Parameter	Wert
Risertemperatur	400-650°C
Feedrate	2-8kg/h
C/O-Verhältnis	10-100
Druck	atmosphärisch
Regeneratortemperatur	600-800°C
Anlagenhöhe	3,2m
Anlagendurchmesser	0,33m
Riserhöhe	2,5m
Riserdurchmesser	0,0215m
Masse Bettmaterial	40-80kg

3.1.2 Wesentliche Prozessparameter

Die **Cracktemperatur** ist ein wesentlicher Prozessparameter bei thermischem sowie katalytischem Cracken. Durch das spezielle Anlagendesign wird sie bei Verwendung eines Katalysators anders definiert als bei Verwendung eines inaktiven Bettmaterials.

Wird ein katalytisch aktives Bettmaterial verwendet, läuft ein Großteil der Reaktionen in der Kontaktzeit zwischen Katalysator und Produktgas ab. Sekundäres Cracken des bereits stark konvertierten Produktes im Produktgasbereich spielt eine untergeordnete Rolle. Die verwendete Anlage besitzt zwei Thermoelemente im Risereintrittsbereich ($T_{R,ein1}$, $T_{R,ein2}$) und ein Thermoelement im Riseraustrittsbereich ($T_{R,aus}$). Daraus ergeben sich folgende Definitionen für die mittlere Cracktemperatur \bar{T} und die Temperaturdifferenz ΔT .

$$\bar{T} = \frac{\frac{T_{R,ein1} + T_{R,ein2}}{2} + T_{R,aus}}{2} \quad (3.1)$$

$$\Delta T = T_{R,aus} - \frac{T_{R,ein1} + T_{R,ein2}}{2} \quad (3.2)$$

Wird ein katalytisch inaktives Bettmaterial verwendet (thermisches Cracken), muss der Produktgasbereich mitberücksichtigt werden. Im Produktgasbereich finden – im Vergleich zum Riser - gleichrangige thermische Crackreaktionen bei hoher Verweilzeit des Produktgases statt. In der Pilotanlage wurden zwei Thermoelemente (T_{PG1} , T_{PG2}) im Produktgasbereich installiert. Die mittlere Cracktemperatur \bar{T} und die Temperaturdifferenz ΔT ist im Reaktor bei thermischem Cracken wie folgt definiert.

$$\bar{T} = \frac{\frac{T_{R,ein1} + T_{R,ein2}}{2} + T_{R,aus} + T_{PG1} + T_{PG2}}{4} \quad (3.3)$$

$$\Delta T = T_{PG2} - \frac{T_{R,ein1} + T_{R,ein2}}{2} \quad (3.4)$$

Das **C/O-Verhältnis** ist ein wichtiger Prozessparameter beim katalytischen Cracken und ist definiert als der Quotient aus Katalysatorumlauftrate und Feedrate.

$$C/O\text{-Verhältnis} = \frac{\dot{m}_{\text{Bettmaterial}}}{\dot{m}_{\text{Feed}}} \quad (3.5)$$

Die Feedrate \dot{m}_{Feed} wird mit Hilfe einer Waage ermittelt. Die Umlauftrate $\dot{m}_{\text{Bettmaterial}}$ kann durch das Unterbrechen der Partikelzirkulation im Siphon bestimmt werden. Dazu wird die Siphonfluidisierung für eine gewisse Zeitdauer unterbrochen, wodurch die Masse des Bettmaterials im Regenerator abnimmt. Der Zusammenhang zwischen dem messbaren Druck und der Masse des Bettmaterials in einer Wirbelschicht ermöglicht die Berechnung der Umlauftrate [74].

3.2 Produktanalytik

3.2.1 Lump-Modell

Zur Produktanalyse wurde ein 7-Lump-Modell verwendet. Die Lumps inklusive ihrer Komponenten sind in Abbildung 27 dargestellt. Der gasförmige und der flüssige Anteil des Produktes wurden in einer Kondensationsapparatur getrennt und anschließend wie im

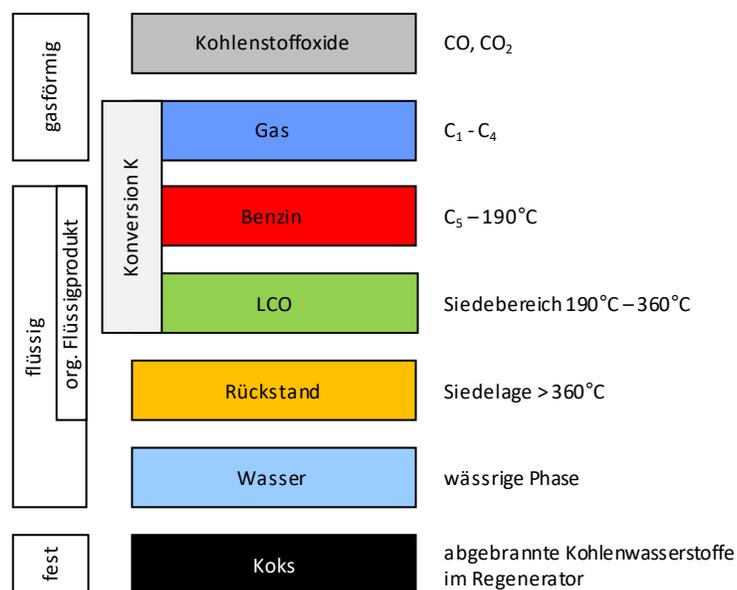


Abbildung 27: Verwendetes Lump-Modell

folgenden Kapitel beschrieben analysiert. Das org. Flüssigprodukt wurde mittels unterschiedlicher Siedebereiche in Benzin, LCO und Rückstand unterteilt. Bei einigen Versuchen wurde keine wässrige Phase erhalten, wodurch bei diesen Versuchen kein Wasser-Lump vorhanden ist. Als Koks werden in dieser Arbeit die gesamten im Regenerator abgebrannten Kohlenwasserstoffe bezeichnet.

Die Konversion K ist als die Summe der Massenströme an wertvollen Produkten (Gas, Benzin, LCO) bezogen auf die Feedrate definiert.

$$K = \frac{\dot{m}_{\text{Gas}} + \dot{m}_{\text{Benzin}} + \dot{m}_{\text{LCO}}}{\dot{m}_{\text{Feed}}} \quad (3.6)$$

3.2.2 Analyse des Produktes

In Abbildung 28 ist die Vorgehensweise der Analytik des gasförmigen und flüssigen Produktes dargestellt. Das während des Crackens entstandene Produktgas wird durch eine Kondensationsapparatur geleitet und dadurch in zwei Fraktionen (gasförmig, flüssig) getrennt.

Die gasförmige Fraktion wird mit dem Gasanalysator NGA2000 der Firma Rosemount Inc. auf dessen CO- und CO₂-Konzentration untersucht. Der in der Probe enthaltene Stickstoff und die gasförmigen Kohlenwasserstoffe werden mittels Gaschromatographen GC-17A der Firma Shimadzu AG analysiert. Die Konfigurationseinstellungen dieses Gaschromatographens sind in Tabelle 13 angeführt. Die in der gasförmigen Fraktion enthaltenen Benzinanteile (C₅-C₆) werden rechnerisch dem Benzin-Lump zugeordnet. Dieser (geringe) Anteil ist bei den weiteren Analysen der flüssigen Fraktion nicht enthalten.

Die flüssige Fraktion besteht je nach Feed und Bettmaterial aus einer wässrigen und einer organischen Phase. Beide Phasen können mittels Abscheidung voneinander getrennt werden.

Tabelle 13: Konfiguration des Gaschromatographen für die Gas-Analyse

Shimadzu GC-17A	
Säule	I: Varian CP-Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄ II: CP-CarboPLOT P7
Phase	I: 100% Polydimethylsiloxan II: Carbon Porous Layer
Dimensionen	I: 50m x 0,25mm ID x 4µm df II: 27,5m x 0,53mm ID x 25µm df
Ofenprogramm	50°C auf 200°C, Analysezeit 30min
Trägergas	Helium 1,5ml/min
Injektor	Splitless, 50µl @200°C
Detektor	I: Flammenionisationsdetektor (FID) @200°C II: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) @105°C

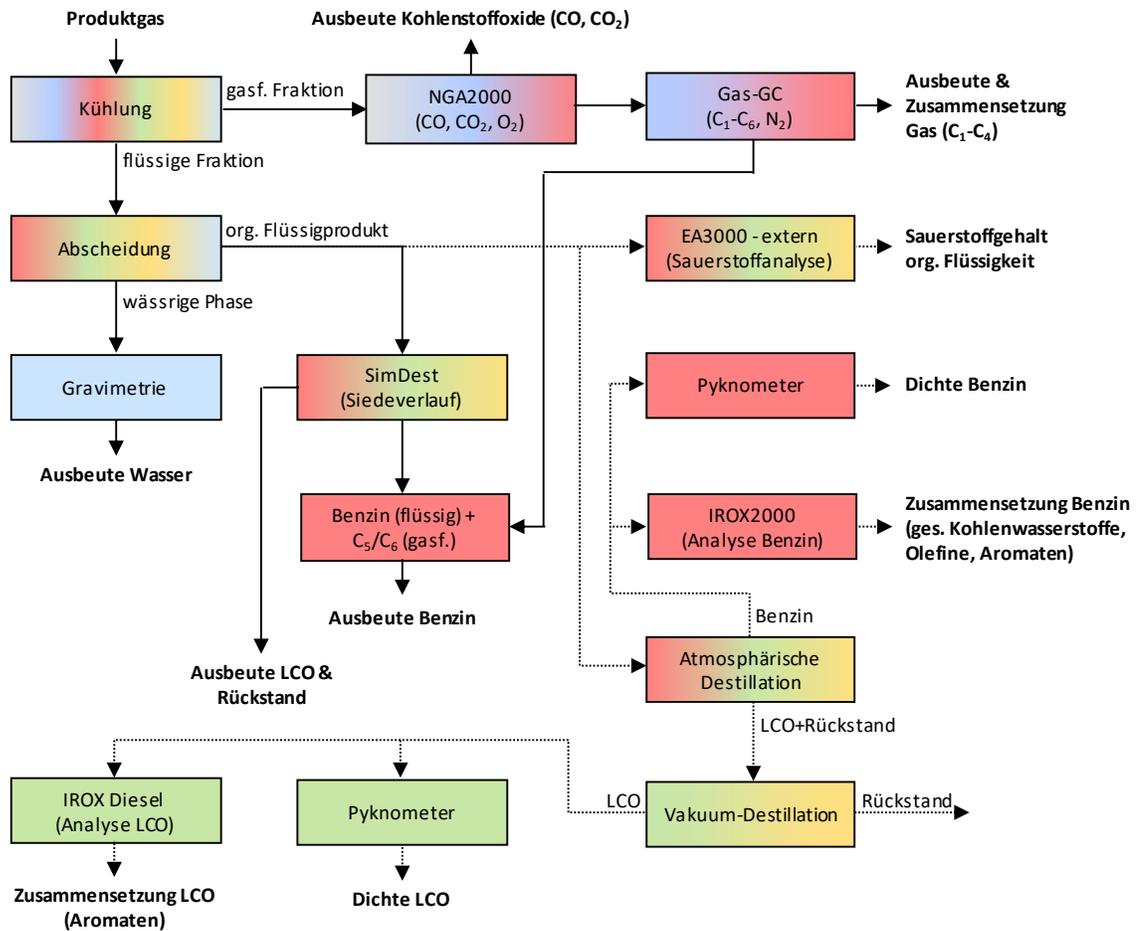


Abbildung 28: Analytik des gasförmigen und flüssigen Produktes

Durch gravimetrische Bestimmung kann der Anteil der wässrigen Phase ermittelt werden. Eine qualitative Bestimmung erfolgt durch Messung der Dichte (Pyknometrie) und des Brechungsindex (Refraktometrie). Die wässrige Phase besteht hauptsächlich aus Wasser sowie Spuren an wasserlöslichen Verbindungen.

Das organische Flüssigprodukt kann in Benzin, LCO und Rückstand unterteilt werden. Die Zuordnung erfolgt nach dem Siedebereich der jeweiligen Fraktion. Die Siedekurve wird mit einer simulierten Destillation (SimDest) mit Hilfe des Gaschromatographen GC-17A der Firma Shimadzu AG ermittelt. In Tabelle 14 sind die Parametereinstellungen des verwendeten Gaschromatographen zur Ermittlung der Siedekurve angeführt.

Der während der Crackreaktionen gebildete Koks gelangt zusammen mit geringen Mengen an gasförmigen Kohlenwasserstoffen durch die Zirkulation des Bettmaterials in den Regenerator. Dort wird dieser abgebrannt. Die Zusammensetzung des Abgases (CO , CO_2 , O_2) wird mittels des Gasanalysators NGA2000 der Firma Rosemount Inc. gemessen. Durch eine Massenbilanz über den Regenerator kann der abgebrannte Koks berechnet werden.

Tabelle 14: Konfiguration des Gaschromatographen für SimDest-Analyse des org. Flüssigproduktes

Shimadzu GC-17A	
Säule	Zebron ZB-1
Phase	100% Polydimethylsiloxan
Dimensionen	30m x 0,32mm ID x 0,25µm df
Ofenprogramm	35°C auf 350°C, Analysezeit 24min
Trägergas	Wasserstoff 1,68ml/min
Injektor	Split 1:30, 1,5µl @350°C
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID) @350°C

Weitere Untersuchungen sind für die Auswertung der Ausbeuten nicht notwendig und wurden nur bei ausgewählten Versuchen durchgeführt.

Bei Einsatz von Pflanzenölen treten im Produkt größere Mengen an sauerstoffhaltigen Verbindungen auf. Diese können bei der Analytik zu gewissen Fehlern in der Auswertung führen. Der wesentliche Teil des eingebrachten Sauerstoffs verlässt die Anlage als Kohlenstoffoxid und als Wasser. Durch eine Sauerstoffbilanz, wie sie in Abbildung 29 skizziert ist, kann eine Abschätzung über den verbliebenen Sauerstoff im restlichen Produkt erfolgen. Eine mögliche interne Leckage des Sauerstoffs aus dem Regenerator in den Produktgasbereich ist in der verwendeten Pilotanlage vernachlässigbar [77]. Es gibt nur eine geringe Anzahl an gasförmigen Oxygenaten, wie zum Beispiel Dimethylether (Siedepunkt -24°C) und Formaldehyd (Siedepunkt -21°C). Diese Gase wären bei relevanten Mengen als zusätzliche Peaks im Chromatogramm erkennbar, was in den durchgeführten Versuchen nicht der Fall war. Damit verteilt sich der restliche Sauerstoff hauptsächlich auf die organische Flüssigkeit und Koks. Unter der Annahme, dass der Koks keine Sauerstoffverbindungen beinhaltet, kann ein maximaler Sauerstoffgehalt der org. Flüssigkeit (Benzin, LCO, Rückstand) berechnet werden. Sauerstoffhaltige Verbindungen sind in der organischen Flüssigkeit grundsätzlich unerwünscht. Es erfolgte keine Anpassung des SimDest-Gaschromatographen an die sauerstoffhaltigen Verbindungen. Bei geringen Sauerstoffanteilen in der Flüssigkeit (siehe Versuche mit Katalysatoren) kann der generierte systematische Fehler vernachlässigt werden. Dasselbe gilt bei sauerstoffhaltigen Verbindungen, die im gesamten organischen Flüssigprodukt gleichmäßig über den Siedebereich verteilt sind (siehe Versuche mit Quarzsand).

Die Messung des Sauerstoffanteils im gesamten organischen Flüssigprodukt und in einzelnen Lumps wurde vom Mikroanalytischen Laboratorium der Universität Wien durchgeführt. Dabei wurde das für Elementaranalysen entwickelte Messgerät EA3000 von der Firma Eurovector AG verwendet.

Zur Untersuchung des Benzinanteils wird eine atmosphärische Destillation des organischen Flüssigproduktes durchgeführt. Das abgetrennte Benzin wird mittels eines IROX2000 (FTIR-Spektrometrie) des Unternehmens Grabner Instruments GmbH auf dessen Zusammensetzung hin analysiert. Mittels Pyknometer kann zusätzlich die Dichte des Benzins ermittelt werden.

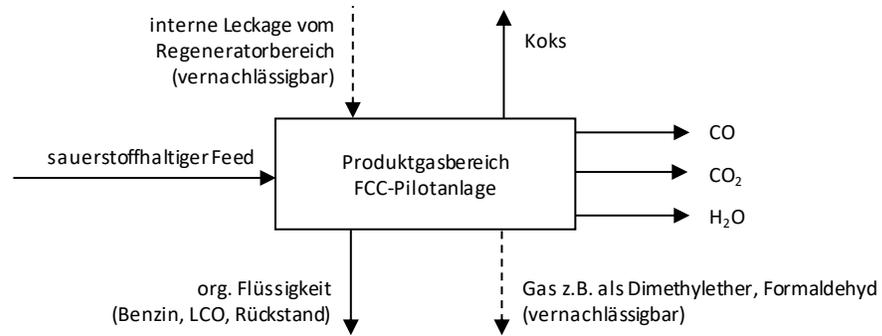


Abbildung 29: Sauerstoffbilanz über den Produktgasbereich der FCC-Pilotanlage

Die Abtrennung des LCO-Produktes aus der restlichen organischen Flüssigkeit wird mittels einer Vakuumdestillation durchgeführt. Die erhaltene LCO-Fraktion wird mit einem IROX Diesel (FTIR-Spektrometrie) des Unternehmens Grabner Instruments GmbH auf dessen Zusammensetzung hin analysiert. Mittels Pyknometer kann zusätzlich die Dichte des LCO-Produktes ermittelt werden.

3.3 Einsatzstoffe

3.3.1 Feed

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier unterschiedliche Feeds verwendet, deren Spezifikationen in Tabelle 15 zusammengefasst sind.

Der Einsatz mit der Bezeichnung VGO setzt sich aus 80m% unhydriertem Vakuumgasöl und 20m% schwerem Kokergasöl zusammen. Er wurde von der OMV AG zur Verfügung gestellt. Der Siedeverlauf des Einsatzes ist in Abbildung 30 dargestellt. Der Feed besteht aus 16,9m% Mono-Aromaten, 10,7m% Di-Aromaten und 8,6m% Tri-Aromaten und hat einen Schwefelanteil von 0,321m%.

Drei kommerziell bedeutende, leicht verfügbare Pflanzenöle wurden als weitere Einsätze

Tabelle 15: Spezifikationen der eingesetzten Feeds. Quellen: VGO - OMV AG, ⁽¹⁾ eigene Untersuchungen, ⁽²⁾ Literaturdaten [78], ⁽³⁾ Literaturdaten [47], ⁽⁴⁾ Rapso GmbH

	VGO	Sojaöl	Rapsöl	Palmöl	Einheit
Dichte	925 (15°C)	920 (20°C) ⁽¹⁾	915 (20°C) ⁽⁴⁾	910-930 (20°C) ⁽²⁾	kg/m ³
Viskosität	23,26 (50°C)	34,0 (40°C) ⁽¹⁾	35,9 (40°C) ⁽¹⁾	-	mm ² /s
Bromzahl	4,3	83,6 ⁽¹⁾	69,1 ⁽¹⁾	32,4-35,3 ⁽¹⁾	gBr/100g
Säurezahl	2,14	0,24 ⁽¹⁾	0,1 ⁽¹⁾	0,08 ⁽¹⁾	mgKOH/g
Sauerstoff	-	10,98 ⁽²⁾	10,85 ⁽¹⁾	11,30 ⁽²⁾	m%
Schwefel	3210	<10 ⁽³⁾	<15 ⁽³⁾	<10 ⁽³⁾	mppm
CCR	0,28	-	-	-	m%
Aromaten	36,2	0,0	0,0	0,0	m%

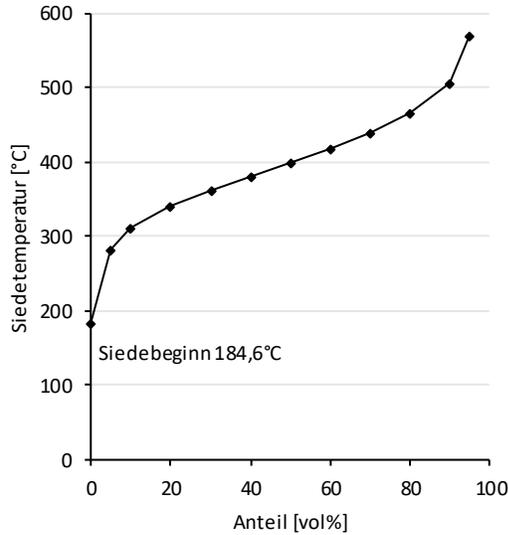


Abbildung 30: Siedeverlauf des VGOs

ausgewählt: Soja-, Raps- und Palmöl. Soja- und Palmöl wurden von der OMV AG zur Verfügung gestellt. Rapsöl wurde von der Firma Rapso GmbH bereitgestellt. Die Fettsäurezusammensetzung und die Bromzahl der verwendeten Pflanzenöle ist in Abbildung 31 dargestellt. Die Bromzahl sämtlicher Pflanzenöle ist deutlich höher als die Bromzahl des VGOs. Der Schwefelgehalt der Pflanzenöle liegt unter 15ppm und ist deutlich geringer als jener von VGO. Der Sauerstoffanteil liegt bei allen Pflanzenölen bei etwa 11m%.

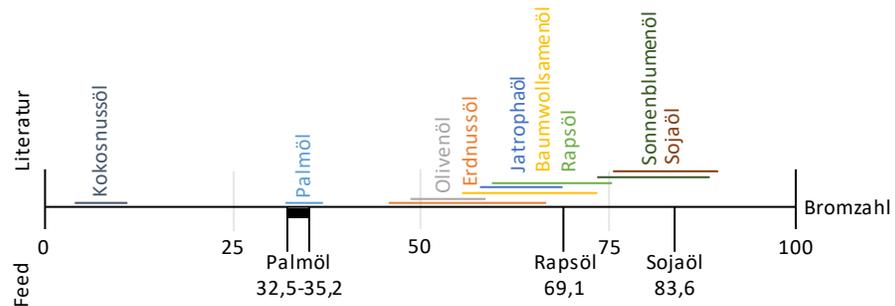
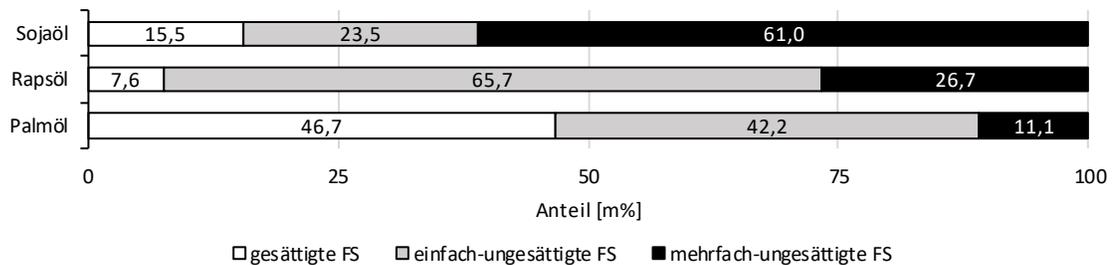


Abbildung 31: Fettsäurezusammensetzung und Bromzahl der verwendeten Pflanzenöle und Gegenüberstellung mit Literaturdaten aus Tabelle 8

Tabelle 16: Gegenüberstellung chemischer und physikalischer Kennwerte der eingesetzten Bettmaterialien. Quellen: Nektor - OMV AG, Quarzsand - Quarzwerke Österreich GmbH, DevCat - Grace GmbH & Co. KG, ⁽¹⁾ eigene Untersuchungen

	Nektor	Quarzsand	DevCat	Einheit
SiO ₂	-	91,0	-	m%
Al ₂ O ₃	49,1	5,5	58,6	m%
Fe ₂ O ₃	-	0,3	-	m%
Na ₂ O	0,31	-	0,04	m%
RE ₂ O ₃	2,10	-	0,13	m%
Oberfläche (total)	144	-	82	m ² /g
Schüttdichte	904 ⁽¹⁾	1295 ⁽¹⁾	887 ⁽¹⁾	kg/m ³
Partikeldichte	-	2650	-	kg/m ³
Schüttwinkel	28,9 ⁽¹⁾	34,4 ⁽¹⁾	31,9 ⁽¹⁾	°
Partikeldurchmesser d _p	81 ⁽¹⁾	112 ⁽¹⁾	72 ⁽¹⁾	µm

3.3.2 Bettmaterialien

In dieser Arbeit wurden drei unterschiedliche Bettmaterialien eingesetzt.

Ein Katalysator mit dem Handelsnamen „Nektor“ der Firma Grace GmbH & Co. KG wurde von der Firma OMV AG bereitgestellt. Es handelt sich dabei um einen Gleichgewichtskatalysator, der bereits in einer industriellen FCC-Anlage in Verwendung war. Katalysatoren der Produktfamilie Nektor sind für die Prozessierung von schweren Einsätzen mit hohen Metallgehalten entwickelt worden. Sie besitzen ein hohes Zeolith/Matrix-Verhältnis und sind deshalb auch für die Produktion von Benzin mit hohen Oktanzahlen im Einsatz.

Feuergetrockneter Quarzsand der Firma Quarzwerke Österreich GmbH wurde als weiteres Bettmaterial verwendet.

Die Firma Grace GmbH & Co. KG stellte zusätzlich einen kommerziell nicht verfügbaren Katalysator aus der Produktionskette zur Verfügung. Der Katalysator besteht laut Hersteller hauptsächlich aus Kaolin und Bindematerial. Der geringe Seltenerdenmetallgehalt bewirkt ein instabileres Kristallgitter und im Vergleich zu Nektor eine Reduktion der Hydrid-Transfer-Reaktionen (siehe Kapitel 2.2.3). In weiterer Folge wird dieser Katalysator als „DevCat“ (Development Catalyst) bezeichnet.

In Tabelle 16 sind wesentliche Spezifikationen der verschiedenen Bettmaterialien gegenübergestellt. Eine etwas geringere Fluidisierbarkeit von Quarzsand ist beim Vergleich der Schüttwinkel erkennbar. In Abbildung 32 sind mikroskopische Aufnahmen der Bettmaterialien abgebildet. Darin ist v.a. eine geringe Sphärizität von Quarzsand ersichtlich.

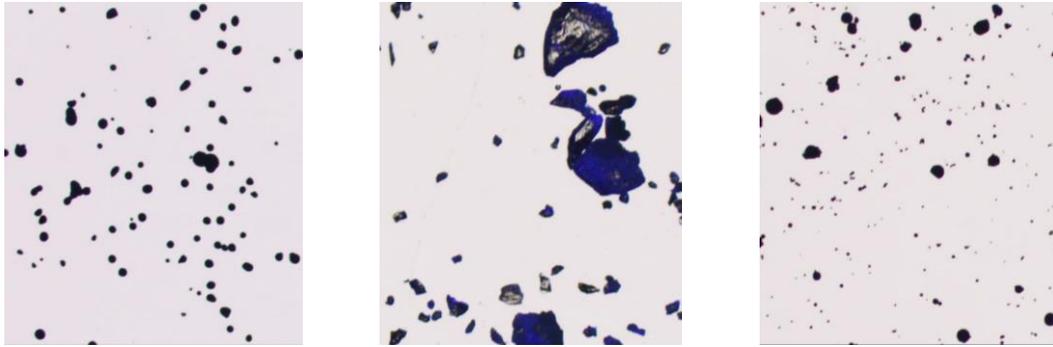


Abbildung 32: Mikroskopische Aufnahmen von Nektor (links), Quarzsand (Mitte) und DevCat (rechts)

In Abbildung 33 ist die Partikelgrößenverteilung und der mittlere Partikeldurchmesser d_p der Bettmaterialien im Lieferzustand gegenübergestellt. Der mittlere Partikeldurchmesser (harmonisches Mittel) wurde nach Gleichung 3.7 berechnet.

$$d_p = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_i}} \quad (3.7)$$

DevCat und Nektor besitzen ähnliche Partikelgrößenverteilungen. Bei DevCat handelt es sich im Gegensatz zu Nektor um einen Katalysator direkt aus der Produktion. Dies erklärt den etwas größeren Feinanteil von DevCat. Quarzsand unterscheidet sich deutlich von den beiden Katalysatoren und ist grobkörniger.

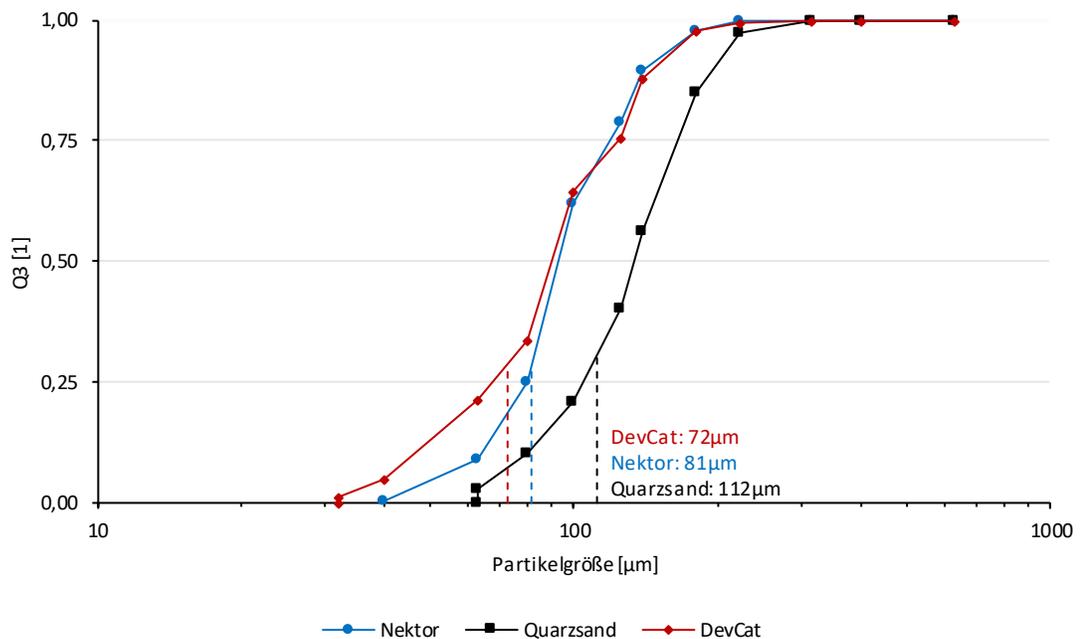


Abbildung 33: Partikelgrößensummenfunktion (Massenverteilung Q_3) und mittlerer Partikeldurchmesser der verschiedenen Bettmaterialien

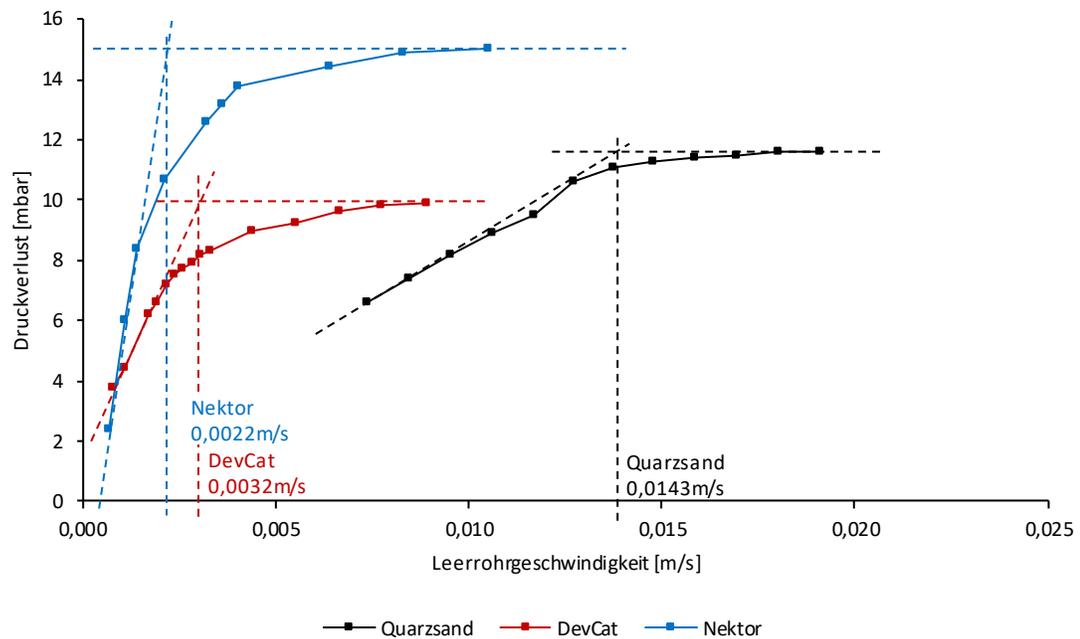


Abbildung 34: Experimentell bestimmter Lockerungspunkt der verwendeten Bettmaterialien

Betrachtet man die Partikeldurchmesser und die Partikeldichte der Bettmaterialien (Katalysatoren $\sim 1500 \text{ kg/m}^3$) lassen sich die beiden Katalysatoren der Geldart-Gruppe A und der Quarzsand der Geldart-Gruppe B zuordnen. Dies macht eine Anpassung der Fluidisierungsvolumenströme in der FCC-Pilotanlage bei Verwendung des Quarzsandes notwendig. In Abbildung 34 ist der unterschiedliche Lockerungspunkt der Katalysatoren und des Quarzsandes zu erkennen. Alle Bettmaterialien wurden vor dieser experimentellen Bestimmung mehrere Tage in der Pilotanlage fluidisiert.

Trotz der unterschiedlichen Eigenschaften konnte bei allen Bettmaterialien ein stationärer Wirbelschichtbetrieb erreicht werden.

4 Versuche zur Optimierung des LCO-Produktes

Ziel dieser Versuchsreihen ist es, unterschiedliche Einflussfaktoren wie Prozessparameter, Bettmaterialien und Feeds auf das Produkt zu untersuchen. Das Hauptaugenmerk liegt auf der Optimierung des LCO-Produktes. Zusätzlich soll eine hohe Konversion des Einsatzes in wertvolle Produkte erzielt werden. In Kapitel 4.4 wird eine Zusammenfassung und Gegenüberstellung der wesentlichen Ergebnisse gegeben. Im Anhang befindet sich eine Zusammenfassung der experimentellen Daten sämtlicher Versuche.

4.1 Versuche mit Nektor

4.1.1 Variation wesentlicher Prozessparameter mit VGO

In dieser Versuchsserie soll der Einfluss ausgewählter Prozessparameter auf das Produkt, insbesondere LCO, ermittelt werden. Die Erhöhung der Ausbeute und Qualität des geforderten Zwischenproduktes LCO kann durch Cracken bei milden Prozessbedingungen erfolgen. Mildere Prozessbedingungen können beim FCC-Prozess u.a. durch Änderung der folgenden Prozessparameter erzielt werden [19]:

- Reduktion der Cracktemperatur
- Reduktion des C/O-Verhältnisses
- Erhöhung der Feedrate

Die Reduktion der Cracktemperatur bewirkt primär eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reduktion des C/O-Verhältnisses führt zu einer geringeren Anzahl an aktiven Säurezentren pro Feed-Molekülen, was eine geringere Aktivität des Katalysators zur Folge hat. Die Erhöhung der Feedrate verringert primär die Reaktionszeit.

Die Versuchsbezeichnungen inklusive der Prozessparameter sind in Tabelle 17 angeführt. Für alle Versuche wurden die Einsatzstoffe VGO und Nektor verwendet. Die Versuche konnten bis zu einer (minimalen) Cracktemperatur von 486°C durchgeführt werden. Das Siedeverhalten des VGOs macht einen stationären Betrieb der Pilotanlage unterhalb dieser

Tabelle 17: Versuche mit VGO und Nektor

Versuch	Cracktemperatur	Feedrate	C/O-Verhältnis
VN_1, VN_2, VN_3, VN_4, VN_5	486-551°C	2,5kg/h	6-16
VN1_1, VN1_2, VN1_3, VN1_4	516-550°C	3,7kg/h	11-17
VN2_1, VN2_2 (C/O-Variation)	551°C	2,5kg/h	21, 39

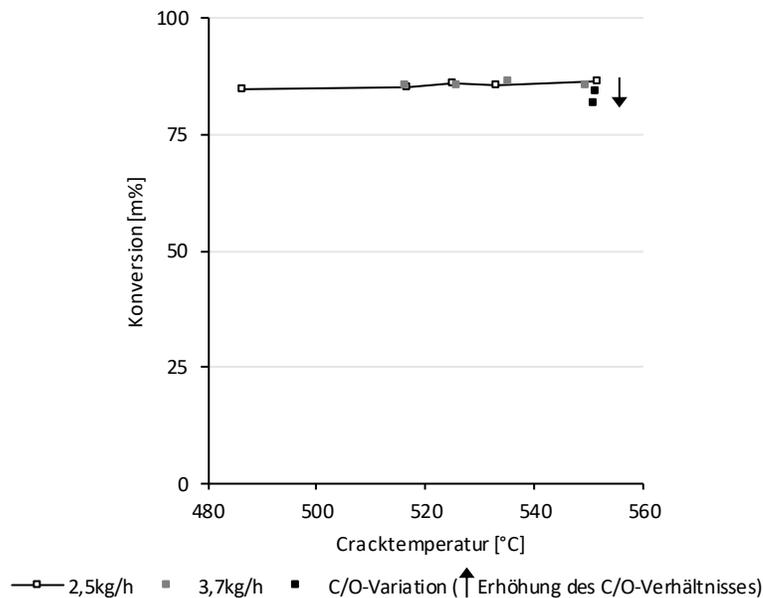


Abbildung 35: Konversion in Abhängigkeit von Cracktemperatur, Feedrate und C/O-Verhältnis (Nektor, VGO)

Temperatur nicht möglich. Die Variation der Cracktemperatur wirkt sich auch auf die Umlaufrate und somit auf das C/O-Verhältnis aus. Die Pilotanlage ermöglicht eine Reduktion dieser Koppelung durch gewisse Maßnahmen im Bodenbereich (Fluidisierung, Kegel). Die Erhöhung des C/O-Verhältnisses bei konstanter Cracktemperatur (VN2_1, VN2_2) wurde hauptsächlich durch Erhöhung der Katalysatormasse in der Pilotanlage erreicht.

Aus Abbildung 35 ist der geringe Einfluss der Cracktemperatur und der Feedrate auf die Konversion zu erkennen. Der Konversionsverlust durch Steigerung des C/O-Verhältnisses ist auf die starke Koksbildung zurückzuführen. Die hohe Koks-Ausbeute könnte durch ineffizientes Strippen im Rückführrohr der Versuchsanlage bei sehr hohen Umlaufraten verursacht werden („stripping coke“), was anlagenspezifisch ist.

In Abbildung 36 und Abbildung 37 sind die Ausbeuten sämtlicher Lumps dargestellt. Die Zusammensetzung von Gas und Benzin (jeweils feedbezogen) ist in Abbildung 38 und in Abbildung 39 dargestellt.

Die Ergebnisse bestätigen die in der Literatur beschriebenen Auswirkungen der Prozessparameter auf das Produkt. Es zeigt sich, dass die Reduktion der Cracktemperatur und des C/O-Verhältnisses, sowie die Erhöhung der Feedrate den tendenziell selben Effekt auf das Produkt haben. Die damit verbundene Reduktion der Crackintensität bewirkt einen Rückgang der Ausbeute an Gas und eine Erhöhung der Ausbeute an Flüssigprodukten (Benzin, LCO und Rückstand).

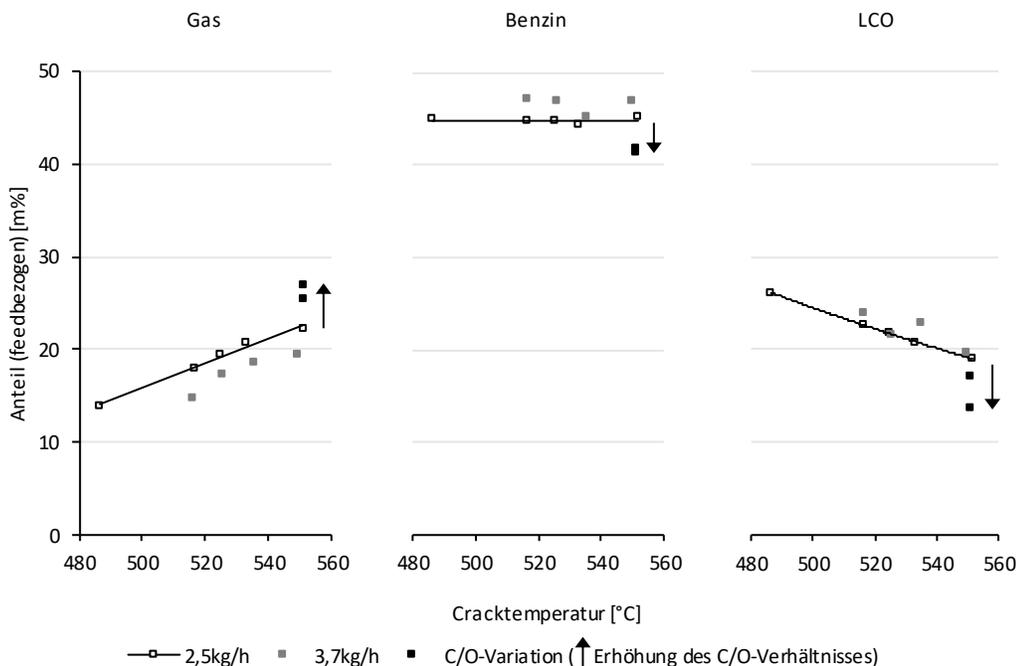


Abbildung 36: Gas, Benzin und LCO in Abhängigkeit von Cracktemperatur, Feedrate und C/O-Verhältnis (Nektor, VGO)

Die Reduktion der Gas-Ausbeute ist auf den starken Rückgang von C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen im Produkt zurückzuführen. Ein Großteil davon sind olefinische Gase. Langkettige Verbindungen werden bei milden Bedingungen weniger häufig zu

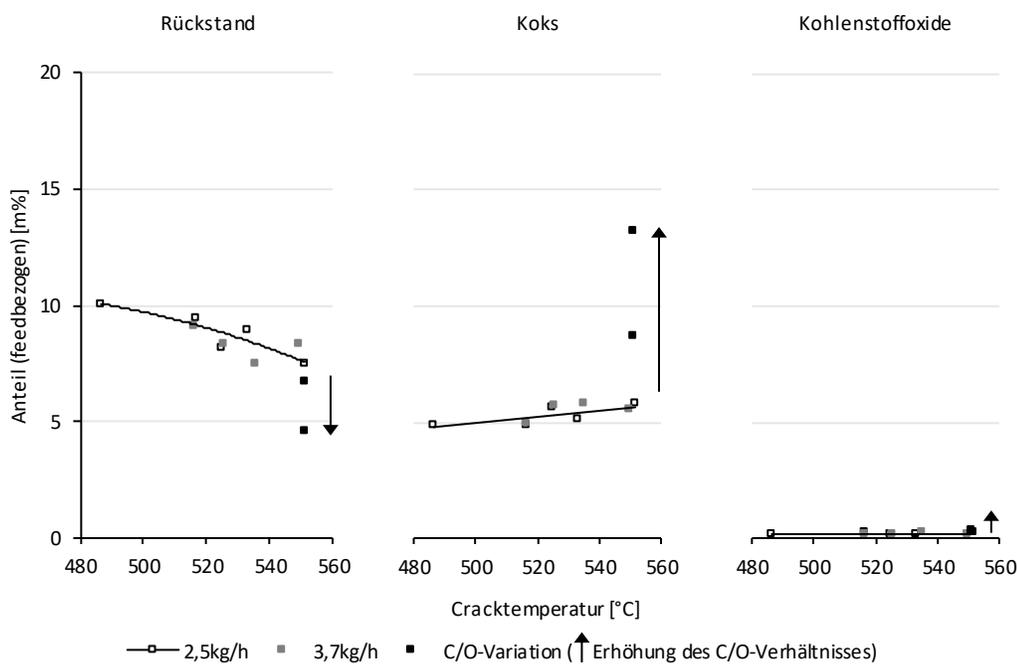


Abbildung 37: Rückstand, Koks und Kohlenstoffoxide in Abhängigkeit von Cracktemperatur, Feedrate und C/O-Verhältnis (Nektor, VGO)

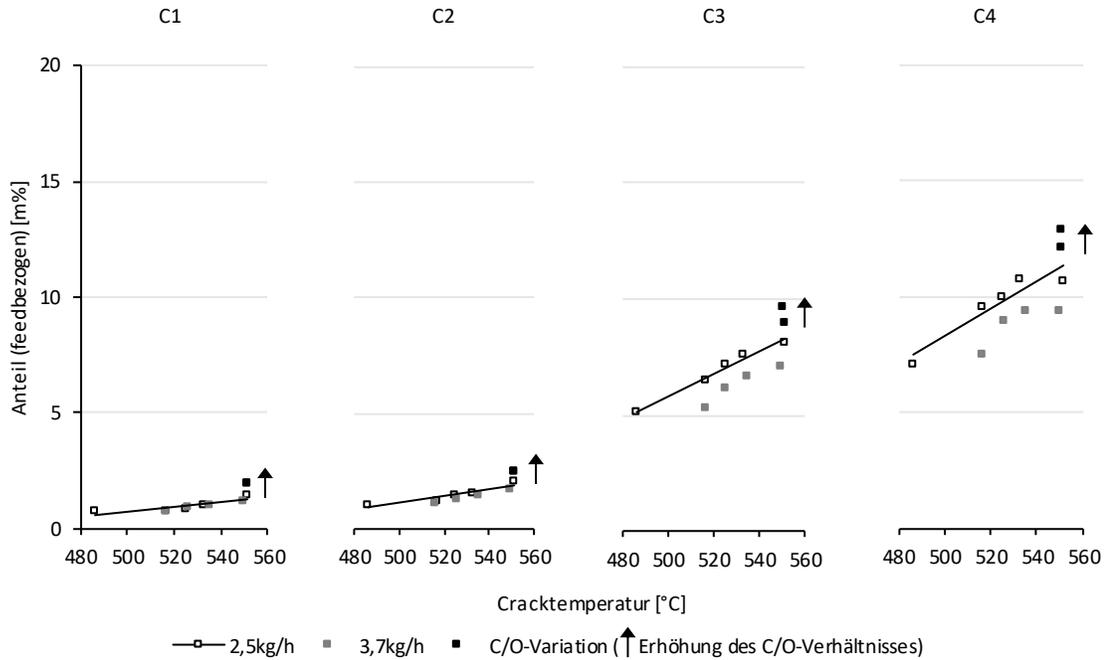


Abbildung 38: C₁-C₄ Kohlenwasserstoffe (feedbezogen) in Abhängigkeit von Cracktemperatur, Feedrate und C/O-Verhältnis (Nektor, VGO)

gasförmigen Kohlenwasserstoffen gecrackt. Dadurch erhöht sich die Ausbeute an höhersiedenden Fraktionen. Der Aromatenanteil im Benzin verringert sich deutlich, da einerseits weniger Aufbaureaktionen von Aromaten stattfinden und andererseits weniger

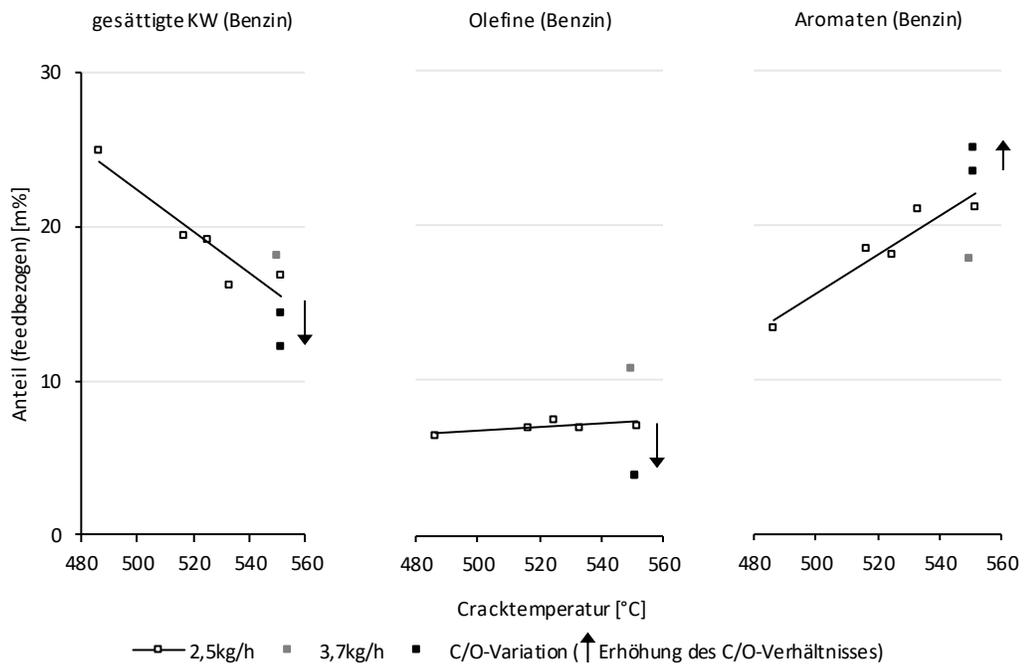


Abbildung 39: Gesättigte Kohlenwasserstoffe, Olefine und Aromaten des Benzins (feedbezogen) in Abhängigkeit von Cracktemperatur, Feedrate und C/O-Verhältnis (Nektor, VGO)

hochsiedende aromatische Strukturen zu niedrigsiedenden Aromaten cracken. Die Oktanzahl des produzierten Benzins fällt deshalb bei milden Crackbedingungen deutlich geringer aus.

Trotz milder Bedingungen reduziert sich die Siedelage des Einsatzes durch den Crackprozess deutlich. So nimmt der Rückstands-Anteil von etwa 75m% im VGO (vergleiche Abbildung 30) auf etwa 10m% im Produkt (Versuch VN_5, 486°C) ab. Unter gewissen Annahmen (36,2m% Aromatenanteil im Feed, keine Aromatenbildung während des Crackens, Koks besteht ausschließlich aus Aromaten) kann ein minimaler Aromatenanteil im LCO+Rückstand mittels Massenbilanz geschätzt werden. Dieser beträgt bei VN_5 (486°C) etwa 50m% und bei VN_1 (551°C) etwa 35m%. Da allerdings auch bei milden Prozessbedingungen Aromaten gebildet werden, ist von einem deutlich höheren Aromatenanteil im LCO+Rückstand auszugehen.

Die Möglichkeit zur Erhöhung der LCO-Ausbeute durch milde Prozessbedingungen kann aufgrund der Ergebnisse bestätigt werden. Eine deutliche Reduktion des Aromatenanteils im LCO ist bei Einsatz eines hocharomatischen Feeds auch bei geringen Crackintensitäten nicht möglich. Zusätzlich verringert sich die Ausbeute an wertvollen Gasen, die Oktanzahl des Benzins geht deutlich zurück und die Ausbeute an unerwünschtem Rückstand erhöht sich. Eine Reduktion der Crackintensität zur Erzeugung von qualitativem LCO ist bei Einsatz von VGO nicht sinnvoll.

4.1.2 Variation der Cracktemperatur mit Pflanzenölen

Da Pflanzenöle im Gegensatz zu VGO keine Aromaten und kaum Schwefelverbindungen beinhalten, sind sie als Einsatzstoffe zur Produktion von hochwertigem LCO besser geeignet. In dieser Versuchsserie wurden deshalb Versuche mit zwei unterschiedlichen Pflanzenölen und Nektor durchgeführt. Als Feeds wurden Soja- (Bromzahl: 83,6) und Palmöl (Bromzahl: 32,5-35,2) verwendet. Ein Großteil der am Markt verfügbaren Pflanzenöle lässt sich hinsichtlich der Bromzahl zwischen diesen beiden Feeds einordnen, siehe Abbildung 31. Die verschiedenen Bromzahlen der Pflanzenöle ergeben eine unterschiedliche Reaktivität. Der Einfluss dieser unterschiedlichen Reaktivität auf das Produkt soll untersucht werden. Durch Absenkung der Cracktemperatur soll zusätzlich die Ausbeute und die Qualität des LCO-Produktes verbessert werden.

Die durchgeführten Versuche sind in Tabelle 18 aufgelistet. Die Versuchsreihe mit VGO und Nektor ist bereits in Kapitel 4.1.1 verwendet worden und dient hier als Referenz. Das C/O-Verhältnis ist bei den Versuchen mit Pflanzenölen etwas höher als bei den Versuchen mit VGO.

Tabelle 18: Versuche mit Nektor und diversen Feeds

Versuch	Feed	Cracktemperatur	Feedrate	C/O-Verhältnis
VN_1 - VN_5	VGO	486 - 551°C	2,5kg/h	6 - 15
SN_1 - SN_5	Sojaöl	430 - 552°C	2,5kg/h	13 - 26
PN_1 - PN_4	Palmöl	458 - 541°C	2,5kg/h	10 - 22

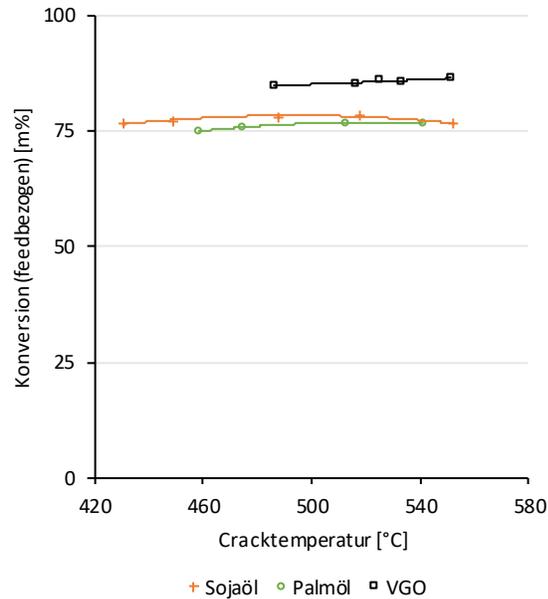


Abbildung 40: Konversion bei Nektor (Sojaöl, Palmöl und VGO)

In Abbildung 40 ist die Konversion, in Abbildung 41 und Abbildung 42 sind die Ausbeuten der einzelnen Lumps dargestellt. Die Zusammensetzung von Gas und Benzin ist in Abbildung 43 und in Abbildung 44 dargestellt.

Die tendenzielle Auswirkung einer Reduktion der Cracktemperatur auf das Produkt wurde bereits im Kapitel 4.1.1 besprochen. Die darin beschriebenen Erkenntnisse sind auf die Versuche mit Pflanzenölen übertragbar. Deutlich erkennbar ist das ausgeprägte Benzinmaximum, welches durch den erweiterten Bereich der Temperaturvariation mit den Pflanzenölen ersichtlich wird.

Die Konversion von Pflanzenölen fällt im Vergleich zu VGO etwas geringer aus. Der Unterschied ist im Sauerstoffanteil der Pflanzenöle begründet. Dieser entweicht bei Verwendung von Katalysatoren größtenteils als Wasser und trägt somit nicht zur Konversion bei. Trotz der großen chemischen Unterschiede der Einsatzstoffe ist das Produktspektrum bei Einsatz von VGO und Pflanzenölen sehr ähnlich. Das VGO erzeugt höhere Mengen an org. Flüssigprodukten und etwas weniger Koks. Dies wird zum Teil durch das geringere C/O-Verhältnis verursacht. Das Produkt ist insgesamt aromatenreicher. Bei Verwendung von Pflanzenölen entstehen höhere Anteile an Kohlenstoffoxiden und es entsteht Wasser.

Vergleicht man die Produkte beider Pflanzenöle miteinander, so sind keine gravierenden Unterschiede erkennbar. Die Verwendung von Palmöl bewirkt, trotz geringfügig niedrigerer C/O-Verhältnisse, eine Verschiebung der Produktausbeute von LCO zu Gas. Die Ausbeute an Rückstand ist nahezu gleich. Betrachtet man die Zusammensetzung von Gas und Benzin, so ist bei Palmöl eine Tendenz zur verstärkten Bildung von Olefinen (C₄ und Benzin) erkennbar. Die durch Aufbaureaktionen entstehenden Aromaten sind bei

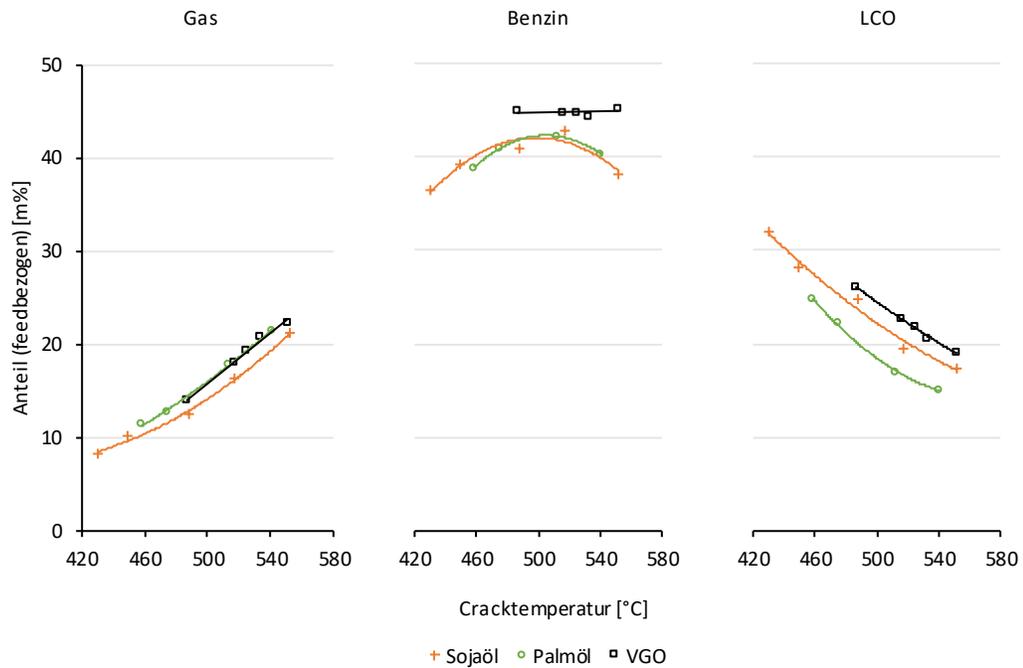


Abbildung 41: Gas, Benzin und LCO bei Nektor (Sojaöl, Palmöl und VGO)

Palmöl unabhängig von der Cracktemperatur (geringfügig) weniger vorhanden. Palmöl produziert im Vergleich zu Sojaöl etwas höhere Mengen an Wasser und Kohlenstoffoxiden. Der Grund dafür liegt unter anderem an dem geringfügig höheren

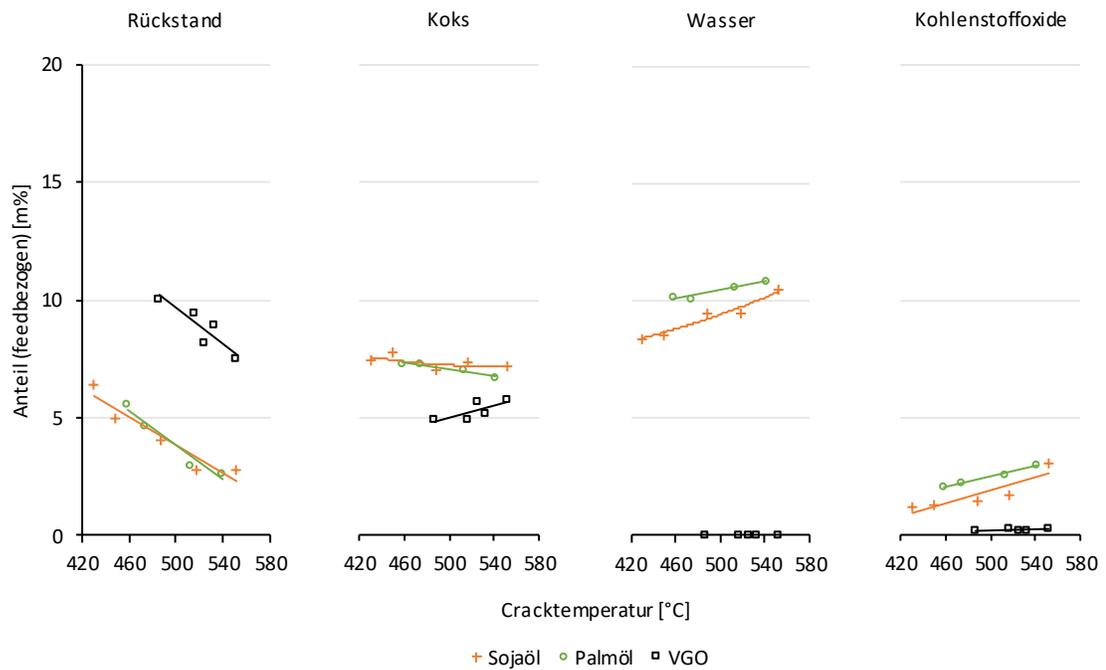


Abbildung 42: Rückstand, Koks, Wasser und Kohlenstoffoxide bei Nektor (Sojaöl, Palmöl und VGO)

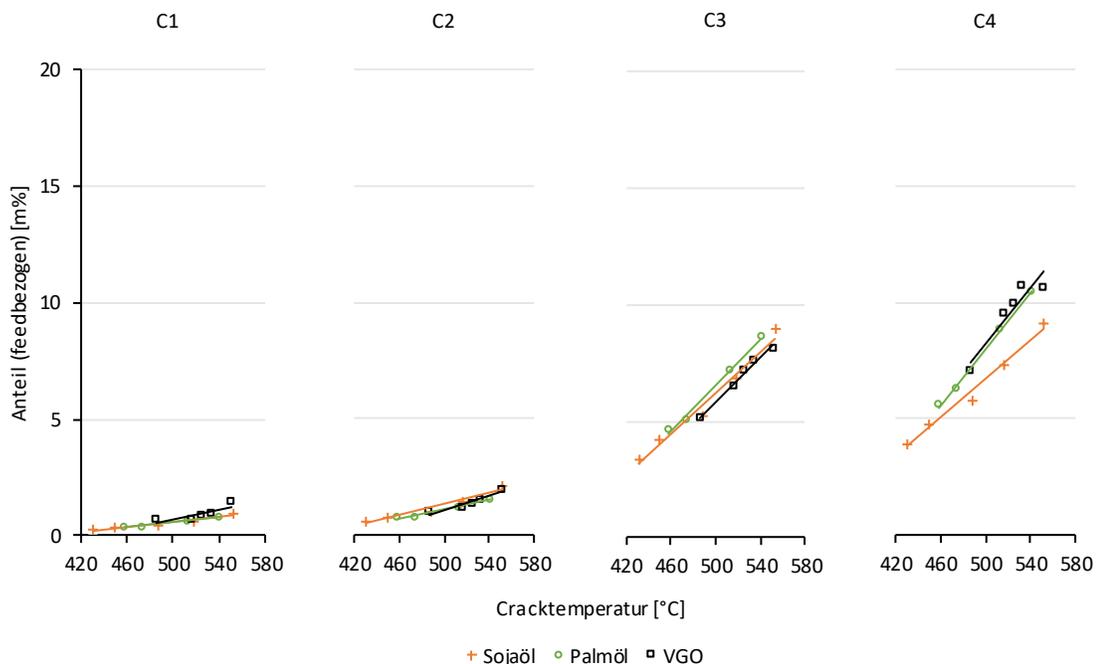


Abbildung 43: C₁-C₄ Kohlenwasserstoffe bei Nektor (Sojaöl, Palmöl und VGO)

Sauerstoffanteil des Palmöls. In Abbildung 45 ist der gemessene Sauerstoffanteil des gesamten org. Flüssigproduktes angeführt. Die Art der sauerstoffhaltigen Verbindungen und die Verteilung auf die einzelnen Lumps ist unbekannt. Die Messungen zeigen, dass

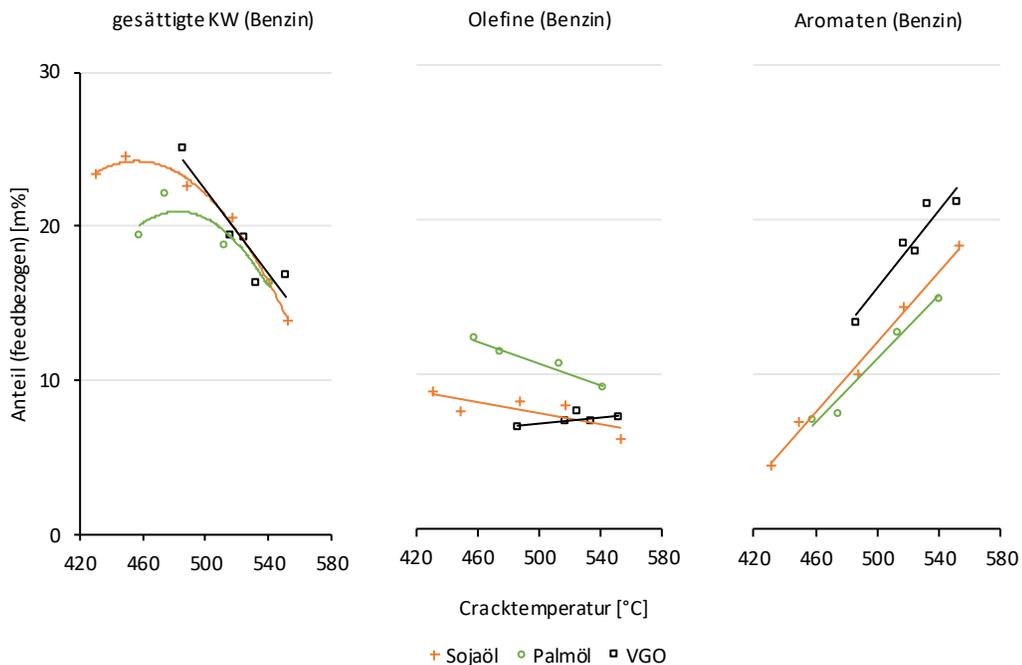


Abbildung 44: Gesättigte Kohlenwasserstoffe, Olefine und Aromaten des Benzins bei Nektor (Sojaöl, Palmöl und VGO)

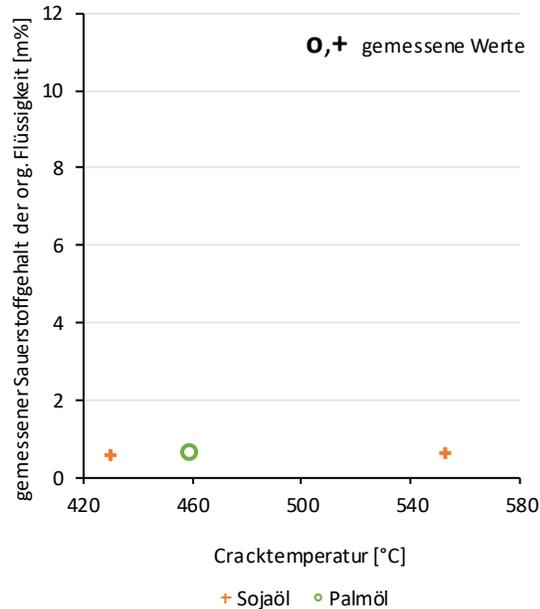


Abbildung 45: Gemessener Sauerstoffgehalt des organischen Flüssigproduktes bei Nektor (Sojaöl, Palmöl)

bei Verwendung von Nektor, unabhängig vom Pflanzenöl, der Sauerstoffgehalt des org. Flüssigproduktes im gesamten Temperaturbereich bei etwa 0,6m% liegt. Dies entspricht weniger als 5m% des eingebrachten Sauerstoffs und bedeutet eine sehr gute Deoxygenierung zu Wasser und Kohlenstoffoxiden. Die Deoxygenierungsreaktionen laufen bei beiden Pflanzenölen und unabhängig von der Cracktemperatur in gleicher Intensität ab.

Der Einfluss unterschiedlicher Fettsäuremuster auf das Produkt ist verglichen mit dem Einfluss der Cracktemperatur als gering einzustufen. Eine geringere Reaktivität von Palmöl konnte nicht eindeutig festgestellt werden. Der Einsatz von Palmöl bewirkt zwar einen leichten Anstieg kurzketziger Olefine bei gleichzeitigem Rückgang der gebildeten Aromaten im Benzin, die LCO-Ausbeute fällt aber trotz gleicher Ausbeute an Rückstand geringer aus. Der Sauerstoffgehalt des org. Flüssigproduktes ist gering und unabhängig vom verwendeten Pflanzenöl.

4.2 Versuche mit Quarzsand

Der Einsatz von Quarzsand als Bettmaterial in der Pilotanlage bewirkt ein thermisches Cracken des Feeds. Quarzsand fungiert primär als Wärmeträger vom Regenerator in den Reaktorbereich. Zusätzlich gelangt der gebildete Koks durch die Partikelzirkulation in den Regenerator, wo dieser abgebrannt wird. Dadurch wird ein kontinuierlicher Prozess ermöglicht. Im Folgenden werden Versuche mit Quarzsand bei unterschiedlichen Feedraten und Cracktemperaturen betrachtet.

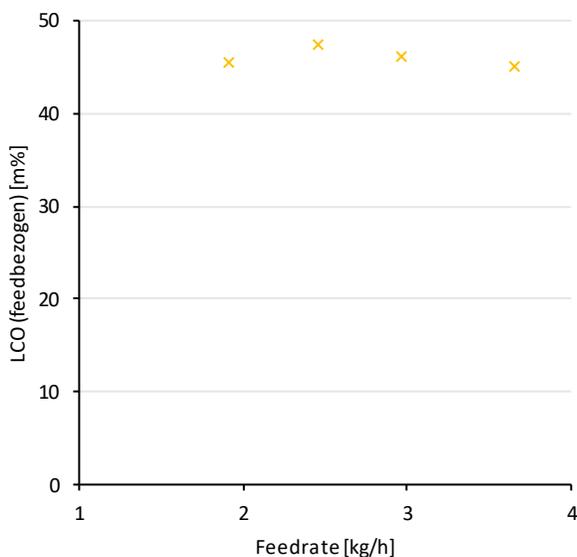


Abbildung 46: Ausbeute von LCO bei Variation der Feedrate mit Quarzsand und Rapsöl

4.2.1 Variation der Feedrate

In dieser Versuchsserie wurde der Einfluss der Feedrate auf das Produkt festgestellt. In Tabelle 19 sind die durchgeführten Versuche aufgelistet. Die Feedrate wurde zwischen 1,9kg/h und 3,7kg/h variiert. Bei konstanter Riserstützfluidisierung und einer Cracktemperatur von ca. 450°C konnte kein stationärer Betrieb unter einer Feedrate von 1,9kg/h erreicht werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Änderung der Feedrate im betrachteten Bereich keinen signifikanten Einfluss auf das Produktspektrum hat. Die Ausbeuten und die Zusammensetzungen der einzelnen Lumps sind bei allen Versuchen nahezu ident. In Abbildung 46 ist die Ausbeute des LCO-Produktes als Funktion der Feedrate dargestellt. Ein signifikanter Anstieg der LCO-Ausbeute ist erst bei deutlich geringeren Verweilzeiten und damit höheren Feedraten zu erwarten.

4.2.2 Variation der Cracktemperatur

In dieser Versuchsserie wurde der Einfluss der Cracktemperatur bei Verwendung von Quarzsand und unterschiedlichen Pflanzenölen untersucht. In Tabelle 20 sind die durchgeführten Versuche aufgelistet. Der Einfluss des Prozessparameters Cracktemperatur ist beim thermischen Cracken besonders ausgeprägt. Aus Abbildung 47 ist ersichtlich, dass die Temperaturdifferenz im Reaktor bei hohen Cracktemperaturen deutlich zunahm. Dies ist bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen.

Tabelle 19: Versuche bei unterschiedlicher Feedrate mit Quarzsand und Rapsöl

Versuch	Cracktemperatur	Feedrate	Riserstützfluidisierung
RQ1_1, RQ1_2, RQ1_3, RQ_7	447 - 459°C	1,9 - 3,7kg/h	~5Nl/min

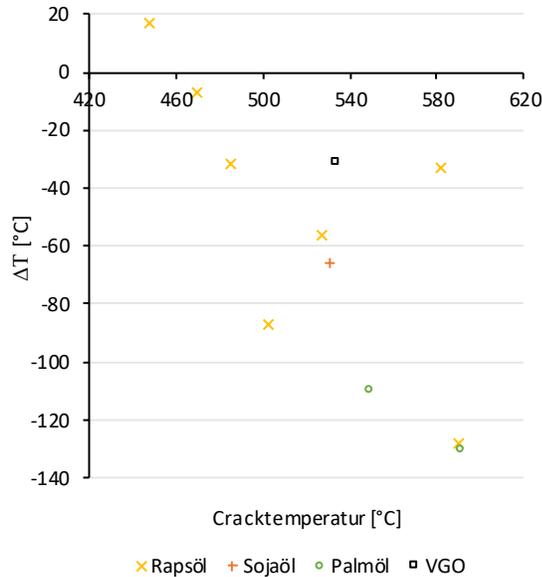


Abbildung 47: Temperaturdifferenz im Reaktor als Funktion der Cracktemperatur

In Abbildung 48 ist die Konversion als Funktion der Cracktemperatur dargestellt. Die Konversion ist bei Einsatz von Pflanzenölen hoch und sinkt mit geringerer Cracktemperatur.

In Abbildung 49 und Abbildung 50 ist der starke Einfluss der Cracktemperatur auf die Produktlumps zu erkennen. Mit abnehmender Cracktemperatur sinken die Ausbeuten an Gas und Benzin. Die Ausbeuten an höhersiedenden Produkten, vor allem LCO, steigen an. Bei einer Cracktemperatur von 450°C konvertiert die Hälfte des Pflanzenöles zu LCO. Die Koks-Ausbeute liegt bei allen Versuchen zwischen 0,8m% und 3,7m%. Bei den thermischen Crackversuchen ist mit einer erhöhten Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Koksausbeute zu rechnen. Die Crackreaktionen finden auch im Produktgasbereich statt, welcher nur teilweise von Quarzsand durchströmt wird. Der sich möglicherweise an der Oberfläche der Pilotanlage ablagernde Koks wird nicht detektiert und verfälscht die Bilanz geringfügig. Ein Vergleich der Versuchsergebnisse mit Literaturdaten ist in Kapitel 4.4.2 gegeben.

Die Verringerung der Cracktemperatur bewirkt einen Rückgang der Ausbeute an Kohlenstoffoxiden. Bei sämtlichen Versuchen wurde keine wässrige Phase gebildet. In Abbildung 51 ist der maximal mögliche Sauerstoffgehalt der org. Flüssigkeit und die Sauerstoffverteilung dargestellt. Der Sauerstoffgehalt des org. Flüssigproduktes wurde bei

Tabelle 20: Versuche mit Quarzsand und diversen Feeds

Versuch	Feed	Cracktemperatur	ΔT	Feedrate
SQ_1	Sojaöl	530°C	-66°C	2,4kg/h
RQ_1 - RQ_7	Rapsöl	447 - 590°C	17 - -128°C	2,5kg/h
PQ_1, PQ_2	Palmöl	549 - 591°C	-110 - -130°C	2,4kg/h
VQ_1	VGO	533°C	-31°C	2,4kg/h

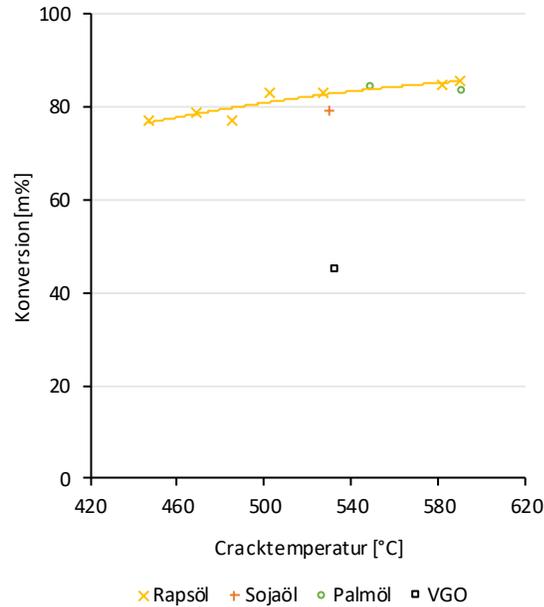


Abbildung 48: Konversion bei Quarzsand (Rapsöl, Sojaöl, Palmöl und VGO)

Versuch RQ_7 (447°C) und RQ_2 (580°C) analytisch bestimmt. Der gemessene Sauerstoffanteil im org. Flüssigprodukt beträgt 9,6m% beziehungsweise 7,4m%. Mehr als 75m% des eingebrachten Sauerstoffes verbleibt bei 450°C im Flüssigprodukt. Bei Versuch RQ_7 wurde der Sauerstoffanteil der einzelnen org. Flüssigprodukte gemessen. Es zeigt sich, dass der Sauerstoff gleichmäßig in Form verschiedener Oxygenate in den org. Flüssigprodukten verteilt ist. Dies ist für die Erzeugung qualitativ hochwertiger Kraftstoffe nicht wünschenswert.

In Abbildung 52 und Abbildung 53 ist die Zusammensetzung von Gas, Benzin und LCO (feedbezogen) dargestellt. Eine Reduzierung der Cracktemperatur bewirkt eine geringere Bildung sämtlicher gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Deutlich ausgeprägt ist die Reduktion der (größtenteils olefinischen) C₂- und C₃-Kohlenwasserstoffe. Es bilden sich bei allen Cracktemperaturen nahezu keine verzweigten C₄-Kohlenwasserstoffe. Im Siedebereich von Benzin sind die aliphatischen Kohlenwasserstoffe größtenteils gesättigt. Diese gesättigten Kohlenwasserstoffe bilden im Benzin ein Maximum zwischen 500°C und 550°C aus. Dies ist bei den Olefinen nicht erkennbar, wenngleich diese auch nur in geringen Mengen vorhanden sind. Der Anteil an Aromaten im Benzin ist gering und sinkt bei Reduktion der Cracktemperatur. Da die Aromaten durch Aufbaureaktionen entstehen, ist ein Zusammenhang zwischen dem Anteil an Aromaten im Benzin und im LCO wahrscheinlich. Dies konnte experimentell teilweise bewiesen werden, siehe Abbildung 53 (rechts). Die gebildeten Aromaten verlaufen zwischen 420°C und 520°C im Siedebereich von Benzin und LCO nahezu identisch. Der Anteil der Aromaten im LCO beträgt bei Versuch RQ_7 (447°C) ca. 31m% (LCO-bezogen). Durch die geringen Reaktionsraten, dem in der Literatur dargestellten Reaktionsschema (siehe Abbildung 14) und dem hohen Sauerstoffanteil des LCO-Produktes, liegt die Vermutung nahe, dass das

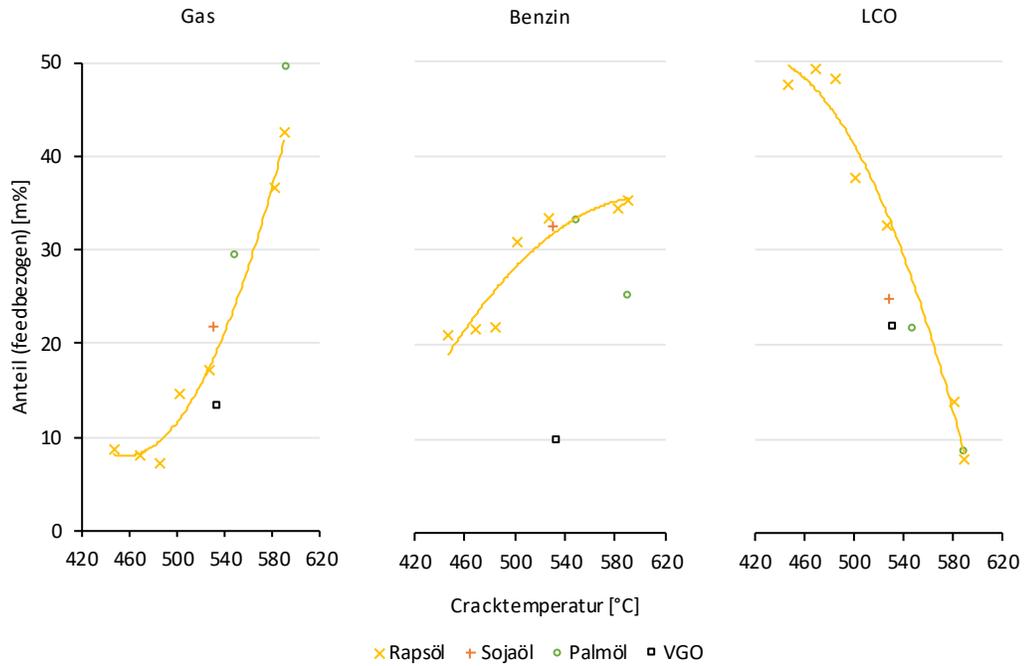


Abbildung 49: Gas, Benzin und LCO bei Quarzsand (Rapsöl, Sojaöl, Palmöl und VGO)

LCO-Produkt bei Einsatz von Pflanzenölen zu einem größeren Anteil aus freien Fettsäuren besteht. Die Betrachtung des Siedeverlaufes des org. Flüssigproduktes bestätigt, dass beim thermischen Cracken große Anteile einzelner Komponenten in

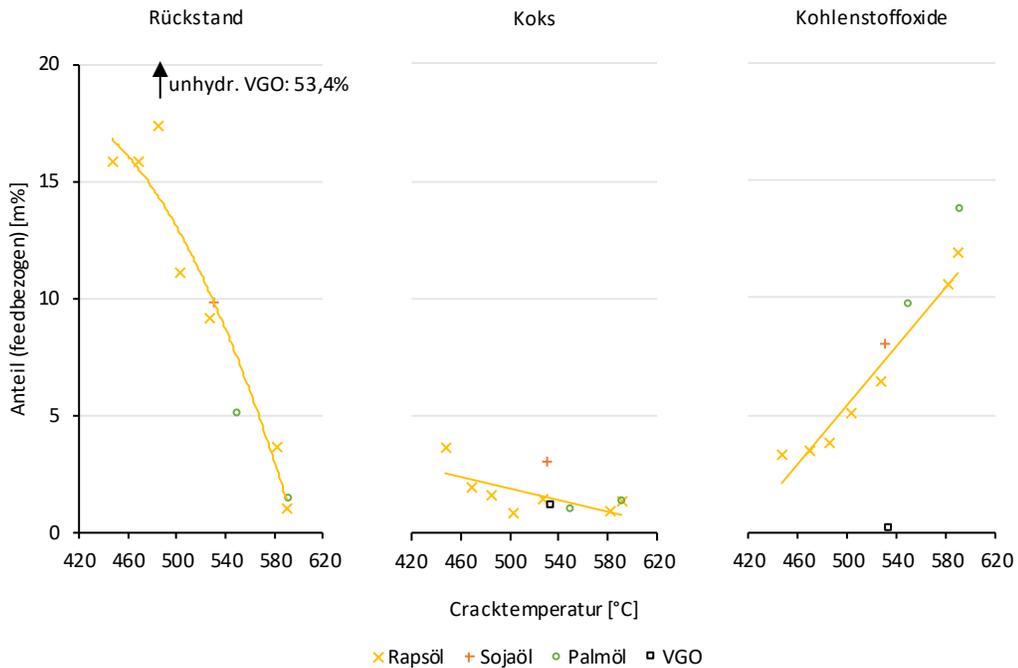


Abbildung 50: Rückstand, Koks und Kohlenstoffoxide bei Quarzsand (Rapsöl, Sojaöl, Palmöl und VGO)

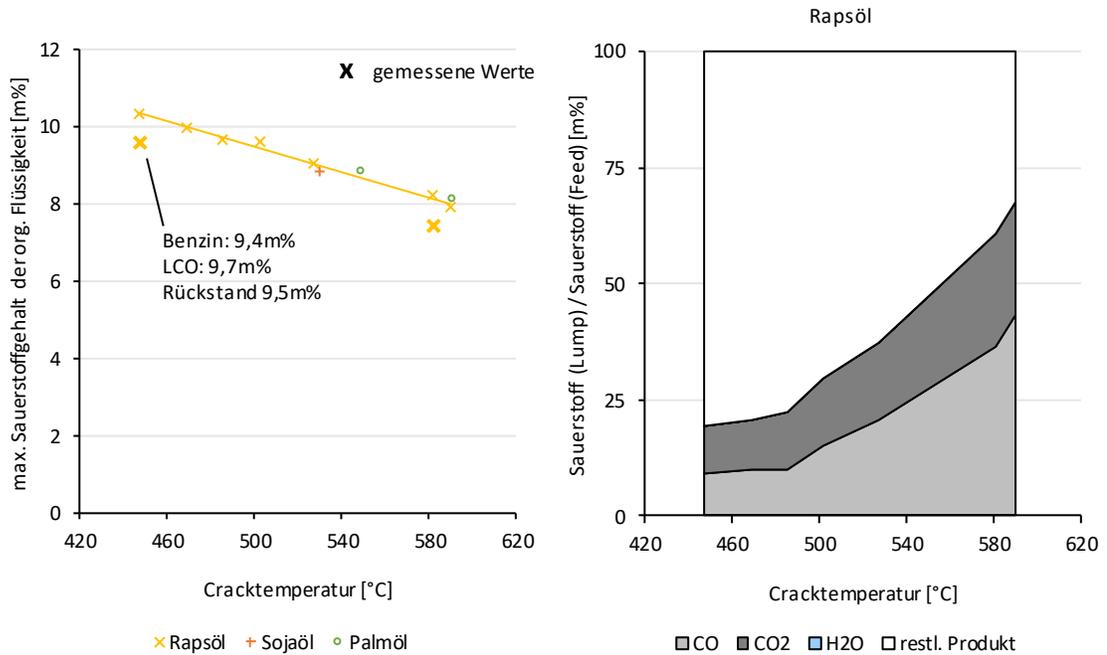


Abbildung 51: Maximal möglicher Sauerstoffgehalt des organischen Flüssigproduktes (links) und Sauerstoffverteilung in den Lumps (rechts) bei Quarzsand (Rapsöl, Sojaöl, Palmöl)

höheren Siedelagen vorhanden sind. Versuche mit Palmöl waren bei einer Cracktemperatur unter 550°C mit der verwendeten Kondensationsapparatur nicht möglich. Das Produkt beinhaltet Stoffe mit hohen Schmelzpunkten, die in der

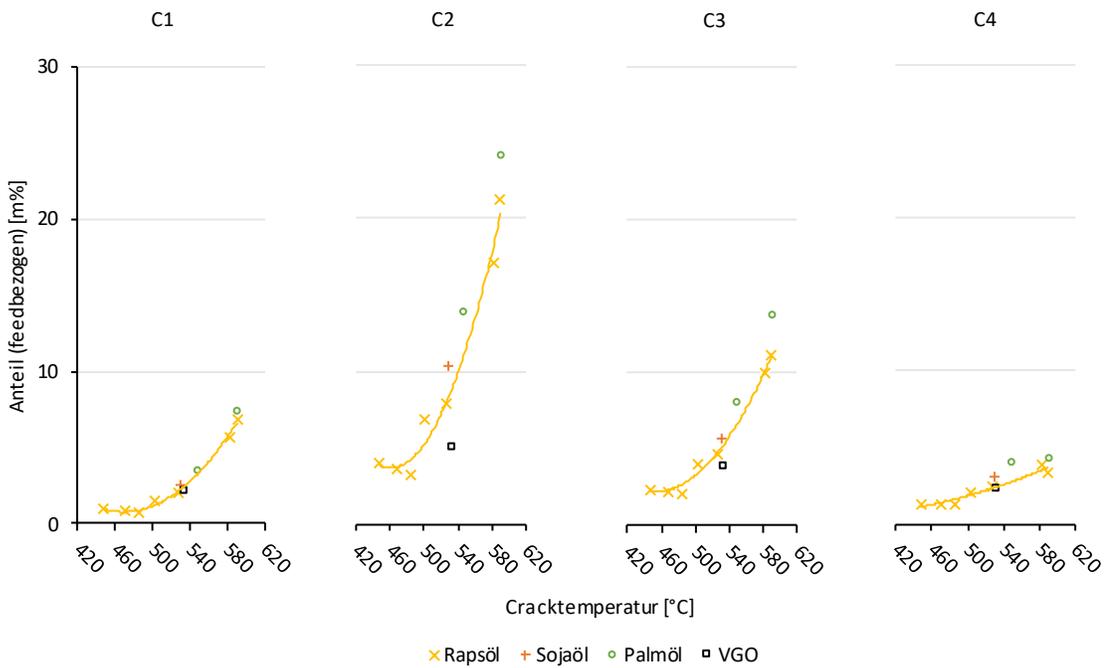


Abbildung 52: C₁-C₄ Kohlenwasserstoffe bei Quarzsand (Rapsöl, Sojaöl, Palmöl und VGO)

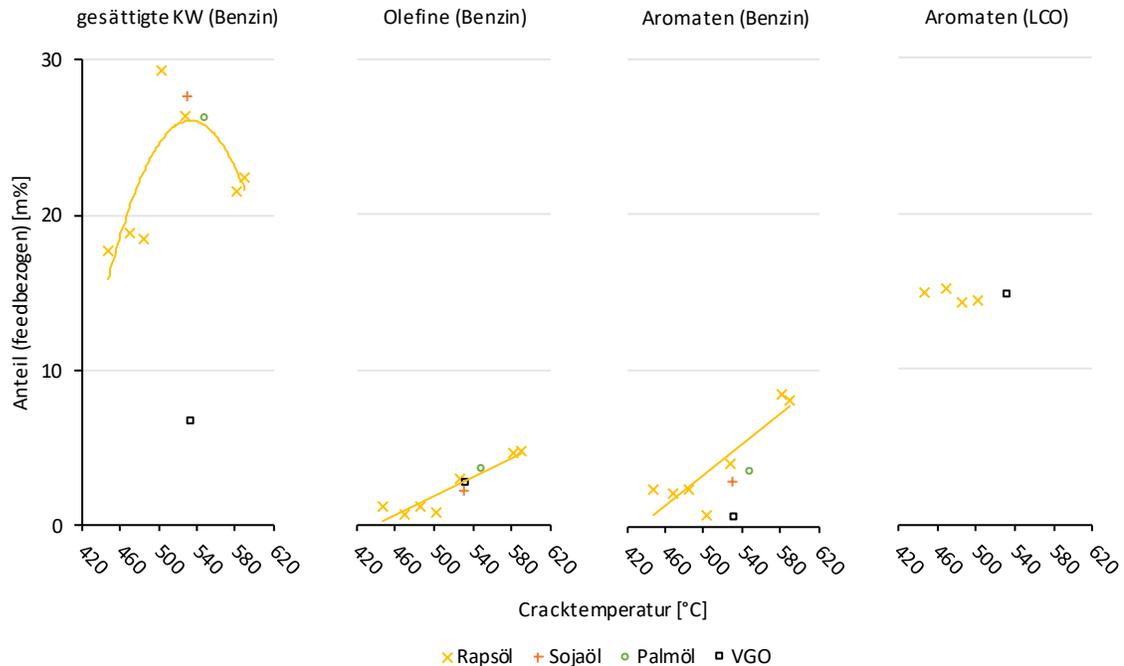


Abbildung 53: Gesättigte Kohlenwasserstoffe, Olefine und Aromaten im Benzin und Aromaten im LCO bei Quarzsand (Rapsöl, Sojaöl, Palmöl und VGO)

Kondensationsapparatur ausfielen und die Leitungen blockierten. Bei diesen Komponenten könnte es sich u.a. um freie Palmitinsäure (gesättigte Fettsäure, Schmelzpunkt 63°C) handeln. Im Gegensatz zu Soja- und Rapsöl besteht Palmöl zu einem großen Anteil (~43m%) aus Palmitinsäure (gebunden). Dies bekräftigt die Annahme, dass sich im LCO größere Mengen an freien Fettsäuren befinden.

Die Versuche mit Quarzsand zeigen, dass hohe LCO-Ausbeuten bei geringer Aromatenbildung möglich sind. Die geringe Deoxygenierung und der damit einhergehende hohe Sauerstoffanteil in sämtlichen org. Flüssigprodukten macht thermisches Cracken von Pflanzenölen unzuweckmäßig. Bei hohen Cracktemperaturen (>600°C) bildet sich viel Gas mit hohen Ethylen- und Propylen-Anteilen.

4.3 Versuche mit DevCat

Der Einsatz des Katalysators Nektor führt bei milden Prozessbedingungen zu einer hohen LCO-Produktqualität, allerdings bei geringen LCO-Ausbeuten. Katalytisch inaktiver Quarzsand führt zu hohen LCO-Ausbeuten und reduzierter Aromatenbildung. Allerdings beinhaltet das Flüssigprodukt inakzeptabel hohe Sauerstoffmengen, weshalb die Verwendung eines sauren Katalysators zur Gewinnung eines sauerstoffärmeren Flüssigproduktes notwendig ist. Durch den Einsatz eines Katalysators mit geringerer Aktivität als Nektor soll eine höhere LCO-Ausbeute bei guter Produktqualität erreicht werden. Die Eigenschaften des für diese Zwecke verwendeten Katalysators DevCat sind in Kapitel 3.3.2 angeführt.

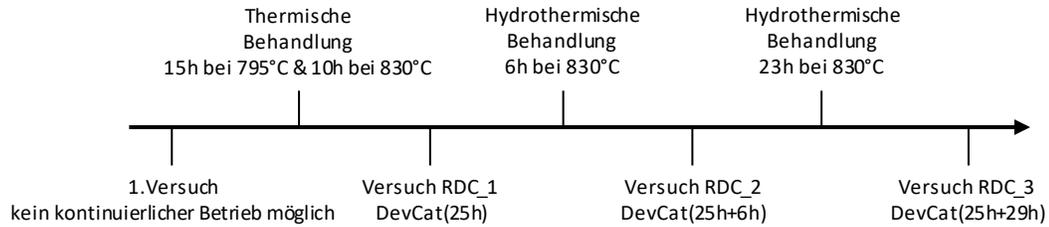


Abbildung 54: Versuchsprogramm zur Konditionierung von DevCat

Erste Versuche mit DevCat zeigten, dass dieser direkt aus der Produktion entnommene Katalysator eine zu hohe Aktivität aufweist. Dies machte einen kontinuierlichen Betrieb der Pilotanlage unmöglich. Es musste deshalb eine Konditionierung des Katalysators durchgeführt werden. DevCat besitzt einen geringen Seltenerdenmetallgehalt, wodurch eine starke Reduktion der Katalysatoraktivität mittels Dealuminierung möglich ist. Mit dem konditionierten Katalysator und diversen Feeds wurden anschließend Versuche bei unterschiedlichen Cracktemperaturen durchgeführt.

4.3.1 Konditionierung

Im ersten Versuch mit DevCat, welcher als Frischkatalysator geliefert wurde, konnte kein stationärer Betrieb erreicht werden. Der Grund hierfür lag an der starken Koksproduktion im Kontaktbereich des hochaktiven Katalysators mit dem Feed. Der Ablauf der notwendig gewordenen Konditionierung des Katalysators DevCat ist in Abbildung 54 dargestellt. Der erste Konditionierungsschritt bestand aus einer zweistufigen thermischen Behandlung des Katalysators. Die Aktivität wurde dadurch soweit reduziert, dass ein erster kontinuierlicher Versuch (RDC_1) möglich wurde. Der Katalysator wies weiterhin eine zu hohe Aktivität auf, die durch eine thermische Behandlung des Katalysators mit Wasserdampf weiter reduziert wurde. Diese Behandlung entspricht einer gewollten Dealuminierung, wie sie in Abbildung 12 dargestellt ist. Der anschließende Versuch RDC_2 zeigte eine geringfügige Verbesserung des Produktspektrums. Daraufhin wurde die hydrothermische Behandlung des Katalysators intensiviert. Mit dem erhaltenen Katalysator DevCat(25h+29h) wurde der Versuch RDC_3 durchgeführt.

Die Versuche zur Beurteilung der Konditionierungsschritte sind in Tabelle 21 angeführt. Das C/O-Verhältnis ist bei Versuch RDC_1 etwas geringer als bei den beiden anderen Versuchen.

Konversion und Ausbeuten der Produktlumps sind in Abbildung 55 dargestellt. Mit zunehmender Konditionierung des Katalysators ist ein leichter Rückgang in der Konversion und eine Verschiebung des Produktspektrums in Richtung Benzin und LCO

Tabelle 21: Versuche zur Konditionierung von DevCat

Versuch	Feed	Cracktemperatur	Feedrate	C/O-Verhältnis
RDC_1 - RDC_3	Rapsöl	548 - 550°C	2,5kg/h	34 - 40

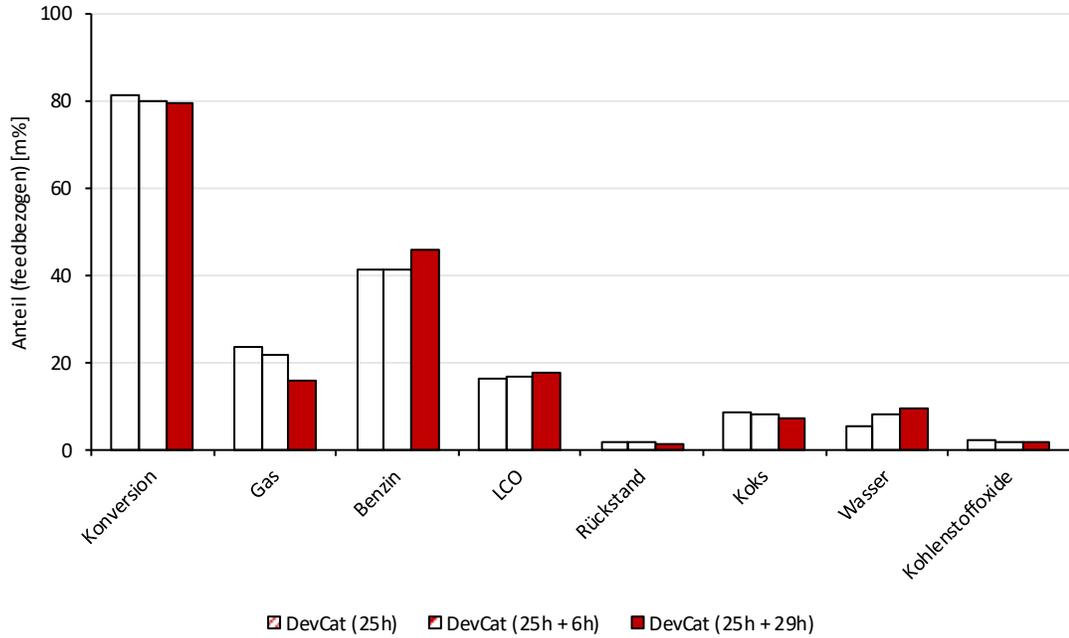


Abbildung 55: Konversion und Lumps bei unterschiedlich konditioniertem DevCat (Rapsöl, 550°C)

zu beobachten. Die Koksausbeute nimmt leicht ab. Generell ist die Auswirkung der Konditionierung auf die Produktausbeuten bei den gewählten Prozessbedingungen gering.

Die Zusammensetzung von Gas und Benzin ist in Abbildung 56 dargestellt. Mit stärkerer

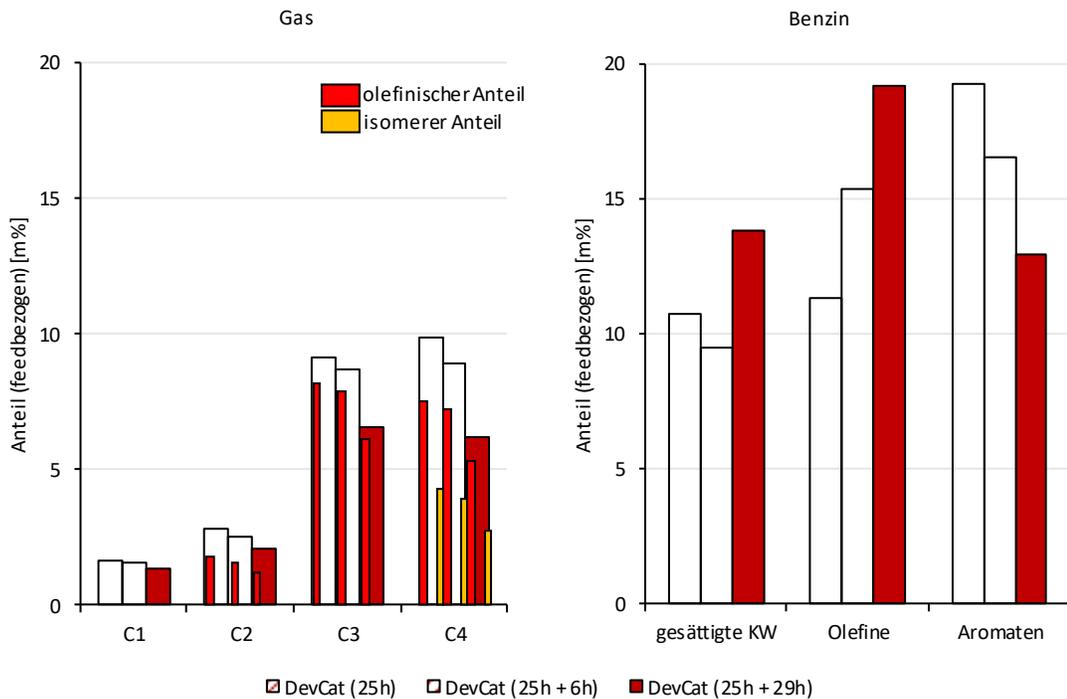


Abbildung 56: C₁-C₄ Kohlenwasserstoffe (links) und gesättigte Kohlenwasserstoffe, Olefine und Aromaten des Benzins (rechts) bei unterschiedlich konditioniertem DevCat (Rapsöl, 550°C)

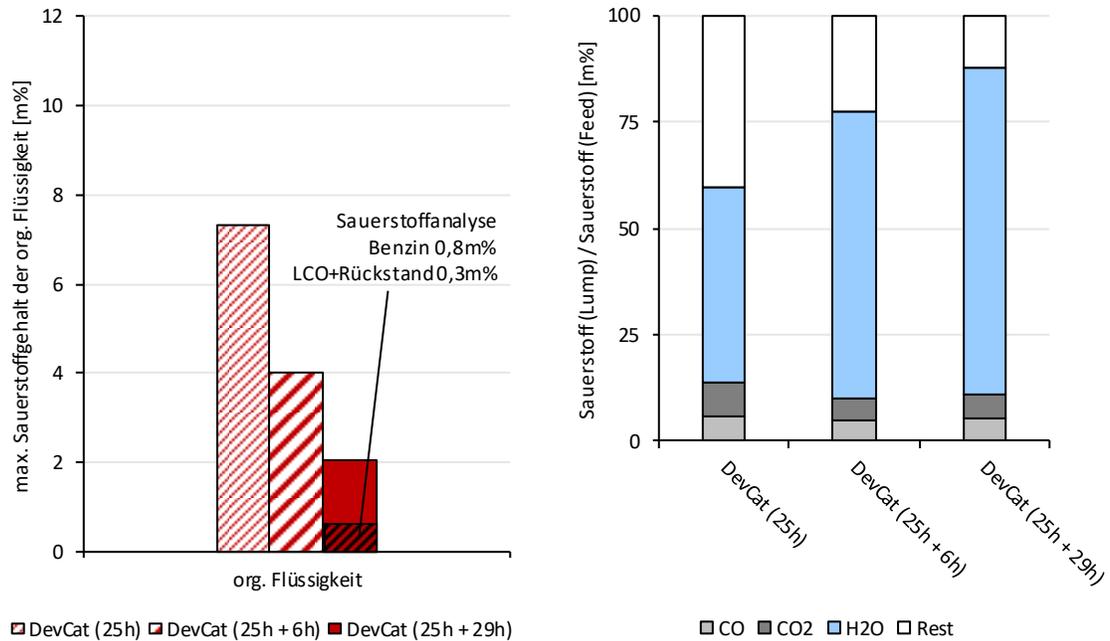


Abbildung 57: Maximal möglicher Sauerstoffgehalt des organischen Flüssigproduktes (links) und Sauerstoffverteilung in den Lumps (rechts) bei unterschiedlich konditioniertem DevCat (Rapsöl, 550°C)

Konditionierung ergibt sich ein deutlicher Rückgang aller gasförmigen Kohlenwasserstoffe, insbesondere der C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe. Der olefinische Anteil am Gas nimmt etwas zu. Im Benzin ist ein starker Anstieg der aliphatischen Kohlenwasserstoffe erkennbar, vor allem der Olefine. Bei geringeren Katalysatoraktivitäten akkumulieren längere Bruchstücke im Siedebereich von Benzin. Die Aromatenbildung und die Isomerisierung nehmen mit geringerer katalytischer Aktivität ab.

Die Ausbeute an Kohlenstoffoxiden nimmt mit zunehmender Konditionierung leicht ab. Ein umgekehrtes Verhalten ist bei der Ausbeute von Wasser erkennbar. Diese nimmt interessanterweise mit stärkerer Konditionierung zu. Dies ist möglicherweise mit einer teilweisen Zerstörung der Kristallstruktur und der damit einhergehenden leichteren Zugangsmöglichkeit für größere Sauerstoffverbindungen zu erklären. Der Sauerstoffgehalt von Benzin und LCO+Rückstand wurde bei Versuch RDC_3 gemessen, siehe Abbildung 57. Die Messung ergab einen Sauerstoffgehalt von 0,8m% im Benzin und 0,3m% im LCO+Rückstand. Dies bestätigt die starke katalytische Wirkung der Säurezentren auf die entsprechenden Dehydratationsreaktionen, auch bei geringer Katalysatoraktivität.

Die Ausbeute an LCO nimmt mit stärkerer Konditionierung zu. Der Sauerstoffanteil im LCO ist gering und die Aufbaureaktionen von Aromaten konnten deutlich reduziert werden. Es kann daher angenommen werden, dass im gebildeten LCO große Anteile an aliphatischen Kohlenwasserstoffen vorhanden sind. Die Verwendung des konditionierten

Tabelle 22: Prozessparameter für Versuche mit DevCat(25h+29h)

Versuch	Feed	Cracktemperatur	Feedrate	C/O-Verhältnis
RDC_3 - RDC_8	Rapsöl	434 - 548°C	2,5kg/h	20 - 38
VDC_1	VGO	524°C	2,4kg/h	33
PDC_1 - PDC_3	Palmöl	434 - 523°C	2,4kg/h	16 - 34
SDC_1 - SDC_3	Sojaöl	432 - 524°C	2,5kg/h	18 - 35

Katalysators DevCat ist daher vielversprechend. Generell ist die Ausbeute an LCO bei den gewählten Prozessbedingungen allerdings gering.

4.3.2 Variation der Cracktemperatur mit Pflanzenölen

Mit dem konditionierten Katalysator DevCat(25h+29h) wurden Versuche mit unterschiedlichen Feeds durchgeführt. Der Fokus lag auf dem Einsatz von Rapsöl. Durch Reduktion der Cracktemperatur sollte die Ausbeute und die Qualität des LCO-Produktes erhöht werden. Die durchgeführten Versuche sind in Tabelle 22 angeführt.

Aus Abbildung 58 ist erkennbar, dass die Konversion bei allen Einsätzen mit fallender Cracktemperatur abnimmt. Die stärkste Abnahme ist bei Verwendung von Palmöl zu beobachten.

Die Ausbeuten der einzelnen Produktlumps sind in Abbildung 59 und Abbildung 60 dargestellt. Die Tendenzen der Produktausbeuten sind bei Änderung der Cracktemperatur identisch mit den Nektor-Versuchen, wenngleich sie stärker ausgeprägt sind. Bei einer Cracktemperatur von etwa 430°C und einem C/O-Verhältnis von etwa 19 wurden mit den Pflanzenölen LCO-Ausbeuten zwischen 35m% und 39m% erreicht.

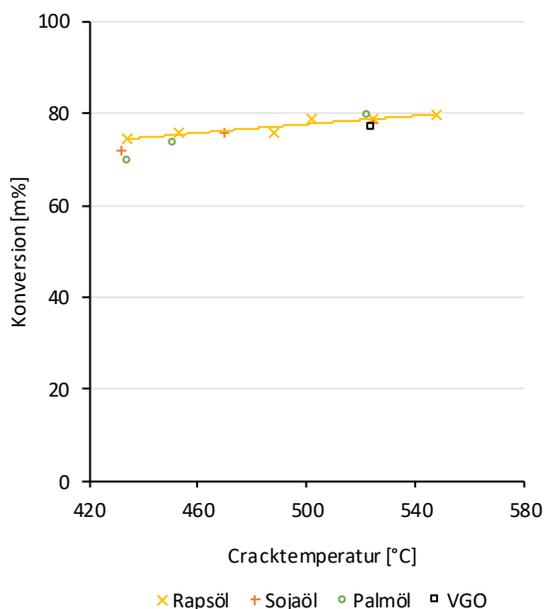


Abbildung 58: Konversion bei DevCat(25h+29h) (diverse Feeds)

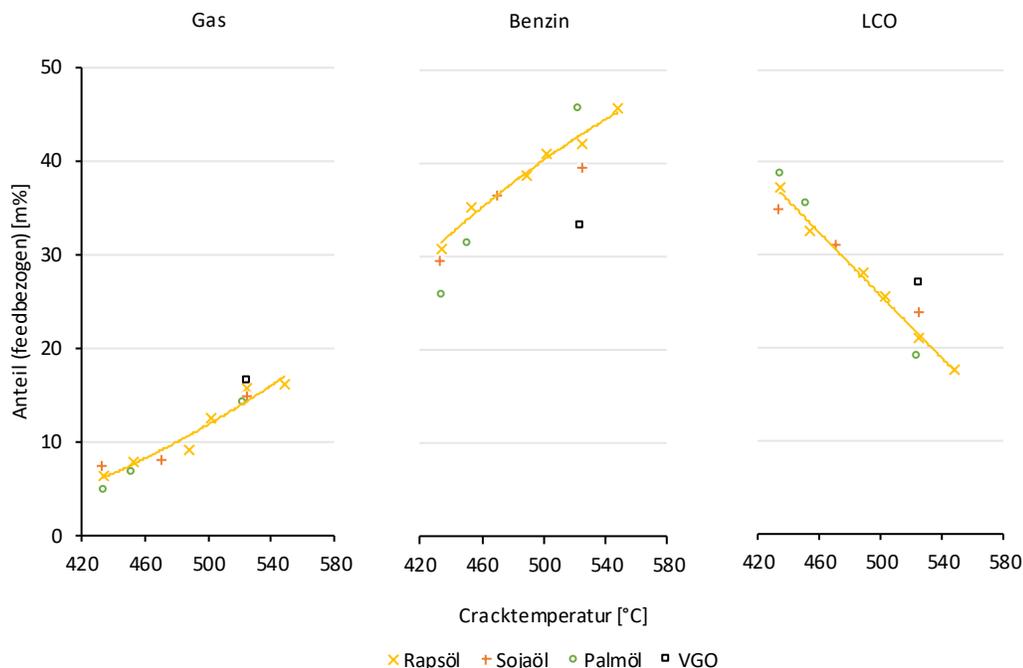


Abbildung 59: Gas, Benzin und LCO bei DevCat(25h+29h) (diverse Feeds)

In Abbildung 61 und in Abbildung 62 ist die Zusammensetzung von Gas und Benzin dargestellt. Wiederum ist eine starke Abnahme aller gasförmigen Kohlenwasserstoffe mit geringerer Cracktemperatur erkennbar. Im Benzin nehmen die olefinischen

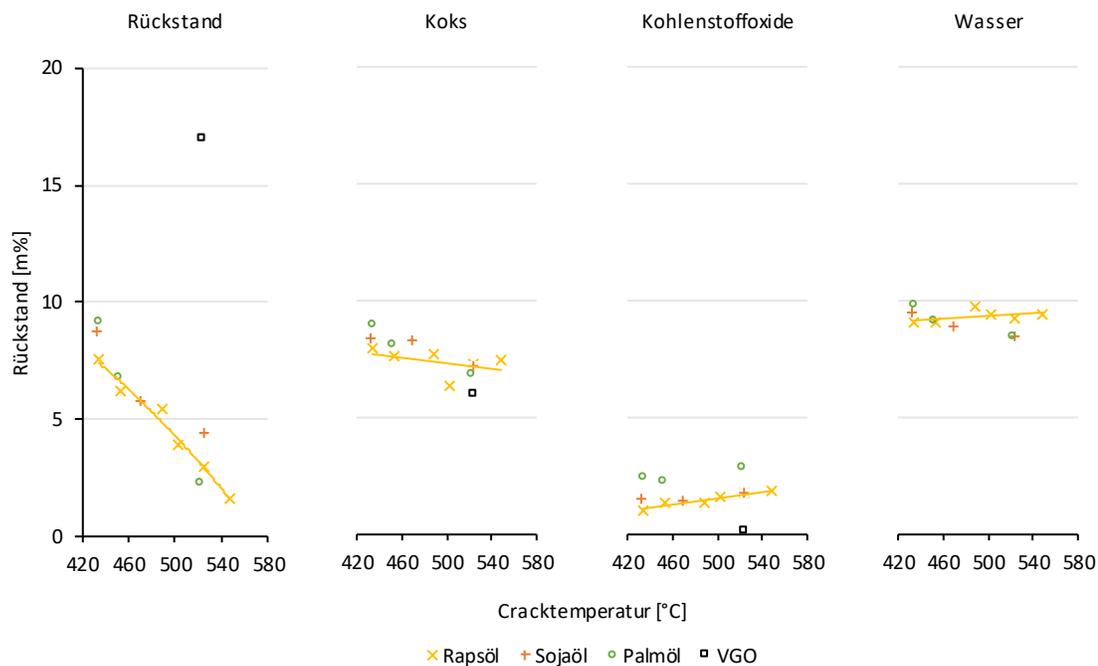


Abbildung 60: Rückstand, Koks, Kohlenstoffoxide und Wasser bei DevCat(25h+29h) (diverse Feeds)

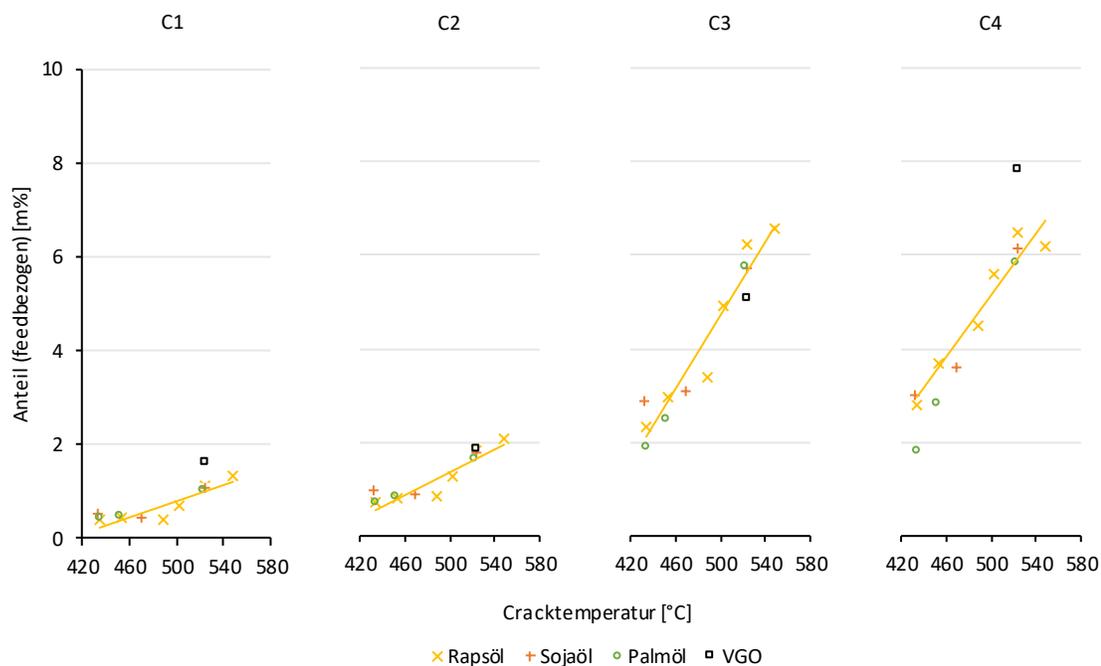


Abbildung 61: C₁-C₄ Kohlenwasserstoffe bei DevCat(25h+29h) (diverse Feeds)

Kohlenwasserstoffe und die Aromaten ab. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe bilden ein leichtes Maximum aus. Längerkettige Kohlenwasserstoffe akkumulieren zunehmend im Siedebereich von LCO.

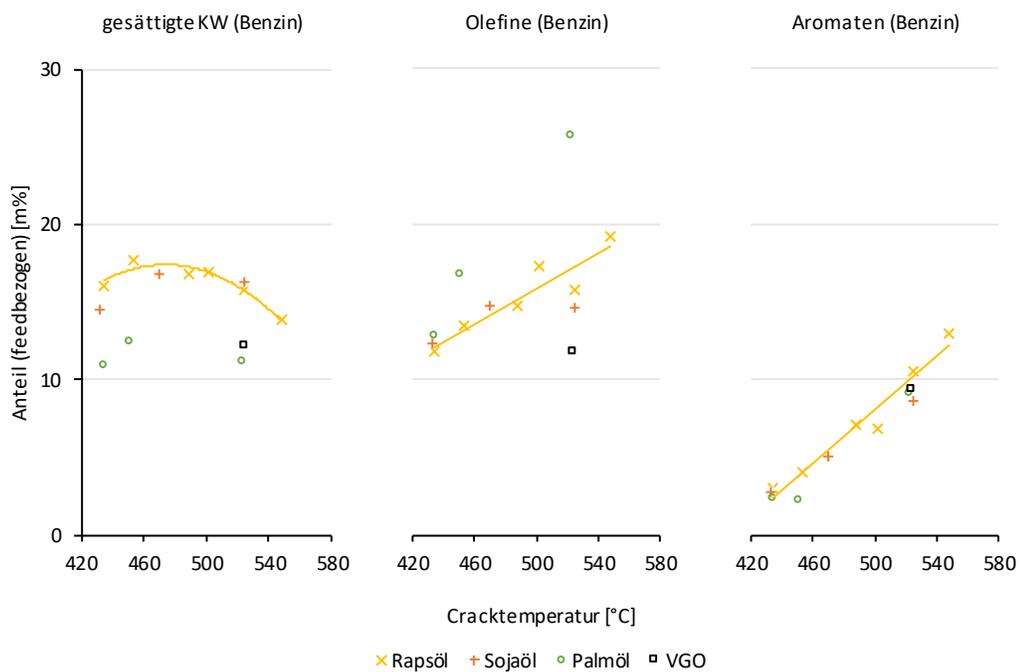


Abbildung 62: Gesättigte Kohlenwasserstoffe, Olefine und Aromaten im Benzin bei DevCat(25h+29h) (diverse Feeds)

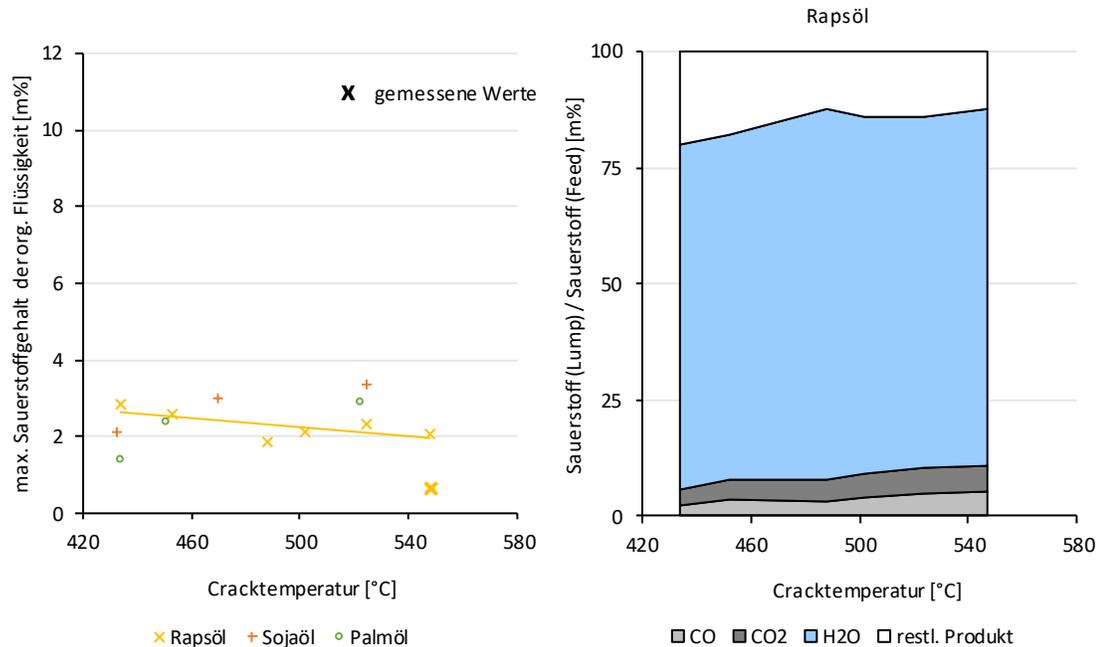


Abbildung 63: Maximal möglicher Sauerstoffgehalt des organischen Flüssigproduktes (links) und Sauerstoffverteilung in den Lumps (rechts) bei DevCat(25h+29h) (diverse Feeds)

Der Großteil des eingebrachten Sauerstoffes entweicht als Wasser. Dessen Ausbeute ist nahezu unabhängig von der Cracktemperatur. Die geringe Aktivität des konditionierten Katalysators reicht für eine fast vollständige Deoxygenierung zu Wasser und zu Kohlenstoffoxiden aus. Dies bestätigt abermals, dass vor allem die Deoxygenierung zu Wasser stark aktiviert ist und am Anfang der Reaktionskette stattfindet. Der maximal mögliche Sauerstoffanteil in dem organischen Flüssigprodukt liegt unabhängig von Cracktemperatur und Feed unterhalb von etwa 3m%, siehe Abbildung 63. Der gemessene Sauerstoffanteil bei Versuch RDC_3 (548°C) beträgt 0,6m%.

Der geringe Einfluss der Fettsäurezusammensetzung und der vergleichsweise große Einfluss der Prozessgrößen macht eine große Versuchsanzahl für zuverlässige Aussagen über die Auswirkung unterschiedlicher Pflanzenöle erforderlich. Dies ist beim durchgeführten Versuchsplan nicht gegeben, wodurch keine allgemeingültigen Aussagen möglich sind. Auf Basis der durchgeführten Versuche ist jedoch bei Einsatz von Palmöl ein stärkerer Einfluss der Cracktemperatur auf das Produkt festzustellen. Bei einer Cracktemperatur unter 450°C bewirkt der Einsatz von Palmöl einen Rückgang der Gas- und Benzin-Ausbeute zugunsten der LCO-Ausbeute. Im Benzin ist ein deutlicher Rückgang der Olefine bei geringerer Cracktemperatur erkennbar. Der Anteil an gesättigten Kohlenwasserstoffen im Benzin ist generell geringer. Der Aufbau von Aromaten findet unabhängig vom verwendeten Pflanzenöl statt und ist damit hauptsächlich vom Katalysator und den Prozessbedingungen abhängig.

Als Fazit ist festzuhalten, dass bei niedriger Cracktemperatur und der Verwendung von

Tabelle 23: Versuche mit unterschiedlichen Bettmaterialien, VGO und Sojaöl

Versuch	Feed	Cracktemperatur	Feedrate	C/O-Verhältnis
VN_3, VDC_1, VQ_1	VGO	525-533°C	2,5kg/h	16, 33, -
SN_2, SDC_1, SQ_1	Sojaöl	518-530°C	2,5kg/h	23, 35, -

DevCat eine relativ hohe Ausbeute an LCO (~37m%) bei hoher Qualität (geringer Sauerstoffanteil, geringe Aromatenbildung) und hoher Konversion erzielt wird. Die Verwendung von Pflanzenölen mit geringen Bromzahlen kann bei milden Prozessbedingungen eine etwas höhere Ausbeute an LCO bei geringerer Konversion bewirken.

4.4 Gegenüberstellung und Zusammenfassung

4.4.1 Vergleich der Bettmaterialien

In diesem Kapitel wird der Einfluss der verwendeten Bettmaterialien auf das Produkt aufgezeigt. Die Bettmaterialien sind in Kapitel 3.3.2 charakterisiert. Die unterschiedliche chemische Zusammensetzung von Vakuumgasöl und Pflanzenölen macht eine getrennte Betrachtung notwendig. Die entsprechenden Versuche sind in Tabelle 23 angeführt.

In Abbildung 64 sind die Konversion und die Ausbeuten der einzelnen Lumps bei Verwendung von **VGO** dargestellt. Die gestrichelte Linie entspricht der Zusammensetzung des VGOs basierend auf dessen Siedeanalyse. In der Konversion ist die Auswirkung der unterschiedlichen Bettmaterialien auf das Produkt deutlich erkennbar. Trotz des höheren C/O-Verhältnisses bei dem Versuch mit DevCat erzielt Nektor eine höhere Konversion. Bei Einsatz von Quarzsand ergibt sich eine Konversion von unter 50m%. Die unterschiedliche Konversion ist hauptsächlich auf unterschiedliche Benzin-Ausbeuten zurückzuführen. Die höchste LCO-Ausbeute wird mit DevCat erreicht. Die Verwendung von Quarzsand führt zu deutlich weniger Crackreaktionen, wodurch die Ausbeute an unerwünschtem Rückstand bei über 50m% liegt.

In Abbildung 65 ist die feedbezogene Zusammensetzung von Gas und Benzin dargestellt. Vergleicht man beide Katalysatoren, so ist bei Verwendung von DevCat die Ausbeute an C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen und aromatischen Kohlenwasserstoffen im Siedebereich von Benzin geringer. Deutlich zu erkennen ist eine relative Zunahme des olefinischen Anteils im Gas und Benzin. Im Gegensatz zu den Katalysatoren ergibt sich bei Einsatz von Quarzsand eine hohe Ausbeute an C₂-Kohlenwasserstoffen. Sämtliche restliche Produkte sind im Gas und Benzin stark reduziert. Es werden nahezu keine verzweigten C₄-Kohlenwasserstoffe gebildet.

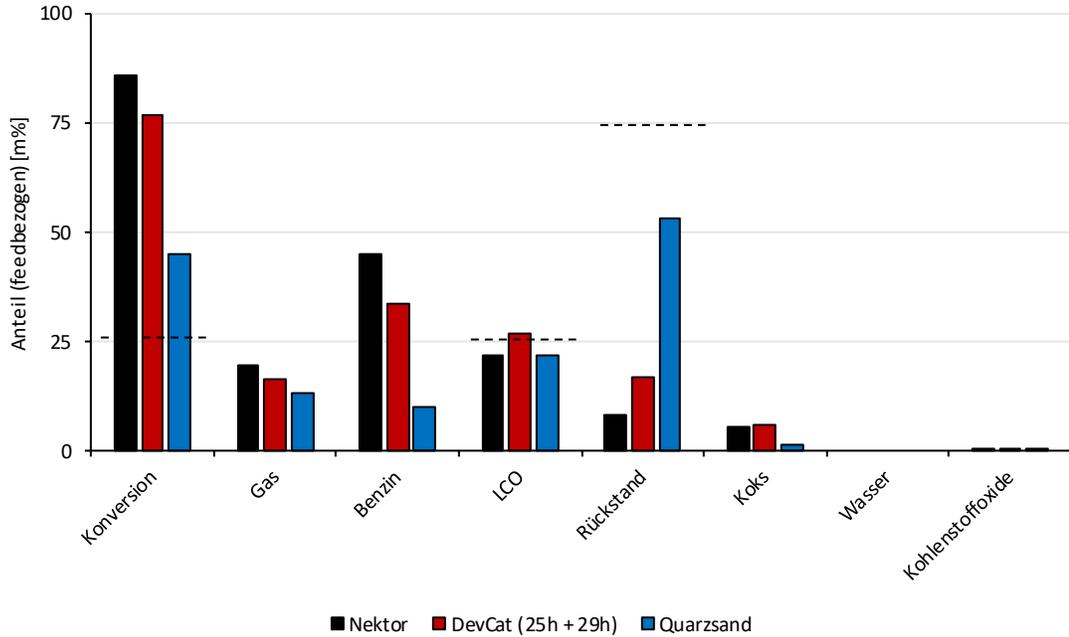


Abbildung 64: Konversion und Ausbeuten der Lumps bei unterschiedlichen Bettmaterialien (VGO, 525°C)

Die Verwendung von Quarzsand bewirkt die für thermisches Cracken typischen Produktzusammensetzungen. Thermisches Cracken von VGO ist bei diesen Cracktemperaturen wirtschaftlich nicht sinnvoll, da nur geringe Konversionen erreicht werden. Die Versuche bestätigen, dass der konditionierte DevCat eine deutlich geringere Aktivität als Nektor besitzt.

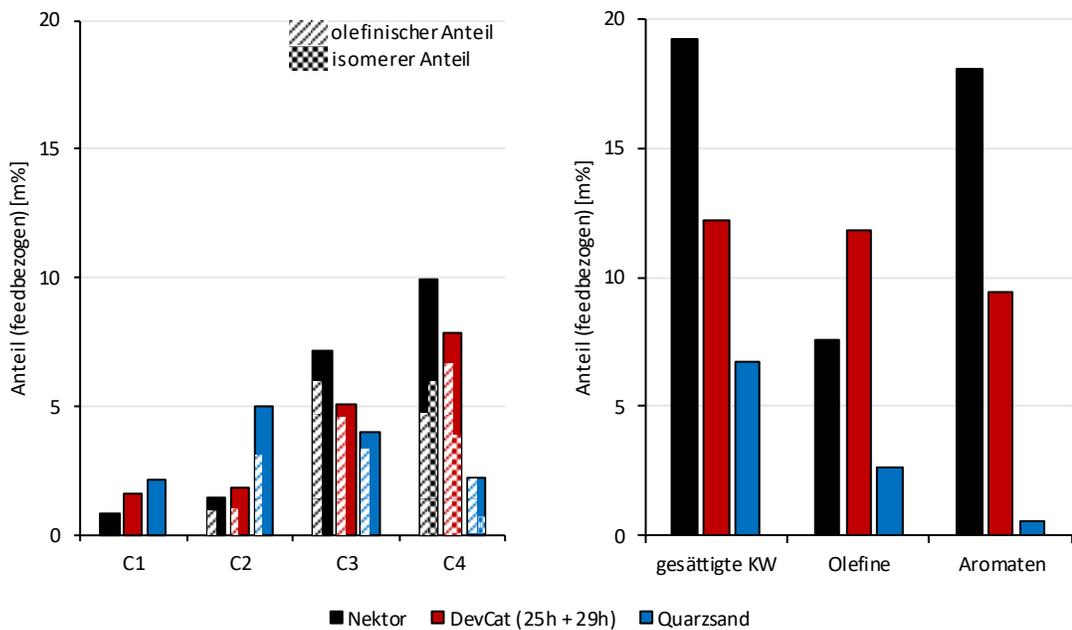


Abbildung 65: C₁-C₄ Kohlenwasserstoffe (links) und gesättigte Kohlenwasserstoffe, Olefine und Aromaten des Benzins (rechts) bei unterschiedlichen Bettmaterialien (VGO, 525°C)

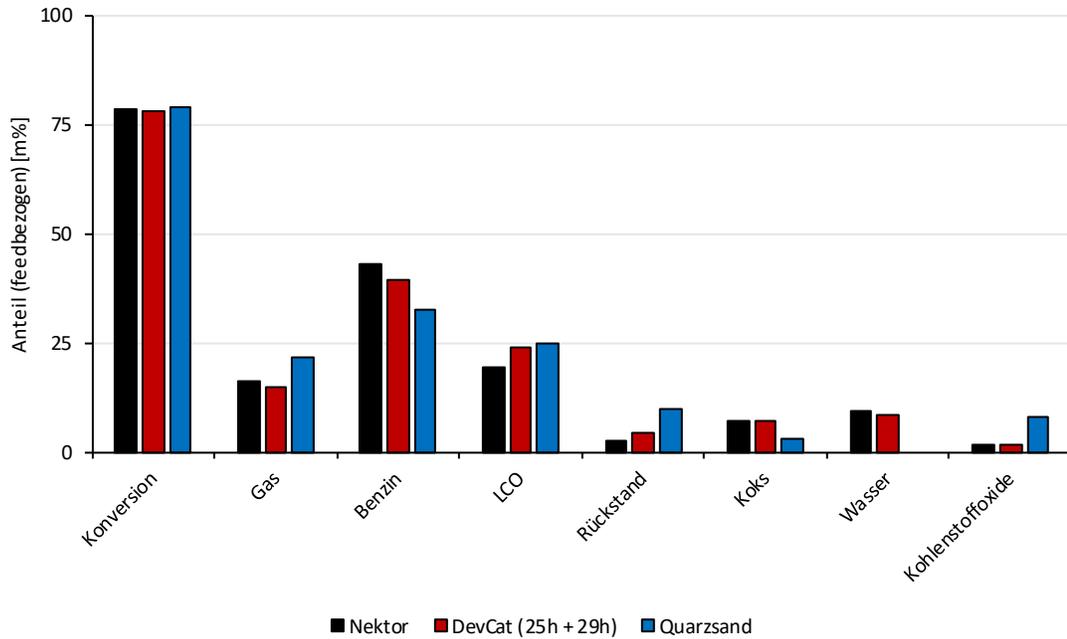


Abbildung 66: Konversion und Ausbeuten der Lumps bei unterschiedlichen Bettmaterialien (Sojaöl, 520°C)

In Abbildung 66 sind die Konversion und die Ausbeuten der einzelnen Lumps bei Verwendung von **Sojaöl** dargestellt. Wiederum ist das C/O-Verhältnis bei den Versuchen mit DevCat höher als bei jenen mit Nektor.

Die Konversion ist bei allen Bettmaterialien nahezu ident. Die Verwendung von Pflanzenölen ermöglicht auch mit niedrig-aktiven Bettmaterialien wirtschaftliche Produktausbeuten. Die Ausbeute an LCO steigt mit sinkender Aktivität des Bettmaterials an.

In Abbildung 67 ist die feedbezogene Zusammensetzung von Gas und Benzin dargestellt. Die ermittelten Tendenzen sind ähnlich wie bei den Versuchen mit VGO. DevCat produziert etwas weniger Gas, was bei Vergleich mit Nektor auf die geringere Ausbeute an C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen zurückzuführen ist. Das produzierte Gas und Benzin hat bei DevCat einen hohen olefinischen Anteil. Quarzsand produziert ein relativ olefinisches Gas mit großen Ethylen-Ausbeuten (vergleiche Abbildung 14). Verzweigte C₄-Kohlenwasserstoffe sind im Produkt wiederum kaum vorhanden. Das Benzin besteht zu einem Großteil aus gesättigten Kohlenwasserstoffen. Aromaten und (interessanterweise) Olefine sind kaum vorhanden.

Da sich keine Aromaten im Sojaöl befinden müssen diese im Reaktor durch Aufbaureaktionen entstehen. Trotz einer guten Konversion bei Einsatz von DevCat befinden sich im Vergleich zu Nektor deutlich weniger Aromaten im Benzin. Der olefinische Anteil im Gas und Benzin ist höher. Beides deutet auf stark reduzierte Hydrid-Transfer-Reaktionen hin, was aufgrund des geringen Seltenerdenmetallgehaltes im

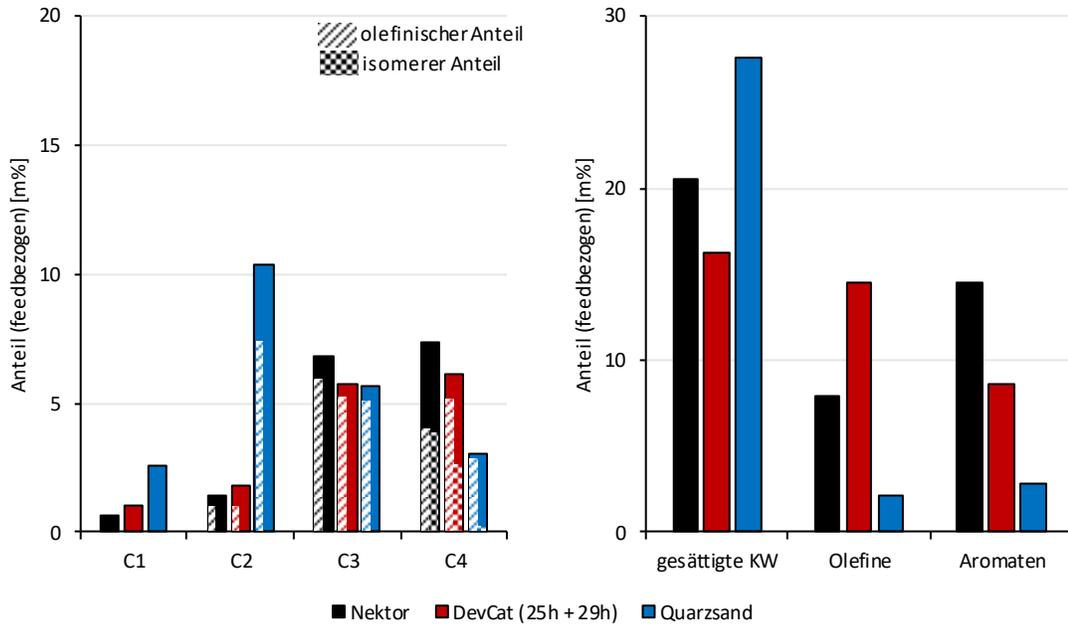


Abbildung 67: C₁-C₄ Kohlenwasserstoffe (links) und gesättigte Kohlenwasserstoffe, Olefine und Aromaten des Benzins (rechts) bei unterschiedlichen Bettmaterialien (Sojaöl, 520°C)

Katalysator verursacht wird. Ein geringer Aromatenanteil im Benzin weist aufgrund der zusammenhängenden Reaktionsmechanismen auf einen geringen Aromatenanteil im LCO hin. Die geringste Aromatenbildung erfolgt bei Einsatz von Quarzsand.

Bei Verwendung von Katalysatoren wird der eingebrachte Sauerstoff hauptsächlich als Wasser abgespalten. Bei Quarzsand bildet sich keine wässrige Phase, jedoch ist die Ausbeute an Kohlenstoffoxiden erhöht. In Summe befinden sich bei Verwendung von Quarzsand deutlich höhere Sauerstoffanteile im org. Flüssigprodukt, siehe Abbildung 68. Mehr als 50m% des eingebrachten Sauerstoffs verbleibt in Form unterschiedlicher Oxygenate im org. Flüssigprodukt. Bei Einsatz beider Katalysatoren bilden sich große Mengen an Wasser. Damit reduziert sich der maximal mögliche Sauerstoffanteil des org. Flüssigproduktes auf unter 3,5m%.

Die Auswirkung der unterschiedlichen Bettmaterialien auf das Produkt ist stark vom Feed abhängig. Vakuumgasöl kann nur mit Hilfe von sehr aktiven und selektiven Katalysatoren wirtschaftlich sinnvoll gecrackt werden. Pflanzenöle dagegen können auch thermisch in niedrigsiedende Produkte umgewandelt werden. Je geringer die Katalysatoraktivität ist, desto mehr LCO wird gebildet und desto weniger Aromaten entstehen. Bei Einsatz von Quarzsand bildet sich keine wässrige Phase und das org. Flüssigprodukt beinhaltet große Mengen an unerwünschten Sauerstoffverbindungen.

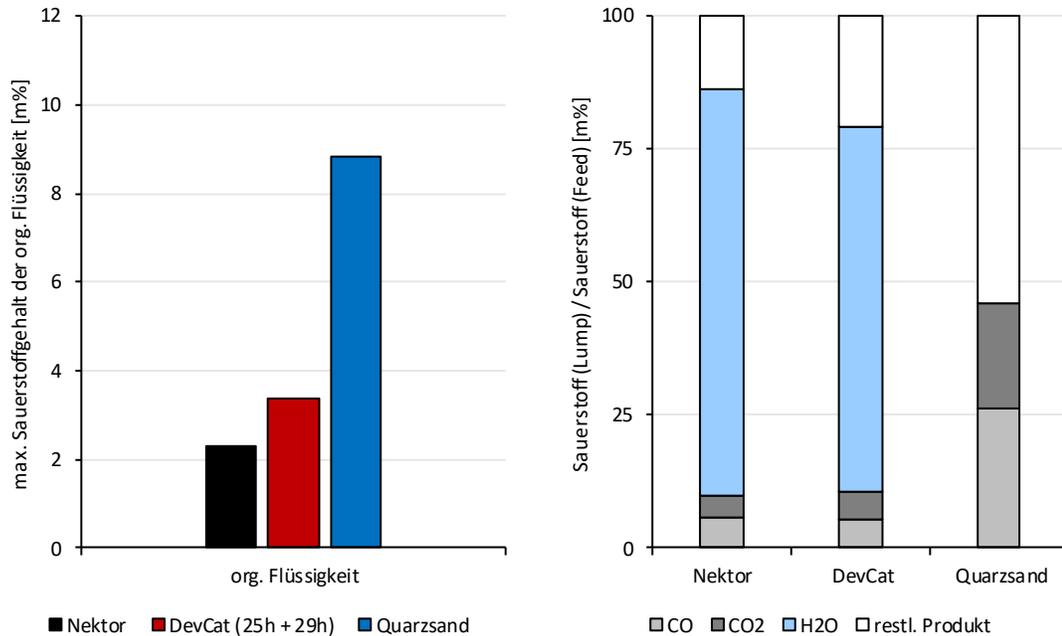


Abbildung 68: Maximal möglicher Sauerstoffgehalt des organischen Flüssigproduktes (links) und Sauerstoffverteilung in den Lumps (rechts) bei unterschiedlichen Bettmaterialien (Sojaöl, 520°C)

4.4.2 Vergleich mit der Literatur

An dieser Stelle werden die experimentellen Ergebnisse den in Kapitel 2.4.5 verwendeten Daten aus der Literatur gegenübergestellt.

In Abbildung 69 sind sämtliche Ergebnisse der katalytischen Crackversuche (Nektor & DevCat) inklusive der Literaturdaten eingetragen. Aufgrund der LCO-Maximierung wurde, verglichen mit Ergebnissen anderer Autoren, eine hohe Ausbeute an organischem Flüssigprodukt erhalten. Unabhängig von der Cracktemperatur wurden hohe Wasser-Ausbeuten (8-11m%) erzielt, wodurch der Anteil an Sauerstoffverbindungen im org. Flüssigprodukt gering ist. Die Koks-Ausbeute liegt zwischen 6m% und 9m% und steigt mit sinkender Cracktemperatur geringfügig an, was sich mit den Ergebnissen anderer Autoren deckt. Insbesondere die Ergebnisse von Bielansky und Weinert, welche Versuche mit einer vergleichbaren Pilotanlage durchführten, stimmen gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein [66]–[68].

In Abbildung 70 sind die Ergebnisse der thermischen Crackversuche aus der Literatur und dieser Arbeit eingetragen. Die Absenz einer wässrigen Phase im Produkt konnte bestätigt werden, wodurch sich ein hoher Sauerstoffanteil des org. Flüssigproduktes ergibt. Die ermittelten Tendenzen von Idem zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit [34]. Aufgrund einer deutlich längeren Verweilzeit im Reaktor erreichte Idem bereits bei geringeren Cracktemperaturen vergleichbare Produkt-Ausbeuten. Wiggers und Adebajo produzierten ähnliche Ausbeuten von Gas und org. Flüssigprodukt

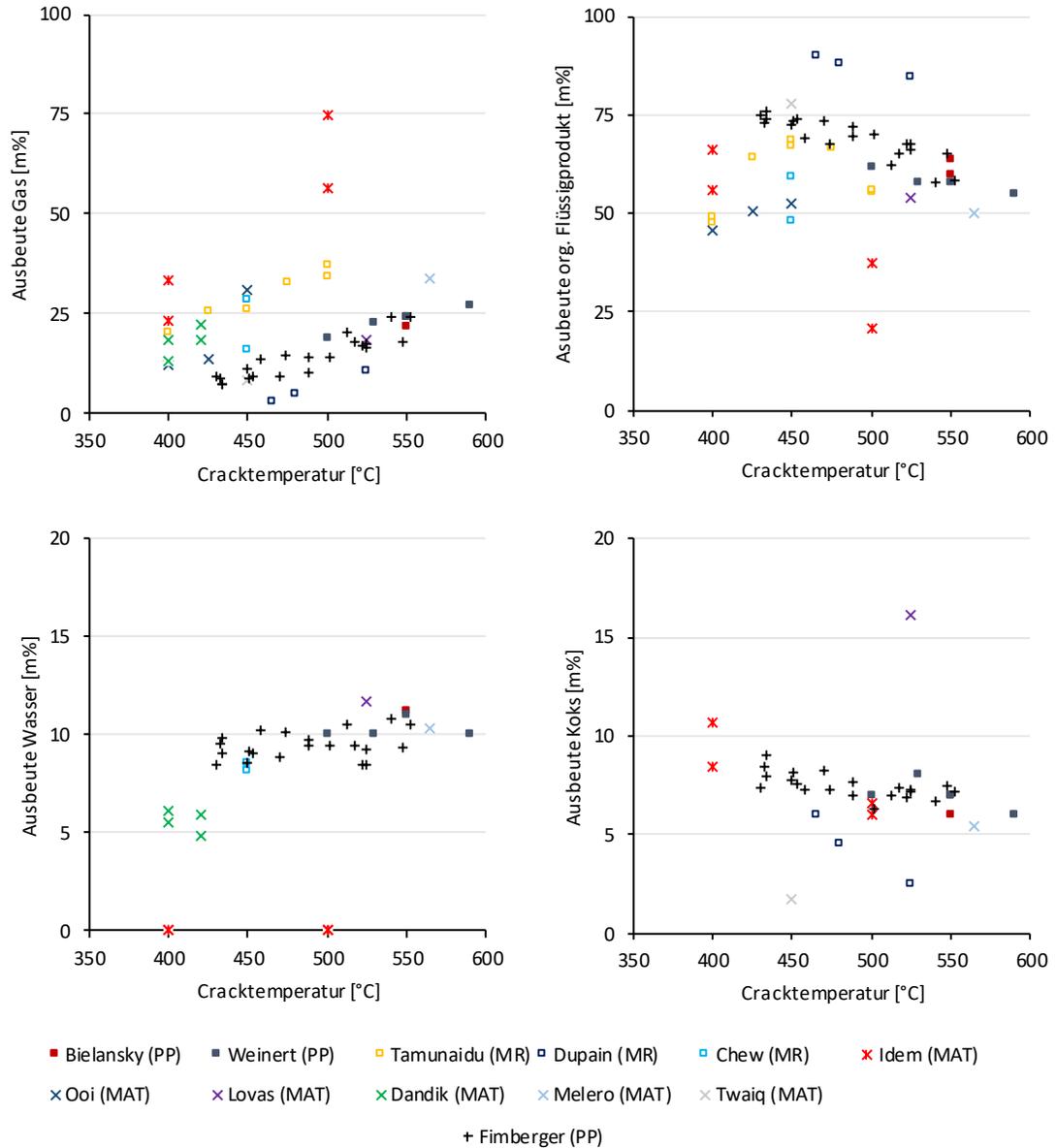


Abbildung 69: Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit der Literatur - katalytische Crackversuche mit Triglyceriden. PP Pilotanlage, MR Microriser, MAT Microactivity Test. Quellen: [36], [59]–[69]

bei vergleichbaren Cracktemperaturen [71], [72]. Die Koks-Ausbeuten in dieser Arbeit (1-5m%) sind allerdings im Vergleich zu den ermittelten Koks-Ausbeuten beider Autoren (~5-12m%) gering. Dies bekräftigt die Vermutung der ungenauen Analytik bei der Ermittlung der Koks-Ausbeute für die thermischen Crackversuche in dieser Arbeit. Aufgrund des Anlagendesigns der Pilotanlage kann die exakte Koks-Ausbeute nicht abschließend geklärt werden. Im Falle einer höheren Koksproduktion reduziert sich die Ausbeute sämtlicher anderer Produkte, wodurch das thermische Cracken von Pflanzenölen insgesamt noch unrentabler wird.

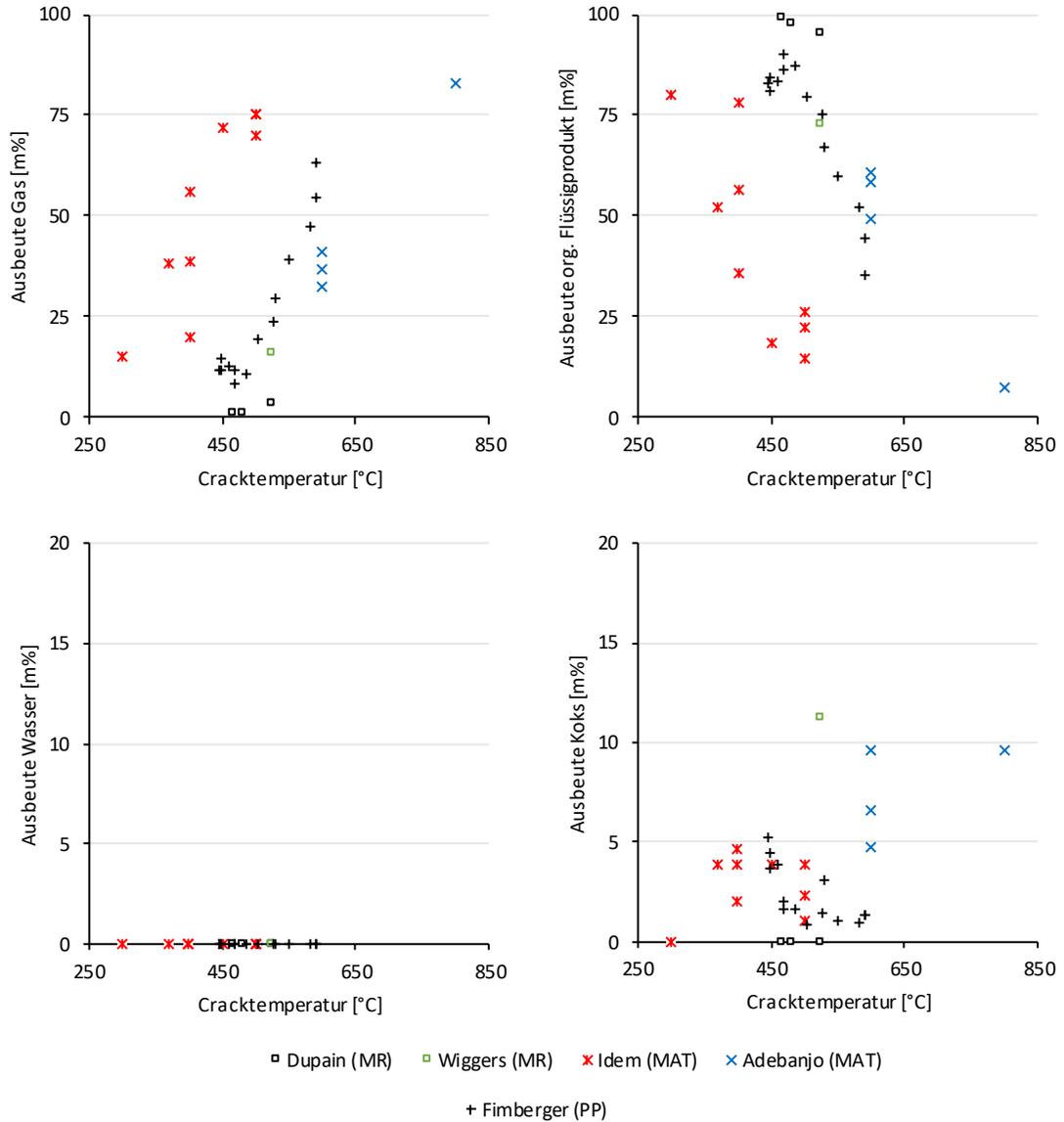


Abbildung 70: Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit der Literatur - thermische Crackversuche mit Triglyceriden. PP Pilotanlage, MR Microriser, MAT Microactivity Test. Quellen: [34], [36], [59], [71], [72]

4.4.3 Gegenüberstellung ausgewählter Versuchsreihen

Im Folgenden werden Versuchsreihen mit unterschiedlichen Bettmaterialien gegenübergestellt und die wesentlichen Erkenntnisse zusammengefasst. Die berücksichtigten Versuche sind in Tabelle 24 aufgelistet. Raps- und Sojaöl besitzen ähnliche Bromzahlen und Sauerstoffanteile. Der Einfluss der unterschiedlichen Zusammensetzung dieser Pflanzenöle auf das Produkt ist deshalb gering und kann in dieser Gegenüberstellung vernachlässigt werden, siehe dazu Kapitel 4.1.2 und Kapitel 4.3.2. Der Einsatz von Pflanzenölen ermöglichte gegenüber Vakuumgasöl einen

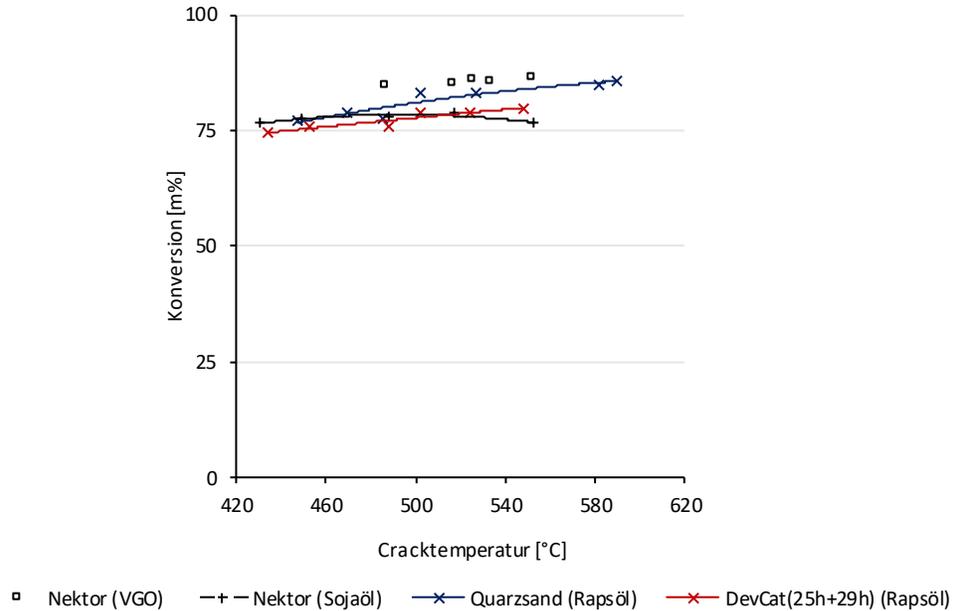


Abbildung 71: Vergleich der Konversion unterschiedlicher Versuchsreihen

stationären Betrieb der Pilotanlage bei geringeren Cracktemperaturen. Dadurch konnten mildere Prozessbedingungen und damit ein höheres Potential zur LCO-Maximierung erreicht werden.

Die Konversion ist in Abbildung 71 dargestellt. Die Konversion reduziert sich mit geringerer Cracktemperatur. Sie fällt bei Einsatz von Pflanzenölen geringer aus als bei VGO. Beim thermischen Cracken befindet sich der im Feed vorhandene Sauerstoff noch partiell im org. Flüssigprodukt, wodurch eine höhere Konversion als mit Katalysatoren erzielt wird. Bei Einsatz von Katalysatoren und bei milden Prozessbedingungen bewirkt eine Reduktion der Katalysatoraktivität eine geringere Konversion.

Die einzelnen Produktlumps sind in Abbildung 72 und Abbildung 73 dargestellt. Die Crackintensität ist bei Einsatz von Quarzsand deutlich geringer als bei den Katalysatoren. Dies ist u.a. an den durch Reduktion der Cracktemperatur stark steigenden Ausbeuten höhersiedender Produkte erkennbar. Bei Einsatz von Quarzsand konvertiert bei milden Prozessbedingungen etwa die Hälfte des Pflanzenöls zu LCO. Eine höhere Ausbeute an LCO ist bei diesen Prozessbedingungen ohne den Aufbau von aromatischen Strukturen kaum möglich. Mit DevCat und Rapsöl konnte eine LCO-Ausbeute von 37m% (430°C, C/O~20) erreicht werden. Mit Nektor und Sojaöl wurde eine LCO-Ausbeute von 32m%

Tabelle 24: Versuche zur Gegenüberstellung unterschiedlicher Versuchsreihen

Versuch	Feed	Cracktemperatur	Feedrate	C/O-Verhältnis
VN_1 - VN_5	VGO	486 - 551°C	2,5kg/h	6 - 16
SN_1 - SN_5	Sojaöl	430 - 552°C	2,5kg/h	12 - 26
RQ_1 - RQ_7	Rapsöl	447 - 590°C	2,5kg/h	-
RDC_3 - RDC_8	Rapsöl	434 - 548°C	2,5kg/h	20 - 38

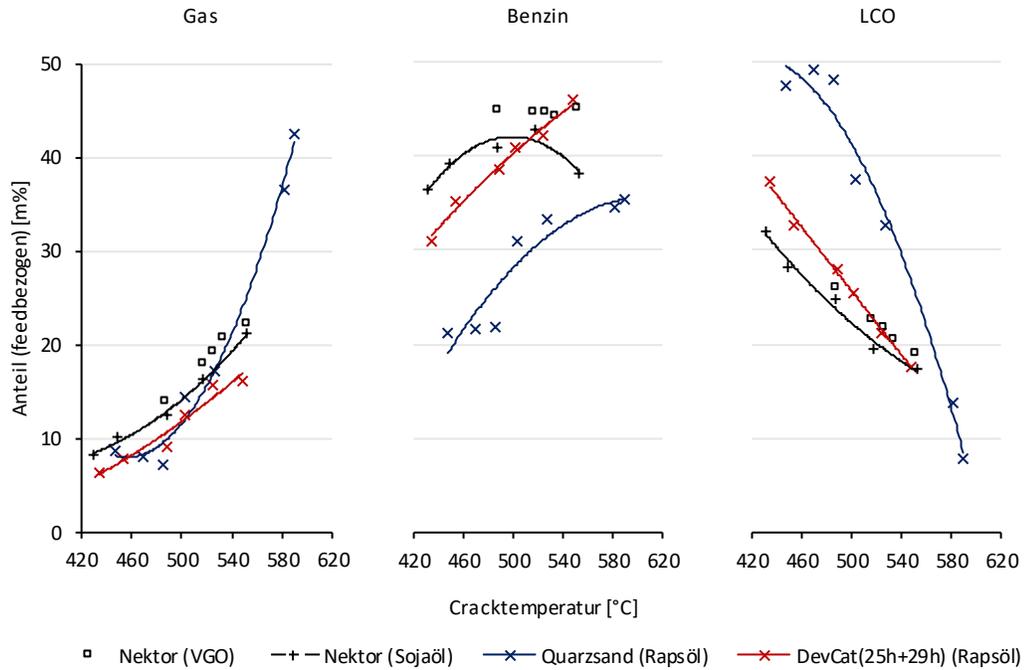


Abbildung 72: Vergleich von Gas, Benzin und LCO unterschiedlicher Versuchsreihen

(430°C, C/O~12) erreicht. Trotz des höheren C/O-Verhältnisses konnte mit DevCat eine höhere LCO-Ausbeute als mit Nektor erreicht werden.

Die Zusammensetzung des Gas-Lumps ist in Abbildung 74 und in Abbildung 75

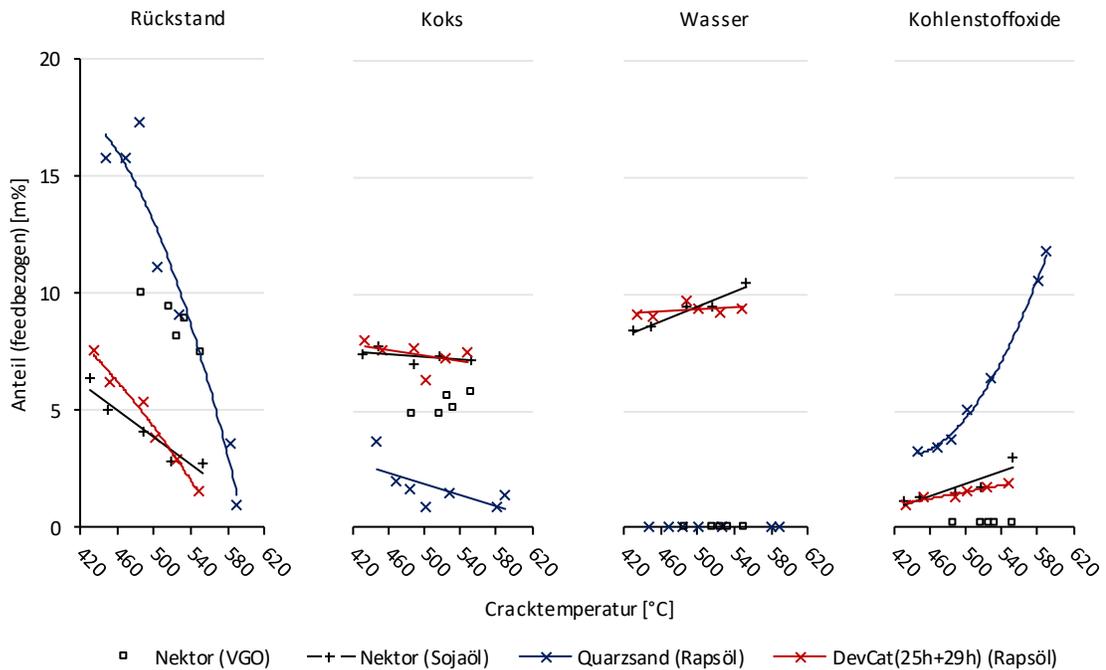


Abbildung 73: Vergleich von Rückstand, Koks, Wasser und Kohlenstoffoxide unterschiedlicher Versuchsreihen

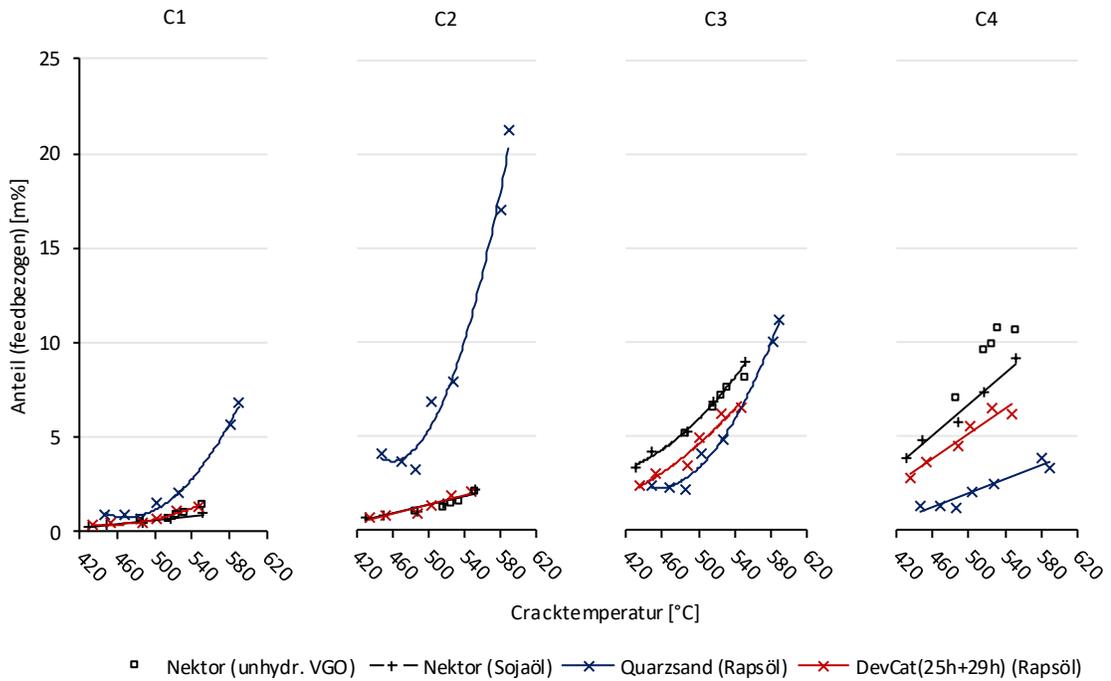


Abbildung 74: Vergleich von C₁-C₄ Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Versuchsreihen

dargestellt. Der Einsatz beider Katalysatoren führt zu einer ähnlichen Gaszusammensetzung. Eine niedrigere Katalysatoraktivität bewirkt etwas geringere Ausbeuten an Propylen und C₄-Kohlenwasserstoffen. Der Rückgang an i-C₄-

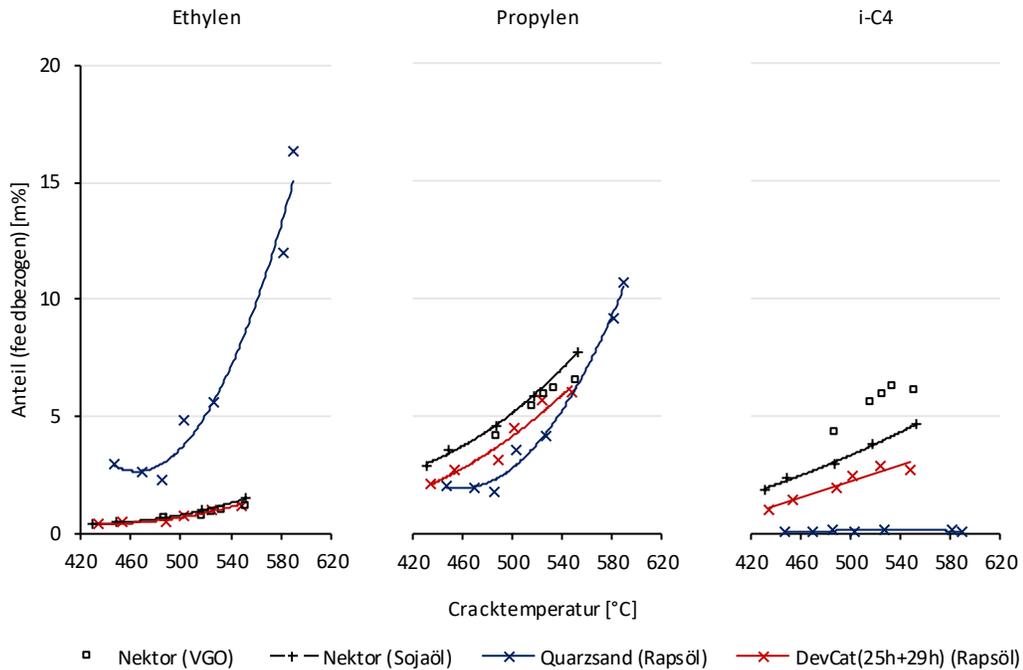


Abbildung 75: Vergleich von Ethylen, Propylen und verzweigten C₄ Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Versuchsreihen

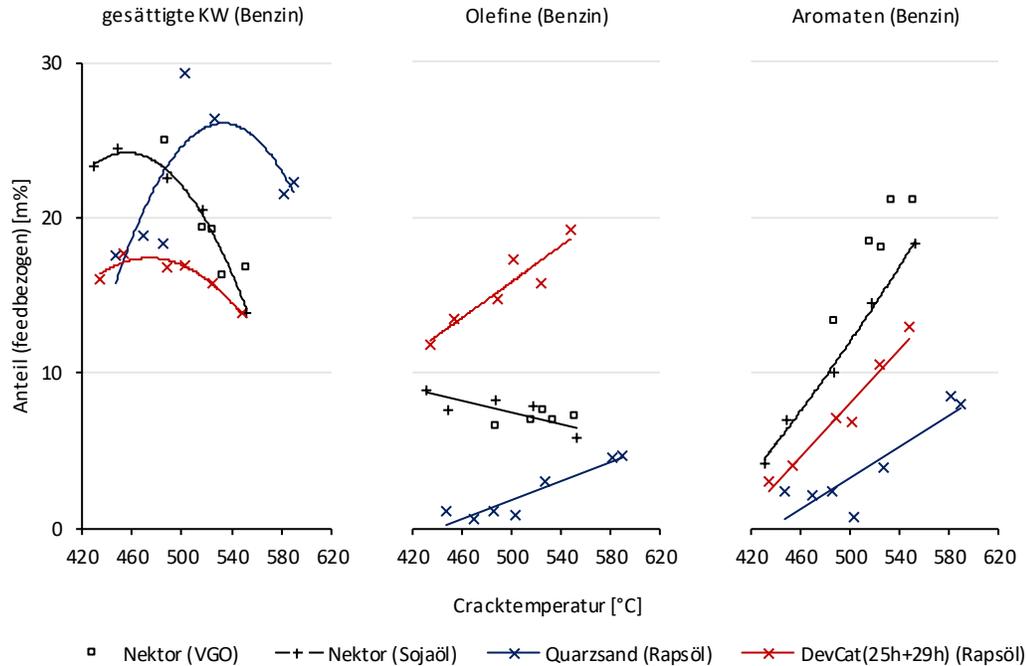


Abbildung 76: Vergleich von gesättigten Kohlenwasserstoffen, Olefinen und Aromaten im Benzin unterschiedlicher Versuchsreihen

Kohlenwasserstoffen (Isobutan, Isobutylen) deutet auf eine geringere Anzahl an verzweigten Kohlenwasserstoffen in höhersiedenden Produkten hin. Die Verwendung von Quarzsand bewirkt eine gänzlich andere Zusammensetzung des Gases. Es bildet sich deutlich mehr Ethylen und kaum i-C₄-Verbindungen. Die Bildung von verzweigten Kohlenwasserstoffen kann praktisch ausgeschlossen werden. Bei hohen Cracktemperaturen ergeben sich hohe olefinische Gas-Ausbeuten. Dies kann wirtschaftlich genutzt werden. Der Einsatz von speziellen Katalysatoren mit hoher Gas-Selektivität (hoher ZSM-5 Anteil) kann allerdings höhere Ausbeuten an olefinischen Gasen ermöglichen.

In Abbildung 76 ist die Zusammensetzung von Benzin dargestellt. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe bilden in Abhängigkeit von der Cracktemperatur ein Maximum aus. Bei geringen Crackintensitäten sammeln sich wenige aliphatische Bruchstücke im Benzin. Durch Erhöhung der Crackintensität steigt die Anzahl an Spaltungsreaktionen, wodurch die aliphatischen Verbindungen im Benzin zunehmen. Bei zusätzlicher Steigerung reagieren diese allerdings vermehrt zu gasförmigen Verbindungen weiter. Die Crackintensität ist in diesem Fall abhängig vom Bettmaterial und den Prozessbedingungen. Die Cracktemperatur, bei der eine maximale Ausbeute an aliphatischen Kohlenwasserstoffen im Benzin auftritt, ist indirekt proportional zur Aktivität des Bettmaterials (Nektor > DevCat > Quarzsand). Die Anzahl an Aromaten im Benzin ist bei VGO trotz geringerer C/O-Verhältnisse etwas höher, was auf das Vorhandensein von Aromaten im Feed zurückzuführen ist. Ein Vergleich mit den

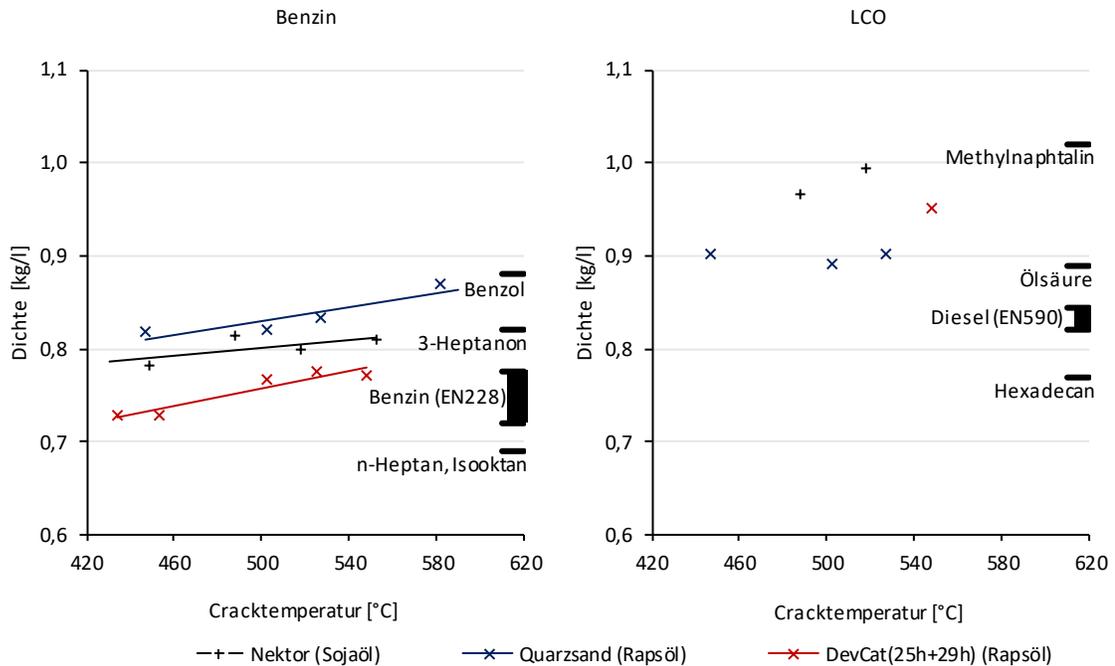


Abbildung 77: Vergleich der Dichten des Benzin- und LCO-Produktes einzelner Versuche

Sojaöl/Nektor-Versuchen zeigt, dass der Großteil an Aromaten im Benzin durch Aufbaureaktionen entsteht. Die Absenkung der Cracktemperatur und die Verwendung inaktiverer Bettmaterialien bewirkt eine Reduktion der gebildeten Aromaten im Benzin. Die Betrachtung des allgemeinen katalytischen Reaktionsablaufes (Abbildung 15) zeigt, dass die Reduktion der Aromaten bei Einsatz von Katalysatoren zwangsweise zu höheren Olefinanteilen im Produkt führt. Bei Einsatz von DevCat wird im Vergleich zu Nektor ein deutlich olefinischeres Benzin produziert. Dichtebestimmungen des Benzin-Produktes einzelner Versuche wurden mittels Pyknometer durchgeführt. Die ermittelten Messdaten sind in Abbildung 77 dargestellt. Allgemein sinkt die Benzin-Dichte bei reduzierter Cracktemperatur ab. Dies deutet auf einen Rückgang des Anteils an Aromaten- oder Sauerstoffverbindungen hin. Auffällig ist der relativ hohe Dichteunterschied zwischen den Versuchen mit DevCat (453°C: 0,73kg/l, 11m% Aromaten im Benzin) und Nektor (449°C: 0,78kg/l, 18m% Aromaten im Benzin) bei geringer Cracktemperatur, obwohl hierbei der Aromatenanteil im Benzin vergleichsweise ähnlich ist.

Der Aromatengehalt im LCO konnte nur vereinzelt bestimmt werden. Der gemessene Aromatenanteil im LCO-Produkt beträgt bei Versuch RQ_7 (Quarzsand, Rapsöl, 450°C) 15m% feedbezogen (entspricht ca. 31m% LCO-bezogen). Der Aromatenanteil im Benzin beträgt beim selbigen Versuch 2m% feedbezogen (entspricht ca. 11m% benzinbezogen). Ein allgemeiner Rückschluss vom Aromatengehalt im Benzin auf den Aromatengehalt im LCO ist aufgrund des Reaktionsmechanismus beschränkt möglich. Demnach ist der feedbezogene Aromatenanteil im LCO bei Verwendung von Katalysatoren aufgrund des geringfügig höheren Aromatenanteils im Benzin mit etwas mehr als 15m% einzuschätzen. In Abbildung 77 sind die Dichten der LCO-Produkte einzelner Versuche eingezeichnet.

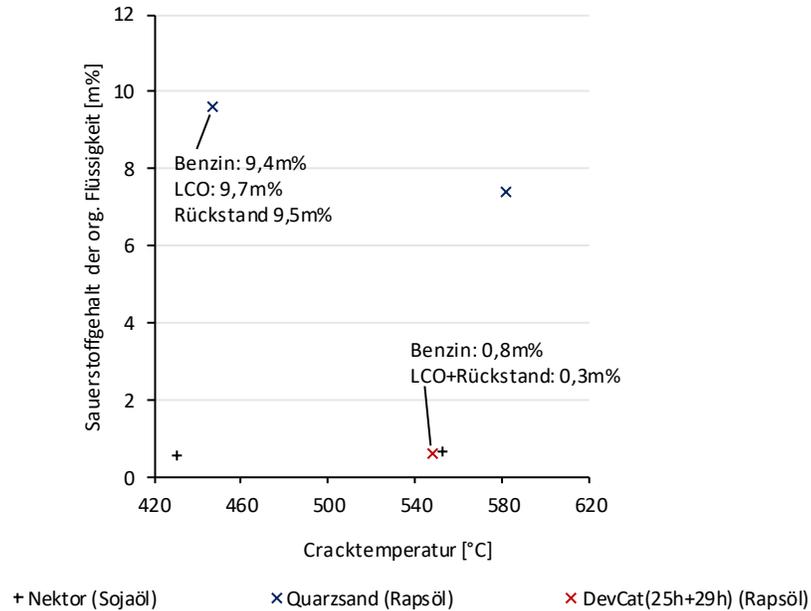


Abbildung 78: Vergleich des gemessenen Sauerstoffgehaltes einzelner Versuche

Eine hohe Dichte ergibt sich aus einem hohen Anteil an Aromaten oder Sauerstoffverbindungen im Produkt. Ein Rückschluss auf die Qualität des LCO-Produktes ist nur bedingt möglich. Die ermittelten Dichten der durch thermisches Cracken erhaltenen LCO-Produkte sind ähnlich der Dichten langkettiger Sauerstoffverbindungen wie Öl- oder Linolsäure. Bei den katalytischen Crackversuchen ist die Dichte des LCO-Produktes relativ hoch, was generell auf einen aromatischen Charakter des LCO-Produktes hindeutet, da – wie im folgenden Absatz beschrieben – bei diesen Versuchen sauerstoffarme org. Flüssigprodukte erhalten wurden. Die Dichte des LCO-Produktes bei Versuch RDC_3 (DevCat, 548°C) fällt im Vergleich zu den Nektor/Sojaöl-Versuchen trotz höherer Cracktemperatur und deutlich höherem C/O-Verhältnis geringer aus. Dies ist ein zusätzliches Indiz für die höhere LCO-Qualität bei Einsatz von DevCat.

In Abbildung 78 sind die gemessenen Sauerstoffanteile der org. Flüssigprodukte ausgewählter Versuche eingezeichnet. Die Verwendung von Quarzsand führt zur Bildung größerer Mengen an Kohlenstoffoxiden, jedoch nicht zur Bildung einer wässrigen Phase. Der Sauerstoff verbleibt größtenteils in Form von unterschiedlichen Oxygenaten im org. Flüssigprodukt und beträgt bei einer Cracktemperatur von 450°C ca. 9,6m%. Er liegt im Benzin, LCO und Rückstand etwa gleichverteilt vor. Das gewonnene org. Flüssigprodukt ist daher für die direkte Verwendung als Kraftstoff unbrauchbar. Der Einsatz von Katalysatoren führt zu einer selektiven Deoxygenierung der Sauerstoffverbindungen zu Wasser. Die Dehydratationsreaktionen werden durch die Anwesenheit von sauren Zentren katalytisch aktiviert. Dies ist bei beiden Katalysatoren und unabhängig von der Cracktemperatur zu beobachten. Dadurch werden hochwertige org. Flüssigprodukte mit weniger als 1m% Sauerstoffanteil produziert.

Die Optimierung der Ausbeute und der Qualität des Mitteldestillat-Produktes LCO wurde durch die Prozessierung eines Pflanzenöls mit einem niedrig-aktiven Katalysator bei milden Prozessbedingungen erreicht. Thermisches Cracken dagegen ist nicht zielführend, da das erhaltene Flüssigprodukt große Mengen an Sauerstoffverbindungen aufweist. Der konditionierte Katalysator DevCat erzielte hohe LCO-Ausbeuten und geringe Aromaten- und Sauerstoffanteile im org. Flüssigprodukt.

In Abbildung 79 sind die Produktzusammensetzungen der Versuche VN_5, SN_5, RDC_8 und RQ_7 gegenübergestellt. Betrachtet man die in diesem Kapitel dargestellten Versuchsreihen, stellt der Versuch RDC_8 das beste Ergebnis hinsichtlich der Optimierungsvorgaben dar. Der Großteil des eingesetzten Rapsöls konvertiert zu Benzin und LCO. Aufgrund des Einsatzes von Pflanzenöl ist der Schwefelanteil in den Produkten als äußerst gering einzustufen. Eine Elementaranalyse des org. Flüssigproduktes wurde für diesen Versuch nicht durchgeführt. Die Anwendung einer Sauerstoffbilanz ergibt einen maximalen Sauerstoffgehalt des org. Flüssigproduktes von 3m%. Auf Basis der Erkenntnisse dieser Arbeit ist aber ein Sauerstoffgehalt unter 1m% wahrscheinlich. Mittels einer anschließenden milden Hydrierung können sauerstofffreie Flüssigprodukte produziert werden. Der Aromatenanteil im Benzin beträgt 10m% (benzinbezogen). Durch Isomerisierungs- oder Platformerprozesse kann die Oktanzahl der Benzinfraktion weiter gesteigert werden. Der Aromatenanteil im LCO wurde für diesen Versuch nicht ermittelt, bei Vergleich mit anderen Versuchen liegt dieser aber wahrscheinlich bei etwa 30m% (LCO-bezogen).

Die Durchführung von Versuchen bei geringeren C/O-Verhältnissen, höheren Feedraten und mit zusätzlicher Riserstützfluidisierung kann zur Erhöhung der Ausbeute und Qualität von LCO führen. Eine weitere Erhöhung der LCO-Ausbeute kann durch Einsatz von Pflanzenölen mit geringeren Bromzahlen als Rapsöl erfolgen. Die Verwendung eines Katalysators mit noch geringerer Aktivität als der konditionierte DevCat führt, aufbauend auf den Erkenntnissen dieser Versuchsreihen, v.a. zur Reduktion der Benzin-Ausbeute zugunsten von höhersiedenden Produkten wie LCO und Rückstand.

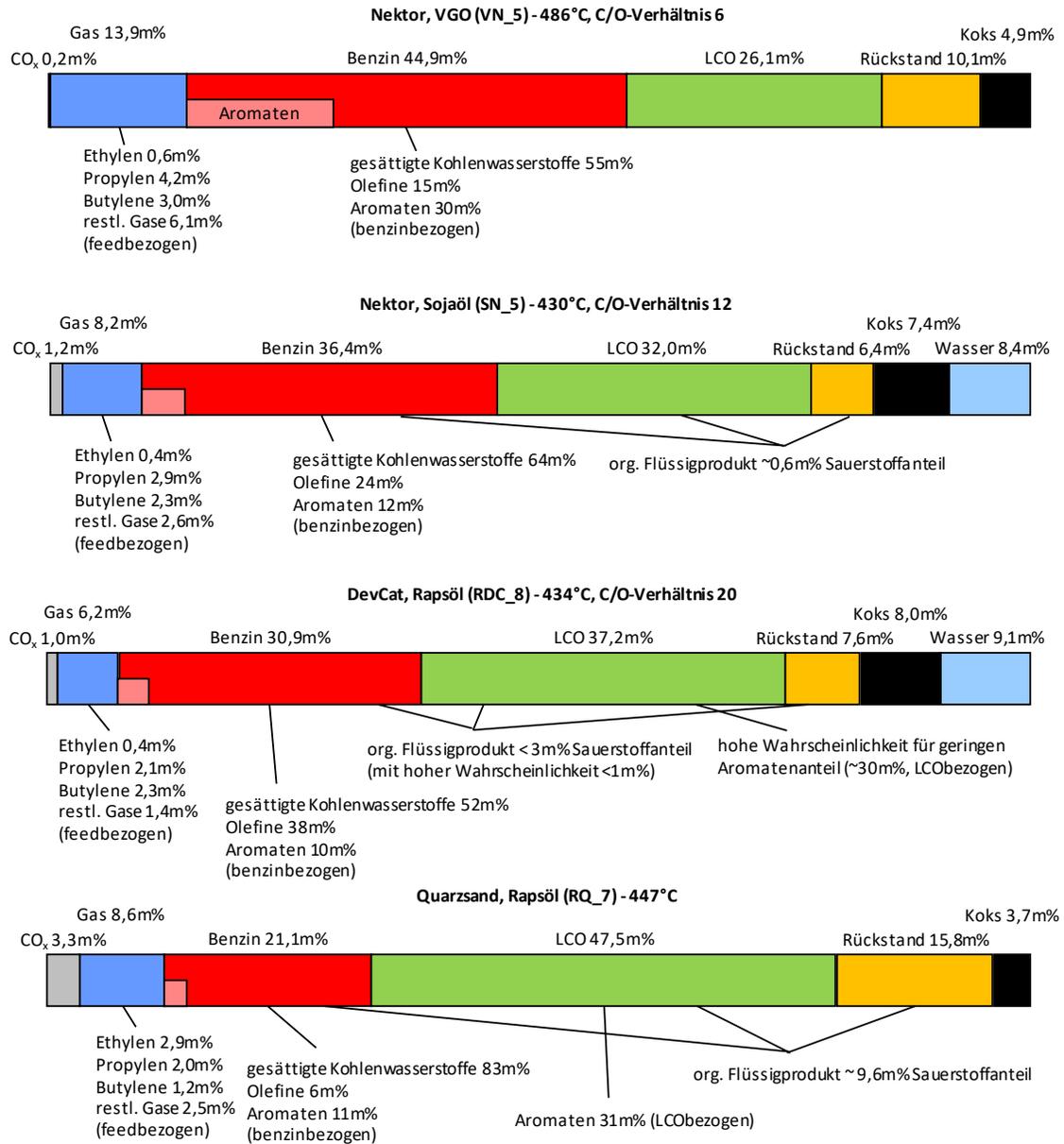


Abbildung 79: Produktzusammensetzungen der Versuche VN_5, SN_5, RDC_8 und RQ_7

5 Kinetische Modellierung des Riser-Reaktors

5.1 Ausgangssituation & Aufgabenstellung

Fimberger [1] und Strauß [2] haben im Rahmen ihrer Arbeiten ein statisches Computermodell entwickelt, welches die kinetischen und strömungsmechanischen Vorgänge in der FCC-Pilotanlage mathematisch beschreibt. Die Implementierung erfolgt in der Programmiersprache Visual Basic for Applications (VBA).

Das Computermodell besteht aus zwei getrennten Modulen (Riser, Regenerator), die durch die Katalysatorzirkulation (inkl. Koks) miteinander verbunden sind. Abbildung 80 veranschaulicht schematisch den grundlegenden Aufbau des Gesamtmodells. Die Herausforderung bei der Modellierung des FCC-Prozesses besteht in der engen Verknüpfung der chemischen (Reaktionskinetik), strömungsmechanischen und thermodynamischen (Wärmehaushalt) Vorgänge in beiden Reaktoren.

Im Folgenden soll das Gesamtmodell von Fimberger und Strauß vorgestellt werden. Gas- und Feststoffströmungen werden im Riser als ideale Kolbenströmung modelliert. Die kinetische Modellierung im Riser beruht auf einem halb-empirischen Reaktionsschema, welches 4 Lumps (Gasöl, Benzin, Gas, Koks) beinhaltet und auf den Arbeiten von Lee [43] aufbaut. Allgemeine Ansätze zur kinetischen Modellierung des Risers sind in Kapitel 2.3.3 beschrieben. Der Regenerator, welcher als blasenbildende Wirbelschicht betrieben wird, unterteilt sich im Modell in eine dünne und eine dichte Phase. In der dichten Phase wird zur Berücksichtigung der Blasenbildung ein Zweiphasen-Modell angewandt, in dem die Gasströmung in beiden Phasen als ideale Kolbenströmung und die fluidisierten Feststoffpartikel als ideal vermischt angenommen werden. Die dünne Phase (Freeboard) ist im Modell frei von Feststoffpartikel und die Gasströmung wird wiederum als ideale Kolbenströmung modelliert. Im Regenerator wird Koks (C, H), der mittels der Katalysatorzirkulation eingebracht wird, zu Kohlenstoffoxiden (CO, CO₂) und Wasser umgesetzt. Für die Modellierung der Kinetik kommen je nach Phase homogene und heterogene Reaktionen zum Einsatz. Die Reaktortemperaturen im Riser und im Regenerator werden von dem Anwender vorgegeben. Es findet keine Modellierung der thermodynamischen Vorgänge statt. Dies ist im Fall der Pilotanlage gerechtfertigt, da auch im Betrieb der Pilotanlage eine unabhängige Regelung der Reaktortemperaturen mittels externer Heizschalen und Kühlsystem erfolgt.

Im Rahmen dieser Arbeit soll das vorhandene Simulationsprogramm an die aktuelle Problemstellung angepasst und erweitert werden. Im ersten Schritt soll das vorhandene Modell an die von Bielansky [75] neu konstruierte FCC-Pilotanlage angepasst werden.

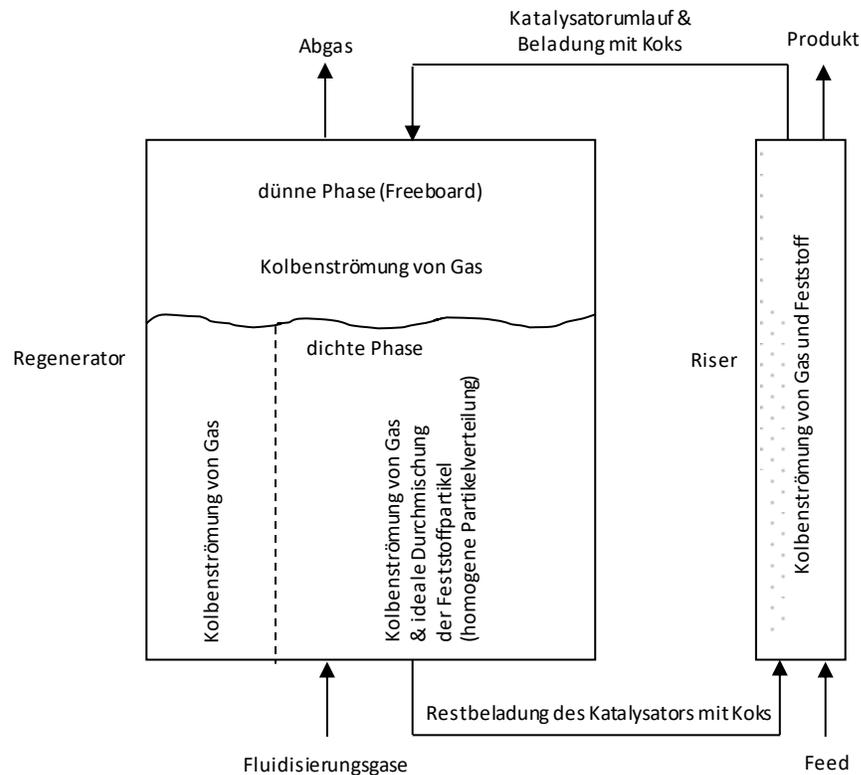


Abbildung 80: Schematische Darstellung des Gesamtmodells von Fimberger [1] und Strauß [2]

Des Weiteren sollen der LCO-Lump und die durch die Prozessierung von Pflanzenölen erhaltenen Produkte Wasser und Kohlenstoffoxide in der kinetischen Modellierung berücksichtigt werden. Das Modell soll außerdem erweitert werden, um den Prozess des thermischen Crackens von Pflanzenölen in der Pilotanlage beschreiben zu können. Aufbauend auf diesem erweiterten Modell soll ein Programm zur Berechnung der benötigten Kinetikdaten aus den durchgeführten Versuchen entwickelt werden. Die damit berechneten Simulationsergebnisse sollen abschließend mit den Versuchsergebnissen verglichen werden.

5.2 Adaption & Erweiterung des bestehenden Computermodells

5.2.1 Anpassung an die geänderten Rahmenbedingungen

Die von Bielansky [75] neu konstruierte FCC-Pilotanlage beruht auf demselben Prinzip wie die Pilotanlage, auf Basis derer das bestehende Computermodell entwickelt wurde. Es sind deshalb nur geringfügige Anpassungen des Computermodells notwendig. Die Rechenleistung hat sich seit Erstellung im Jahre 1999 deutlich erhöht, wodurch eine bessere Auflösung des Risers möglich ist. Im Zuge dieser Anpassungen wurde auch der Porositätsverlauf des Feststoffes im Riser überarbeitet.

Insgesamt umfassen die Änderungen die folgenden Punkte:

- Anpassung der Reaktordimensionen (Riser- und Regenerator-Modul)
- Berücksichtigung der zusätzlichen Kühlerfluidisierung (Regenerator-Modul)
- Verfeinerung der räumlichen Auflösung (Riser-Modul)
- Überarbeitung des Porositätsverlaufes (Riser-Modul)

Eine akkurate Einschätzung des Porositätsverlaufes im Riser ist für die Simulation von besonderer Bedeutung. Der Porositätsverlauf hat u.a. einen wesentlichen Einfluss auf die Katalysatorverweilzeit und damit auf die Katalysatordeaktivierungsfunktion im jeweiligen Risersegment. Die Modellierung geschieht unter Zuhilfenahme der Literatur [79], [80]. Der reale Porositätsverlauf im Riser der FCC-Anlage ist unbekannt. Die notwendigen Parameter werden deshalb geschätzt und das Resultat mit Hilfe einer Berechnung der maximal möglichen Katalysatormasse im Riser auf Plausibilität überprüft.

Die Porosität ε hängt mit dem Feststoffanteil f mittels $\varepsilon = 1 - f$ zusammen. Der Porositätsverlauf im Riser wird im Modell vereinfacht in zwei Bereiche eingeteilt. Im unteren Bereich (dichte Phase) wird der Feststoffanteil als konstant angenommen. Im Riser der FCC-Pilotanlage ist das Fluidisierungsregime zwischen Fast Fluidization und pneumatischem Transport einzuordnen, wodurch der Feststoffanteil mit $f_d = 0,16$ festgelegt wird. Im oberen Bereich (dünne Phase) nimmt der Feststoffanteil exponentiell ab und kann mit Hilfe der folgenden Formel berechnet werden.

$$f_i(z_i) = f^* + (f_d - f^*) e^{-a z_i} \quad (5.1)$$

Am Übergang zwischen dichter und dünner Phase ($z_i = 0$) ist der Feststoffanteil gleich f_d . In unendlicher Höhe konvergiert der Feststoffanteil gegen f^* . Dieser ist für Partikel der Geldart-Gruppe A und B unabhängig von der Leerrohrgeschwindigkeit u_0 und kleiner als 0,02. Im Modell wird f^* als 0,01 festgelegt. Der Faktor a ist über den für Geldart-Partikel AB gültigen Zusammenhang $a u_0 = 5$ festgelegt. Die Gesamthöhe der dünnen Phase H_1 kann näherungsweise mittels

$$f_{ex} = f^* + (f_d - f^*) e^{-a H_1} \approx \frac{\dot{m}_{\text{Bettmaterial}}}{A_{\text{Riser}} \rho_s (u_0 - u_t)} \quad (5.2)$$

berechnet werden. Die Größe f_{ex} stellt den Feststoffanteil am Riseraustritt dar und konvergiert bei unendlich hohem Riser gegen f^* .

Die zur Plausibilitätsprüfung benötigte maximale Katalysatormasse im Riser ergibt sich aus der Annahme, dass der Druck im Boden ausschließlich aufgrund der Schwerkraft der im Riser fluidisierten Feststoffpartikel auftritt. Die maximale Partikelmasse in der

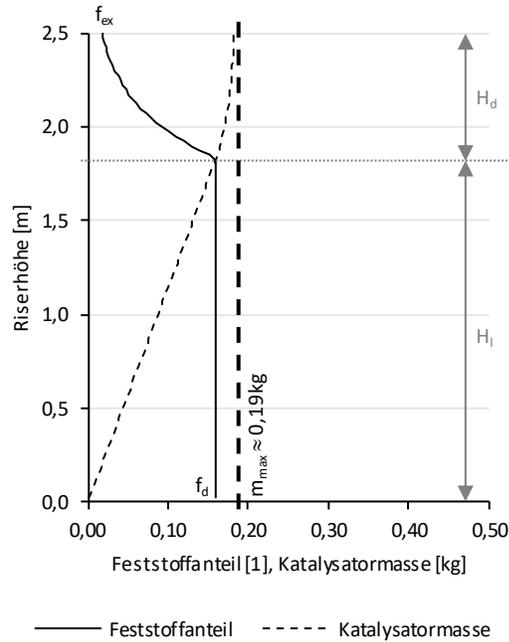


Abbildung 81: Feststoffanteil und Katalysatormasse als Funktion der Riserhöhe

Risersäule kann daher nach Gleichung 5.3 berechnet werden.

$$m_{\max} \approx \frac{\Delta p_{\text{boden}} A_{\text{Riser}}}{g} \quad (5.3)$$

Mit den angeführten Formeln und Parametern ist der Verlauf der Porosität im Riser berechenbar. In Abbildung 81 ist die Porosität und die Katalysatormasse als Funktion der Riserhöhe für einen repräsentativen Versuch dargestellt. Es zeigt sich, dass sich die simulierte Katalysatormasse im Riser an der oberen Grenze der maximal möglichen Katalysatormasse (Gleichung 5.3) befindet und die Modellierung des Porositätsverlaufes im Riser akzeptiert werden kann.

5.2.2 Anpassung an die Aufgabenstellung

Das Gesamtmodell der Vorgängerarbeit beschränkte sich auf die Simulation von katalytischem Cracken, in deren kinetischer Modellierung vier Lumps berücksichtigt wurden. Eine Erweiterung des bestehenden Modells muss zur Bewältigung der Aufgabenstellung dieser Arbeit vorgenommen werden. Die Erweiterung gliedert sich in zwei Teilbereiche:

- Entwicklung eines neuen Reaktionsschemas
- Überarbeitung des Gesamtmodells zur Ermöglichung der Simulation von thermischem Cracken

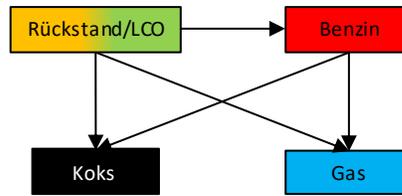


Abbildung 82: Reaktionsschema der Vorgängerarbeit

In Abbildung 82 ist das ursprünglich verwendete **Reaktionsschema** abgebildet. Dieses Reaktionsschema wurde für den Einsatz von Vakuumbgasöl entwickelt. LCO und Rückstand sind in einem Lump zusammengefasst. Es handelt sich um ein stark vereinfachtes, halb-empirisches Modell, welches auf den Arbeiten von Lee basiert [43].

Der Einsatz von Pflanzenölen bewirkt die Bildung von Wasser und höhere Ausbeuten an Kohlenstoffoxiden. Zur Simulation der Ausbeute von LCO muss dieses als eigenständiger Lump im Reaktionsschema vorhanden sein. Das bestehende Schema wird deshalb um die Lumps LCO (Zwischenprodukt), Wasser und Kohlenstoffoxide (Endprodukte) erweitert. Das überarbeitete Reaktionsschema ist in Abbildung 83 dargestellt. Der Feed (VGO, div. Pflanzenöle) liegt im Ausgangszustand (vereinfacht) als purer Rückstand vor. Dieser kann direkt zu LCO reagieren. Wie im ursprünglichen Reaktionsschema kann die Summe aus LCO und Rückstand zu diversen weiteren Produkten reagieren. Diese gemeinsame Betrachtung ermöglicht ein relativ simples Reaktionsschema mit einer geringen Anzahl an Reaktionswegen. Die Entstehung von Wasser geschieht bei katalytischem Cracken im relevanten Prozessbereich unabhängig von der Crackintensität und erfolgt daher am Anfang der Reaktionskette. Dies wurde bereits von Dupain [36] festgestellt und in dieser Arbeit bestätigt. Die Ausbeute an Kohlenstoffoxiden steigt zusammen mit der Gas-Ausbeute an. Es wird die vereinfachte Annahme getroffen, dass die Kohlenstoffoxide nur aus Sauerstoffverbindungen im Rückstand und im LCO entstehen. Das resultierende Reaktionsschema kann für alle Versuchsreihen dieser Arbeit verwendet werden. Ein Weglassen von Reaktionswegen ist bei vernachlässigbaren Ausbeuten eines Lumps zulässig (zum Beispiel: CO_x bei VGO/Nektor-Versuchen).

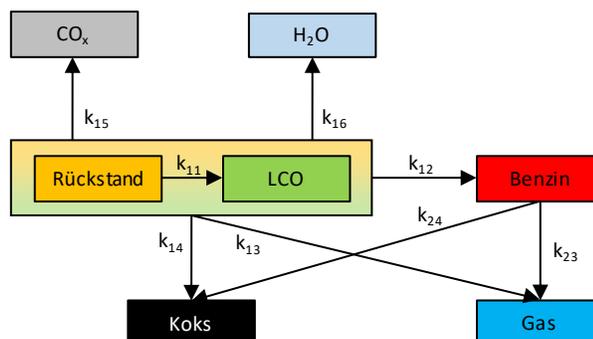


Abbildung 83: Angepasstes Reaktionsschema

Jeder Reaktionspfeil im Reaktionsschema steht für eine zu definierende Reaktionsgleichung. Die in dieser Simulation verwendeten Reaktionsgleichungen beruhen auf den in der Literatur üblichen Definitionen, welche in Kapitel 2.3.3 beschrieben werden. Die Reaktionsordnungen sind unbekannt und wurden für sämtliche Reaktionswege als 1. Ordnung festgelegt. Dies ist bei komplexeren Reaktionsschemata sowie bei Einsatz von Pflanzenölen üblich [45]. Die Definition der Katalysatordeaktivierungsfunktion $\phi(t_c)$ ist abhängig vom Crackmechanismus und wird später beschrieben. Die Geschwindigkeitskonstanten k werden mittels Arrhenius-Gleichung durch Angabe von Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien berechnet.

$$\frac{dy_{\text{LCO+Rückstand}}}{dt} = -\phi(t_c) \overbrace{(k_{12}+k_{13}+k_{14}+k_{15}+k_{16})}^{k_1} y_{\text{LCO+Rückstand}} \quad (5.4)$$

$$\frac{dy_{\text{Rückstand}}}{dt} = -\phi(t_c) (k_{11}+k_{12}+k_{13}+k_{14}+k_{15}+k_{16}) y_{\text{Rückstand}} \quad (5.5)$$

$$\frac{dy_{\text{LCO}}}{dt} = \phi(t_c) (k_{11} y_{\text{Rückstand}} - (k_{12}+k_{13}+k_{14}+k_{15}+k_{16}) y_{\text{LCO}}) \quad (5.6)$$

$$\frac{dy_{\text{Benzin}}}{dt} = \phi(t_c) (k_{12} y_{\text{LCO+Rückstand}} - (k_{23}+k_{24}) y_{\text{Benzin}}) \quad (5.7)$$

$$\frac{dy_{\text{Gas}}}{dt} = \phi(t_c) (k_{13} y_{\text{LCO+Rückstand}} + k_{23} y_{\text{Benzin}}) \quad (5.8)$$

$$\frac{dy_{\text{Koks}}}{dt} = \phi(t_c) (k_{14} y_{\text{LCO+Rückstand}} + k_{24} y_{\text{Benzin}}) \quad (5.9)$$

$$\frac{dy_{\text{CO}_x}}{dt} = \phi(t_c) k_{15} y_{\text{LCO+Rückstand}} \quad (5.10)$$

$$\frac{dy_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = \phi(t_c) k_{16} y_{\text{LCO+Rückstand}} \quad (5.11)$$

Durch Lösen dieses Differentialgleichungssystems kann die Ausbeute der Lumps nach dem Reaktor berechnet werden.

Zur Ermöglichung der Simulation **thermischer Crackversuche** muss das Riser-Modul in folgenden Punkten adaptiert werden:

- Katalysatordeaktivierungsfunktion
- Volumen des Reaktors
- Porositätsverlauf des Feststoffes
- Strömungsverhalten des Produktgases – idealer Rührkesselreaktor

Die Katalysatordeaktivierung wird beim katalytischen Cracken mittels Gleichung 5.12 berechnet [81].

$$\phi(t_c) = \frac{1}{1+162,15 t_c^{0,76}} - 2,42241 X \quad (5.12)$$

Die Katalysatordeaktivierung ist abhängig von der Koksbeladung X des Katalysators nach dem Regenerator und der Katalysatorverweilzeit t_c im Riser. Quarzsand ist nicht katalytisch aktiv. Die Katalysatordeaktivierungsfunktion wird deshalb im Falle des thermischen Crackens zu $\phi(t_c) = 1$.

Die bestimmenden Reaktionen laufen beim katalytischen Cracken während des Kontaktes von Produktgas mit dem Katalysator ab. Dies ist hauptsächlich im Riser der Fall. Thermische Crackreaktionen des bereits stark gecrackten Produktes im Produktgasbereich können vernachlässigt werden. Bei Verwendung von Quarzsand laufen im gesamten Reaktorbereich thermische Crackreaktionen mit ähnlicher Reaktionsrate ab. Der Produktgasbereich muss deshalb mitberücksichtigt werden. Das Riservolumen beträgt $V_{\text{Riser}} = 0,000909 \text{ m}^3$. Das Volumen des Risers inklusive des Produktgasbereiches beträgt $V_{\text{Riser+Produktgasbereich}} = 0,0423 \text{ m}^3$.

Da Quarzsand nicht katalytisch aktiv ist, den Produktgasbereich nur teilweise durchströmt und das Volumen des Produktgasbereiches deutlich größer als das Riservolumen ist, kann die Feststoffverteilung im Reaktor vernachlässigt werden. Somit wird im Riser-Modul beim thermischen Cracken die Porosität $\varepsilon=1$ gesetzt.

Die Gasströmung wird beim katalytischen Cracken im Riser als Kolbenströmung modelliert. Experimentelle Untersuchungen der Gasströmung im gesamten Riser- und Produktgasbereich ergeben die in Abbildung 84 dargestellte Verweilzeitsummenfunktion.

Das Gas verhält sich im gesamten Reaktor trotz einer kurzen Totzeit annähernd wie ein idealer Rührkesselreaktor. Bei der Simulation von thermischem Cracken wird deshalb das Gesamtvolumen in ein Segment mit ortsunabhängigen Eigenschaften (Temperatur, Dichte, Konzentrationen) eingeteilt.

5.3 Ermittlung kinetischer Parameter

Unterschiedliche Autoren haben sich mit der Bestimmung von Kinetikparametern bei katalytischen Crackprozessen beschäftigt. Die von Lee für sein 4-Lump-Modell ermittelten Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien sind in Tabelle 25 angeführt [43]. Gültigkeit besitzen die publizierten Kinetikparameter nur bei Verwendung desselben Reaktionsmodells, Feeds und Katalysators. Eine allgemeine Verwendung der Parameter ist nicht möglich, da die Reaktionsmodelle starke Vereinfachungen der Wirklichkeit darstellen. Zur Simulation der experimentellen Versuche dieser Arbeit muss deshalb eine Möglichkeit zur Bestimmung der Kinetikparameter aus den eigenen Versuchsdaten geschaffen werden. Auf Basis des Riser-Moduls wurde dazu ein Computerprogramm entwickelt, welches in diesem Kapitel vorgestellt wird.

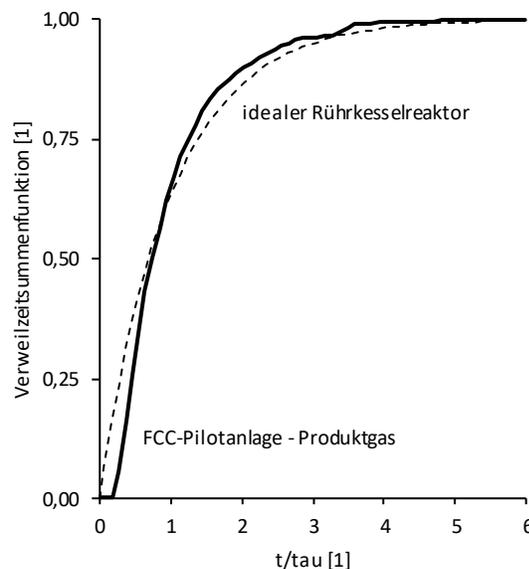


Abbildung 84: Verweilzeitsummenfunktion des Produktgases im Riser- und Produktgasbereich der FCC-Pilotanlage

Die Berechnung der Kinetikparameter (Stoßfaktoren, Aktivierungsenergien) aus Versuchsdaten ist bei gegebenem Reaktionsschema durch eine „umgekehrte Verwendung“ des Riser-Moduls möglich. Die experimentell ermittelten Produktausbeuten der Lumps stellen die Soll-Werte am Ende des Reaktors dar. Die zu bestimmenden Geschwindigkeitskonstanten werden für den jeweiligen Versuch so lange iteriert, bis die simulierten Ausbeuten mit den experimentellen Ausbeuten übereinstimmen. Dazu wird die in Tabelle 26 definierte Zuordnung angewandt. Die

Tabelle 25: Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien für katalytisches Cracken von Gasöl nach Lee [43]

Reaktion	Stoßfaktor [1/h]	Aktivierungsenergie [J/mol]
Gasöl -> Benzin	$7,978 \cdot 10^5$	68250
Gasöl -> Gas	$4,549 \cdot 10^6$	89216
Gasöl -> Koks	$3,765 \cdot 10^4$	64575
Benzin -> Gas	$3,255 \cdot 10^3$	52718
Benzin -> Koks	$7,957 \cdot 10$	115458

Tabelle 26: Zuordnung Geschwindigkeitskonstante - Lump

Geschwindigkeitskonstante k_x	Anpassung (Lump/Definition)
k_1	Rückstand+LCO
k_{11}	Rückstand
k_{12}	$k_{12} = k_1 - k_{13} - k_{14} - k_{15} - k_{16}$
k_{13}, k_{23}	Gas
k_{14}, k_{24}	Koks
k_{15}	Kohlenstoffoxide
k_{16}	Wasser

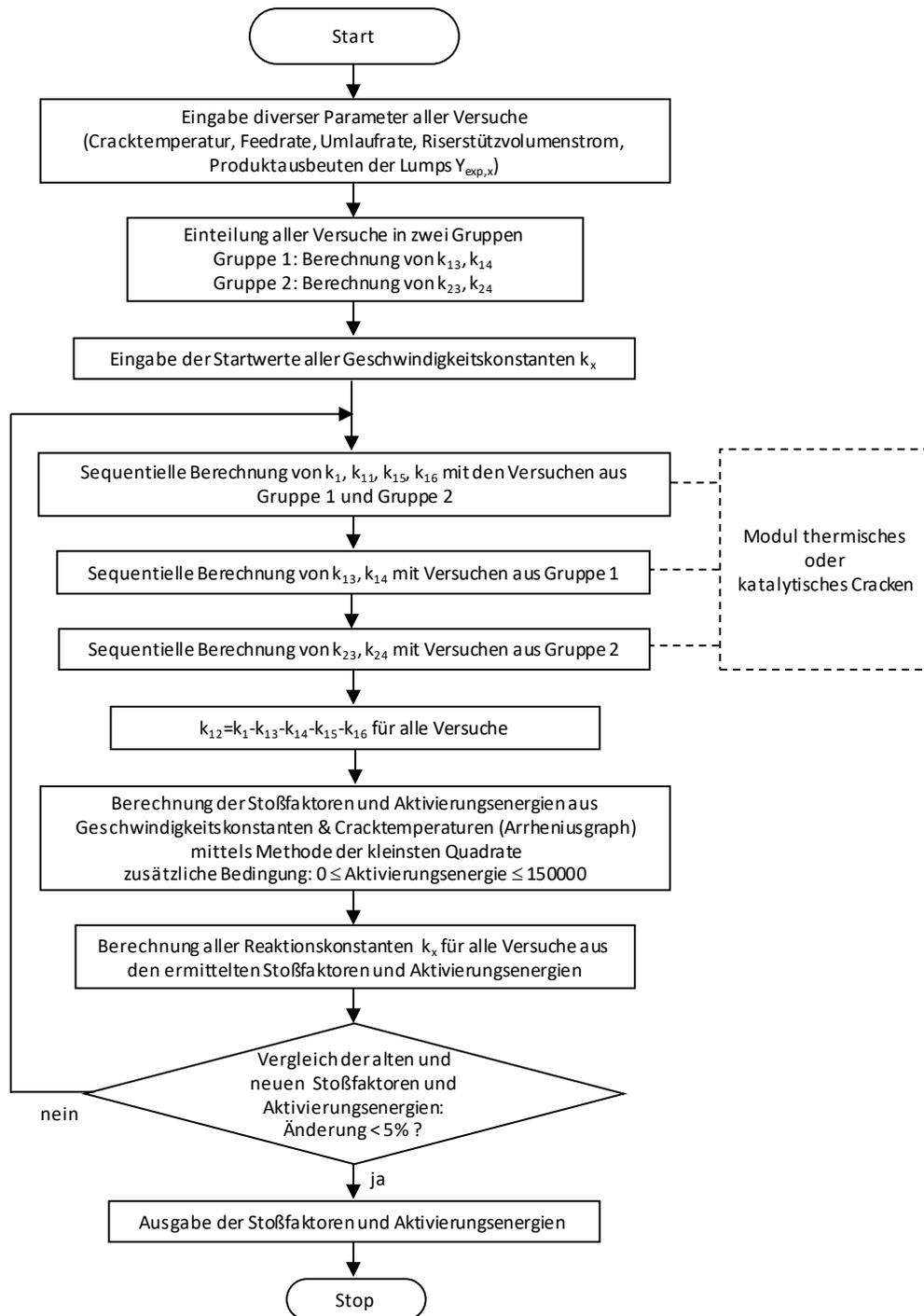


Abbildung 85: Allgemeines Fließdiagramm zur Ermittlung der Kinetikparameter

Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante k_1 erfolgt beispielsweise durch Anpassung der simulierten Ausbeute von Rückstand+LCO an die experimentell bestimmte Ausbeute.

Das Fließdiagramm zur Ermittlung der Kinetikparameter ist in Abbildung 85 dargestellt. Zur Ermöglichung der Bestimmung von k_{13}/k_{23} und k_{14}/k_{24} aus jeweils einem Lump

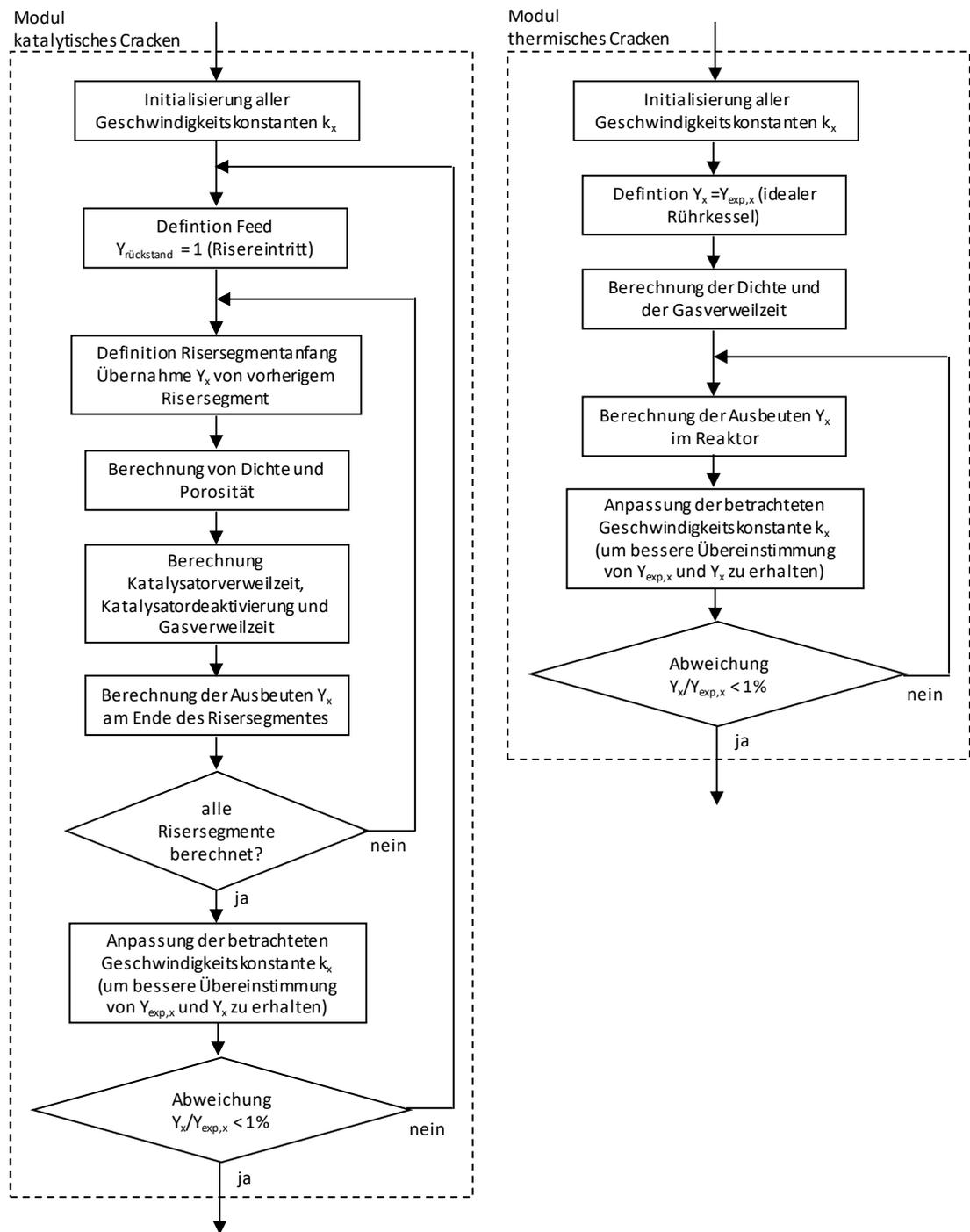


Abbildung 86: Fließdiagramm der Module für katalytisches und thermisches Cracken zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_x durch Anpassung von Y_x an $Y_{\text{exp},x}$ eines Versuches

werden die Versuche in zwei Gruppen eingeteilt. Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_{13} und k_{14} erfolgt über die Versuche aus Gruppe 1, die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten k_{23} und k_{24} über Versuche aus Gruppe 2. Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_{11} , k_{15} und k_{16} werden mit Hilfe aller Versuche berechnet. Zur Berechnung einer Geschwindigkeitskonstante kommen je nach

Crackmechanismus unterschiedliche Module zum Einsatz, die in Abbildung 86 dargestellt sind. In diesen Modulen wird die zu berechnende Geschwindigkeitskonstante solange iteriert, bis die simulierte Ausbeute des betrachteten Lumps nahezu der experimentell ermittelten Ausbeute entspricht. Die Geschwindigkeitskonstante k_{12} wird durch Subtraktion der Geschwindigkeitskonstanten k_{13} bis k_{16} von k_1 berechnet. Die Geschwindigkeitskonstanten werden für alle experimentellen Versuche ermittelt. Durch Versuche bei unterschiedlichen Cracktemperaturen können unter Zuhilfenahme des Arrheniusgraphen die Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien aus den Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden. Zusätzlich wird die Bedingung eingeführt, dass die berechnete Aktivierungsenergie zwischen 0kJ/mol und 150kJ/mol liegen muss. Die ermittelten Kinetikparameter werden in Folge zur Berechnung neuer Startwerte für die Geschwindigkeitskonstanten verwendet. Der Abbruch der gesamten Kinetikermittlung erfolgt bei einer Abweichung sämtlicher neu berechneter Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien von unter 5%.

5.4 Ergebnisse

Die Bestimmung der Kinetikparameter, wie sie im vorherigen Kapitel beschrieben wurde, wurde für die Versuchsreihen VGO/Nektor, Sojaöl/Nektor, Rapsöl/DevCat und Rapsöl/Quarzsand durchgeführt. Die berechneten Kinetikdaten sind in Tabelle 27 bis Tabelle 30 angeführt. Durch Vereinfachung des Reaktionsschemas entfallen teils gewisse Reaktionswege. Ein Vergleich mit Literaturwerten ist aufgrund des unterschiedlich definierten Kinetikmodells kaum möglich.

Abbildung 87 bis Abbildung 94 zeigen die Simulationsergebnisse mit den ermittelten Kinetikdaten im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen. Generell ist eine gute Übereinstimmung gegeben. Die experimentell ermittelten Tendenzen sind großteils auch bei den Simulationsergebnissen erkennbar.

Trotz der guten Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den simulierten Ergebnissen ist das Modell mit gewissen Mängeln behaftet. Diese machen die Aktivierungsenergie-Bedingung notwendig, wodurch unrealistische Werte verhindert werden. Das Modell bildet die chemischen und strömungsmechanischen Vorgänge in der Pilotanlage nur stark vereinfacht ab. So berücksichtigt zum Beispiel das Reaktionsschema lediglich die Zersetzungsreaktionen und keine Aufbaureaktionen, die in der Realität in umfangreichen Maße stattfinden. Die katalysatorspezifischen Einflussgrößen wie der Ablauf der Deaktivierung und der Einfluss auf den Reaktionsverlauf sind unzureichend erforscht. Die notwendige Berücksichtigung der Strömungsmechanik in der FCC-Pilotanlage stellt eine zusätzliche Fehlerquelle dar. Dies ist ein wesentlicher Nachteil bei der Ermittlung der Kinetikparameter im Vergleich zur Verwendung einer MAT-Einheit. Die Analyse vieler unbekannter Größen in der Pilotanlage ist komplex, da sich diese kaum unabhängig voneinander einstellen und messen lassen.

Tabelle 27: Kinetikparameter bei VGO und Nektor (Reaktionswege 15 und 16 nicht vorhanden)

Reaktionsweg	Stoßfaktor k^* [1/s]	Aktivierungsenergie E_A [J/mol]	Geschwindigkeitskonstante [1/s]	
			450°C	550°C
11	$8,933 \cdot 10^0$	9939	1,710	2,090
12	$6,424 \cdot 10^1$	26225	0,819	1,392
13	$4,127 \cdot 10^3$	60320	0,181	0,614
14	$1,769 \cdot 10^0$	17790	0,0917	0,131
23	$1,184 \cdot 10^7$	150000	0,000172	0,00358
24	$1,322 \cdot 10^5$	95398	0,0169	0,117

Tabelle 28: Kinetikparameter bei Sojaöl und Nektor

Reaktionsweg	Stoßfaktor k^* [1/s]	Aktivierungsenergie E_A [J/mol]	Geschwindigkeitskonstante [1/s]	
			450°C	550°C
11	$1,540 \cdot 10^1$	9526	3,158	3,828
12	$1,202 \cdot 10^1$	14513	1,075	1,442
13	$1,129 \cdot 10^3$	50570	0,251	0,698
14	$5,913 \cdot 10^0$	20141	0,207	0,312
15	$1,974 \cdot 10^2$	52091	0,0341	0,0977
16	$1,281 \cdot 10^1$	23255	0,268	0,428
23	$2,223 \cdot 10^7$	150000	0,000325	0,00673
24	$0,000 \cdot 10^0$	0	0	0

Tabelle 29: Kinetikparameter bei Rapsöl und DevCat

Reaktionsweg	Stoßfaktor k^* [1/s]	Aktivierungsenergie E_A [J/mol]	Geschwindigkeitskonstante [1/s]	
			450°C	550°C
11	$7,221 \cdot 10^1$	20933	2,221	3,390
12	$2,616 \cdot 10^2$	33591	0,980	1,932
13	$3,531 \cdot 10^8$	150000	0,00516	0,107
14	$0,000 \cdot 10^0$	0	0	0
15	$5,250 \cdot 10^1$	46778	0,0219	0,0565
16	$8,504 \cdot 10^0$	23417	0,173	0,278
23	$3,782 \cdot 10^1$	28094	0,353	0,624
24	$3,263 \cdot 10^{-1}$	0	0,326	0,326

Tabelle 30: Kinetikparameter bei Rapsöl und Quarzsand (Reaktionsweg 16 nicht vorhanden)

Reaktionsweg	Stoßfaktor k^* [1/s]	Aktivierungsenergie E_A [J/mol]	Geschwindigkeitskonstante [1/s]	
			450°C	550°C
11	$3,035 \cdot 10^5$	91903	0,0697	0,447
12	$3,555 \cdot 10^5$	110442	0,00374	0,0349
13	$4,678 \cdot 10^6$	128461	0,00246	0,0330
14	$1,446 \cdot 10^{-2}$	15284	0,00114	0,00155
15	$9,293 \cdot 10^5$	126079	0,000726	0,00927
23	$0,000 \cdot 10^0$	0	0	0
24	$0,000 \cdot 10^0$	0	0	0

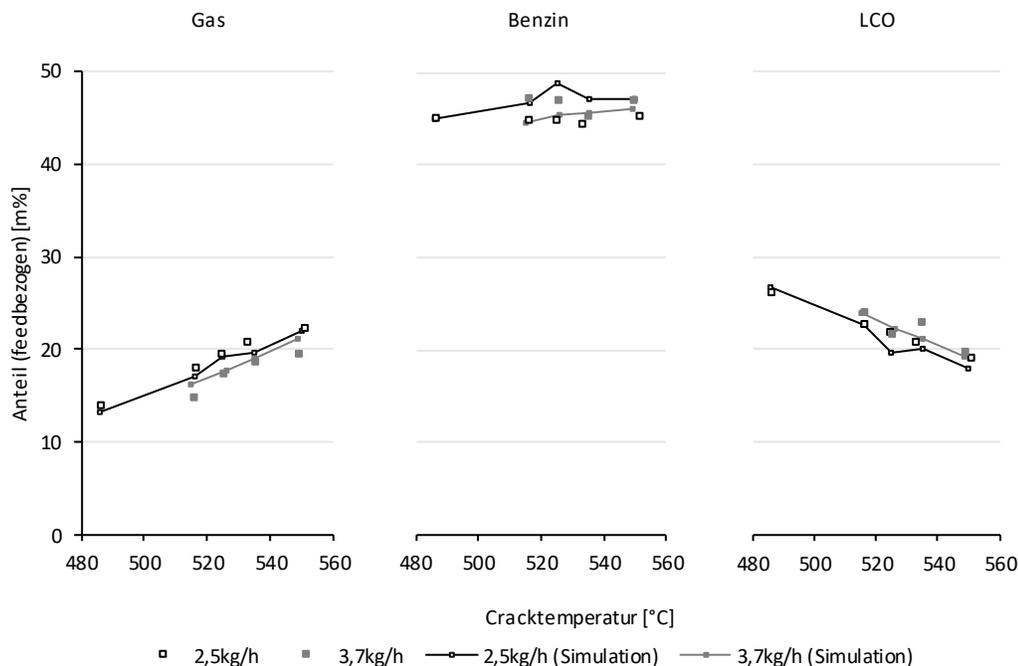


Abbildung 87: Vergleich experimenteller und simulierter Ergebnisse (VGO/Nektor)

Die ermittelten Kinetikparameter liefern gute Ergebnisse im durch Experimente abgedeckten Bereich. Die angeführten Schwachstellen machen aber deutlich, dass eine Extrapolierbarkeit der Simulationsergebnisse nicht gegeben ist.

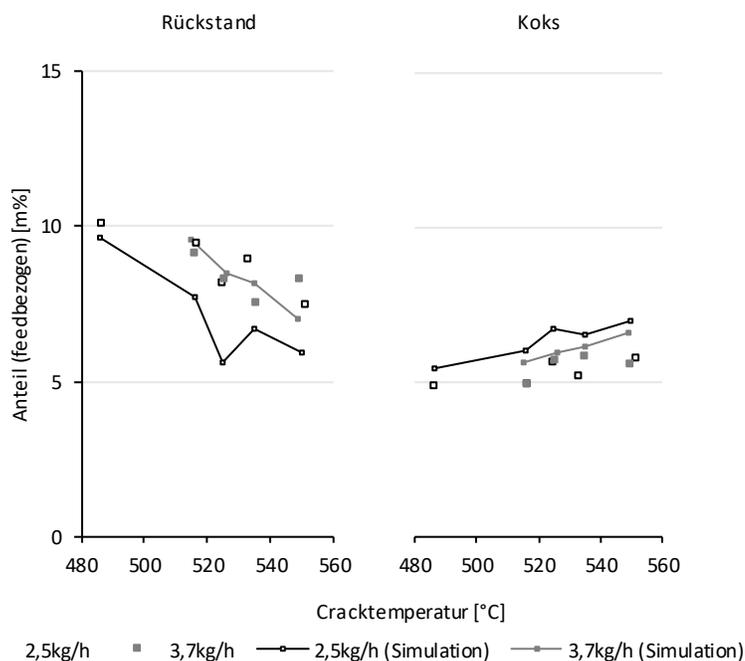


Abbildung 88: Vergleich experimenteller und simulierter Ergebnisse (VGO/Nektor)

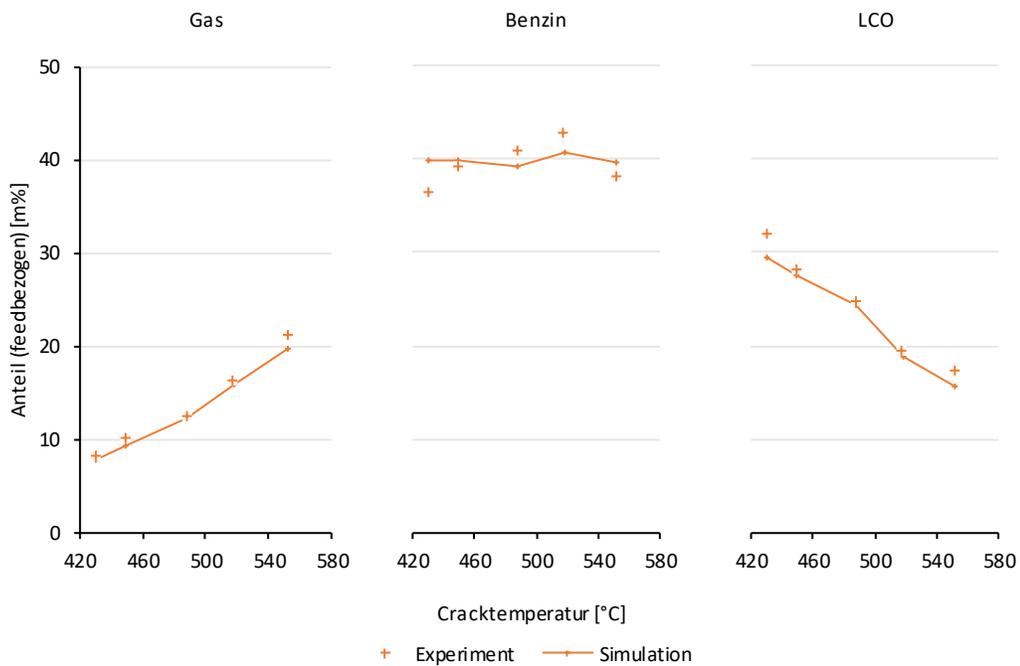


Abbildung 89: Vergleich experimenteller und simulierter Ergebnisse (Sojaöl/Nektor)

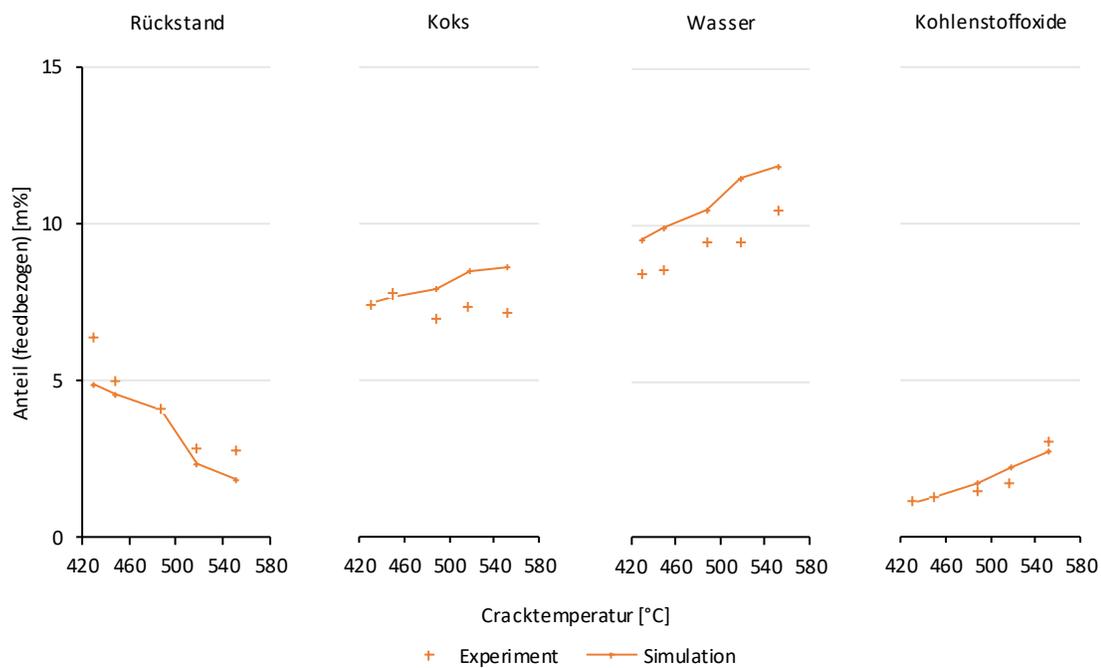


Abbildung 90: Vergleich experimenteller und simulierter Ergebnisse (Sojaöl/Nektor)

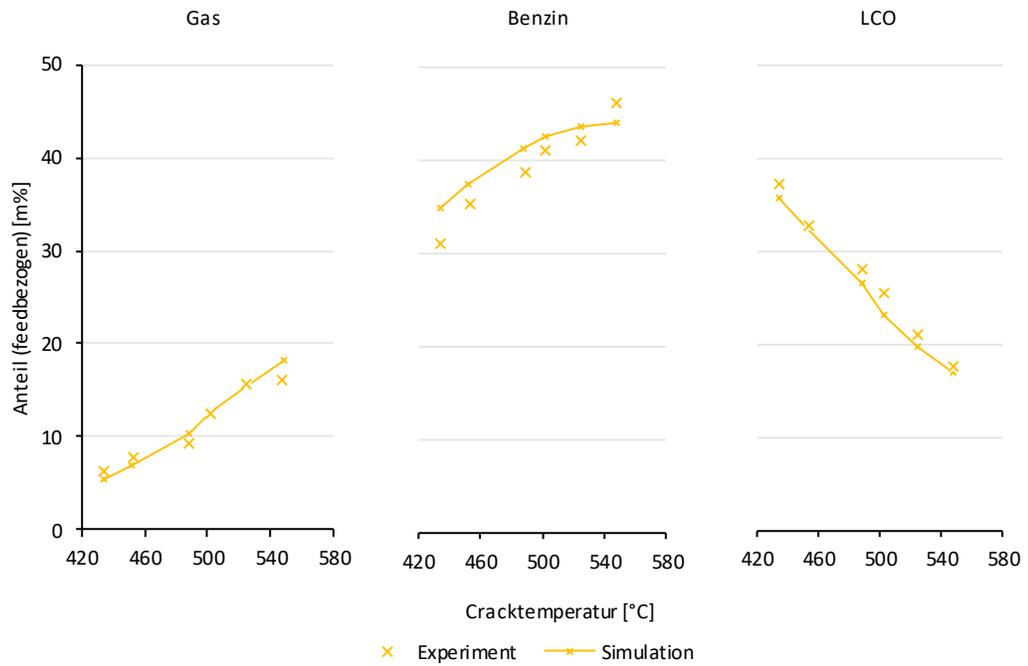


Abbildung 91: Vergleich experimenteller und simulierter Ergebnisse (Rapsöl/DevCat)

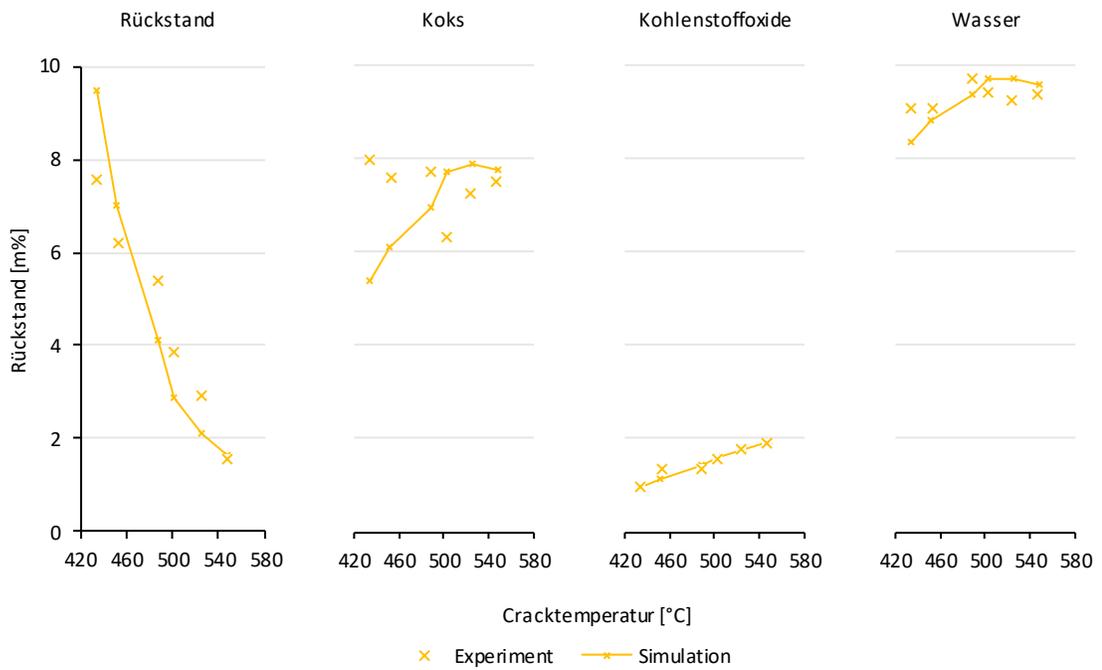


Abbildung 92: Vergleich experimenteller und simulierter Ergebnisse (Rapsöl/DevCat)

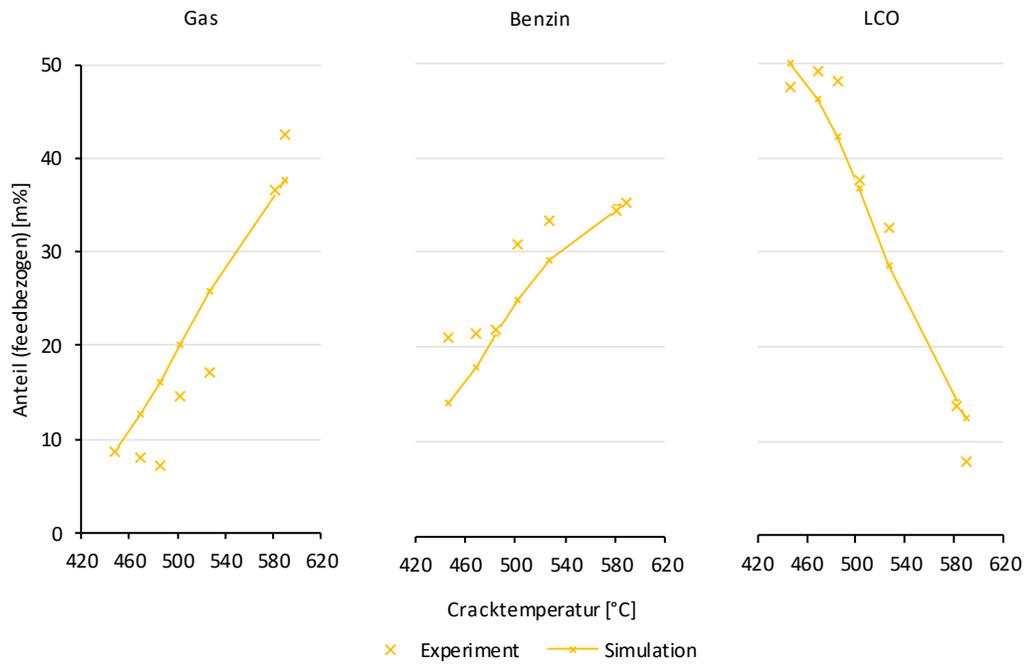


Abbildung 93: Vergleich experimenteller und simulierter Ergebnisse (Rapsöl/Quarzsand)

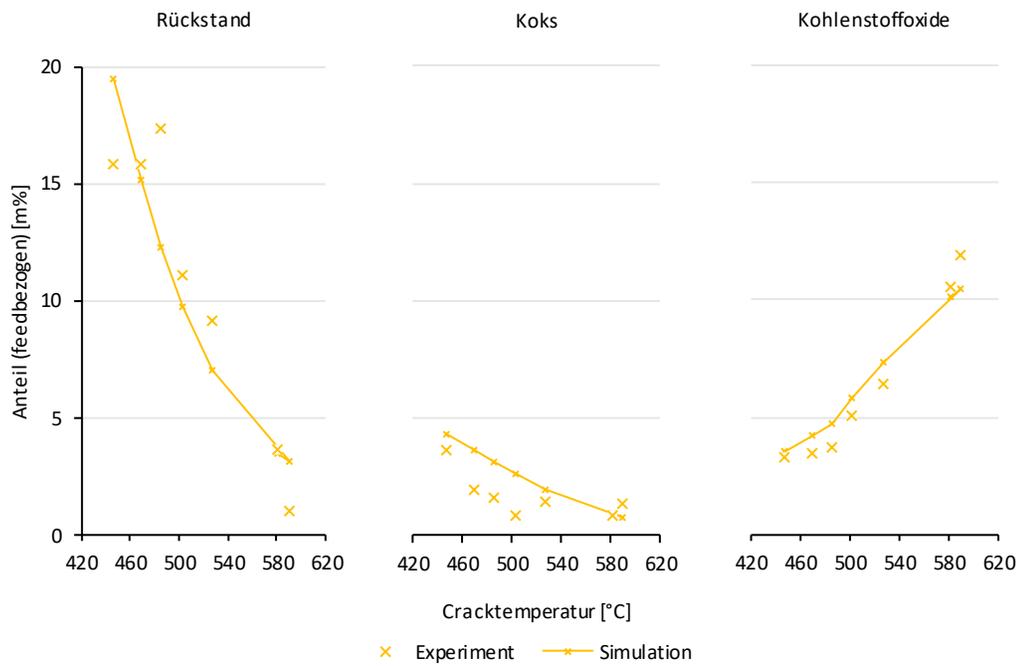


Abbildung 94: Vergleich experimenteller und simulierter Ergebnisse (Rapsöl/Quarzsand)

6 Zusammenfassung & Ausblick

In dieser Arbeit wurden experimentelle Versuche zur Optimierung des LCO-Produktes im FCC-Prozess durchgeführt. Dazu wurde eine kontinuierliche Pilotanlage mit intern zirkulierendem Wirbelschichtsystem verwendet. Die experimentellen Ergebnisse wurden zur Entwicklung einer computergestützten Simulation eingesetzt.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurden umfangreiche Versuchsreihen zur Bewertung unterschiedlicher Einflussgrößen auf das Produkt durchgeführt. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag bei der Optimierung der Ausbeute und der Qualität (Aromaten-, Schwefel- & Sauerstoffanteil) des LCO-Produktes. Die untersuchten Parameter umfassten diverse Prozessgrößen sowie verschiedene Feeds und Bettmaterialien. Als Feeds wurden Vakuumgasöl (VGO), Soja-, Raps- und Palmöl eingesetzt. Ein Großteil der am Markt üblichen Pflanzenöle besitzt eine Fettsäurezusammensetzung, die sich zwischen Palmöl und den beiden anderen Pflanzenölen einordnen lässt. Als Bettmaterialien dienten ein kommerzieller FCC-Katalysator („Nektor“), ein Katalysator mit reduzierter Aktivität („DevCat“) und Quarzsand, welcher keine katalytische Aktivität besitzt. Der kommerziell nicht verfügbare Katalysator DevCat wurde bei einer Temperatur über 790°C schrittweise mit Wasserdampf konditioniert. Dadurch konnte die Aktivität des Katalysators deutlich gesenkt werden. Der Einsatz von Quarzsand ermöglichte ein thermisches Cracken des Feeds.

Der Einfluss der Prozessparameter Cracktemperatur, Feedrate und C/O-Verhältnis auf das Produkt wurde mit VGO untersucht. Durch milde Prozessbedingungen, welche durch geringe Cracktemperaturen, hohe Feedraten und geringe C/O-Verhältnisse erreicht werden, konnte die LCO-Ausbeute ohne größere Verluste in der Konversion geringfügig gesteigert werden. Die Qualität des LCO-Produktes konnte mit VGO allerdings kaum verbessert werden.

Die Verwendung eines hocharomatischen Feeds zur Produktion von LCO mit geringem Aromatenanteil ist unzuweckmäßig. Pflanzenöle besitzen aufgrund ihrer chemischen Struktur ein hohes Potential zur Erzeugung von qualitativ hochwertigem LCO. Der Schwefelanteil unraffinerter Pflanzenöle liegt unter 15ppm und ist somit deutlich geringer als der Schwefelanteil von Vakuumgasöl. Ein Produktvergleich bei Einsatz unterschiedlicher Bettmaterialien zeigt, dass bei Vakuumgasöl nur sehr aktive Katalysatoren zu einer wirtschaftlichen Konversion führen. Im Gegensatz dazu können Pflanzenöle auch mit inaktivem Quarzsand in niedrigsiedende Produkte konvertiert werden. Durch die Verwendung von Pflanzenölen konnte der Aromatenanteil im Produkt deutlich gesenkt werden.

In weiterer Folge wurden umfangreiche Versuchsreihen mit Pflanzenölen durchgeführt. Der Prozessparameter Cracktemperatur (und indirekt das C/O-Verhältnis) wurde soweit reduziert, bis kein stationärer Betrieb der Pilotanlage mehr möglich war. Cracktemperaturen unter 520°C konnten durch Einsatz eines Kühlsystems erreicht werden. In der folgenden Tabelle sind Ergebnisse der Untersuchungen mit Rapsöl und Sojaöl (Bromzahl 70-85, 2,5kg/h) bei milden Prozessbedingungen zusammengefasst.

fb...feedbezogen	Nektor	DevCat (konditioniert)	Quarzsand
Crackmechanismus	katalytisch/ionisch	katalytisch/ionisch	thermisch/radikalisch
Cracktemperatur, C/O-Verhältnis	430°C, 12	430°C, 20	450°C, -
Konversion (fb)	77m%	74m%	77m%
LCO-Ausbeute (fb)	32m%	37m%	48m%
Wasser-Ausbeute (fb)	~8,4m%	9,1m%	0,0m%
Sauerstoffgehalt des org. Flüssigproduktes	0,6m% (Messung)	<3m%	9,6m% (Messung)
Aromatenbildung (fb)	4m% im Benzin	3m% im Benzin	2m% im Benzin, ~15m% im LCO
Zusammensetzung Benzin (benzinbezogen)	12m% Aromaten, 24,3m% Olefine	10m% Aromaten, 38,3m% Olefine	11m% Aromaten, 5,5m% Olefine
Ethylen (fb)	0,4m%	0,4m%	2,9m%
Propylen (fb)	2,9m%	2,1m%	2,0m%
i-C ₄ (fb)	1,9m%	1,0m%	<0,1m%
Fazit	LCO: hohe Qualität, geringste Ausbeute	LCO: Optimum von Ausbeute und Qualität	hoher Sauerstoffgehalt des Flüssigproduktes

Die Produktzusammensetzung bei Verwendung von Quarzsand bestätigt dessen katalytische Inaktivität. Thermisches Cracken von Pflanzenölen führt zu relativ großen Ausbeuten an C₂-Kohlenwasserstoffen (besonders Ethylen), zur Absenz von verzweigten Verbindungen im Gas und zu geringen Benzin-Ausbeuten. Durch thermisches Cracken bei milden Prozessbedingungen konnte die höchste Konversion, die höchste LCO-Ausbeute und die geringste Aromatenbildung erzielt werden. Die Hälfte des Pflanzenöls konvertiert bei 450°C zu LCO. Dennoch ist thermisches Cracken von Pflanzenölen zur Erzeugung qualitativ hochwertiger Mitteldestillate nicht sinnvoll. Der Grund hierfür liegt im hohen Sauerstoffanteil des org. Flüssigproduktes. Dieser Sauerstoff ist gleichmäßig in Form unterschiedlicher Oxygenate im Benzin, LCO und Rückstand verteilt.

Die erwünschte Deoxygenierung zu Wasser und Kohlenstoffoxiden wurde durch Anwesenheit von Säurezentren im Katalysator erreicht. Diese katalysieren vor allem die Abspaltung des Sauerstoffs in Form von Wasser. Eine (nahezu) vollständige Reduktion des Sauerstoffanteils im org. Flüssigprodukt wurde unabhängig von der Cracktemperatur (430-550°C) bei Einsatz beider Katalysatoren erzielt.

Die für eine hohe LCO-Qualität unerwünschte Aromatenbildung ist hauptsächlich von den gewählten Prozessbedingungen und Bettmaterialien abhängig. Der Einfluss der Bettmaterialien auf die Bildung von Aromaten reduziert sich allerdings bei milden

Prozessbedingungen stark. Bei Verwendung von Katalysatoren ist der Rückgang an Aromaten im Produkt auf eine Reduktion der Hydrid-Transfer-Reaktionen zurückzuführen und geht unausweichlich mit einer Erhöhung des olefinischen Produktanteils einher.

Der Einsatz des niedrig-aktiven Katalysators DevCat bewirkte bei milden Prozessbedingungen eine - im Vergleich zu Nektor - höhere LCO-Ausbeute bei guter Qualität. Die Konversion ist hoch, eine gute Deoxygenierung konnte erreicht werden und die Produkte Gas und Benzin sind olefinreich.

Im Rahmen der Versuche wurden Pflanzenöle mit unterschiedlichen Bromzahlen verwendet. Bei den Untersuchungen wurden Anzeichen für eine reduzierte Reaktivität von Pflanzenölen mit geringeren Bromzahlen festgestellt. Bei Verwendung von DevCat erzielte Palmöl bei milden Prozessbedingungen geringfügig höhere LCO-Ausbeuten ohne eine höhere Aromatenbildung. Eine allgemeine Schlussfolgerung ist aber nur mit einer deutlich höheren Anzahl an Versuchen möglich. Als Fazit kann jedenfalls festgehalten werden, dass die Wahl des Pflanzenöls im Gegensatz zur Wahl der Prozessbedingungen und Katalysatoren eine untergeordnete Rolle spielt.

Zur Ermöglichung einer Simulation der experimentellen Versuche wurde ein vorhandenes Computerprogramm weiterentwickelt und an die Aufgabenstellung angepasst. Die Veränderungen des originalen Gesamtmodells umfassten die Anpassung an die neu konstruierte FCC-Pilotanlage und an die erhöhte Rechenleistung seit Erstellung des ursprünglichen Computerprogrammes. Im Zuge dieser Anpassungen wurde der Porositätsverlauf im Riser überarbeitet. Die Durchführung von Versuchen mit Quarzsand machte eine zusätzliche Erweiterung des Modells zur Simulation thermischer Crackversuche nötig. Die Verwendung von Pflanzenölen und die notwendige Erfassung der LCO-Ausbeute führte zur Entwicklung eines neuen Reaktionsschemas. Das entwickelte allgemeine Reaktionsschema besteht aus 7 Lumps, die über 8 Reaktionswege miteinander verbunden sind. Das Reaktionsschema kann für sämtliche Crackversuche dieser Arbeit verwendet werden. Um eine Simulation durchführen zu können, ist die Kenntnis der entsprechenden Kinetikparameter (Stoßfaktor, Aktivierungsenergie) notwendig. Ein Programm zur Ermittlung der Kinetikparameter aus den Versuchsergebnissen wurde entwickelt und bei ausgewählten Versuchsreihen angewandt. Die ermittelten Kinetikparameter wurden in das adaptierte Computermodell implementiert und die Versuche damit simuliert. Ein Vergleich der simulierten Ergebnisse mit den experimentellen Versuchsergebnissen zeigte gute Übereinstimmungen.

Eine FCC-Anlage ist heutzutage ein integraler Bestandteil jeder komplexen Erdölraffinerie. Der langfristige Trend hin zu CO₂-neutraleren Produkten kann im FCC-Prozess durch Einsatz von Pflanzenölen begegnet werden. Deren umstrittene energetische

Verwendung relativiert sich bei Nutzung alternativer Produktionsmöglichkeiten, die heutzutage intensiv erforscht werden (Algen). Die bereits bestehenden FCC-Anlagen lassen sich ohne bedeutende Umbaumaßnahmen mit Pflanzenölen (als „co-processing“ mit Vakuumgasöl oder pur) betreiben. Der Einsatz von Pflanzenölen eröffnet im FCC-Prozess die Möglichkeit ein hochwertiges Mitteldestillat-Produkt zu erzeugen. Dazu sind keine zusätzlichen Einsatzstoffe notwendig (vgl. HVO- oder Biodiesel-Herstellung) und sämtliche Produkte können direkt in der Erdölraffinerie weiterverarbeitet werden. Insgesamt kann dadurch kostengünstig die Flexibilität einer gesamten Raffinerie gesteigert werden.

Durch das Cracken von Pflanzenölen mit einem Katalysator geringerer Aktivität konnten bei milden Prozessbedingungen gute Ergebnisse erzielt werden. Die Ausbeute verschiebt sich zu höhersiedenden Produkten und die aromatischen Kohlenwasserstoffe reduzieren sich zugunsten von olefinischen Verbindungen. In weiterführenden Untersuchungen muss eine detailliertere Analytik des LCO-Produktes vorgenommen werden. Eine Verbesserung des LCO-Produktes ist durch zusätzliche Reduktion gewisser Prozessparameter (geringeres C/O-Verhältnis und höhere Feedrate) möglich. Vielversprechend ist eine Optimierung des eingesetzten Katalysators. Der Katalysator sollte im Gleichgewichtszustand eine noch geringere Aktivität aufweisen und aus einem Gefüge bestehen, welches Hydrid-Transfer-Reaktionen reduziert. Durch Zugabe von speziellen strukturselektiven Zeolithen könnte das Benzin-Produkt, welches sich bei milden Prozessbedingungen hauptsächlich aus geradkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen zusammensetzt, zu wertvollem olefinischem Gas weitercracken und dadurch auch Aufbaureaktionen zu aromatischen Verbindungen reduziert werden.

Ein Programm zur Bestimmung von Kinetikparametern aus Versuchsergebnissen wurde erfolgreich entwickelt. Das Simulationsmodell besitzt, trotz guter Ergebnisse, gewisse systematische Schwächen, welche durch weiterführende Untersuchungen an der Pilotanlage reduziert werden können.

Anhang

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Energieverbrauch und Zusammensetzung der Energie (weltweit)	4
Abbildung 2: Energieverbrauch und Zusammensetzung der Energie (EU-28)	4
Abbildung 3: Fließbild einer Erdölraffinerie – Überblick	6
Abbildung 4: Überblick über thermische und katalytische Crackverfahren	8
Abbildung 5: Oktanzahl (ROZ) und Cetanzahl unterschiedlicher Stoffe	12
Abbildung 6: Anteil der Erdölprodukte am Gesamterdölverbrauch im Jahr 2014 (Weltweit, Europa und Österreich)	13
Abbildung 7: Schema einer FCC-Anlage mit nachgeschalteten Trenneinheiten (UOP- Design)	15
Abbildung 8: Beispiele klassischer und alternativer Einsatzstoffe im FCC-Prozess.....	16
Abbildung 9: Veranschaulichung der Brönsted- und Lewis-Säurezentren in Alumosilikaten	18
Abbildung 10: Schematischer Aufbau eines Katalysatorpartikels.....	20
Abbildung 11: Vergleich der Porengröße von Zeolith Y und ZSM-5 mit kinetischem Durchmesser ausgewählter organischer Moleküle.....	21
Abbildung 12: Dealuminierung durch Hochtemperatur-Hydrolyse („Steamen“)	22
Abbildung 13: Bindungsenergien ausgewählter organischer Verbindungen.....	24
Abbildung 14: Schema des postulierten Reaktionsmechanismus beim thermischen Cracken von Triglyceriden.....	26
Abbildung 15: Schema wesentlicher Reaktionen beim katalytischen Cracken	29
Abbildung 16: Allgemeiner Reaktionsweg beim katalytischen Cracken von Triglyceriden.....	30
Abbildung 17: Reaktionsschemata unterschiedlicher Autoren zur Kinetikmodellierung von Crackprozessen	32
Abbildung 18: Chemische Struktur eines Triglycerids	34
Abbildung 19: Preisentwicklung verschiedener Pflanzenöle im Vergleich zu Rohöl (Sorte Brent) und Diesel (New York Harbor Ultra-Low Sulfur No. 2 Diesel).....	36
Abbildung 20: Verfahrensschritte in der großtechnischen Pflanzenölgewinnung inkl. Raffination.....	38
Abbildung 21: Potentielle Verfahren zur Kraftstoffherstellung aus Pflanzenölen	40
Abbildung 22: Hydrierung von Triglyceriden mit anschließender Isomerisierung.....	42
Abbildung 23: Zusammenfassung katalytischer Crackversuche mit Triglyceriden	45
Abbildung 24: Zusammenfassung thermischer Crackversuche mit Triglyceriden.....	46
Abbildung 25: Schema der FCC-Pilotanlage.....	49

Abbildung 26: Charakterisierung des Kühlsystems - Temperaturdifferenz zwischen Regenerator T_{Reg} und Risereintrittsbereich $T_{R, ein}$ bei unterschiedlichen Umlaufzeiten und Kühlereinstellungen	50
Abbildung 27: Verwendetes Lump-Modell	52
Abbildung 28: Analytik des gasförmigen und flüssigen Produktes.....	54
Abbildung 29: Sauerstoffbilanz über den Produktgasbereich der FCC-Pilotanlage.....	56
Abbildung 30: Siedeverlauf des VGOs.....	57
Abbildung 31: Fettsäurezusammensetzung und Bromzahl der verwendeten Pflanzenöle und Gegenüberstellung mit Literaturdaten aus Tabelle 8	57
Abbildung 32: Mikroskopische Aufnahmen von Nektor, Quarzsand und DevCat	59
Abbildung 33: Partikelgrößensummenfunktion (Massenverteilung Q_3) und mittlerer Partikeldurchmesser der verschiedenen Bettmaterialien	59
Abbildung 34: Experimentell bestimmter Lockerungspunkt der verwendeten Bettmaterialien	60
Abbildung 35: Konversion in Abhängigkeit von Cracktemperatur, Feedrate und C/O-Verhältnis (Nektor, VGO).....	62
Abbildung 36: Gas, Benzin und LCO in Abhängigkeit von Cracktemperatur, Feedrate und C/O-Verhältnis (Nektor, VGO).....	63
Abbildung 37: Rückstand, Koks und Kohlenstoffoxide in Abhängigkeit von Cracktemperatur, Feedrate und C/O-Verhältnis (Nektor, VGO)	63
Abbildung 38: C_1 - C_4 Kohlenwasserstoffe (feedbezogen) in Abhängigkeit von Cracktemperatur, Feedrate und C/O-Verhältnis (Nektor, VGO)	64
Abbildung 39: Gesättigte Kohlenwasserstoffe, Olefine und Aromaten des Benzins (feedbezogen) in Abhängigkeit von Cracktemperatur, Feedrate und C/O-Verhältnis (Nektor, VGO)	64
Abbildung 40: Konversion bei Nektor (Sojaöl, Palmöl und VGO).....	66
Abbildung 41: Gas, Benzin und LCO bei Nektor (Sojaöl, Palmöl und VGO).....	67
Abbildung 42: Rückstand, Koks, Wasser und Kohlenstoffoxide bei Nektor (Sojaöl, Palmöl und VGO)	67
Abbildung 43: C_1 - C_4 Kohlenwasserstoffe bei Nektor (Sojaöl, Palmöl und VGO).....	68
Abbildung 44: Gesättigte Kohlenwasserstoffe, Olefine und Aromaten des Benzins bei Nektor (Sojaöl, Palmöl und VGO).....	68
Abbildung 45: Gemessener Sauerstoffgehalt des organischen Flüssigproduktes bei Nektor (Sojaöl, Palmöl)	69
Abbildung 46: Ausbeute von LCO bei Variation der Feedrate mit Quarzsand und Rapsöl	70
Abbildung 47: Temperaturdifferenz im Reaktor als Funktion der Cracktemperatur.....	71
Abbildung 48: Konversion bei Quarzsand (Rapsöl, Sojaöl, Palmöl und VGO).....	72
Abbildung 49: Gas, Benzin und LCO bei Quarzsand (Rapsöl, Sojaöl, Palmöl, VGO)...	73
Abbildung 50: Rückstand, Koks und Kohlenstoffoxide bei Quarzsand (Rapsöl, Sojaöl, Palmöl und VGO)	73
Abbildung 51: Maximal möglicher Sauerstoffgehalt des organischen Flüssigproduktes und Sauerstoffverteilung in den Lumps bei Quarzsand (Rapsöl, Sojaöl, Palmöl).....	74

Abbildung 52: C ₁ -C ₄ Kohlenwasserstoffe bei Quarzsand (Rapsöl, Sojaöl, Palmöl und VGO).....	74
Abbildung 53: Gesättigte Kohlenwasserstoffe, Olefine und Aromaten im Benzin und Aromaten im LCO bei Quarzsand (Rapsöl, Sojaöl, Palmöl und VGO).....	75
Abbildung 54: Versuchsprogramm zur Konditionierung von DevCat	76
Abbildung 55: Konversion und Lumps bei unterschiedlich konditioniertem DevCat (Rapsöl, 550°C).....	77
Abbildung 56: C ₁ -C ₄ Kohlenwasserstoffe (links) und gesättigte Kohlenwasserstoffe, Olefine und Aromaten des Benzins (rechts) bei unterschiedlich konditioniertem DevCat (Rapsöl, 550°C).....	77
Abbildung 57: Maximal möglicher Sauerstoffgehalt des organischen Flüssigproduktes (links) und Sauerstoffverteilung in den Lumps (rechts) bei unterschiedlich konditioniertem DevCat (Rapsöl, 550°C).....	78
Abbildung 58: Konversion bei DevCat(25h+29h) (diverse Feeds)	79
Abbildung 59: Gas, Benzin und LCO bei DevCat(25h+29h) (diverse Feeds)	80
Abbildung 60: Rückstand, Koks, Kohlenstoffoxide und Wasser bei DevCat(25h+29h) (diverse Feeds)	80
Abbildung 61: C ₁ -C ₄ Kohlenwasserstoffe bei DevCat(25h+29h) (diverse Feeds).....	81
Abbildung 62: Gesättigte Kohlenwasserstoffe, Olefine und Aromaten im Benzin bei DevCat(25h+29h) (diverse Feeds)	81
Abbildung 63: Maximal möglicher Sauerstoffgehalt des organischen Flüssigproduktes (links) und Sauerstoffverteilung in den Lumps (rechts) bei DevCat(25h+29h) (diverse Feeds)	82
Abbildung 64: Konversion und Ausbeuten der Lumps bei unterschiedlichen Bettmaterialien (VGO, 525°C)	84
Abbildung 65: C ₁ -C ₄ Kohlenwasserstoffe (links) und gesättigte Kohlenwasserstoffe, Olefine und Aromaten des Benzins (rechts) bei unterschiedlichen Bettmaterialien (VGO, 525°C)	84
Abbildung 66: Konversion und Ausbeuten der Lumps bei unterschiedlichen Bettmaterialien (Sojaöl, 520°C).....	85
Abbildung 67: C ₁ -C ₄ Kohlenwasserstoffe (links) und gesättigte Kohlenwasserstoffe, Olefine und Aromaten des Benzins (rechts) bei unterschiedlichen Bettmaterialien (Sojaöl, 520°C).....	86
Abbildung 68: Maximal möglicher Sauerstoffgehalt des organischen Flüssigproduktes (links) und Sauerstoffverteilung in den Lumps (rechts) bei unterschiedlichen Bettmaterialien (Sojaöl, 520°C).....	87
Abbildung 69: Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit der Literatur - katalytische Crackversuche mit Triglyceriden	88
Abbildung 70: Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit der Literatur - thermische Crackversuche mit Triglyceriden	89
Abbildung 71: Vergleich der Konversion unterschiedlicher Versuchsreihen.....	90
Abbildung 72: Vergleich von Gas, Benzin und LCO unterschiedlicher Versuchsreihen	91

Abbildung 73: Vergleich von Rückstand, Koks, Wasser und Kohlenstoffoxide unterschiedlicher Versuchsreihen	91
Abbildung 74: Vergleich von C ₁ -C ₄ Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Versuchsreihen	92
Abbildung 75: Vergleich von Ethylen, Propylen und verzweigten C ₄ Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Versuchsreihen.....	92
Abbildung 76: Vergleich von gesättigten Kohlenwasserstoffen, Olefinen und Aromaten im Benzin unterschiedlicher Versuchsreihen.....	93
Abbildung 77: Vergleich der Dichten des Benzin- und LCO-Produktes einzelner Versuche.....	94
Abbildung 78: Vergleich des gemessenen Sauerstoffgehaltes einzelner Versuche.....	95
Abbildung 79: Produktzusammensetzungen der Versuche VN_5, SN_5, RDC_8 und RQ_7	97
Abbildung 80: Schematische Darstellung des Modells von Fimberger und Strauß	99
Abbildung 81: Feststoffanteil und Katalysatormasse als Funktion der Riserhöhe	101
Abbildung 82: Reaktionsschema der Vorgängerarbeit	102
Abbildung 83: Angepasstes Reaktionsschema.....	102
Abbildung 84: Verweilzeitsummenfunktion des Produktgases im Riser- und Produktgasbereich der FCC-Pilotanlage.....	105
Abbildung 85: Allgemeines Fließdiagramm zur Ermittlung der Kinetikparameter	106
Abbildung 86: Fließdiagramm der Module für katalytisches und thermisches Cracken zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_x durch Anpassung von Y_x an $Y_{exp,x}$ eines Versuches	107
Abbildung 87: Vergleich experimenteller & simulierter Ergebnisse (VGO/Nektor)	110
Abbildung 88: Vergleich experimenteller & simulierter Ergebnisse (VGO/Nektor)	110
Abbildung 89: Vergleich experimenteller & simulierter Ergebnisse (Sojaöl/Nektor)...	111
Abbildung 90: Vergleich experimenteller & simulierter Ergebnisse (Sojaöl/Nektor)...	111
Abbildung 91: Vergleich experimenteller & simulierter Ergebnisse (Rapsöl/DevCat)	112
Abbildung 92: Vergleich experimenteller & simulierter Ergebnisse (Rapsöl/DevCat)	112
Abbildung 93: Vergleich experimenteller & simulierter Ergebnisse (Rapsöl/Quarzsand)	113
Abbildung 94: Vergleich experimenteller & simulierter Ergebnisse (Rapsöl/Quarzsand)	113

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Grundlegende Einteilung einer Erdölraffinerie inklusive wichtiger Raffinerieprozesse.....	5
Tabelle 2: Erdölprodukte, Siedebereiche und Verbrauchsanteile in Österreich im Jahr 2015 (ohne org. Petrochemie).....	9
Tabelle 3: Ausgewählte Anforderungen an unverbleiten Ottokraftstoff nach EN228.....	10
Tabelle 4: Ausgewählte Anforderungen an Dieselmotorkraftstoff (D) nach EN590 und Heizöl EL (HEL) nach DIN51603	10
Tabelle 5: Produkte des FCC-Verfahrens und deren Verwendung.....	17
Tabelle 6: Mittlere Bindungsenergien ausgewählter kovalenter Bindungen	23
Tabelle 7: Maximal mögliche Ausbeuten an CO _x und Wasser nach postuliertem Reaktionsmechanismus aus Abbildung 14 (Annahme Triglycerid 850g/mol).....	27
Tabelle 8: Pflanzenöle mit mittleren Fettsäurezusammensetzungen, Bromzahlen und wesentlichen Fettsäuren	35
Tabelle 9: Typischer Flächenertrag und Ölanteil verschiedener Ölpflanzen. Daten variieren mit Spezies, Region und Anbaubedingungen	36
Tabelle 10: Literatur - katalytische Crackversuche mit Triglyceriden	44
Tabelle 11: Literatur - thermische Crackversuche mit Triglyceriden.....	46
Tabelle 12: Parameter der FCC-Pilotanlage	51
Tabelle 13: Konfiguration des Gaschromatographen für die Gas-Analyse	53
Tabelle 14: Konfiguration des Gaschromatographen für SimDest-Analyse des org. Flüssigproduktes	55
Tabelle 15: Spezifikationen der eingesetzten Feeds	56
Tabelle 16: Gegenüberstellung chemischer und physikalischer Kennwerte der eingesetzten Bettmaterialien	58
Tabelle 17: Versuche mit VGO und Nektor	61
Tabelle 18: Versuche mit Nektor und diversen Feeds	65
Tabelle 19: Versuche bei unterschiedlicher Feedrate mit Quarzsand und Rapsöl.....	70
Tabelle 20: Versuche mit Quarzsand und diversen Feeds	71
Tabelle 21: Versuche zur Konditionierung von DevCat.....	76
Tabelle 22: Prozessparameter für Versuche mit DevCat(25h+29h)	79
Tabelle 23: Versuche mit unterschiedlichen Bettmaterialien, VGO und Sojaöl	83
Tabelle 24: Versuche zur Gegenüberstellung unterschiedlicher Versuchsreihen.....	90
Tabelle 25: Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien für katalytisches Cracken von Gasöl nach Lee	105
Tabelle 26: Zuordnung Geschwindigkeitskonstante - Lump	105
Tabelle 27: Kinetikparameter bei VGO und Nektor	109
Tabelle 28: Kinetikparameter bei Sojaöl und Nektor	109
Tabelle 29: Kinetikparameter bei Rapsöl und DevCat	109
Tabelle 30: Kinetikparameter bei Rapsöl und Quarzsand.....	109

Verwendete Abkürzungen und Formelzeichen

Δp_{Boden}	Differenzdruck im Bodenbereich der Pilotanlage [Pa]
ΔT	maximale Temperaturdifferenz im Reaktor [°C]
ε	Porosität [1]
ρ	Dichte [kg/m ³]
ρ_s	Partikeldichte [kg/m ³]
ϕ	Katalysatordeaktivierungsfunktion [1]
ϕ_0	Katalysatordeaktivierung nach der Regeneration [1]
a	Faktor (Porositätsverlauf) [1/m]
A_{Riser}	freie Riserquerschnittsfläche [m ²]
A_d	Deaktivierungskonstante [1/s]
BP	British Petroleum - Mineralölunternehmen
BTX	Benzol, Toluol, Xylene
C/O-Verhältnis	Katalysatorumlauftrate/Feedrate-Verhältnis
CCR	Koksrückstand nach Conradson [m%]
CZ	Cetanzahl [1]
d_i	Maschenweite der i-ten Siebfraktion [μm]
d_p	mittlerer Partikeldurchmesser [μm]
d	Deaktivierungsordnung [1]
D	Dieselmotorkraftstoff
DIN	Deutsches Institut für Normung
E_A	Aktivierungsenergie [J/mol]
EL	Extra Leicht
EN	Europäische Norm
ETBE	Ethyl-tert-butylether, Klopfschutzmittel
EU	Europäische Union
EUFS	Einfach-ungesättigte Fettsäuren
f	Feststoffanteil [1]
f^*	Feststoffanteil dünne Phase in unendlicher Höhe [1]
f_d	Feststoffanteil dichte Phase [1]
f_{ex}	Feststoffanteil am Riseraustritt [1]
f_l	Feststoffanteil in der Höhe l [1]
FAME	Fatty Acid Methyl Ester
fb	Feedbezogen
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FS	Fettsäure
FT	Fischer-Tropsch
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
g	Erdbeschleunigung 9,81 m/s ²
GFS	Gesättigte Fettsäuren
H_l	Gesamthöhe der dünnen Phase im Riser [m]

H_s	Brennwert [MJ/kg]
HCO	Heavy Cycle Oil
HVO	Hydrotreated Vegetable Oil – hydriertes Pflanzenöl
k^*	Stoßfaktor [1/s]
k_x	Geschwindigkeitskonstante des Reaktionsweges x [1/s]
KS	Kühlschlaufe
KW	Kohlenwasserstoff
LCO	Light Cycle Oil
LHCO	Light Heavy Cycle Oil
LPG	Liquified Petroleum Gas – Flüssiggas
m_{\max}	maximale Katalysatormasse im Riser [kg]
\dot{m}_{Benzin}	Massenstrom Benzin [kg/s]
$\dot{m}_{\text{Bettmaterial}}$	Umlaufrate des Bettmaterials [kg/s]
\dot{m}_{Feed}	Feedrate [kg/s]
\dot{m}_{Gas}	Massenstrom Gas [kg/s]
\dot{m}_{LCO}	Massenstrom LCO [kg/s]
MAT	Microactivity Test
MOZ	Motor-Oktananzahl [1]
MR	Microriser
MTBE	Methyl-tert-butylether, Klopfschutzmittel
Mtoe	Millionen Tonnen Erdöläquivalent
MUFS	Mehrfach-ungesättigte Fettsäuren
OLP	Organic Liquid Product – organisches Flüssigprodukt
OPEC	Organisation erdölexportierender Länder
PP	Pilotanlage
R	Ideale Gaskonstante 8,314J/(molK)
RFCC	Residual Fluid Catalytic Cracking
ROZ	Research-Oktananzahl [1]
t	Gasverweilzeit im Reaktor [s]
t_c	Katalysatorverweilzeit im Reaktor [s]
\bar{T}	mittlere Cracktemperatur [°C]
T	Temperatur [°C, K]
$T_{R,\text{aus}}$	Temperatur Riseraustritt bei Prallabscheider [°C]
$T_{R,\text{ein1}}$	Temperatur Risereintritt – Thermoelement 1 [°C]
$T_{R,\text{ein2}}$	Temperatur Risereintritt – Thermoelement 2 [°C]
T_{Reg}	Temperatur Regeneratorbereich [°C]
T_{PG1}	Temperatur Produktgasbereich – Thermoelement 1 [°C]
T_{PG2}	Temperatur Produktgasbereich – Thermoelement 2 [°C]
TG	Trockengas
TGL	Triglycerid
u_0	Leerrohrgeschwindigkeit [m/s]
u_t	Schwebegeschwindigkeit [m/s]

VGO	Vakuumgasöl
V_x	Volumen des Bereiches x [m ³]
x	Reaktionsordnung [1]
x_i	Masseanteil der i-ten Siebfraction [1]
X	Koksbeladung des Katalysators [1]
y	Massenanteil, Ausbeute [1]
y_c	Kokskonzentration [1]
$Y_{exp,x}$	Experimentell bestimmte Ausbeute des Produktes x [1]
Y_x	Ausbeute des Produktes x bezogen auf Feed [1]
z_1	Höhe der dünnen Phase [m]
ZP	Zwischenprodukt

Literaturverzeichnis

- [1] W. Fimberger, „Entwicklung und Modellierung eines Reaktions-/Regenerationssystems für katalytisches Cracken mit intern zirkulierender Wirbelschicht im Maßstab einer Technikumsanlage“, TU-Wien, 1999.
- [2] T. Strauß, „Charakterisierung und Modellierung eines intern zirkulierenden Wirbelschichtsystems für katalytisches Cracken“, TU-Wien, 1999.
- [3] B. Dudley, *BP Energy Outlook 2035*. BP, 2014.
- [4] O. Abdul-Hamid, *World Oil Outlook 2015*. OPEC, 2015.
- [5] „Energy balance sheets - 2016 edition“, 2016. [Online]. Verfügbar unter: <http://ec.europa.eu/eurostat/web/energy/data/energy-balances>. [Zugegriffen: 29-Juni-2016].
- [6] J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4. Aufl. CRC Press, 2007.
- [7] J. Pellegrino, S. Brueske, T. Carole, und H. Andres, *Energy and Environmental Profile of the U.S. Petroleum Refining Industry*. 2007.
- [8] X. Dupain, „Fluid catalytic cracking: feedstocks and reaction mechanism“, TU Delft, 2006.
- [9] F. Pass, „Verarbeitung von Erdöl - Raffinerietechnik“, in *Chem. Technologie Band 5*, Carl Hanser Verlag, 1981.
- [10] „Verbrauchsstatistik Erdölprodukte“. Bundesministerium für Wissenschaft, Forschung und Wirtschaft, Wien, 2015.
- [11] „Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Unverbleite Ottokraftstoffe – Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 228:2012“, 2014.
- [12] „Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieselmotorkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 590:2013 + AC:2014“, 2014.
- [13] „Flüssige Brennstoffe – Heizöle – Teil 1: Heizöl EL, Mindestanforderungen; DIN 51603-1“, 2011.
- [14] M. Murphy, J. Taylor, und R. McCormick, „Compendium of Experimental Cetane Number Data“, 2004.
- [15] L. Ruina, W. Zhong, N. Peiyong, Z. Yang, L. Mingdi, und L. Lilin, „Effects of cetane number improvers on the performance of diesel engine fuelled with methanol/biodiesel blend“, *Fuel*, Bd. 128, S. 180–187, 2014.
- [16] F. Spausta, *Treibstoffe für Verbrennungsmotoren*, 2. Aufl. Springer, 2013.
- [17] C. Capek, „Mineralölbericht“, *Fachverband der Miner. Österreichs*, S. 55, 2014.
- [18] A. Avidan, „Origin, Development and Scope of FCC Catalysis“, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Bd. 76, S. 1–39, 1993.

- [19] R. Sadeghbeigi, *Fluid Catalytic Cracking Handbook*, 2. Aufl. Gulf Publishing Company, 2000.
- [20] J. Moulijn, M. Makkee, und A. van Diepen, *Chemical Process Technology*, 2. Aufl. 2013.
- [21] Y. Ong und S. Bhatia, „The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils“, *Energy*, Bd. 35, Nr. 1, S. 111–119, 2010.
- [22] J. A. Melero, A. García, und M. Clavero, „Production of Biofuels via Catalytic Cracking“, in *Handbook of Biofuels Production*, 2011, S. 390–419.
- [23] C. Ramakrishnan, „Umfassende Untersuchungen zur katalytischen Konversion von Bioölen in einer vollkontinuierlichen FCC-Technikumsanlage“, TU-Wien, 2004.
- [24] W. Reschetilowksi, *Einführung in die Heterogene Katalyse*. Springer, 2015.
- [25] J. Scherzer, „Octane-Enhancing, Zeolitic FCC Catalysts: Scientific and Technical Aspects“, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, Bd. 31, Nr. 3, S. 215–354, 1989.
- [26] W. Vermeiren und J. Gilson, „Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry“, *Top. Catal.*, Bd. 52, Nr. 9, S. 1131–1161, 2009.
- [27] S. Kulprathipanja, *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. WILEY-VCH, 2010.
- [28] M. Den Hollander, M. Wissink, M. Makkee, und J. Moulijn, „Gasoline Conversion: Reactivity towards Cracking with equilibrated FCC and ZSM-5 Catalysts“, *Appl. Catal. A Gen.*, Bd. 223, S. 85–102, 2002.
- [29] G. Fogassy, N. Thegarid, Y. Schuurman, und C. Mirodatos, „From biomass to bio-gasoline by FCC co-processing: effect of feed composition and catalyst structure on product quality“, *Energy Environ. Sci.*, Bd. 4, Nr. 12, S. 5068, 2011.
- [30] S. Raseev, *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*. Marcel Dekker Inc., 2003.
- [31] C. E. Mortimer und U. Müller, *Chemie - Das Basiswissen der Chemie*. Thieme, 2003.
- [32] S. Blanksby und G. Ellison, „Bond dissociation energies of organic molecules.“, *Acc Chem Res*, Bd. 36, Nr. 4, S. 255–263, 2003.
- [33] C. Chang und S. Wan, „China’s Motor Fuels from Tung Oil“, *Ind. Eng. Chem.*, Bd. 39, 1947.
- [34] R. Idem, S. Katikaneni, und N. Bakhshi, „Thermal cracking of canola oil: reaction products in the presence and absence of steam“, *Energy & Fuels*, Bd. 10, Nr. 6, S. 1150–1162, 1996.

- [35] A. Kubatova, Y. Luo, J. Stavova, S. Sadrameli, T. Aulich, E. Kozliak, und W. Seames, „New path in the thermal cracking of triacylglycerols (canola and soybean oil)“, *Fuel*, Bd. 90, Nr. 8, S. 2598–2608, 2011.
- [36] X. Dupain, D. J. Costa, C. J. Schaverien, M. Makkee, und J. A. Moulijn, „Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions“, *Appl. Catal. B Environ.*, Bd. 72, Nr. 1–2, S. 44–61, 2007.
- [37] J. D. Adjaye und N. N. Bakhshi, „Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuels and chemicals I: Model compound studies and reaction pathways“, *Biomass Bioenergy*, Bd. 8, Nr. 3, S. 131–149, 1995.
- [38] F. Billaud, Y. Guitard, A. Tran Minh, O. Zahraa, P. Lozano, und D. Pioch, „Kinetic studies of catalytic cracking of octanoic acid“, *J. Mol. Catal. A Chem.*, Bd. 192, Nr. 1–2, S. 281–288, 2003.
- [39] J. D. Adjaye, „Catalytic Conversion of biomass-derived oils to fuels and chemicals“, University of Saskatchewan, 1993.
- [40] B. Periyasamy, „Reaction pathway analysis in thermal cracking of waste cooking oil to hydrocarbons based on monomolecular lumped kinetics“, *Fuel*, Bd. 158, S. 479–487, 2015.
- [41] A. Voorhies Jr, „Carbon formation in catalytic cracking“, *Ind. Eng. Chem.*, Bd. 37, Nr. 4, S. 318–322, 1945.
- [42] V. W. Weekman, „Lumps, models, and kinetics in practice“, *AIChE Monogr. Ser.*, Bd. 75, Nr. 11, S. 1–29, 1979.
- [43] L. Lee, Y. Chen, T. Huang, und W. Pan, „Four-lump kinetic model for fluid catalytic cracking process“, *Can. J. Chem. Eng.*, Bd. 67, Nr. 4, S. 615–619, 1989.
- [44] J. Ancheyta-Juarez, F. Lopez-Isunza, E. Aguilar-Rodriguez, und J. C. Moreno-Mayorga, „A Strategy for Kinetic Parameter Estimation in the Fluid Catalytic Cracking Process“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 36, Nr. 12, S. 5170–5174, 1997.
- [45] Y. Ooi, R. Zakaria, A. Mohamed, und S. Bhatia, „Catalytic Cracking of Used Palm Oil and Palm Oil Fatty Acids Mixture for the Production of Liquid Fuel: Kinetic Modeling“, *Energy & Fuels*, Bd. 18, Nr. 5, S. 1555–1561, 2004.
- [46] M. Garcia-Dopico, A. Garcia, und A. Santos Garcia, „Modelling coke formation and deactivation in a FCCU“, *Appl. Catal. A Gen.*, Bd. 303, Nr. 2, S. 245–250, 2006.
- [47] B. He, J. van Gerpen, und J. Thompson, „Sulfur content in selected oils and fats and their corresponding methyl esters“, *Am. Soc. Agric. Biol. Eng.*, Bd. 25, S. 223–226, 2009.
- [48] J. C. J. Bart, N. Palmeri, und S. Cavallaro, *Biodiesel Science and Technology*. Woodhead Publishing, 2010.

- [49] L. Lin, Z. Cunshan, S. Vittayapadung, S. Xiangqian, und D. Mingdong, „Opportunities and challenges for biodiesel fuel“, *Applied Energy*, Bd. 88, Nr. 4, S. 1020–1031, 2011.
- [50] T. Issariyakul und A. K. Dalai, „Biodiesel from vegetable oils“, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Bd. 31, S. 446–471, 2014.
- [51] S. K. Maity, „Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part II“, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Bd. 43, S. 1446–1466, 2015.
- [52] V. da Silva und L. Sousa, „Catalytic Upgrading of Fats and Vegetable Oils for the Production of Fuels“, in *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-Fuels and Bio-Chemicals*, 2013, S. 67–92.
- [53] J. Rathbauer, H. Prankl, und K. Krammer, „Energetische Verwendung von nativem Pflanzenöl in Österreich“, *Bundesanstalt für Landtechnik*, 2002.
- [54] „Commodity Price - Vegetable Oils“. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.indexmundi.com/commodities/>. [Zugegriffen: 19-Juni-2016].
- [55] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, und H. Hofbauer, *Energie aus Biomasse*. Springer, 2009.
- [56] S. Maity, „Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I“, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Bd. 43, S. 1427–1445, 2015.
- [57] S. Bezergianni und A. Dimitriadis, „Comparison between different types of renewable diesel“, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Bd. 21, S. 110–116, 2013.
- [58] J. C. Serrano-Ruiz, R. Luque, und J. H. Clark, „The Role of Heterogeneous Catalysis in the Biorefinery of the Future“, in *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-Fuels and Bio-Chemicals*, 2013, S. 557–576.
- [59] R. Idem, S. Katikaneni, und N. Bakhshi, „Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution“, *Fuel Process. Technol.*, Bd. 51, Nr. 1–2, S. 101–125, 1997.
- [60] L. Dandik und H. A. Aksoy, „Effect of catalyst on the pyrolysis of used oil carried out in a fractionating pyrolysis reactor“, *Renew. Energy*, Bd. 16, Nr. 1–4, S. 1007–1010, 1999.
- [61] F. Twaiq, A. Mohamad, und S. Bhatia, „Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals“, *Fuel Process. Technol.*, Bd. 85, Nr. 11, S. 1283–1300, 2004.
- [62] Y. Ooi, R. Zakaria, A. Mohamed, und S. Bhatia, „Catalytic conversion of palm oil-based fatty acid mixture to liquid fuel“, *Biomass and Bioenergy*, Bd. 27, Nr. 5, S. 477–484, 2004.
- [63] P. Tamunaidu und S. Bhatia, „Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: Optimization studies“, *Bioresour. Technol.*, Bd. 98, Nr. 18, S. 3593–3601, 2007.

- [64] T. L. Chew und S. Bhatia, „Effect of catalyst additives on the production of biofuels from palm oil cracking in a transport riser reactor“, *Bioresour. Technol.*, Bd. 100, Nr. 9, S. 2540–2545, 2009.
- [65] J. Melero, M. M. Clavero, G. Calleja, A. Garcia, R. Miravalles, und T. Galindo, „Production of biofuels via the catalytic cracking of mixtures of crude vegetable oils and nonedible animal fats with vacuum gas oil“, in *Energy and Fuels*, 2010, Bd. 24, Nr. 1, S. 707–717.
- [66] P. Bielansky, A. Reichhold, und C. Schönberger, „Catalytic cracking of rapeseed oil to high octane gasoline and olefins“, *Chem. Eng. Process.*, Bd. 49, Nr. 8, S. 873–880, 2010.
- [67] P. Bielansky, A. Weinert, C. Schönberger, und A. Reichhold, „Catalytic conversion of vegetable oils in a continuous FCC pilot plant“, *Fuel Process. Technol.*, Bd. 92, Nr. 12, S. 2305–2311, 2011.
- [68] A. Weinert, A. Reichhold, P. Bielansky, und C. Schönberger, „Bio-Gasoline from Jatropha Oil: New Applications for the FCC-Process“, *10th Int. Conf. Circ. Fluid. Beds Fluid. Technol. - CFB-10*, 2013.
- [69] P. Lovás, P. Hudec, M. Hadvinová, und A. Ház, „Conversion of rapeseed oil via catalytic cracking: Effect of the ZSM-5 catalyst on the deoxygenation process“, *Fuel Process. Technol.*, Bd. 134, S. 223–230, 2015.
- [70] K. Maher und D. Bressler, „Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals“, *Bioresource Technology*, Bd. 98, Nr. 12, S. 2351–2368, 2007.
- [71] A. Adebajo, A. Dalai, und N. Bakhshi, „Production of diesel-like fuel and other value-added chemicals from pyrolysis of animal fat“, *Energy and Fuels*, Bd. 19, Nr. 4, S. 1735–1741, 2005.
- [72] V. Wiggers, A. Wisniewski, L. Madureira, A. Barros, und H. Meier, „Biofuels from waste fish oil pyrolysis: Continuous production in a pilot plant“, *Fuel*, Bd. 88, Nr. 11, S. 2135–2141, 2009.
- [73] H. Hofbauer, „Intern zirkulierende Wirbelschicht – Grundlagen und Anwendungen“, TU-Wien, 1993.
- [74] A. Reichhold, „Entwicklung von Reaktions/Regenerationssystemen für Adsorptions/Desorptionsprozesse und für katalytisches Cracken auf Basis von intern zirkulierenden Wirbelschichten“, TU-Wien, 1996.
- [75] P. Bielansky, „Alternative Feedstocks in Fluid Catalytic Cracking“, TU-Wien, 2012.
- [76] E. Moorehead, J. McLean, und W. Cronkright, „Microactivity Evaluation of FCC Catalysts in the Laboratory: Principles, Approaches and Applications“, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Bd. 76, Elsevier Science Publishers, 1993, S. 223–255.

-
- [77] J. Fimberger, „Untersuchungen zur Beurteilung der Betriebsfähigkeit einer Katalytischen Crackanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht“, TU-Wien, 2013.
- [78] F. D. Gunstone, *Vegetable Oils in Food Technology*. Blackwell, 2011.
- [79] D. Kunii, *Fluidization engineering*, 2. Aufl. Butterworth-Heinemann, 1991.
- [80] D. Kunii und O. Levenspiel, „Circulating fluidized-bed reactors“, *Chem. Eng. Sci.*, Bd. 52, Nr. 15, S. 2471–2482, 1997.
- [81] J. Corella und E. Frances, „On the Kinetic Equation of Deactivation of Commercial Cracking (Fcc) Catalysts with Commercial Feedstocks“, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Bd. 68, Nr. C, S. 375–381, 1991.

Versuchsdaten

Bezeichnung	SN_1	SN_2	SN_3	SN_4	SN_5	PN_1	PN_2	PN_3	PN_4	VN_1	VN_2	VN_3	VN_4	VN_5	VN1_4	VN1_3	VN1_2	VN1_1	VN2_1	VN2_2	RQ_1	RQ_2	RQ_3	RQ_4	RQ_5	RQ_6	RQ_7	
Feed			Sojaöl					Palmöl				VGO					VGO							Rapsöl				
Bettmaterial			Nektor					Nektor				Nektor					Nektor							Quarzsand				
Cracktemperatur [°C]	552	518	488	449	430	541	513	474	458	551	533	525	516	486	550	535	526	516	551	551	590	582	527	502	485	469	447	
ΔT [°C]	-6	4	6	29	51	-18	-1	19	32	1	-5	-2	5	29	-12	-8	-1	4	9	-3	-128	-33	-57	-88	-32	-7	17	
Feedrate [kg/h]	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,4	2,4	2,4	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	3,7	3,7	3,7	3,7	2,5	2,4	2,5	2,4	2,5	2,5	2,4	2,5	2,5	
C/O-Verhältnis [1]	26	22	13	13	12	22	19	12	10	12	13	15	11	6	17	16	15	11	21	39	2,5	2,4	2,5	2,5	2,4	2,5	2,5	
Konversion [m%]	76,6	78,7	78,0	77,4	76,6	76,8	76,9	75,8	75,0	86,5	85,7	86,0	85,4	84,9	85,9	86,4	85,8	85,7	84,3	81,9	85,8	84,9	83,0	83,0	77,3	78,7	77,2	
Gas [m%]	21,2	21,2	21,2	21,2	21,2	21,4	21,8	21,6	21,4	22,3	20,8	21,8	22,7	22,1	19,3	18,5	17,3	14,7	41,8	41,2	35,4	34,5	33,3	30,9	21,9	21,6	21,1	
Benzin [m%]	38,1	42,9	40,8	39,1	36,4	40,4	42,1	41,0	38,8	45,2	44,3	44,8	44,8	44,9	46,9	45,2	46,9	47,2	41,8	41,2	35,4	34,5	33,3	30,9	21,9	21,6	21,1	
LCO [m%]	17,3	19,5	24,7	28,2	32,0	15,0	17,0	22,2	24,8	19,1	20,6	21,8	22,7	26,1	19,6	22,8	21,6	23,9	17,0	13,7	7,9	13,8	32,6	37,6	48,2	49,1	47,5	
Rückstand [m%]	2,8	2,8	4,1	5,0	6,4	2,7	3,0	4,6	5,6	7,5	8,9	8,2	9,5	10,1	8,3	7,5	8,3	9,1	6,7	4,6	1,0	3,6	9,1	11,1	17,3	15,8	15,8	
Koks [m%]	7,2	7,4	7,0	7,8	7,4	6,7	7,0	7,2	7,3	5,8	5,2	5,6	4,9	4,9	5,6	5,8	5,7	5,0	8,7	13,2	1,4	0,9	1,4	0,9	1,6	2,0	3,7	
Wasser [m%]	10,5	9,5	9,5	8,6	8,4	10,8	10,6	10,1	10,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Kohlenstoffoxide [m%]	3,0	1,7	1,4	1,3	1,2	3,0	2,5	2,2	2,0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	11,9	10,6	6,4	5,0	3,7	3,5	3,3	
C1 [m%]	1,0	0,6	0,4	0,3	0,3	0,8	0,6	0,4	0,4	1,4	1,5	0,8	1,2	0,7	1,2	1,0	0,9	0,7	1,9	2,0	6,8	5,6	2,0	1,5	0,7	0,9	0,9	
C2 [m%]	2,1	1,4	1,0	0,8	0,7	1,6	1,2	0,8	0,8	2,0	1,5	1,4	1,2	1,0	1,7	1,4	1,3	1,1	2,4	2,5	21,3	17,0	7,9	6,9	3,2	3,7	4,0	
C3 [m%]	8,9	6,8	5,3	4,2	3,3	8,6	7,2	5,1	4,6	8,1	7,6	7,2	6,5	5,1	7,1	6,6	6,2	5,3	9,0	9,7	11,2	10,1	4,8	4,1	2,1	2,3	2,4	
C4 [m%]	9,1	7,4	5,8	4,8	3,9	10,5	8,8	6,3	5,6	10,7	10,7	9,9	9,5	7,1	9,4	8,9	7,5	12,1	12,8	3,3	3,9	2,4	2,4	2,0	1,2	1,3	1,3	
Gesättigte KW [m%]	13,9	20,6	22,6	24,5	23,4	16,4	18,8	22,1	19,4	16,9	16,3	19,2	19,4	25,0	18,2			14,5	12,3	22,4	21,5	26,4	29,3	18,4	18,9	17,6		
Olefine [m%]	5,8	7,9	8,3	7,6	8,9	9,0	10,6	11,4	12,3	7,2	7,0	7,6	6,9	6,5	10,8			3,9	3,9	4,7	4,6	3,0	0,8	1,1	0,6	1,2		
Aromaten [m%]	18,3	14,5	10,0	7,0	4,2	15,0	12,7	7,5	7,1	21,2	21,1	18,0	18,5	13,4	17,9			23,4	25,0	8,0	8,5	4,0	0,7	2,4	2,1	2,4		
Sauerstoff im OLP [m%]	0,6			0,6				0,7													7,4					9,6		

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name	Dipl.-Ing. Josef Fimberger
Geburt	29.01.1988 in München
Staatsangehörigkeit	Österreich
Anschrift	Heinestraße 25/4D, A-1020 Wien
Telefon (mobil)	+43 676 9550962
E-Mail	josef.fimberger@aon.at



Ausbildung

04.2013 - derzeit	Wissenschaftliche Tätigkeit am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der TU-Wien Forschungsbereich Wirbelschichtsysteme & Raffinerietechnik
03.2011 - 03.2013	Masterstudium Verfahrenstechnik (Chemieingenieurwesen) an der TU-Wien Diplomarbeit am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften mit dem Thema „Untersuchungen zur Beurteilung der Betriebsfähigkeit einer Katalytischen Crackanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht“ Abschluss des Masterstudiums mit Auszeichnung
10.2007 - 03.2011	Bachelorstudium Verfahrenstechnik an der TU-Wien Bachelorarbeit am Institut für Energietechnik und Thermodynamik mit dem Thema „Literaturstudie zur Einbindung von Solarenergie in Gasturbinenkreisläufe“ Abschluss des Bachelorstudiums mit Auszeichnung
07.2006 - 01.2007	Präsenzdienst in der Schwarzenbergkaserne in Salzburg
09.1998 - 06.2006	Bundesgymnasium- und Bundesrealgymnasium Braunau am Inn

Zusätzliche Qualifikationen

Sprachkenntnisse	Deutsch (Muttersprache), Englisch (fließend)
IT-Kenntnisse	MS-Office & VBA (sehr gut), B&R Automation Studio & LabVIEW (gut), Adobe Photoshop (gut), Aspen Plus & Fluent (Grundkenntnisse)
Freizeit & Hobbys	Schlagzeug & Musik, Kraftsport, Wirtschaft (Aktien)

Publikationen

(1)

J. Fimberger, M. Berchtold, A. Reichhold, “Improved Fully Continuous FCC Pilot Plant for Conversion of Biomass”, Proceedings of the 22nd European Biomass Conference & Exhibition, 1192 – 1197, 2014.

(2)

A. Reichhold, M. Berchtold, J. Fimberger, “Start-up of an Advanced FCC Pilot Plant with Internally Circulating Fluidized Bed”, Proceedings of the 11th International Conference on Fluidized Bed Technology, 233-238, 2014.

(3)

J. Fimberger, M. Berchtold, A. Reichhold, “Vegetable Oils to Fuels: Catalytic Cracking under Mild Conditions”, Proceedings of the 23rd European Biomass Conference & Exhibition, 1316-1321, 2015.

(4)

M. Berchtold, J. Fimberger, A. Reichhold, P. Pucher, “Upgrading of heat carrier oil derived from liquid-phase pyrolysis via fluid catalytic cracking”, Fuel Processing Technology 142, 92-99, 2016.

(5)

J. Fimberger, M. Swoboda, A. Reichhold, “Thermal cracking of canola oil in a continuously operating pilot plant”, Powder Technology, 2016.

Publikation (1)

IMPROVED FULLY CONTINUOUS FCC PILOT PLANT FOR CONVERSION OF BIOMASS

Josef Fimberger¹, Mark Berchtold, Alexander Reichhold
Vienna University of Technology, Institute of Chemical Engineering
Getreidemarkt 9/166, 1060 Vienna, Austria
Fax: 0043/1/58801/15999

¹Phone: 0043/1/58801/166377, E-mail: josef.fimberger@tuwien.ac.at

ABSTRACT: A new fully continuous FCC pilot plant with internally circulating fluidized bed is presented. The design of an existing FCC pilot plant was adapted and new features were added to enhance its flexibility and controllability. An additional possibility to influence the catalyst circulation rate by varying the cross-sectional area at the riser inlet was installed and tested. Gas leakage experiments were conducted. A new cooler system was added. The cooler system allows thermal decoupling of riser and regenerator reactors and is presented in detail. Non-steady state riser inlet temperatures and an undesired backmixing effect of cooled catalyst into the regenerator occurred during first test runs. Therefore, modifications were made. Experiments at different cooler settings were conducted and the influence on the riser inlet temperature was investigated. Feed experiments with hydro treated vacuum gasoil were carried out to test the operability of the whole plant. The pilot plant was successfully put into operation.

Keywords: circulating fluidized bed (CFB), cooling, fluid catalytic cracking (FCC), pilot plant

1 INTRODUCTION

The emerging awareness for environmental issues results in a growing interest in renewable energy sources. Despite following a trend of decline, crude oil is still the most important primary energy source today. Continuing high prices for fossil fuels support the search for suitable substitutes. This quest is challenging and no breakthrough has been achieved yet. Using established processes, though with alternative feedstock, might be the simplest way of improving the current situation.

Fluid Catalytic Cracking (FCC) is a well-established refinery process for converting heavy hydrocarbons into economically valuable products such as high-octane gasoline and gaseous olefins. FCC units are operated in almost every refinery in the world. The typical feedstock is vacuum gasoil (VGO) which has a boiling range of about 350-550°C. Processable alternative feedstock (e.g. vegetable oils) have been investigated successfully. Ong gives an overview of using edible and non-edible oils as possible feedstock [1]. Experiments are usually conducted in discontinuous micro scale units. Obtained data can therefore be regarded with less confidence than results gained by larger continuous plants.

At Vienna University of Technology Reichhold and Hofbauer built a continuous internally circulating FCC pilot plant. It was basically used to reflect the operating conditions of an industrial FCC plant [2]. Experiments using alternative feedstock were conducted and the obtained results were encouraging. Reichhold did preliminary tests with mixtures of VGO and sunflower oil, rapeseed oil or used frying oil [3]. Bielansky processed pure rapeseed oil, soybean oil, palm oil, pyrolysis oil and fatty acids [4-6]. It was shown that high-octane gasoline is also produced when using vegetable oils as feedstock.

Although the results were encouraging, the processing of alternative feedstock caused certain difficulties. The regenerator capacity of the pilot plant is undersized, which limits the flexibility of the whole plant. The C/O ratio results from process conditions and cannot be adjusted sufficiently. Riser temperatures below 500°C are interesting for certain tasks but are difficult to obtain due to the lack of an efficient cooling system. The available plant is not able to manage all these problems without major rebuilding. This led to the idea of

constructing a new and improved pilot plant. In general, the goal was to enhance the possibility to adjust important process parameters independently.

In this paper, the start-up of the new fully continuous FCC pilot plant is presented. The influence of a special cone system on the circulation rate is sketched out. Gas leakages between the reactors were measured. The implementation of a cooler system is described in detail. Unsteady operation during usage of the cooler led to modifications of it. Feed experiments were conducted to show the full operability of the new pilot plant. In the interest of simplification a standard feedstock (hydro treated VGO) was used for the startup. Future investigations using the improved pilot plant will be conducted with biomass derived feedstock like vegetable oils.

2 GENERAL OBJECTIVES OF THE NEW PILOT PLANT

The design of the former internally circulating fluidized bed system has proven to be suitable for a pilot plant of this size. Therefore, the basic principle was not changed, but certain parts have been adapted.

The low regenerator capacity was a major problem at the former pilot plant. The absolute amount of coke, which could be burned off in the regenerator, was limited. Higher feed rates, heavier feeds or different process conditions may lead to an increase of the absolute coke amount. Three options to increase regenerator capacity are possible. First, oxygen enriched air would be a possibility. However, it is not only an additional risk, but also expensive. Second, the maximum air fluidization flow rate could be increased but is limited by terminal velocity to prevent catalyst discharge. The enlargement of the regenerator cross-sectional area is a third option, which was applied. Compared to the former pilot plant the regenerator cross-sectional area was increased by a factor of 3.6. It is now possible to operate the system at approximately 8kg/h with vacuum gasoil as feedstock. This allows the collection of an appropriate amount of product for further tests (e.g. engine and fleet tests) in a shorter operation time.

The C/O ratio is an important process variable. It is defined as catalyst circulation rate divided by the

feedrate. Berchtold gives an overview of options to influence the circulation rate [7]. A new promising way is the usage of a cone at the riser inlet. By adapting the position of the cone, the cross-sectional area of the riser pipe at the inlet can be changed. This throttles the catalyst circulation rate.

The riser temperature is an essential process parameter as well. Due to the internally circulating fluidized bed system a strong heat coupling between riser and regenerator occurs. The heat is transferred to the riser mainly by the hot circulating catalyst, but also due to heat conduction of the surroundings to the riser. The decrease of the regenerator temperature is limited. The catalyst should be regenerated well and no CO should occur at flue gas exit. Higher amounts of coke also lead to autothermal operation, which makes the decrease of riser inlet temperature impossible. Therefore a catalyst cooler below the regenerator is installed.

A possibility to withdraw an appropriate amount of catalyst after both riser and regenerator reactors is added. Catalyst sampling points with special devices (inert conditions) were designed. It is therefore possible to gather and analyze deactivated and regenerated catalyst.

The whole process is monitored and controlled by a programmable logic controller.

3 THE IMPROVED FULLY CONTINUOUS PILOT PLANT

3.1 Experimental setup

A schematic drawing of the improved FCC pilot plant is shown in Fig. 1. The pilot plant was constructed as an internal circulating fluidized bed system. Thus, both reactors are built in one apparatus, which results in a compact design. The feed is preheated in a tubular oven and enters the plant below initial boiling temperature through the feed inlet pipe. Due to the contact with hot catalyst the feed evaporates and causes a strong upwards expansion. The catalyst is sucked into the riser and is transported pneumatically to the top. As the solid catalyst gets in contact with the feed, cracking reactions occur. Due to lack of hydrogen coke is formed and deposited on the catalyst surface. The product gas is separated from the catalyst after the riser and exits the pilot plant on top. The majority of the product is burned in a flare. A minor part is guided through a special condensation apparatus. The accumulated gaseous and liquid products are gathered and analyzed. Due to the large increase in diameter from the riser to the upper part the superficial velocity decreases below terminal velocity. Thus and due to the installed particle separator, the coke-loaded catalyst moves down a return flow tube. It is transported through the syphon into the regenerator zone due to the syphon fluidization. The regenerator is fluidized with air and is operated as a stationary bubbling fluidized bed. The formed coke, which deactivates the catalyst, is burned off and the catalyst is regenerated. It is then guided through a catalyst cooler and returns to the bottom, where the cycle is repeated.

Nitrogen is used as fluidization gas, except for the regenerator fluidization. Syphon and bottom fluidization act both as an improvement of steady catalyst circulation and as a gas barrier between regenerator and riser zone. Syphon fluidization also provides a certain strip effect of the porous catalyst in the return flow tube.

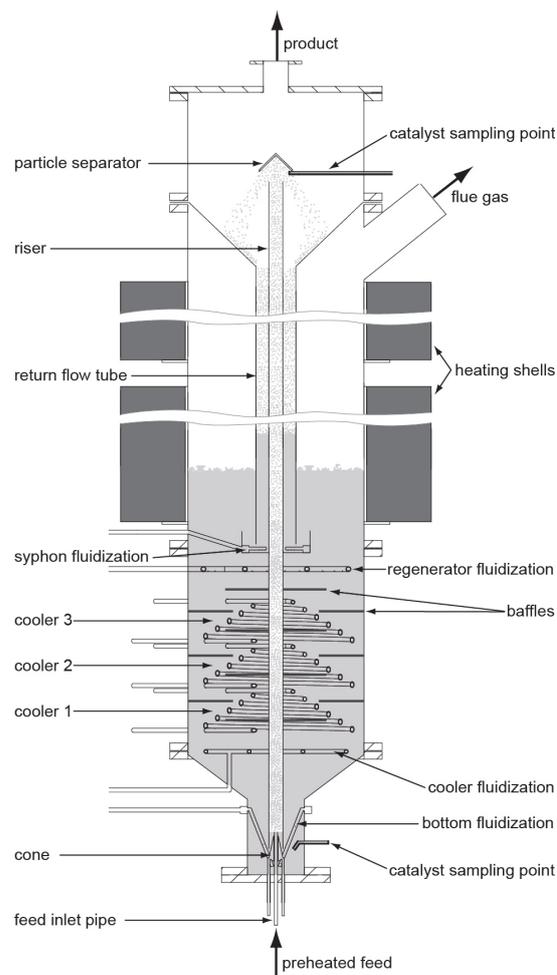


Figure 1: Scheme of the improved FCC pilot plant

Specific data of the improved pilot plant are given in Table I. Riser temperature, regenerator temperature and C/O ratio can be adjusted in the given range during operation. Possible feed rates are also depending on the used feedstock and are basically limited by the regenerator capacity. When using hydro treated vacuum gasoil (VGO) feedrates between 2 to 8kg/h are possible.

Table I: Specific data of the improved FCC pilot plant

Reactor height	3,2m
Reactor diameter	0,33m
Riser height	2,5m
Riser diameter	0,0215m
Feed rate	2-8kg/h
C/O ratio	10-50
Riser residence time	~1s
Riser temperature	350-600°C
Regenerator temperature	550-800°C
Catalyst mass	40-65kg
Pressure	atmospheric

3.2 Analyzes and definitions

A 4-lump model is used for product characterization. Lumps and the applied analysis methods are presented in Table II. In general, gas is analyzed with a Shimadzu GC-17A with two detectors and an online gas analyzer. The gaseous hydrocarbons are analyzed by using a

Table II: Lumps used for product characterization

Lump	Analyze method
Gas	Gas chromatograph, gas analyzer
Gasoline	SimDist
LCO+Residue	SimDist
Coke	Gas analyzer

Varian CP-Al₂O₃/Na₂SO₄ column with a flame ionization detector (FID). N₂ is analyzed with a CarboPlot P7 and a thermal conductivity detector. A Rosemount NGA2000 is used as an online gas analyzer for measuring CO and CO₂ in the product gas. According to the boiling range, the liquid fraction can be divided into gasoline (final boiling temperature 215°C) and LCO+residue. It is analyzed by simulated distillation (SimDist) using a Shimadzu GC-17A with a Zebtron ZB-1 capillary column and a FID. The coke yield is calculated from data gained by analyzing the components O₂, CO₂ and CO of the flue gas with a Rosemount NGA2000.

The total fuel yield (TFY) is defined as follows.

$$TFY = \frac{\dot{m}_{\text{gas}} + \dot{m}_{\text{gasoline}}}{\dot{m}_{\text{feed}}}$$

The C/O ratio, which is an important process parameter, is defined as:

$$C/O = \frac{\dot{m}_{\text{cat}}}{\dot{m}_{\text{feed}}}$$

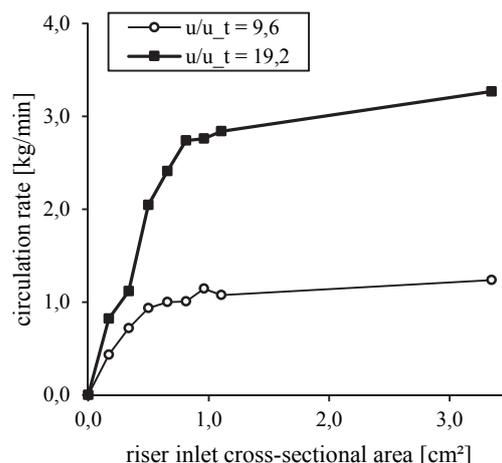
The circulation rate can be determined during operation. This can be done by switching off the syphon fluidization for a defined period of time. The catalyst circulation is interrupted and catalyst accumulates in the return flow tube. The bed height (mass of catalyst) in the regenerator decreases, what causes a decrease of pressure. This dependence in a fluidized bed enables the calculation of the catalyst circulation rate.

3.3 Procedures for determining the basic operability

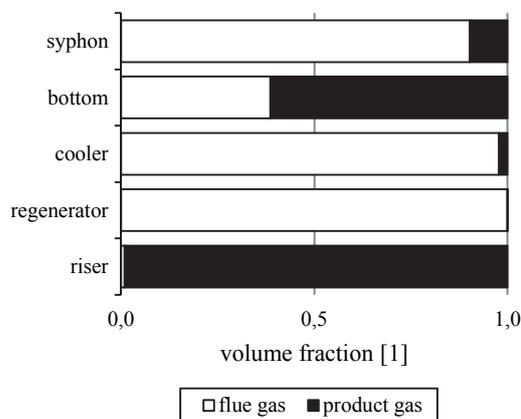
During the startup of the new pilot plant numerous experiments were conducted to test and confirm the specified objectives.

The new possibility to influence the circulation rate by a cone was tested. Different cones were built and used. Fig. 2 shows the impact of the cross-sectional area on the circulation rate by using a cone, which can close the riser inlet cross-sectional area completely. The increase of the cross-sectional area above approximately 1cm² has no major impact on the circulation rate. Hence, this system can be used properly in a small range only, which makes exact adjustments difficult. The results show that the usage of a cone in general is possible, but should be treated cautiously, due to the occurrence of unsteady catalyst movements at very small cross-sectional areas. Berchtold addresses the influence of the cone on the circulation rate in detail [7].

The gas exchange between regenerator and riser reactor should be as low as possible. This is a foundation for a safe and successful operation of the pilot plant. Due to the good gas barrier in the former plant no additional arrangements were implemented. Gas distribution measurements with CO₂ as tracer gas were carried out in

**Figure 2:** Influence of the riser inlet cross-sectional area on the circulation rate at different riser superficial velocities

the new pilot plant. Results of measurements at a circulation rate of 0,7kg/min are shown in Fig. 3. Most of syphon and cooler fluidization gas leave the plant with the regenerator flue gas. Half of the bottom fluidization gas leaves the plant with the product gas. Less than 1vol% of riser and regenerator fluidization enter the opposite reactor. The leakage between these reactors can be neglected. When comparing the performances of the former and the new FCC pilot plant, the gas exchange of the new one is lower.

**Figure 3:** Basic results of gas distribution tests at standard conditions (catalyst circulation rate = 0,7kg/min)

4 THE CATALYST COOLER

4.1 Design

The usage of a catalyst cooler is a good option for adjusting the riser temperature of the pilot plant. It was designed to ensure a high flexibility and allow a wide range of riser inlet temperature at different catalyst circulation rates. Therefore, three identical cooling coils, which can be operated separately, were constructed and installed. Each one is designed as a conical spiral to

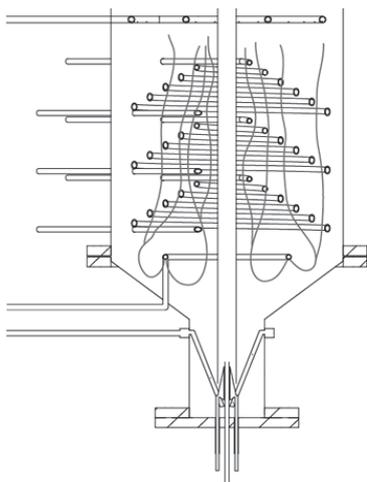


Figure 4: Original setup of the catalyst cooler with estimated streamlines of cooler fluidization gas

ensure effective cooling over the whole cross-sectional area. The cooler zone is fluidized by nitrogen using a single fluidization ring. Fig. 4 shows the original setup with the estimated streamlines of the cooler gas flow.

4.2 First test runs

During first test runs several problems occurred. A non-steady state riser inlet temperature was observed, which is not acceptable during operation. Fig. 5 shows the unwanted fluctuations of riser inlet temperature over time. A bigger heat input by the installed heating shells at the regenerator zone was noticed during cooler operation. At higher cooling powers the heat input increased further. This may happen due to a certain backmixing effect of cooled catalyst into the regenerator. Despite fluidizing the cooler area at a flow rate that corresponds with minimum fluidization velocity this undesirable effect did not vanish as required. Radial temperature profiles at different fluidization settings were determined. A core flow of particles near the riser was discovered. A main reason is probably the shape of the conical spiral coolers, which have a certain guiding effect on the fluidization

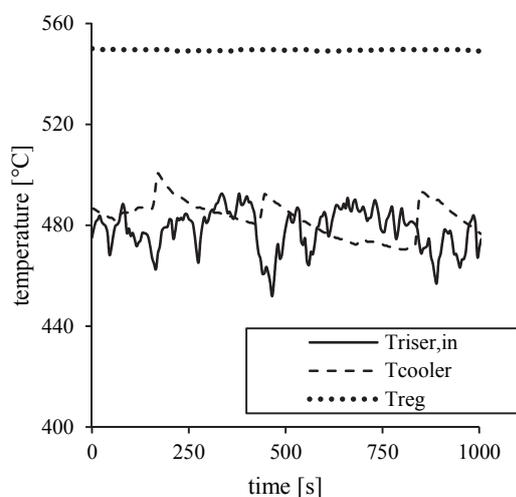


Figure 5: Fluctuations of riser inlet temperature during operation with cooler (original setup)

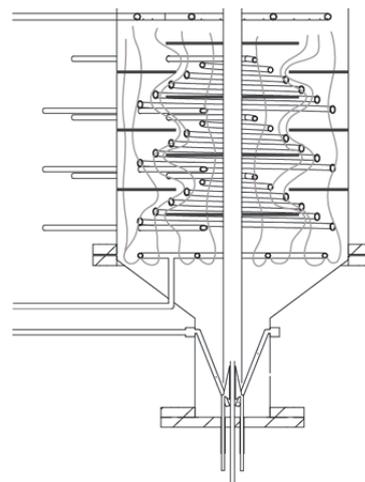


Figure 6: Catalyst cooler after modifications with estimated streamlines of cooler fluidization gas

gas flow. This probably intensified the non-steady state riser inlet temperature and the back mixing effect of cooled catalyst into the regenerator. Due to backmixing a considerable proportion of cooling power was lost. As a consequence the operating range is reduced.

4.3 Modifications

Modifications in the cooler part were carried out. The aim was to minimize backmixing and guide the catalyst through the cooler. Fig. 6 shows the cooler part with estimated streamlines after modifications. A single fluidization ring may not be sufficient for a homogeneous gas distribution over the whole cross-sectional area. A double ring gas distributor of the cooler area was installed. Several baffles with small holes were applied between the conical spirals. The drilled holes allow a small amount of gas to flow through it. Dead zones should be minimized with this configuration. Due to the baffles catalyst and fluidization gas are guided through the cooler part. The hindering of a straight catalyst up flow was expected to minimize backmixing into the regenerator zone.

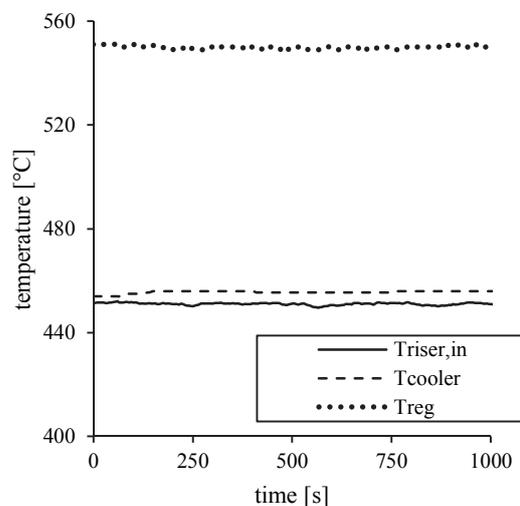


Figure 7: Fluctuations of the riser inlet temperature during operation with cooler after modifications

Fig. 5 und Fig. 7 show the temperature of regenerator, cooler and riser inlet over time before and after modifications. Obvious decreases in fluctuations of riser inlet temperature can be seen after modifications. The catalyst cools down due to the usage of the catalyst cooler and the loss of heat to the surroundings. It should be noted that experiments showed slight influences of the circulation rate and the intensity of cooling on the fluctuations as well.

4.4 Cooling power and riser inlet temperatures

Further experiments were conducted to determine cooling power and resulting riser inlet temperatures. Different combinations of cooling coils and heat transfer media (htm) were used. The mass flow of the heat transfer media (water and air) was varied. Experiments were conducted at 620°C regenerator temperature. The cooling power plus the heat losses to the surroundings causes a certain temperature difference between regenerator and riser inlet.

Fig. 8 shows the impact of the cooling power on the change of temperature difference between riser and regenerator at various circulation rates. The diagram is based on the following equation.

$$\dot{Q}_{\text{cooler}} + \dot{Q}_{\text{loss}} = \dot{m}_{\text{cat}} c_{p,\text{cat}} (T_{\text{reg}} - T_{\text{riser,in}})$$

The cooling power is calculated by measured data as follows.

$$\dot{Q}_{\text{cooler}} = \dot{m}_{\text{htm}} c_{p,\text{htm}} (T_{\text{htm,out}} - T_{\text{htm,in}})$$

The existing cooler is able to cover a wide range of riser inlet temperatures. Air as a heat transfer medium can be used for lower cooling powers. This is caused firstly by a much lower heat transfer coefficient and secondly by a lower heat capacity, which results in a lower LMTD. Three cooling coils operated with air have approximately the same cooling power as one operated with water.

A change of the circulation rate had a strong effect on the result. Higher circulation rates also caused higher cooling powers. This effect appeared especially at high cooling powers. A higher catalyst temperature and a better heat exchange is the reason for this effect.

The limiting heat transfer occurred on the fluidized bed side. The heat transfer coefficient at the inner pipe had nearly no impact on the result, due to the turbulent flow regime inside. This was supported by the observation, that different mass flows of water had a negligible impact on the cooling power. The heat transfer was strongly dependent on the fluidization of this very special cooler area. The fluidization of this area was varied in a further investigation between $u/u_{\text{mb}}=0,1$ and $0,9$. A linear dependence of cooler fluidization and cooling power was observed. A higher gas flow caused a better heat transfer to the cooler coils. The cooling power was almost doubled in the explored range. No problems (e.g. backmixing) occurred during those tests.

The vernier adjustment of the riser inlet temperature can be done by changing the regenerator temperature. The range of possible regenerator temperatures is limited. By using the cooler, the pilot plant can be operated at a wide range of riser inlet temperatures.

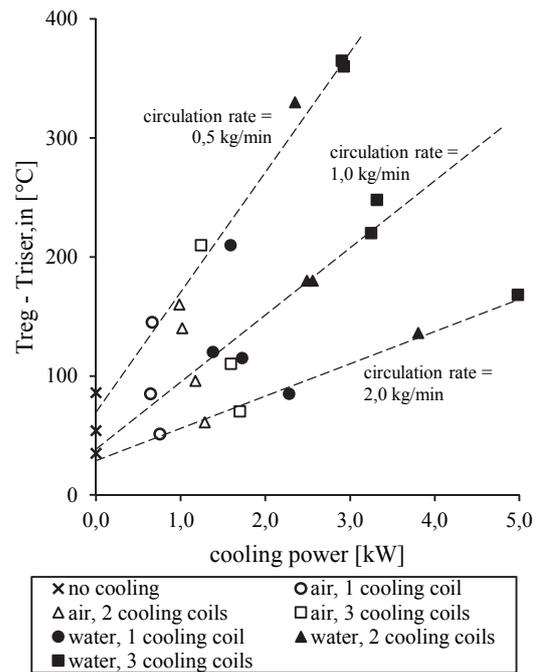


Figure 8: Impact of measured cooling power on the temperature difference between regenerator and riser

5 OPERATION WITH FEEDSTOCK

The completion of the start-up was done by experiments using a standard feed at operating conditions at which catalyst cooler and cone for catalyst circulation regulation were needed.

5.1 Feedstock and catalyst

Hydro treated vacuum gasoil, a typical feedstock for FCC processes, was used for all test runs. It basically consists of paraffins, naphthenes and aromatics. Its boiling range is about 350°C to 580°C.

All experiments were conducted with a commercial shape selective equilibrium catalyst. This is an acidic spray-dried REUSY catalyst, which is partially coated with ZSM-5 zeolite crystals. It was provided by the OMV refinery in Schwechat and was extracted during the process. Thus, no additional treatment was needed. The mean particle diameter is about 80 μm.

5.2 Results

The riser temperature was varied between 480°C and 550°C. The C/O ratio at these experiments was approximately 10.

Fig. 9 shows conversion and different lumps over riser mean temperature. The TFY increases at higher temperatures. It increases by 4,0wt% over the whole range. The biggest increase occurs between 500°C and 520°C. The gas lump is constant at lower temperatures, but increases above 500°C to about 37wt% at 550°C. Over the whole temperature range more gasoline than gas is produced. A maximum of gasoline is observed at about 500°C and decreases slightly at higher temperature. The LCO+residue decreases constantly at higher temperature to about 19wt% at 550°C. The change of mean riser temperature shows no big impact on the coke yield. Previous investigations underpin this trend too. The C/O

ratio was identified as having a much greater impact on the coke yield than a change of mean riser temperature [7].

Experiments were conducted successfully. No problems occurred. The improved fully continuous pilot plant is therefore ready for operation.

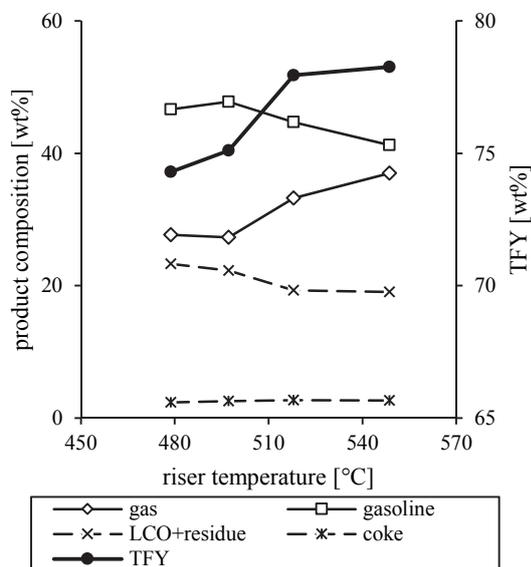


Figure 9: Product lumps and TFY

6 CONCLUSION

Experiments that validate the operability of the new FCC pilot plant were carried out. A cone, which adds an additional possibility to adjust the circulation rate, was installed at the bottom of the plant and tested. In general the usage of a cone is possible and a major influence at small cross-sectional areas was observed. Gas distribution between riser and regenerator reactors were determined. Leakages between both reactors are smaller than 1vol% and therefore to be neglected. A new cooler system below the regenerator zone was installed. First test runs were not satisfying. An unwanted backmixing effect of cooled catalyst into the regenerator was observed. The riser inlet temperature was unsteady. Therefore, additional modifications in the cooler part were carried out. Baffles were installed and the gas distributor for cooler fluidization was changed. Modifications reduced both problems significantly. The cooling power and the occurring riser inlet temperatures were measured. Due to the usage of different heat transfer media and different combinations of cooling coils a large range of riser inlet temperatures can be covered. The cooling power was sufficient at usual circulation rates. Experiments with hydro treated VGO, which is a standard feedstock for FCC processes, were conducted and evaluated. The mean riser temperature was varied between 480 and 550°C at a constant C/O ratio. The TFY increased at higher temperatures. During operation no problems occurred. Therefore, the improved fully continuous pilot plant can be used for future investigations.

Future work will be low temperature cracking of vegetable oils using this FCC Unit with special catalysts. Production of a maximum amount of LCO with as little

as possible aromatic compounds will be investigated.

7 NOTATIONS

C/O	catalyst to oil [1]
CFB	circulating fluidized bed
$c_{p, cat}$	specific heat capacity of catalyst [kJ/kgK]
$c_{p, htm}$	specific heat capacity of htm [kJ/kgK]
FCC	fluid catalytic cracking
FID	flame ionization detector
htm	heat transfer medium
LCO	light cycle oil
LMTD	logarithmic mean temperature difference [K]
\dot{m}_{cat}	catalyst circulation rate [kg/s]
\dot{m}_{feed}	feed rate [kg/s]
\dot{m}_{gas}	gaseous product flow [kg/s]
$\dot{m}_{gasoline}$	gasoline product flow [kg/s]
\dot{m}_{htm}	mass flow HTM [kg/s]
\dot{Q}_{cooler}	cooling power [kW]
\dot{Q}_{loss}	heat loss [kW]
T_{cooler}	cooler temperature [°C]
TFY	total fuel yield [1]
T_{reg}	regenerator temperature [°C]
$T_{riser, in}$	riser inlet temperature [°C]
$T_{htm, in}$	htm inlet temperature [°C]
$T_{htm, out}$	htm outlet temperature [°C]
u	superficial velocity [m/s]
u_{mb}	minimal bubbling velocity [m/s]
u_t	terminal velocity [m/s]
VGO	vacuum gasoil

8 REFERENCES

- [1] Ong Y.K., Bhatia S. (2010) The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils. *Energy* 35:111-119
- [2] Reichhold A., Fimberger W., Hofbauer H. (1999) Comparison of an industrial FCC plant with a small internally circulating fluidized bed pilot plant. 6th International Conference on Circulating Fluidized Beds, Proceedings:507-512
- [3] Reichhold A., Ramakrishnan C., Wlaschitz P. (2004) Alternative FCC-feedstocks: recycling of used frying oils. 11th Conference of Fluidization, Proceedings:571-578
- [4] Bielansky P., Weinert A., Schönberger C., Reichhold A. (2011) Catalytic conversion of vegetable oils in a continuous FCC pilot plant. *Fuel Processing Technology* 92:2305-2311
- [5] Bielansky P., Weinert A., Schönberger C., Reichhold A. (2012) Gasoline and gaseous hydrocarbons from fatty acids via catalytic cracking. *Biomass Conversion and Biorefinery* 2:53-61
- [6] Bielansky P., Reichhold A., Weinert A. (2011) Production of Gasoline and Gaseous Olefins: Catalytic Co-Cracking of Pyrolysis Oil Residue. 10th Conference on Circulating Fluidized Beds and Fluidization Technology, Proceedings:233-240
- [7] Reichhold A., Berchtold M., Fimberger J. (2014) Start-up of an advanced FCC pilot plant with internally circulating fluidized bed. 11th Conference on Fluidized Bed Technology, Proceedings:233-238

Publikation (2)

START-UP OF AN ADVANCED FCC PILOT PLANT WITH INTERNALLY CIRCULATING FLUIDIZED BED

Alexander Reichhold¹, Mark Berchtold^{1*}, Josef Fimberger¹

¹*Institute of Chemical Engineering, Vienna University of Technology, 1060 Vienna, Getreidemarkt 9/166-3, Austria*

*E-mail: mark.berchtold@tuwien.ac.at

Abstract – In this publication a newly constructed FCC pilot plant with an internally circulating fluidized bed is presented. The design of an existing FCC pilot plant was improved and new features were added to enhance the flexibility and controllability of the device. Experiments which validate the operability of the new pilot plant were carried out successfully. Due to the high importance of the C/O-ratio the influence of different factors on the circulation rate was evaluated. A variation of the cross sectional area by a cone has proven to be effective. Experiments with hydro treated VGO were carried out to investigate the influence of the C/O-ratio on product lumps. An increase of the C/O-ratio led to a higher conversion. The gas and the coke lumps both increased significantly; however, the gasoline and LCO+residue lumps decreased.

INTRODUCTION

Fluid catalytic cracking (FCC) is a well-established refining process for converting high boiling hydrocarbons to economically more valuable products. Due to global warming, climate neutral resources are examined as feedstocks in FCC plants (Huber and Corma, 2007). One of the major challenges concerning renewable resources is their different process behavior compared to vacuum gas oil (VGO) – a typical FCC feedstock. To meet these demands the design of an existing FCC pilot plant was improved and new features were added to enhance the flexibility and controllability of the device.

Former experiments were conducted in a fully continuous pilot plant with internally circulating fluidized bed (CFB) design at Vienna University of Technology (Reichhold et al., 1996). This internal CFB design has proven to be very successful over the last years, and results with different catalysts and feedstocks were very encouraging. However, this pilot plant was designed to produce a comparable product distribution under the same process conditions as at the industrial FCC plant in the OMV refinery located in Schwechat (Reichhold et al., 1999). The focus of recent research is now on converting heavier and more complex feedstocks (e.g. liquefied biomass, residues). Therefore a second unit was constructed to be able to adjust the operating conditions similar to industrial plants when processing bio-feedstocks (Bielansky, 2012).

SPECIFICATIONS OF THE ADVANCED FCC PILOT PLANT

One of the main objectives was to increase the regenerator capacity since this was the limiting part in the old pilot plant. Further experiments will be conducted at higher feed rates to obtain larger amounts of product for more detailed analyses and fleet tests. The inevitable consequence is that more coke will be produced which has to be combusted in the regenerator. This also implies that more air is required in the regeneration system. But the air fluidization can only be increased to a level where the catalyst discharge becomes relevant. For this reason, the cross sectional area of the regenerator was enlarged.

The riser temperature is one of the most important parameters for FCC processes. Due to the arrangement of the internal CFB design a strong heat coupling between the riser and the regenerator system can be observed. Therefore, the riser temperature in steady state operation solely depends on the regeneration temperature. The regeneration of the catalyst should take place at a minimum temperature of 610°C in order to prevent the formation of carbon monoxide. Against this background the lowest riser temperature setting is around 500°C. Another problem could be noticed with feedstocks that form large amounts of coke. In this case the regeneration system works auto-thermally without any possibility to control the riser temperature exactly. For better

controllability and a wider temperature range a cooling device was implemented below the regenerator. This cooling device decouples riser and regenerator thermally.

The C/O-ratio has a big influence on cracking reactions. It is defined as the ratio between the catalyst circulation rate and the feed rate. In this FCC plant the riser is fluidized by the evaporated feedstock. The regenerated catalyst flows into the riser due to the effect of communicating vessels and a suction effect caused by the evaporated feed. Pneumatic transport starts at the height of the feed inlet tube. This system works fine for processing typical FCC feedstocks like VGO. However, if feedstocks with lower initial boiling points are processed under the same conditions, the C/O ratio rises up to a range from 20 to 40. To prevent this shift of the C/O-ratio, a special cone system was installed to regulate the catalyst flow.

Furthermore, two catalyst sampling points were added. Sampling probes from regenerated and coke-loaded catalyst can be withdrawn through this system.

EXPERIMENTAL SETUP

The pilot plant

Fig. 1 gives an overview of the new fully continuous FCC pilot plant. Benchmark data can be found in Table 1. FCC plants basically consist of two main parts: The reactor (also called riser) where the cracking reactions take place and the regenerator where the coke that is produced during cracking is burned with air. Industrial FCC plants are designed as external CFB – riser and regenerator are arranged separately. The internal CFB design which was used for the advanced FCC pilot plant integrates both parts into one apparatus, with the riser concentrically arranged in the regenerator. The major advantage can be found in the compact design.

The feed is preheated in a tubular oven up to about 300°C and enters the riser through a feed inlet pipe. There it gets in contact with the hot catalyst and evaporates instantaneously. Due to the large increase in volume the catalyst is sucked into the riser. At the end of the riser the catalyst is separated from the product gas by a particle separator. The catalyst flows through a return flow tube to a nitrogen fluidized siphon and further on into the regenerator. At this point the deposited coke on the catalyst surface is burned with air whereby the catalyst is regenerated. The reaction heat for the endothermic cracking reactions is provided through combustion. It is transported from the regenerator into the riser by the hot bed material as well as by direct heat transfer. The emerging flue gas leaves the regenerator laterally.

A branch current for gas analysis is extracted and the results are used for calculation of the coke yield. The product gas leaves the reactor at the top through a heated product gas pipe and is then burned in a flare. For analysis purposes a branch current is extracted before the product gas enters the flare. The product gas to be analyzed is sampled using a diaphragm pump and condensed by three coolers and a droplet separator. The remaining gas streams through a gas-sampling tube and a gas meter to the flare where it is combusted with the rest of the product.

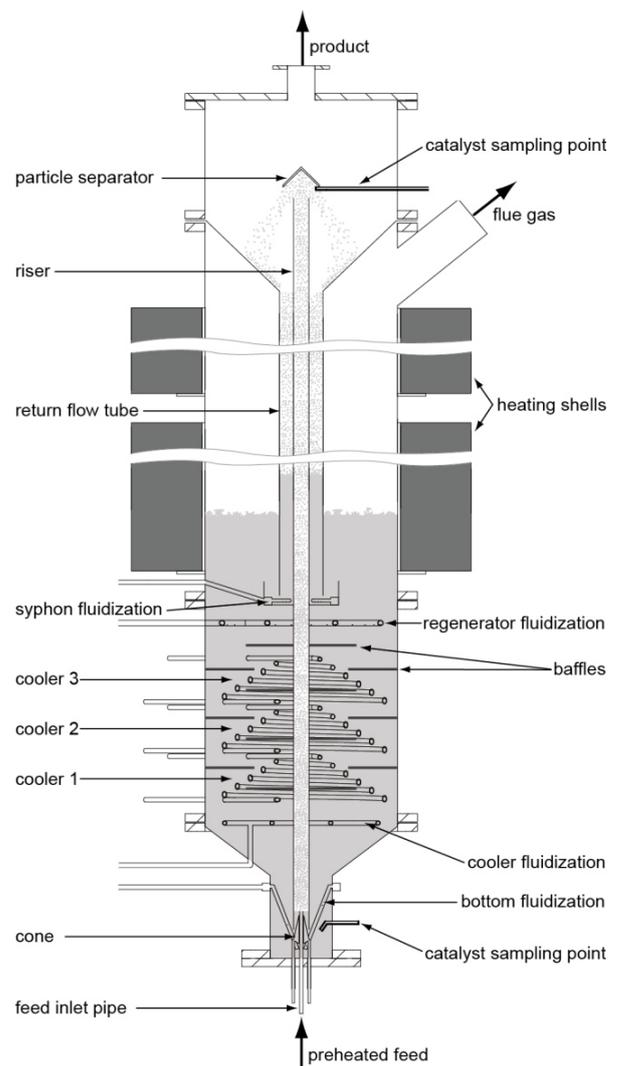


Fig. 1. Advanced FCC pilot plant

To maintain continuous circulation a siphon and a fluidized feed inlet zone are required. Both devices are fluidized with nitrogen. They also play an important role as gas barrier between riser and regenerator. Gas leakages between riser and regenerator should be avoided in both directions. On the one hand, a leakage from the regenerator to the riser would lead to a decreased product yield. And on the other hand, a leakage from the riser to the regenerator would simulate an increased “coke yield” and decrease the product yield.

Table. 1: Benchmark data

Height	3,2 m	Catalyst spectrum	20-200 μm
Riser length	2,505 m	Pressure	ambient
Riser diameter	0,0215 m	Riser temperature	400-700°C
Regenerator diameter	0,33 m	Regenerator temperature	550-800°C
Catalyst	commercial E-Cat shape selective zeolite	Feed rate	2-8 kg/h
Catalyst mass	40-65 kg	Riser residence time	~1 s
		C/O-ratio (adjustable)	10-50

Feedstock and catalysts

Vacuum gas oil – a typical feedstock for FCC processes – was used for all test runs. It is the top product of vacuum distillation and has a boiling range from 350-580°C. Generally, vacuum gas oil consists of paraffins, naphthenes, aromatics and certain amounts of sulfur and nitrogen compounds.

All experiments were conducted with the commercial FCC equilibrium catalyst Protagon produced by the company Grace-Davison. This is an acidic spray-dried REUSY-catalyst which is partially coated with ZSM-5-zeolithe crystals. It comes from the OMV refinery in Schwechat and was extracted during the process at the FCC plant. Thus, no additional treatment was needed to obtain a comparable conversion. The mean particle diameter is about 80 μm .

Definitions and Calculations

A five-lump-model is used to characterize all upcoming products (Table 2). The gas fraction consists of carbon dioxide and crack gas. The liquid fraction is divided into three boiling ranges. Gasoline is defined with a boiling range <215°C, light cycle oil (LCO) 215-350°C and residue >350°C. Coke is considered as a solid by-product and is calculated using data from online flue gas measurement.

Table. 2: Five-lump-model

Fraction	Lump	Composition, Boiling range	Analysis method
Gas fraction	Crack gas	C1-C4	GC
Liquid fraction	Gasoline	<215°C	SimDist
	LCO	215-350°C	SimDist
	Residue	>350°C	SimDist
Solid fraction	Coke		Flue gas composition

The total fuel yield is defined as the sum of valuable products (crack gas + gasoline) based on the processed feed:

$$TFY = \frac{\dot{m}_{crackgas} + \dot{m}_{gasoline}}{\dot{m}_{feed}} \quad (1)$$

The catalyst-to-oil ratio (C/O) is defined as:

$$C/O = \frac{\dot{m}_{catalyst}}{\dot{m}_{feed}} \quad (2)$$

Circulation rate

One of the most important process parameters for FCC plants is the circulation rate. In an internal CFB plant it can be easily determined during a running process. For measurement, the siphon fluidization is turned off for a certain time period Δt (i.e. 100 s). During this time period catalyst particles cannot flow through the siphon to the regenerator. The catalyst accumulates in the return flow and the bed material level in the regenerator decreases. As a consequence the pressure in the regenerator decreases approximately linearly. Based on the slope of the pressure drop and the geometry of the regenerator the circulation rate can be calculated as shown in Eqs. (3) and (4):

$$A_{regenerator} * \Delta p_{regenerator} \sim \Delta m_{catalyst} * g \quad (3)$$

$$\dot{m}_{catalyst} = \frac{\Delta m_{catalyst}}{\Delta t} \sim \frac{A_{regenerator}}{g} * \frac{\Delta p_{regenerator}}{\Delta t} \quad (4)$$

VARIATION OF THE C/O-RATIO

Commercial FCC units with external catalyst circulation have a sliding valve to control the C/O-ratio. In this FCC pilot plant with internal circulation the riser is fluidized by the evaporated feedstock. This fact leads to different C/O-ratios when processing various feedstocks. As a consequence, four factors that mainly influence the catalyst circulation rate were evaluated:

- superficial velocity in the riser
- fluidization of the bottom area
- difference in the heights of the catalyst level in the regenerator and the feed inlet pipe
- cross sectional area at the riser inlet

The superficial velocity in the riser is mainly a result of the adjusted feed rate, the ability of the feedstock to evaporate, the distribution of formed products as well as the temperature settings. Because of these complex interactions the superficial velocity can hardly be influenced in a useful way.

The main task of the bottom fluidization is to homogenize the transport of the catalyst into the riser. By lowering the bottom fluidization the circulation rate can be influenced significantly. However, this method has a big disadvantage. The evenness of the catalyst transport into the riser is disturbed with lower bottom fluidization. As a further consequence, fluctuations in the riser temperature and the catalyst circulation increase significantly.

Another option to roughly influence the circulation rate is to alter the height difference between the catalyst level in the regenerator and the end of the feed inlet tube. This can be achieved in two different ways. One method is to increase the length of the feed inlet tube. As a result, the circulation rate decreases clearly. However, thermal cracking occurs at high temperatures if the feed inlet tube is too long. This leads to coking and plugging inside the tube. Also, due to technical and safety reasons the feed inlet tube can only be changed during maintenance. An alternative method is to alter the catalyst level in the regenerator. The circulation rate can be more than halved in a certain range. In the new FCC pilot plant the minimum limit is at 40 kg catalyst mass. Theoretically, the catalyst level could be adapted during operation. Mainly because of safety reasons however, this should only be done during maintenance.

As a last option, a variation of the cross sectional area at the riser inlet is a good opportunity to influence catalyst circulation. This can be achieved by a moveable cone which is centered by the feed-inlet pipe. The cone is mounted on two bars that are installed in the bottom flange. By moving the cone upwards the catalyst flow in the riser is throttled. The cone has an outer diameter of 23 mm and is able to close the riser completely. With this improvement, the circulation rate can be adjusted in a wide range during operation.

RESULTS

Experiments that validate the operability of the new pilot plant were carried out at an operation temperature of 550°C. Gas leakages between reaction and regeneration zone were identified by tracer gas tests. Therefore, carbon dioxide was used as a tracer gas. Each of the five areas (riser, regenerator, cooler, bottom, siphon) was individually fluidized with carbon dioxide while the remaining ones were fluidized with nitrogen. In each case carbon dioxide content was detected with a gas analyzer in product and flue gas. The results of these measurements are presented in Fig. 2.

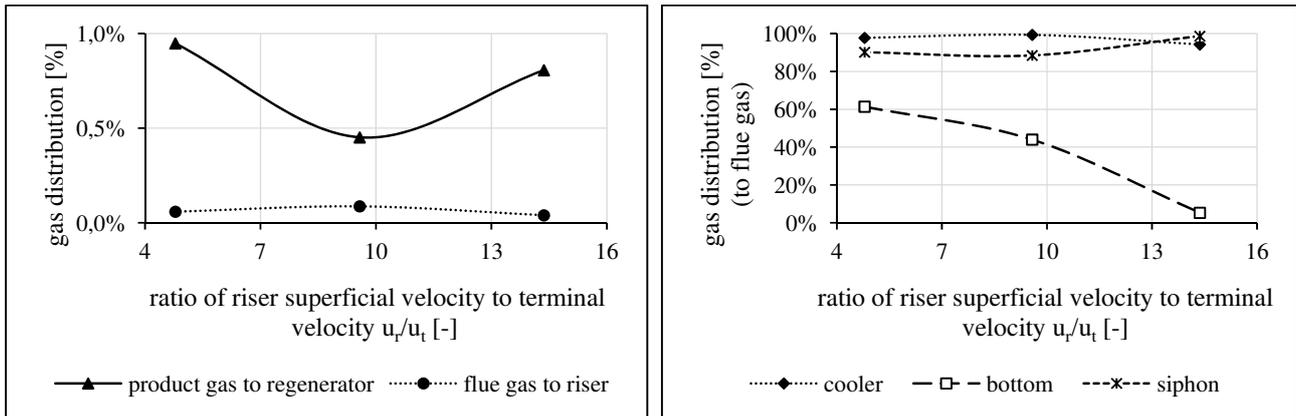


Fig. 2. (a) Leakage between riser and regenerator, (b) Distribution of auxiliary fluidization gases

Fig. 2a shows the gas distribution between riser and regenerator by varying the riser superficial velocity. The amount of flue gas which flows from the regenerator to the riser is barely visible and therefore negligible. Conversely, the amount of product gas which streams from the riser to the regenerator is under 1 % over the entire variation and also very low. Fig. 2b depicts the gas distribution of the auxiliary fluidization gases. Nearly the whole volume flow of the cooler fluidization gas exits the pilot plant through the flue gas. For the siphon fluidization gas it is almost the same. A small amount of this gas flow exits through the product gas and assures stripping of adsorbed hydrocarbons from the catalyst. The distribution of the bottom fluidization gas decreases from 61 % to 5 % at higher riser velocities. An increased riser velocity results in a higher pressure drop between the inlet area and the bottom area. Hence, a far higher percentage of the bottom fluidization gas is sucked into the riser and exits the pilot plant together with the product gas.

The influence of the riser superficial velocity on the circulation rate was determined for three different cross

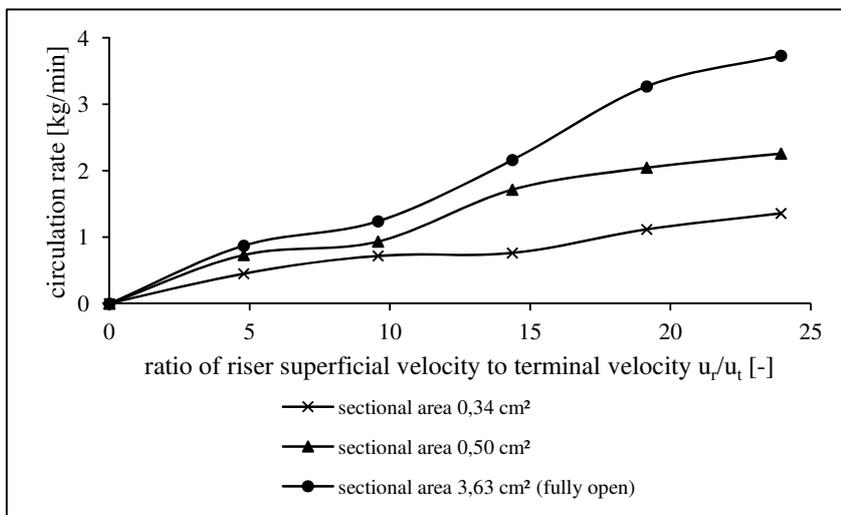


Fig. 3. Circulation rate depending on riser velocity and cross sectional area

sectional areas (see Fig. 3). Thereby the cross sectional area of the riser was reduced by the cone. In these experiments the riser superficial velocity was simulated using nitrogen instead of VGO. Increasing the riser superficial velocity causes higher circulation rates. This effect is more pronounced at higher volume flow rates through the riser. The slope of the curves is higher with an increasing cross sectional area. As a result the free cross sectional area becomes more important at higher riser superficial velocities.

Finally, feed experiments were carried out to demonstrate the effectiveness of the installed cone.

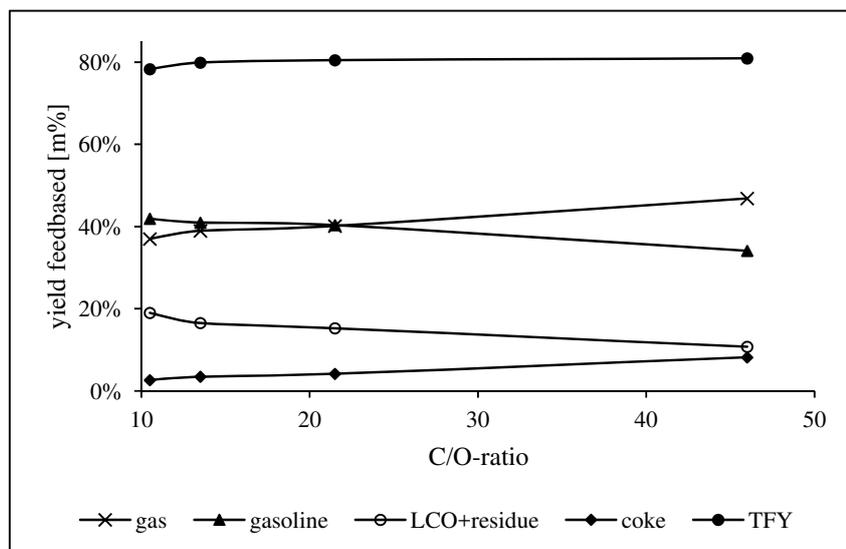


Fig. 4 depicts the main product lumps as a function of the C/O-ratio. All experiments were conducted with hydro treated VGO at a riser temperature of 550°C. The TFY (crack gas + gasoline) is slightly increased for higher C/O-ratios. The amount of liquid products decreases with higher C/O-ratios whereas the amount of gaseous products increases simultaneously. As a result of this the yield of olefins is also increased. In accordance with the increased formation of crack gas the coke yield is increased too.

Fig. 4. Influence of C/O-ratio on yields

CONCLUSIONS

The improved FCC pilot plant with internally circulating fluidized bed system presented in this publication is fully operational. Basic test runs were completed successfully and satisfactory results were obtained. Gas leakages between the reaction and the regeneration zone turned out to be very low, respectively negligible, over a wide range. The impact of different factors on the circulation rate was evaluated. A variation of the cross sectional area by a cone has proven to be effective. With this newly installed cone the circulation rate can be influenced as expected. Experiments with hydro treated VGO and an equilibrium catalyst were carried out at different C/O-ratios. The increase of the C/O-ratio led to a slightly higher conversion. The gas and the coke lumps increased both significantly; however, the gasoline and LCO+residue lumps decreased. Based on these results the improved plant can be used for testing different feedstocks and catalysts.

NOTATIONS

\dot{m}	mass flow, kg/s	g	gravitational acceleration, m/s ²
m	mass, kg	t	time, s
A	area, m ²	u_r	riser superficial velocity, m/s
p	pressure, Pa	u_t	terminal velocity, m/s

REFERENCES

- Bielansky, P. 2012. Alternative Feedstocks in Fluid Catalytic Cracking, PhD Thesis, Institute for Chemical Engineering, Vienna University of Technology.
- Huber, G. W., Corma, A. 2007. Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass, in: Wiley-VCH, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 7184-7201.
- Reichhold, A., Hofbauer, H., Krobath, P. 1996. Internally circulating fluidized bed as a reaction/regeneration system for catalytic cracking, in: 5th International Conference on Circulating Fluidized Beds, Proceedings, Beijing, China, 414-419.
- Reichhold, A., Fimberger, W., Hofbauer, H. 1999. Comparison of an industrial FCC plant with a small internally circulating fluidized bed pilot plant, in: 6th International Conference on Circulating Fluidized Beds, Proceedings, Würzburg, Germany, 507-512.

Publikation (3)

VEGETABLE OILS TO FUELS: CATALYTIC CRACKING UNDER MILD CONDITIONS

J. Fimberger¹, M. Berchtold, A. Reichhold
Vienna University of Technology, Institute of Chemical Engineering
Getreidemarkt 9/166, 1060 Vienna, Austria
Fax: 0043/1/58801/15999
¹Phone: 0043/1/58801/166377, E-mail: josef.fimberger@tuwien.ac.at

ABSTRACT: Catalytic cracking of two different vegetable oils was performed in a continuous FCC pilot plant. Both palm and soybean oil were selected as feedstock. A commercial equilibrium catalyst was used. Experiments at cracking temperatures in the range of 430-550°C were conducted. At low temperatures liquid fuel products like gasoline and light cycle oil (LCO) are maximized. LCO can be used as diesel blend but contains large amounts of aromatics at usual process conditions. A 7-lump model was used for mass balances. Gas and gasoline fractions were analyzed in greater detail. Results in terms of quantity and quality were similar for both feedstocks. At 450°C soybean oil produces 10.1wt% gas, 45.1wt% gasoline and 17.8wt% LCO, whereas palm oil produces 11.4wt% gas, 43.6wt% gasoline and 15.7wt% LCO at 460°C. About two thirds of gas consists of olefins. A gasoline maximum occurred at about 500°C. Gasoline aromaticity strongly decreased at lower temperatures resulting in low octane numbers. LCO yield increased. Coke stayed approximately the same at all operating conditions. Initial oxygen content in the feedstock was mainly converted into water. Carbon oxides were detected in small quantities.

Keywords: catalytic conversion, vegetable oil, fuel, pilot plant, CFB

1 INTRODUCTION

The vast majority of transportation fuels are of fossil origin. Strong dependence on crude oil extracting nations and increasing environmental awareness support the search for sustainable alternative feedstocks. Biomass-based fuels offer great potential. Hence, biomass may undergo a renaissance due to its reliability and easy accessibility. However, technologies for upgrading renewable resources into liquid fuels are challenging and still in stage of development.

Fluid Catalytic Cracking (FCC) is a state of the art refinery process for converting heavy hydrocarbons into economically valuable products such as high-octane gasoline and gaseous olefins. FCC units are being operated in almost every refinery in the world. Typical feedstock is vacuum gasoil (VGO) with a boiling range from 350°C to 550°C. In recent years various alternative feedstocks have been researched in greater detail. Vegetable oils have proven to be particularly well-suited. These vegetable oils mainly consist of triglycerides and therefore have a relatively defined chemical structure, low oxygen content (high-energy density) and close physical properties to conventional FCC feedstocks. In the energy sector it is nowadays mainly used for FAME production (biodiesel) through transesterification [1].

Various studies about catalytic cracking of vegetable oils are available in literature. Ong gives an overview about the current status of fuel production via catalytic cracking of different vegetable oils [2]. Idem studied the role of various catalysts on the product distribution [3]. Tamunaidu studied the influence of process parameters like temperature, C/O ratio and residence time using palm oil as feedstock [4]. Dupain used rapeseed oil for his observations. He proposed a cracking scheme based on his researches [5]. Bielansky studied admixtures of rapeseed oil, soybean oil and palm oil with VGO as well as pure vegetable oils [6]. Rao tried to increase the gasoline yield by incorporating metals onto FCC catalysts and co-feeding H₂ into the reaction system [7]. All studies confirm that vegetable oils can be processed without any problems. The product yield is similar compared to VGO. A major difference between VGO and vegetable oils is the available oxygen, which is mainly

converted into water and carbon oxides, depending on process conditions and used catalysts. Many of these studies have been performed in fixed-bed micro activity units (MAT) or micro riser systems. Therefore, obtained results should be treated with care and may differ in large continuous plants considerably.

At Vienna University of Technology Reichhold and Hofbauer built an internally circulating FCC pilot plant. This reaction/regeneration system is able to perform continuous operation, which allows high comparability with large-scale FCC plants [8]. A similar pilot plant was used for the experiments presented in this study. Detailed information of this advanced FCC pilot plant can be found in [9].

The objective of this study is the production of liquid fuels via catalytic cracking of vegetable oils. Both yield and quality of gasoline and light cycle oil (LCO) should be maximized. LCO can be used as diesel blend, but has low cetane numbers at usual FCC process conditions due to its high aromatic content. Therefore, the influence of milder cracking conditions on LCO and gasoline is observed. This optimization of quality and quantity can be supported by using certain catalysts as well as suitable vegetable oils.

Experiments were conducted in a wide range of cracking temperatures within 430°C to 550°C. A special cooler system was used to enable cracking temperatures below 500°C [9]. C/O ratios similar to industrial FCC pilot plants were adjusted. A commercial FCC catalyst was used, which is produced for bottom cracking, low delta coke and LCO maximization applications. Two different vegetable oils were chosen in order to examine the influence of different unsaturation degrees of fatty acids in the triglycerides on the product. Both palm oil (low unsaturation degree) and soybean oil (high unsaturation degree) were selected as feedstock. Mass balance calculations based on a 7-lump model were carried out. Compositions of gaseous products and gasoline were analyzed in detail. The quality of gasoline was evaluated by calculating octane numbers (RON, MON) by an FTIR fuel measurement device.

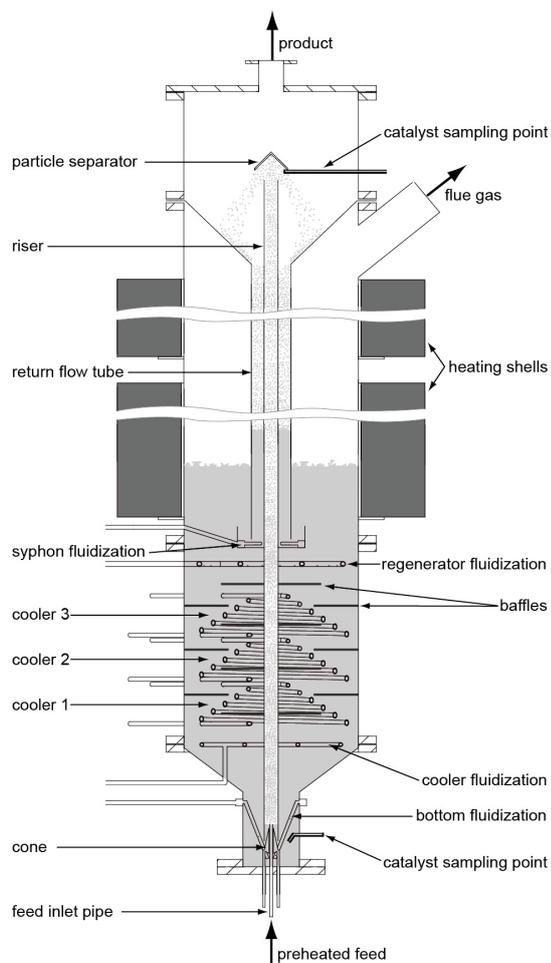


Figure 1: Scheme of the FCC pilot plant

2 EXPERIMENTAL

2.1 Experimental setup

A schematic drawing of the FCC pilot plant is shown in Fig. 1. The plant was constructed as an internal circulating fluidized bed system. Thus, both reactors (riser, regenerator) are built in one apparatus. This results in a unique compact design of the pilot plant.

The feed is preheated in a tubular oven and enters the plant at about 300°C through the feed inlet pipe. Temperature of the feed rises due to the contact with hot catalyst in the pilot plant. The feed evaporates and causes a strong upwards expansion. Catalyst is sucked into the riser and is transported pneumatically to the top. As the solid catalyst gets in contact with the feed, catalytic cracking reactions occur. Due to lack of hydrogen coke is formed and deposited on the catalyst surface. The product gas is separated from the catalyst after the riser and exits the pilot plant on top. The majority of the product is burned in a flare. A minor part is guided through a special condensation apparatus. The accumulated gaseous and liquid products are gathered and analyzed. Due to the increase in diameter from the riser to the upper part and due to the installed particle separator, the coke-loaded catalyst separates from the product gas and moves down a return flow tube. It is transported through the syphon into the regenerator zone. The regenerator is fluidized by air and is operated as a stationary bubbling fluidized bed.

Table I: Specific data of the FCC pilot plant

Reactor height	3.2m
Reactor diameter	0.33m
Riser height	2.5m
Riser diameter	0.0215m
Feed rate	2-8kg/h
C/O ratio	5-50
Riser residence time	~1s
Riser temperature	400-600°C
Regenerator temperature	550-800°C
Catalyst mass	40-70kg
Pressure	atmospheric

The formed coke, which deactivates the catalyst, is burned off and the catalyst is therefore regenerated. It is then guided through a cooler system and returns to the bottom, where the cycle is repeated.

Nitrogen is used as fluidization gas, except for the regenerator fluidization. Syphon and bottom fluidization act both as an improvement of steady catalyst circulation and as a gas barrier between regenerator and riser zone. Syphon fluidization also provides a certain strip effect of the porous catalyst in the return flow tube.

Specific data of the pilot plant are given in Table I. Feed rate, riser temperature, regenerator temperature and C/O ratio can be adjusted in the given range during operation.

2.2 Feedstock and catalyst

Vegetable oils are mainly composed of triglycerides. Triglycerides consist of a glycerol body with three fatty acids attached via carboxyl groups. The fatty acid chains vary in length and number of double bonds, which results in different fluid properties and most likely in a different cracking behavior. Palm oil and soybean oil were chosen for the experiments, due to the major difference of fatty acid chains and their important role on the global oil market. No detailed specifications of the processed vegetable oils were available. Fig. 2 shows the mean composition of these vegetable oils found in literature [10]. Soybean oil consists to a significant part of poly-unsaturated fatty acids (e.g. linoleic acid), whereas nearly half of all fatty acids in palm oil are saturated (e.g. palmitic acid). The oxygen content of palm oil is about 11.3wt% and of soybean oil about 10.9wt%.

A commercial equilibrium catalyst named “Nektor” by Grace Davison was used. Nektor is mainly produced for bottom cracking and yields relatively high amounts of LCO at low delta coke. The catalyst was extracted of an industrial FCC plant during the process. Thus, no additional catalyst treatment was needed.

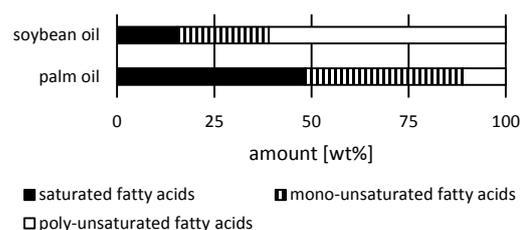


Figure 2: Mean composition of fatty acid chains in triglycerides for applied vegetable oils [10]

Table II: Characterization of applied 7-lump model

Lump	Definition
Gas	C1-C4
Gasoline	LOP (BP \leq 215°C)
LCO	LOP (215°C < BP \leq 320°C)
Residue	LOP (BP > 320°C)
Water	aqueous phase
Carbon oxides	CO, CO ₂
Coke	hydrocarbons in regenerator

2.3 Analyzes

A 7-lump model is used for product characterization. Definitions of the lumps are given in Table II.

Gaseous and liquid products are separated in the condensation apparatus connected to the pilot plant.

The gaseous phase is analyzed by a Shimadzu GC-17A with two columns and two detectors and a Rosemount NGA2000 online gas analyzer. Gaseous hydrocarbons are analyzed by using a Varian CP-Al₂O₃/Na₂SO₄ column with a flame ionization detector (FID). N₂ is analyzed by a CarboPlot P7 column and a thermal conductivity detector. A Rosemount NGA2000 is used for measuring carbon oxides (CO, CO₂) in the product gas.

The liquid product consists of water and liquid organic product (LOP), which can be segregated by phase separation. The amount of water is measured based on gravimetric determination. The LOP is analyzed by simulated distillation using a Shimadzu GC-17A with a Zebtron ZB-1 capillary column and an FID. According to the boiling range, the LOP is divided into gasoline, LCO and residue. A distillation is carried out in order to separate gasoline from LCO and residue. The gasoline is further analyzed by an IROX2000 FTIR fuel measurement device from Grabner Instruments. Therefore, information on the composition and quality of the gasoline yield can be obtained. It should be noted that a small amount of C5 and C6 hydrocarbons cannot be condensed completely in the condensation apparatus and are partly found in the gaseous phase. In the mass balances they are attributed to the gasoline lump, but for the analyzes of the gasoline these substances are missing.

In this model, coke is defined as all hydrocarbons that are carried into the regenerator, where they are burned off. Therefore coke yield is calculated from the flue gas composition analyzed by a Rosemount NGA2000 (CO, CO₂, O₂).

2.4 Definitions

In this publication, the total fuel yield (TFY) is defined as gas and gasoline, which can be considered as valuable products, based on the feedrate. LCO is not taken into account due to its generally low quality at usual cracking conditions (high aromatic content).

$$TFY = \frac{\dot{m}_{\text{gas}} + \dot{m}_{\text{gasoline}}}{\dot{m}_{\text{feed}}}$$

The C/O ratio, which is an important process parameter, is defined as:

$$C/O = \frac{\dot{m}_{\text{cat}}}{\dot{m}_{\text{feed}}}$$

The catalyst circulation rate of the pilot plant can be determined during operation. The catalyst circulation is interrupted at the syphon for a defined period of time. The mass of catalyst in the regenerator decreases. The dependence of mass and pressure (measured) in a fluidized bed enables the calculation of the catalyst circulation rate.

3 RESULTS AND DISCUSSION

All experiments were conducted at a feedrate of 2.5kg/h. Mean riser temperature was varied from 430-550°C for soybean oil and 460-540°C for palm oil. The C/O ratio was adjusted similar to industrial FCC plants.

3.1 Total fuel yield and lumps

TFY, gas, gasoline and LCO are shown in Fig. 3. Generally, trends for both feedstocks are the same. TFY decreases at lower temperatures. LCO, which is not considered for TFY calculations, increases. Above 480°C TFY of palm oil is slightly higher than soybean oil.

Gas lump decreases at lower temperatures. It decreases for soybean oil from 21.2wt% at 550°C to 8.2wt% at 430°C. Gas yield of palm oil is approximately 1.5wt% higher as soybean oil over the whole observed temperature range. The gas composition is discussed in chapter 3.2.

At given process conditions gasoline is the largest product lump. A maximum of gasoline yield can be observed at approximately 500°C for both feeds. At 490°C soybean oil yields about 46.4wt% gasoline. Especially below 500°C soybean oil yields slightly more gasoline, producing 42.5wt% gasoline at 430°C. Gasoline was analyzed and results are given in chapter 3.3.

LCO increases at mild conditions from 11.2wt% at 550°C to 19.8wt% at 430°C for soybean oil. Soybean oil yields about 1.8wt% more LCO than palm oil. In order to discuss the LCO lump detailed analyzes are necessary, which have not been conducted at the time of writing but will be published later. Therefore, in this discussion only estimations can be made regarding the LCO composition. A higher degree of unsaturation of soybean oil may lead to higher amounts of aromatics. A stronger production of aromatics for soybean oil compared to palm oil can be seen in the gasoline lump as well (chapter 3.3). Gasoline composition clearly indicates lower aromatic formation at mild conditions. Due to the higher boiling temperatures of LCO compared to gasoline it is likely that LCO consists of slightly more aromatics than gasoline. Nevertheless cracking at mild conditions produces higher quality LCO in terms of Diesel blending.

Residue, water, coke and carbon oxides are presented in Fig. 4. Trends continue to be the same for all lumps except for water.

Residue increases at lower temperatures. Palm oil yields slightly less residue compared to soybean oil. The difference between both feedstocks is minimal, indicating that reactions causing the formation of residue are almost independent of different fatty acid unsaturation degrees. Compared to LCO residue increases more, resulting in a higher fraction of inferior residue compared to LCO at lower temperatures.

Coke, which consists of large polyaromatic hydrocarbons, increases slightly at mild conditions. The formation of coke is neither influenced by cracking temperature nor by different saturation degrees of fatty

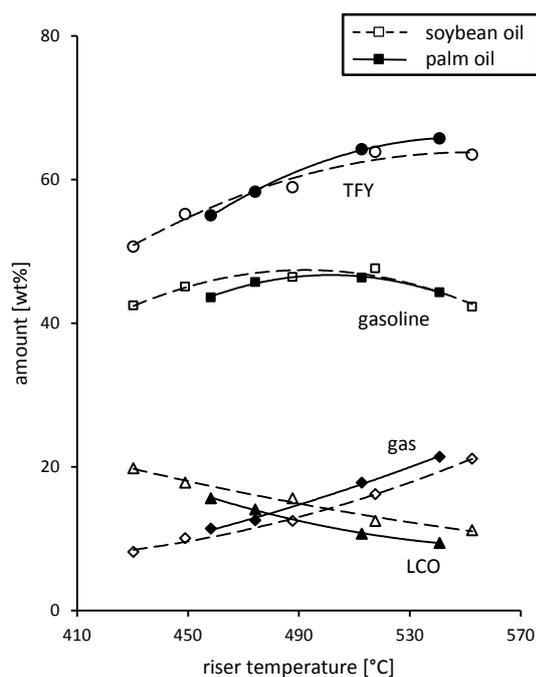


Figure 3: TFY, gas, gasoline and LCO lumps for catalytic cracking of soybean oil and palm oil (2.5kg/h, various riser temperatures)

acids in significant amounts. Coke yield is about 7wt%. This relatively high value is interesting due to a couple of reasons. First, catalyst called Nektor is used, which is promoted for low delta coke. Second, in the initial feedstocks aromatic structures are absent. Therefore they have to emerge during catalytic cracking in the riser reactor. Third, at mild conditions formation of short hydrocarbon gases is low, which results in less hydrogen that is needed during cracking. This may result in lower coke yields, which is not discovered here. Despite that, water is formed which also consumes hydrogen.

The oxygen in the feedstock is mainly converted into water. Water formation decreases for soybean oil at lower temperatures whereas for palm oil it roughly stays the same. Approximately 5 times more water is produced than carbon oxides. Carbon oxides (CO, CO₂) decrease about 1.9wt% for soybean oil. The CO₂ fraction of carbon oxides is fluctuating and is within 35wt% and 50wt% (carbon oxides based). This indicates that decarbonylation reactions are slightly favored over decarboxylation reactions. A small amount of oxygen is converted into shorter organic oxygenates as well, which can also be found in the aqueous phase. This phase was not analyzed further.

3.2 Characterization of gas

Fig. 5 shows the composition of gas with respect to olefins (ethylene, propylene and butylenes).

Although the gas yield greatly decreases at mild conditions the gas composition itself is only slightly affected by temperature. Olefins, which are valuable feedstocks for petrochemical industry, are produced in favor and at similar yields for both vegetable oils. About 36wt% of gas consists of propylene, which seems to be nearly unaffected by cracking temperature and vegetable oil. Ethylene is produced to a small content and slightly decreases for both feeds. Butylenes increase at low

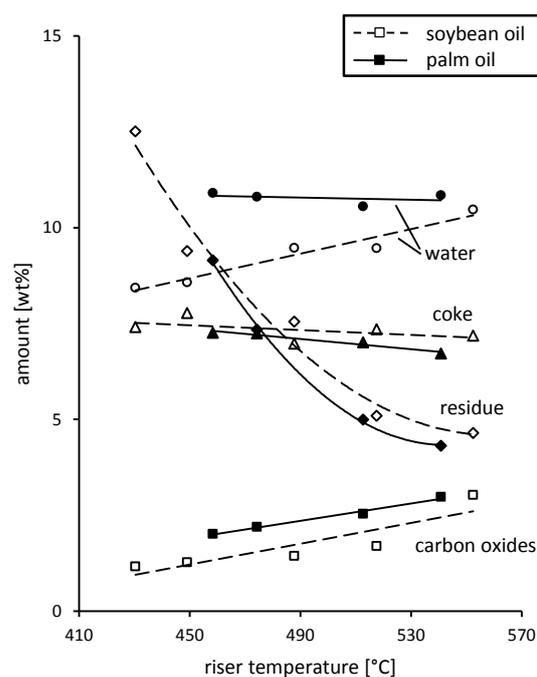


Figure 4: Residue, water, coke and carbon oxides lumps for catalytic cracking of soybean oil and palm oil (2.5kg/h, various riser temperatures)

temperatures and show a bigger gap between the different feeds, producing about 5.5wt% less butylenes when processing soybean oil. The remaining gas (paraffinic hydrocarbons) decreases for palm oil whereas for soybean oil it roughly stays the same.

At mild conditions the economic value of gas (olefinic gases) produced by soybean oil stays nearly the same, whereas palm oil gas quality increases slightly. Given the quantity of produced gas at low temperature,

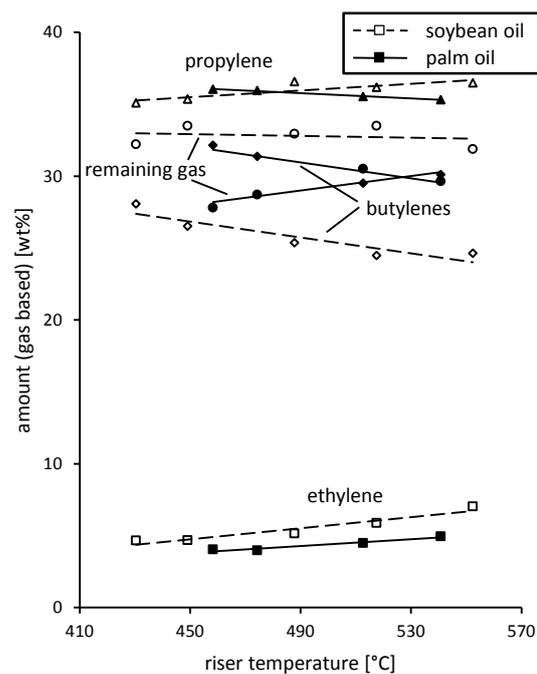


Figure 5: Composition of formed gas (2.5kg/h, various riser temperatures)

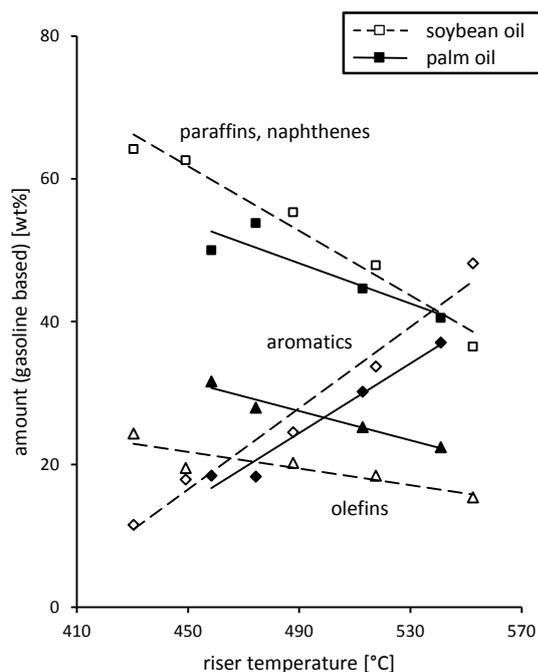


Figure 6: Composition of formed gasoline (2.5kg/h, various riser temperatures)

this advantage of palm oil is modest.

3.3 Characterization of gasoline

Fig. 6 shows the composition (saturated hydrocarbons, aromatics, olefins) of the obtained gasoline.

Aromaticity in gasoline is highly dependent on cracking temperature. It clearly decreases at lower temperatures, from 48.1wt% to 11.5wt% for soybean oil. At high temperatures about 3.5wt% less aromatics are determined for palm oil. At low temperatures aromatic fractions of both feeds are getting more similar. As mentioned earlier the lower amount of aromaticity in gasoline may be an indicator for lower amounts of aromatics in LCO as well, which would be favorable for using LCO as diesel blend.

In contrast to aromatics, saturated hydrocarbons as well as olefins increase. Saturated hydrocarbons (paraffins and naphthenes) are the largest group found in gasoline at low riser temperatures. A higher gradient for saturated hydrocarbons of soybean oil was determined. The largest difference between the feedstocks exists for olefins, being approximately 6.8wt% lower for soybean oil compared to palm oil.

Oxygen compounds were determined by IROX2000 but are below detection limit of 0.1wt%. Alternative oxygen measurements and exact determination of oxygenated products have not been conducted yet. However, oxygen mass balances indicate a low oxygen content in the LOP, especially at high riser temperatures.

Based on the measured composition of gasoline the IROX2000 calculates several basic properties like research octane numbers (RON) and motor octane numbers (MON) shown in Fig. 7. It should be noted that this estimation does not replace a measurement with real test engines. The quality of gathered gasoline decreases at lower riser temperatures (soybean oil: RON 90 to 99; MON 81 to 87). RON and MON of gasoline obtained by

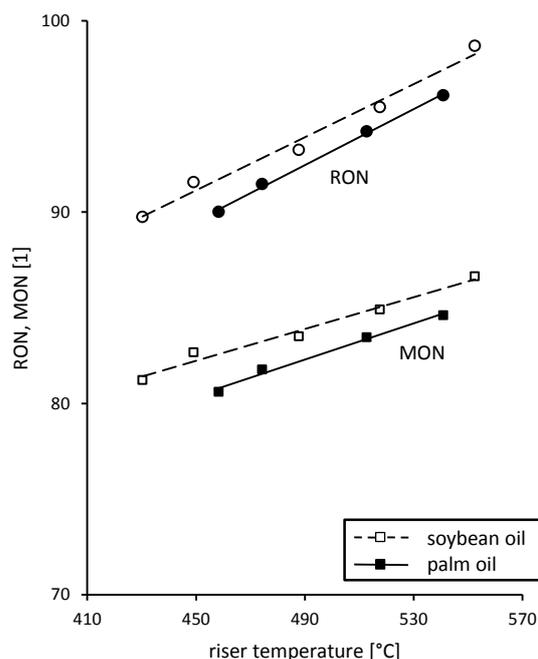


Figure 7: Octane numbers of gasoline calculated by IROX2000 (2.5kg/h, various riser temperatures)

palm oil are generally about 2 points lower. The decrease of both octane numbers can be traced back to significant lower amounts of aromatics.

In summary soybean oil not only yields slightly more gasoline but also produces gasoline at higher quality by means of octane numbers. At mild conditions aromatic content of gasoline is similar for both feeds, but more saturated hydrocarbons and less olefins were observed for soybean oil.

4 CONCLUSION

Cracking at mild conditions using catalyst “Nektor” results in high amounts of possible fuels (gasoline and LCO). At 450°C vegetable oils produce approximately 10wt% gas, about 45wt% gasoline and about 17wt% LCO. In contrast to the gas yield, the composition of gas does not change much at lower temperatures. A maximum of gasoline is observed at about 500°C. At milder conditions gasoline yield decreases. Aromaticity of gasoline decreases strongly at lower temperatures, which leads to lower octane numbers. LCO yield increases, but no further analyzes for this lump have been carried out yet. Oxygen is converted into carbon oxides and water to a vast amount, which indicates that only small quantities of oxygenates are present in gasoline and LCO at low temperatures as well.

Generally both feedstocks show similar results. In terms of quantities, soybean oil yields less gas, more gasoline and more LCO compared to palm oil, which is good for fuel production. The gas itself consists of slightly less olefins, which makes it less valuable. Considering the small amount of gas produced, this disadvantage of soybean oil is modest. Gasoline contains more aromatics and less olefins. Gasoline produced from soybean oil is therefore more valuable. Nevertheless, at low temperatures aromatic content in the gasoline is

similar for both feeds. This indicates that in LCO produced at mild conditions a significant amount of less aromatics may be present. Soybean oil yields more saturated hydrocarbons, which may also be valid for LCO. Based on this experiments soybean oil is better suited for diesel production at mild conditions as palm oil. Coke yields were similar at different temperatures and feeds.

Further investigations have to be carried out in order to characterize the LCO lump. Quality of gasoline decreases at lower cracking temperatures probably in favor of LCO quality. Future investigations will include studies at mild conditions with different bed materials like silica sand (thermal cracking), catalysts and mixtures in order to maximize LCO yield and quality.

5 NOTATIONS

C/O	catalyst to oil [1]
CFB	circulating fluidized bed
FAME	fatty acid methyl ester
FCC	fluid catalytic cracking
FID	flame ionization detector
GC	gas chromatograph
LCO	light cycle oil
LOP	liquid organic product
MAT	micro activity test
MON	motor octane number [1]
\dot{m}_{cat}	catalyst circulation rate [kg/s]
\dot{m}_{feed}	feed rate [kg/s]
\dot{m}_{gas}	gas flow (lump definition) [kg/s]
$\dot{m}_{gasoline}$	gasoline product flow [kg/s]
RON	research octane number [1]
TFY	total fuel yield [wt%]
VGO	vacuum gasoil

6 REFERENCES

- [1] Bezergianni S., Dimitriadis A. (2013) Comparison between different types of renewable diesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 21: 110-116
- [2] Ong Y.K., Bhatia S. (2010) The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils. *Energy* 35: 111-119
- [3] Idem R.O., Katikaneni Sai P.R., Bakhshi N.N. (1997) Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution. *Fuel Processing Technology* 51: 101-125
- [4] Tamunaidu P., Bhatia S. (2007) Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: Optimization studies. *Bioresource Technology* 98: 3593-3601
- [5] Dupain X., Costa D. J., Schaverien C. J., Makkee M., Moulijn J. A. (2007) Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* 72: 44-61
- [6] Bielansky P., Weinert A., Schönberger C., Reichhold A. (2011) Catalytic conversion of vegetable oils in a continuous FCC pilot plant. *Fuel Processing Technology* 92: 2305-2311
- [7] Rao T.V. M., Clavero M.M., Makkee M. (2010) Effective Gasoline Production Strategies by Catalytic

Cracking of Rapeseed Vegetable Oil in Refinery Conditions. *ChemSusChem* 3: 807-810

- [8] Reichhold A., Fimberger W., Hofbauer H. (1999) Comparison of an industrial FCC plant with a small internally circulating fluidized bed pilot plant. 6th International Conference on Circulating Fluidized Beds, Proceedings: 507-513
- [9] Fimberger J., Berchtold M., Reichhold A. (2014) Improved Fully Continuous FCC Pilot Plant for Conversion of Biomass. 22nd European Biomass Conference and Exhibition, Proceedings: 1192-1197
- [10] Hamilton R.J. (2011) *Vegetable Oils in Food Technology: Composition, Properties and Uses*. Gunstone F. (editor), 2nd edition, John Wiley & Sons

Publikation (4)



Upgrading of heat carrier oil derived from liquid-phase pyrolysis via fluid catalytic cracking



M. Berchtold^{a,*}, J. Fimberger^a, A. Reichhold^a, P. Pucher^b

^a Vienna University of Technology, Institute of Chemical Engineering, Getreidemarkt 9/166-3, 1060 Vienna, Austria

^b BDI – BioEnergy International AG, Parkring 18, 8074 Grambach, Austria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 May 2015

Received in revised form 21 September 2015

Accepted 24 September 2015

Available online 8 October 2015

Keywords:

Renewable energies

Advanced biofuel

Catalytic cracking

Biomass-to-liquid

Spruce wood

Wheat straw

ABSTRACT

Second generation biofuel technologies are well investigated to extend the amount of sustainable biofuels. One of the most important criterions for biofuels is their profitability. The bioCRACK process is a new and innovative biomass-to-liquid concept to produce advanced biofuels by liquid-phase pyrolysis. A refinery integrated pilot plant was built up at the OMV refinery in Schwechat (Austria) to provide data for up-scaling. The objective of this publication was to test the suitability of different processed heat carrier oils derived from the bioCRACK process as feedstock for the FCC process. Vacuum gas oil – a typical feedstock for fluid catalytic cracking – was used as heat carrier oil. Different case studies were evaluated, whereas spruce wood and wheat straw were used as feedstock for pyrolysis. All experiments were conducted in a fully continuous small scale pilot plant with internally circulating fluidized bed design. In general, the obtained results show a high conversion efficiency for all performed case studies. Thereby the yield of coke is increased a little. The investigation confirmed that the total fuel yield can be improved even more by additional hydrotreatment. It turned out that the use of a pre-hydrotreated vacuum gas oil for pyrolysis leads to the highest conversion level.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Currently fossil fuels are the most important global energy carriers [1]. They are predominantly used for the production of heat, fuels, electricity and chemicals. It is certain, however, that existing reserves are finite. In addition to that fact there are yet unknown risks about the rising concentration of greenhouse gases in the atmosphere and the resulting climatic change [2]. As a result research focus is placed on technologies which substitute fossil energy carriers by renewable sources to reduce the amount of greenhouse gases in the atmosphere. In 2009 the European Union committed itself to the 20–20–20 targets [3]. These targets include a 20% reduction in EU greenhouse gas emissions from 1990 levels. Technologies to produce heat and electricity from renewable sources are already well-developed and successfully used. Greater difficulties in development arise from production of liquid transportation fuels and chemicals. So far, especially first generation biofuels made from food crops are used to replace a certain amount of emissions in the transportation sector [4]. But actually first generation biofuels are controversially discussed because of the so-called food vs. fuel dilemma

[5]. Efforts are therefore made to produce second generation fuels – also called advanced biofuels – manufactured from non-food feedstocks. The IEA estimates that advanced biofuels will gain market share after 2020, reaching 20% of biofuels supply in 2035 [6].

The bioCRACK process constitutes a new approach in the research field of advanced biofuels. It is a new biomass-to-liquid concept to produce advanced biofuels via liquid-phase pyrolysis [7–11]. Therefore ligno-cellulosic biomass is pyrolyzed with a heat carrier oil. BDI – BioEnergy International AG in cooperation with OMV AG tested a fully integrated pilot plant located at the refinery in Schwechat (Austria). The integration of the bioCRACK process enables sharing of already existing refinery facilities and utilities which can be used for upgrading formed reaction products. Vacuum gas oil (VGO) – a typical feedstock for fluid catalytic cracking (FCC) – is used as heat carrier oil. Thereby a certain amount of bio-carbon is transferred into the heat carrier oil during pyrolysis. Due to the low oxygen content of the heat carrier oil it can be converted as usual by means of fluid catalytic cracking.

Fluid catalytic cracking is one of the most important refinery processes to convert heavy oil fractions into more valuable gaseous olefins and high-octane gasoline. Nearly every refinery worldwide operates an FCC plant. Therefore, it is entirely reasonable to use this facility for upgrading all kinds of bio-feedstocks. Through co-processing with VGO, production of biofuels can be performed at lowest possible expenditure. At Vienna University of Technology, Reichhold and Hofbauer designed and constructed a small scale pilot plant with internally circulating fluidized

* Corresponding author.

E-mail addresses: mark.berchtold@chello.at (M. Berchtold), josef.fimberger@tuwien.ac.at (J. Fimberger), alexander.reichhold@tuwien.ac.at (A. Reichhold), peter.pucher@bdi-bioenergy.com (P. Pucher).

bed (CFB) design [12]. The pilot plant is working as a continuous reaction and regeneration system, which allows a high comparability to large scale plants. Previous investigations showed that pure vegetable oils are suitable feedstocks for the FCC process to produce first generation biofuels [13]. In current studies upgrading of residue from a copyrolysis with VGO and lignocellulosic biomass via FCC is examined to produce second generation fuels [14]. However, due to the high oxygen content of pyrolysis oils in general there is a high tendency to coke formation. Thus pyrolysis oils have to be upgraded first by hydrotreatment and co-processed in smaller amounts together with VGO [15].

The objective of this publication was to test the suitability of different processed heat carrier oils derived from the bioCRACK process as feedstock for the FCC process. Therefore spruce wood and wheat straw were used as feedstock for liquid-phase pyrolysis. Four different case studies were evaluated. In each case study the heat carrier oil before and after performed pyrolysis was processed in the FCC pilot plant to investigate the change in catalytic conversion. Additionally, experiments with hydrotreatment were conducted for spruce wood to improve the conversion efficiency. The influence on the FCC yields and the crack gas composition of the bioCRACK process were observed and compared. Furthermore conversion efficiency and tendency to formation of coke of all investigated case studies were analyzed.

2. Experimental

2.1. FCC pilot plant

All experiments were conducted in a fully continuous FCC pilot plant with an internally circulating fluidized bed system at Vienna University of Technology. Generally, a continuous FCC plant consists of a reaction zone (usually designated as a riser), where the cracking reactions take place and a regeneration zone, where the spent catalyst is regenerated. Commercial FCC units are designed as externally circulating fluidized bed systems – reaction and regeneration unit are arranged separately. The FCC pilot plant shown in Fig. 1 is constructed as an internally circulating fluidized bed system, which means that the riser is concentrically arranged in the regenerator. The major advantages of this system can be

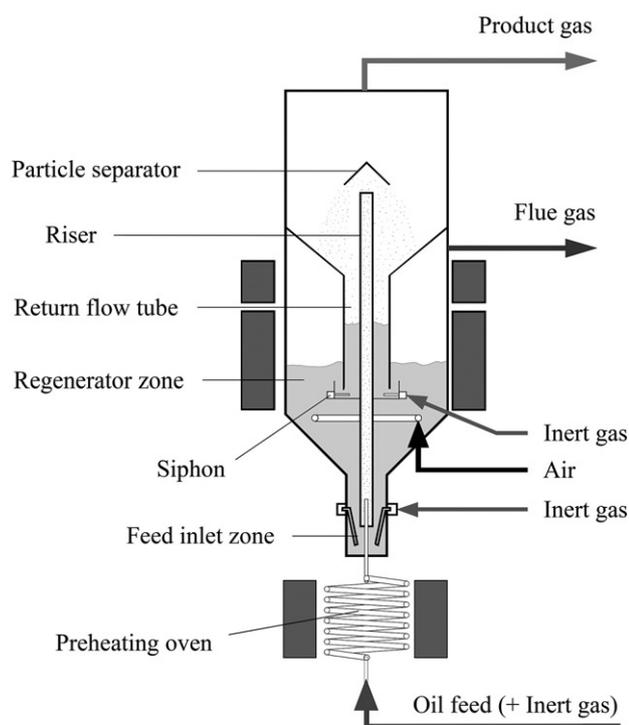


Fig. 1. FCC pilot plant scheme.

found in the compact design and the improved heat-coupling between reaction and regeneration zone.

The feed is preheated in a tubular oven slightly below the initial boiling point (approximately 260–320 °C) and enters the pilot plant through the feed inlet pipe at the bottom of the riser. At this point the feed comes in contact with the hot catalyst and evaporates instantaneously. Now heterogeneous catalysis starts and the feed is cracked into smaller molecules. Due to the large increase in volume a strong upwards expansion occurs, which transports the catalyst pneumatically to the end of the riser. The mean riser residence time of the formed product gas is less than a second. During this period the catalyst is slightly deactivated because of the coke formed on its surface. At the particle separator product gas and catalyst are separated. Since the cross sectional area of the upper part is much bigger in comparison to the riser, fluidization velocity of the catalyst particles decreases below transportation velocity. As a result, the catalyst particles fall down to the return flow tube. A nitrogen fluidized siphon transfers the catalyst particles further on into the regenerator. There the coke deposited on the catalyst surface is burned with air in a bubbling fluidized bed. The heat generated during combustion is required for the endothermic cracking reactions and is transported from the regenerator into the riser by the hot catalyst particles as well as by direct heat transfer. The flue gas leaves the regenerator sideways; its composition is determined by a gas analyzer for calculation of the coke yield. Finally, the regenerated catalyst moves downwards to the feed inlet zone where the cycle starts again.

The formed product gas leaves the pilot plant at the top through a heated product pipe and is then burned in a flare. For analysis purposes a partial current is extracted by a diaphragm pump before the product gas enters the flare. The product gas to be analyzed is condensed by three intensive coolers and a droplet separator. The remaining gaseous hydrocarbons are guided through a gas-sampling tube and further on to a gas meter. In the end they are traced back to the flare. Both gaseous and liquid samples are analyzed by means of gas chromatography.

The siphon and the feed inlet zone are fluidized by inert gas (nitrogen) adequately to act as a gas barrier between the regeneration and the reaction zone. These devices also allow a homogenous and continuous catalyst circulation inside the pilot plant. The fluidization gas inside the siphon assures stripping of adsorbed hydrocarbons and transfers the catalyst into the regeneration zone. The fluidization gas at the feed inlet zone assures stripping of residual oxygen coming from the regenerator and provides stable and even catalyst transportation into the riser. The basic dimensions and characteristics of the FCC pilot plant are depicted in Table 1.

2.2. Applied feedstock

All investigated heat carrier oils for the FCC unit originate from the bioCRACK process mentioned above. Due to the use of a heavy oil fraction as heat carrier oil for liquid-phase pyrolysis, it appears to be

Table 1
Basic dimensions and characteristics of the FCC pilot plant.

Height	2.5 m
Riser length	2.022 m
Riser diameter	0.0205 m
Regenerator diameter	0.18 m
Catalyst	Shape selective zeolite
Catalyst mass	9–11 kg
Catalyst particle size range	20–200 μm
Riser temperature	500–600 °C
Regenerator temperature	610–650 °C
Feed flow	1–3 kg/h
Riser residence time	ca. 0.9 s
Pressure	Ambient
Fluidization bottom	1.5 NI/min
Fluidization siphon	8 NI/min
Fluidization regenerator	29 NI/min
Flue gas oxygen	1–2 vol.%

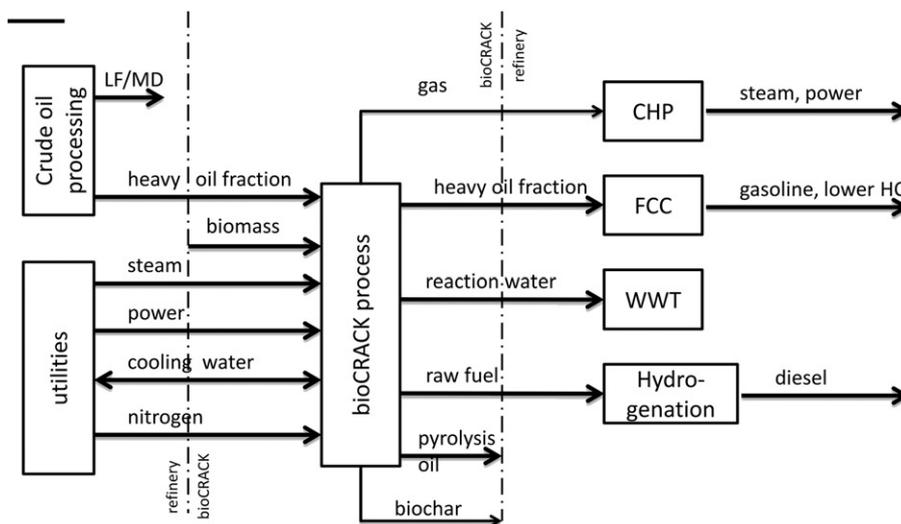


Fig. 2. Scheme of the bioCRACK process [7].

reasonable to integrate the process in a refinery. The scheme depicted in Fig. 2 shows a possible way of integration. A pilot plant based on this scheme was built by BDI – BioEnergy International AG and OMV AG at the refinery in Schwechat (Austria). VGO – the top product of vacuum distillation – is used as heat carrier oil for liquid-phase pyrolysis. It is an intermediate heavy oil fraction which can be converted into valuable gaseous olefins and high-octane gasoline by means of catalytic cracking. Usually, VGO has a boiling range from 350 to 600 °C. Beside the use of VGO as heat carrier oil, further synergies arise by the implementation of already existing refinery utilities required for the bioCRACK process. The pilot plant has a capacity of 100 kg of biomass per hour (spruce wood or wheat straw). In general, the mass ratio used for experimental purposes varied between three to six parts of VGO to one part of biomass. Pyrolysis of the lignocellulosic biomass is performed at a temperature of 375 °C under atmospheric conditions. Preliminary studies have shown that liquid and solid product formation is almost finished after 800 s. Apart from that, the process is also not very sensitive to different particle sizes [8]. The resulting product streams of this plant as shown in Fig. 2 can be generally divided into non-condensable products (gas), condensable liquid products (heavy oil fraction, reaction water, raw fuel, pyrolysis oil) and solid residue (biochar).

Fig. 3 depicts the bio-carbon mass balance of spruce wood based on ¹⁴C analysis at 375 °C with a biomass feed of 65 kg per hour. In contrast to Fig. 2, the product streams of Fig. 3 are specified in the way they arise in the bioCRACK process. The amount of bio-carbon contained in the pyrolysis gas is determined by the resulting difference in balance and summarized with the mass balance inaccuracy. 38 wt.% of bio-carbon is converted into solid biochar. In addition, 1 wt.% of bio-carbon is contained in the heat carrier oil adhering to biochar. The remaining amount of bio-carbon is distributed to three liquid fractions. Thereby

19 wt.% of bio-carbon is converted into a polar aqueous pyrolysis oil. Another 21 wt.% of bio-carbon is directly dissolved into a non-polar mixed oil fraction. This fraction is formed due to the thermal decomposition of the biomass and the heat carrier oil during liquid-phase pyrolysis. The resulting boiling range of these reaction products corresponds mainly to that of the raw fuel fraction. And finally, 15 wt.% of bio-carbon is transferred into the non-polar heat carrier oil, whose upgrading via FCC is investigated in this publication. This fraction consists of decomposed biomass with a high boiling range, which is dissolved into the heat carrier oil during liquid-phase pyrolysis. The resulting concentration of bio-carbon dissolved in the heat carrier oil is 2.0 wt.%.

In general, the investigations of the bioCRACK process could show that 11–18 wt.% of bio-carbon is transferred into the used heat carrier oil. For further information on the bioCRACK process refer to Ritzberger et al. and Schwaiger et al. [7,10].

Within the scope of this publication, the suitability of the separated heat carrier oils derived from the bioCRACK process was tested in an FCC pilot plant. For this purpose four different case studies were evaluated. In each case study the used heat carrier oil before and after performed pyrolysis was processed in the FCC pilot plant and the results obtained were compared. Due to cracking reactions during pyrolysis the heat carrier oil is partially converted to reaction products with lower boiling points. Therefore the boiling range of the heat carrier oil after pyrolysis is matched to its range before pyrolysis. Since the composition of the VGO is continuously changing within certain limits, each of the four case studies was performed with its individual VGO. The properties of all heat carrier oils investigated can be found in Table 2. Experiments with heat carrier oils before pyrolysis are named “Base” and serve as references. Experiments with separated heat carrier oils after performed pyrolysis are characterized as “bioCRACK”. A remarkable

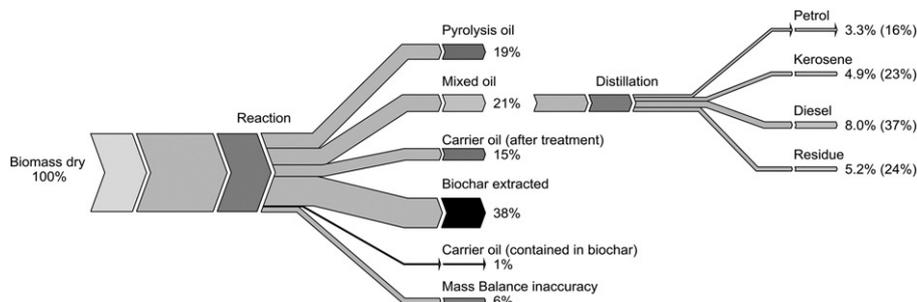


Fig. 3. Bio-carbon mass balance of spruce wood at 375 °C [7].

Table 2
Properties of the feedstocks.

Property	Unit	Case study Wood 1		Case study Wood 2*		Case study Wood 3		Case study straw	
		Base	bioCRACK	Base	bioCRACK	Base	bioCRACK	Base	bioCRACK
Density (15 °C)	[g/cm ³]	0.9196	0.9276	0.9172	0.9225	0.8832	0.8999	0.9264	0.9335
Viscosity (80 °C)	[mm ² /s]	n.a.	22.72	n.a.	n.a.	5.57	12.59	18.75	23.79
Boiling range	[°C]	337–569	346–580	328–563	333–569	228–569	349–630	339–702	353–583
Sulfur	[ppm]	8039	7381	9867	8518	279	401	8492	8808
Nitrogen	[ppm]	1928	1580	1222	1435	219	301	1609	1908
Oxygen	[wt.%]	0.0	0.6	0.0	n.a.	0.0	<0.5	0.0	<0.5
Bromine number	[g/100 g]	2.2	6.8	2.5	6.4	1.3	4.9	2.9	6.1
Monoaromatics	[wt.%]	22.3	18.8	25.2	21.7	23.4	17.3	17.3	17.3
Polyaromatics	[wt.%]	12.3	21.8	16.8	19.2	10.8	11.1	15.6	24.3
Aromatics total	[wt.%]	34.6	40.6	42.0	40.9	34.2	28.4	32.9	41.6

* Properties before hydrotreatment.

fact is that all processed heat carrier oils have a low oxygen content in contrast to the pyrolysis oils obtained from the bioCRACK process, in which the oxygen content is typically around 65 wt.%.

Table 3 summarizes the process conditions of all case studies. In case study Wood 1, a VGO without hydrotreatment was used as heat carrier oil for pyrolysis. In case study Wood 2, the influence of hydrotreatment after performed pyrolysis is examined. Therefore the processed heat carrier oil of case study Wood 1 was mixed 50/50 with a VGO without hydrotreatment and hydrotreated afterwards. In case study Wood 3 the influence of hydrotreatment before pyrolysis is investigated. For this purpose a hydrotreated VGO was used as heat carrier oil. And in case study Straw a VGO without hydrotreatment was used as heat carrier oil and processed under the same conditions as in case study Wood 1.

2.3. FCC catalyst

The experiments were conducted with Protagon, a commercial FCC equilibrium catalyst produced by the company Grace Davison. It is an acidic spray dried REUSY-catalyst which is partially coated with ZSM-5-zeolite crystals. Hence the catalyst has a high selectivity for light olefins. It was collected during the FCC-plant operation at the OMV refinery in Schwechat (Austria). Therefore no further treatment is necessary to obtain a comparable conversion level.

2.4. Analyses and definitions

The obtained reaction products can be grouped into three fractions: a gaseous fraction, a liquid fraction and a solid fraction. The gaseous fraction mainly consists of crack gas, which includes hydrocarbons from C₁–C₄ and nitrogen. There is also a very small amount of carbon dioxide detectable which is usually below 0.2 wt.%. Due to the small quantity it is negligible and not listed.

The gaseous fraction is analyzed by a Shimadzu GC-17A gas-phase chromatograph with two columns. The configuration of the gas chromatograph is shown in Table 4. Hydrocarbons are determined by a Varian CP-Al₂O₃/Na₂SO₄ capillary column and a flame ionization detector while nitrogen and carbon dioxide are determined by a CarboPlot P7 capillary column and a thermal conductivity detector. It should be noted that it is not possible to condense C₅- and C₆-hydrocarbons completely.

Table 3
Process conditions of case studies.

Case study	Hydrotreatment	Remark
Wood 1	None	None
Wood 2	Post-hydrotreated	50% bioCRACK Wood 1 + 50% Base Wood 2
Wood 3	Pre-hydrotreated	None
Straw	None	None

A certain quantity is determined in the gaseous fraction; this is attributed to the gasoline yield.

The liquid fraction is determined by means of a simulated distillation with a Shimadzu GC-17A gas-phase chromatograph. It uses a Zebron ZB-1 column and a flame ionization detector. The configuration of the SimDist gas chromatograph is depicted in Table 5. Due to the large number of chemical compounds in the liquid fraction there is no possibility to determine each compound individually. Thus the boiling range is calculated from the coherence between retention time and boiling temperature of the present hydrocarbons.

The solid fraction is represented by the coke formed on the catalyst surface. Its quantity has to be calculated out of the flue gas composition from the regenerator. Two Fisher Rosemount NGA 2000 online gas analyzers are used to identify the required concentrations of CO, CO₂ and O₂.

All upcoming reaction products are characterized by the following five main groups (see Table 6): Gaseous and liquid fractions were separated by condensation. The liquid fraction is furthermore divided according to the boiling range into gasoline (<215 °C), light cycle oil (LCO: 215–350 °C) and residue (>350 °C). Coke is considered as a solid by-product; it is calculated as described above.

The total fuel yield (TFY) is defined as the sum of the converted products crack gas, gasoline and light cycle oil based on the processed feed:

$$TFY = \frac{\dot{m}_{\text{crack gas}} + \dot{m}_{\text{gasoline}} + \dot{m}_{\text{LCO}}}{\dot{m}_{\text{feed}}}$$

2.5. Experimental procedures

All experiments were carried out under the same process conditions. Each experiment lasted at least 6 h of steady state operation. In this time

Table 4
Configuration of gas chromatograph.

Gas-GC SHIMADZU GC-17A	
Carrier gas	Helium, 1.46 ml/min 1 min at 50 °C
Temperature program	Ramp with 10 °C/min to 200 °C Dwell-time 14 min
Injector	200 °C, splitless
Injection volume	100 µl
Column 1	Varian CP-Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄ 50 m * 0.25 mm ID 4 µm df
Phase	Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄
Detector 1	FID, 200 °C
Column 2	CarboPlot P7 27.5 m * 0.53 mm ID 25 µm df
Phase	Carbon porous layer
Detector 2	TCD, 105 °C, 60 mA

Table 5
Configuration of SimDist gas chromatograph.

Gas-GC SHIMADZU GC-17A	
Carrier gas	Hydrogen, 1.68 ml/min 2 min at 35 °C
Temperature program	Ramp with 20 °C/min to 100 °C Ramp with 30 °C/min to 350 °C Dwell-time 8 min
Injector	350 °C, split 1:30
Injection volume	1.6 µl
Column	Zebron ZB-1 30 m * 0.32 mm ID 0.25 µm df
Phase	100% Polydimethylsiloxane
Detector	FID, 350 °C

three samples for gaseous and liquid products were retrieved and analyzed. The riser temperature was set to 550 °C, which is the current operation point of the large scale FCC plant in the OMV refinery. The feed rate was set to 2.0–2.4 kg/h. The arising catalyst-to-oil ratio ranges from 8 to 14, which approximately corresponds to the operating conditions of the large scale FCC plant.

3. Results and discussion

3.1. Case studies in detail

A mass balance for all performed case studies is given in Table 7. The mass flow of the fluidization gases was adjusted to ensure similar conditions in the regeneration zone for all experiments. The amount of N₂ in the product gas originates from the fluidization of the feed inlet zone which splits up to both regeneration and reaction zone. The mass balance closes at least at about 99.5%. For more detailed information on the calculation of the mass balance refer to Bielansky et al. [16].

The influence of the bioCRACK process on the product yields of case study Wood 1 is shown in Fig. 4. The amount of crack gas in the bioCRACK experiment increases sharply by 3.8 wt.% in comparison to the Base experiment. In contrast to that, the gasoline yield declines by 4.1 wt.% nearly to the same extent in the bioCRACK experiment. The picture is similar for LCO and residue, although the difference is not so pronounced. More LCO is formed in the Base experiment and, on the contrary, in the bioCRACK experiment a little more residue is formed. The yield of coke increases through the application of the bioCRACK process. Fig. 5 depicts the composition of the obtained crack gas. The quantity of the formed crack gas is much higher in the bioCRACK experiment, whereas the quality of the crack gas is not affected that much. Most pronounced is the increase of the ethene yield and the decrease of the propene yield in the bioCRACK experiment.

The results obtained for case study Wood 2 are displayed in Fig. 6. The decrease of the crack gas yield by 4.0 wt.% in the bioCRACK experiment is most pronounced for this case study. On the other hand all other product yields are slightly increased. It is particularly noteworthy that the VGO after pyrolysis forms more residue and coke, as already occurred in case study Wood 1. Fig. 7 presents the composition of the crack gas of case study Wood 2. The quantity of the crack gas yield is strongly decreased in the bioCRACK experiment, however, there are no big changes regarding the quality of the crack gas. The yield of olefins

Table 6
Main product groups.

Fraction	Product group	Composition, boiling range	Analysis method
Gas fraction	Crack gas	C ₁ –C ₄	GC
	Gasoline	<215 °C	SimDist
Liquid fraction	LCO	215–350 °C	SimDist
	Residue	>350 °C	SimDist
Solid fraction	Coke		Flue gas composition

is a little increased due to the growth of the propylene fraction. This might be the result of the post-hydrotreatment. Consequentially the alkane's fraction is a little pushed back.

Fig. 8 depicts the product yields of case study Wood 3. The product yields of crack gas and gasoline stay roughly the same. A little more crack gas is formed in the Base experiment and a little more gasoline is formed in the bioCRACK experiment. Some bigger differences are apparent for the LCO and the residue yield. The LCO yield decreases by 2.5 wt.% in the bioCRACK experiment whereas the amount of residue increases by 1.5 wt.%. The coke yield increases too. In this case study again the amount of residue and coke are increased in the bioCRACK experiment. Fig. 9 gives information about the gas composition of case study Wood 3. The amount of crack gas formed stays roughly the same for both experiments; however, the use of a hydrotreated VGO leads to a strongly increased yield of olefins (+4.1 wt.%) in the bioCRACK experiment. The ethylene fraction declined slightly, but the propene and the butene's fraction improved significantly. As a result less alkanes are formed.

The results of case study Straw are shown in Fig. 10. Generally, no major differences are noticeable for both experiments. In the bioCRACK experiment formation of crack gas is slightly lower in contrast to the Base experiment. As a consequence the amount of LCO, residue and coke increases marginally. The yield of gasoline is exactly the same for both experiments. It is again noticeable that as with all other investigated case studies the amount of residue and coke is increased in the bioCRACK experiment. The crack gas composition of case study Straw is depicted in Fig. 11. The yield of crack gas formed is slightly lower in the bioCRACK experiment. In addition to that the gas composition also has a lower quality. The yield of ethene is increased, but the yields of propene and butenes are declining much more. For this reason the amount of alkanes is increased by 1.5 wt.% in the bioCRACK experiment.

3.2. Comparison of total fuel yields

The total fuel yield of all case studies is illustrated in Fig. 12. Firstly, it should be pointed out that it is difficult to make comparisons due to the complexity of the catalytic cracking process and the different heat carrier oils used. However, some tendencies can be identified. When looking at the spruce wood experiment series first, it is noticeable that the total fuel yield is increased in case studies with hydrotreatment. This is also in line with expectations and can mainly be attributed to the extended gasoline yield. The use of a hydrotreated VGO for pyrolysis leads to the highest conversion level with an amount of 89.0 wt.%. Nevertheless, due to post-hydrotreatment the total fuel yield is also improved by 1.8 wt.% to a total of 86.6 wt.% in comparison to a VGO without hydrotreatment. The decline of the total fuel yield after performed pyrolysis is similar for all case studies with wood as feedstock (1.7–2.2 wt.%), whether a hydrotreatment is applied or not. In general, the decline of the total fuel yield by 0.6 wt.% in case study Straw was the lowest. Considering that the processed heat carrier oils have already been pre-cracked at pyrolysis (see Section 2.2), the total fuel yields obtained are still high.

3.3. Comparison of coke yields

Both, case study Wood 1 and Straw have the highest tendency to form coke since they are not hydrotreated (Figs. 4 and 10). Therefore case studies with hydrotreatment show a lower sensitivity for the formation of coke. In this comparison case study Wood 3 shows the lowest amount of formed coke with 4.1 wt.% (see Fig. 8). Almost that low is the yield of coke in case study Wood 2 (see Fig. 6). Remarkable is the fact that the coke yield increases similarly by approximately 0.5–0.6 wt.% for all case studies when comparing the Base and the bioCRACK experiments. This is also confirmed by the increase of the bromine number after the application of the bioCRACK process (see Table 2), which indicates that the availability of hydrogen is reduced. However, the increase

Table 7
Mass balances for all case studies.

	Case study Wood 1		Case study Wood 2		Case study Wood 3		Case study Straw	
	Base	bioCRACK	Base	bioCRACK	Base	bioCRACK	Base	bioCRACK
<i>In [kg/h]</i>								
Feed	2.00	2.00	2.13	2.11	2.19	2.39	2.18	2.08
Air regenerator	1.70	1.78	1.70	1.70	1.55	1.55	1.70	1.70
N ₂ siphon	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
N ₂ feed inlet zone	0.15	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
N ₂ riser	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sum	4.45	4.49	4.54	4.52	4.45	4.65	4.59	4.49
<i>Out [kg/h]</i>								
Cracking gas (C ₁ –C ₄)	0.68	0.76	0.77	0.68	0.73	0.78	0.69	0.64
CO ₂ product gas	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
N ₂ product gas	0.13	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Gasoline	0.79	0.71	0.89	0.90	0.98	1.10	0.86	0.82
LCO	0.26	0.23	0.23	0.25	0.28	0.25	0.31	0.30
Residue	0.16	0.19	0.16	0.19	0.11	0.16	0.21	0.21
Water product	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O ₂ flue gas	0.07	0.06	0.15	0.11	0.11	0.04	0.10	0.09
N ₂ flue gas	1.93	1.97	1.91	1.91	1.79	1.79	1.91	1.91
CO flue gas	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO ₂ flue gas	0.33	0.37	0.26	0.30	0.25	0.31	0.30	0.32
Water flue gas	0.10	0.10	0.07	0.08	0.08	0.12	0.09	0.09
Sum	4.45	4.49	4.54	4.53	4.45	4.66	4.59	4.49

of the coke yield is not as high as could be expected from a pre-cracked heat carrier oil that was used for a pyrolysis process.

3.4. Comparison of case studies Wood 1 and Straw

The product yields obtained in case study Straw are different compared to those of case study Wood 1 (see Figs. 4 and 10). When considered superficially, the use of spruce wood as feedstock for pyrolysis leads to more pronounced differences in the formation of reaction products. Thus much more crack gas and much less gasoline is formed in case study Wood 1. A similar but less pronounced tendency can be found for residue and LCO too. In contrast, no significant changes can be recognized concerning the reaction products formed in case study Straw. Anyway, the tendency for formation of coke is equal for both case studies.

The gas composition of the formed crack gas (see Figs. 5 and 11) indicates a similar behavior for both case studies. The yield of olefins decreases and the yield of alkanes increases in both case studies, but even more pronounced in case study Straw. Accordingly, the amount of ethene increases whereas the amount of propene and butene decreases.

The performance of the conversion seems to be similar for both case studies, although these case studies have shown bigger differences regarding the results of the product yields. In case study Straw the decline

in the total fuel yield is a little smaller than in case study Wood 1 (0.6 wt.% compared to 1.7 wt.%).

3.5. Comparison of FCC upgrading with pyrolysis oils obtained from other technologies

In contrast to other well-known pyrolysis technologies, the bioCRACK process uses liquid oil as heat carrier medium instead of solid particles (e.g. silica sand). Therefore the temperature of the process is limited to the initial boiling point and the thermal stability of the used heat carrier oil. As a result of the lowered process temperature, higher amounts of biochar and lower amounts of liquid pyrolysis oil can be observed. A certain amount of solid biomass is directly converted into raw fuel fractions, which can be upgraded by a hydrodeoxygenation (HDO) step to a biofuel with diesel-fuel like properties [11]. Also a certain amount of bio-carbon is transferred into the used heat carrier oil, whose upgrading via FCC is evaluated in this publication. Since there are significant differences in operation and product composition compared to other pyrolysis technologies and no other data is available, only a superficial comparison with other research results is possible.

In general, upgrading of pure pyrolysis oils in an FCC plant seems to be impossible due to high amounts of tars, chars and coke formed during the catalytic cracking process [17]. Therefore, research concentrates on upgrading of pyrolysis oil by HDO to reduce the acidity and the oxygen content. Although it could be shown that co-feeding of HDO

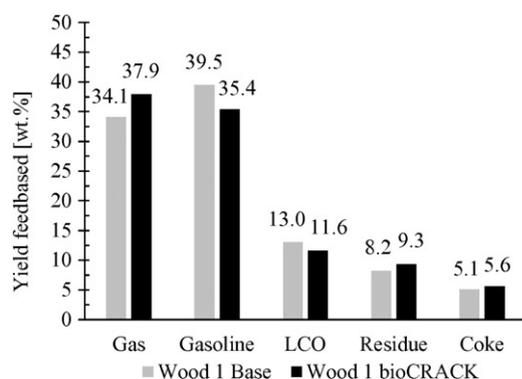


Fig. 4. Product yields of Wood 1.

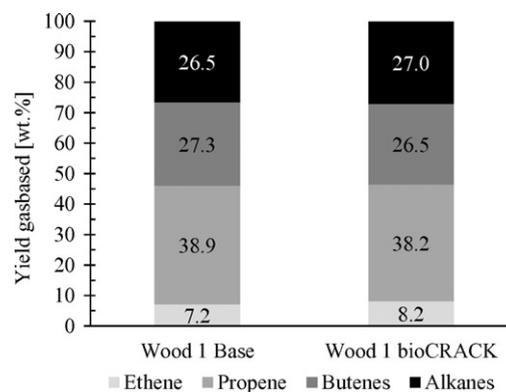


Fig. 5. Gas composition of Wood 1.

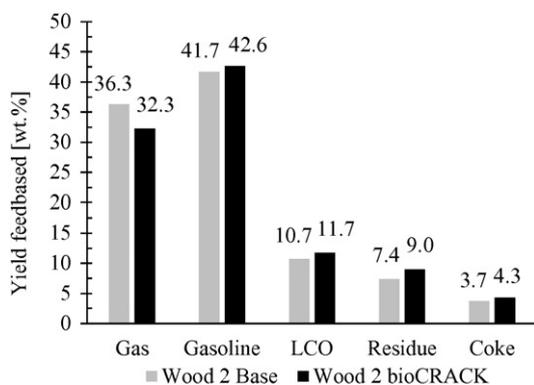


Fig. 6. Product yields of Wood 2 (post-hydrated).

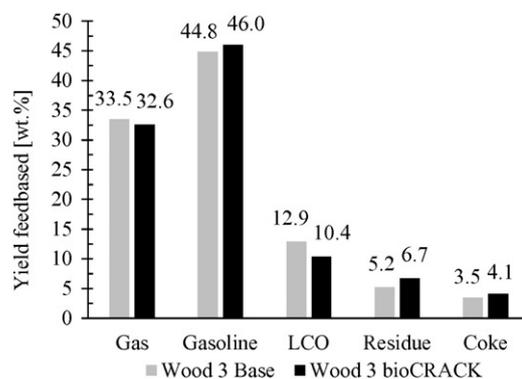


Fig. 8. Product yields of Wood 3 (pre-hydrated).

pyrolysis oils up to 20 wt.% with VGO is possible [15], technical implementation is connected with undesirable high costs. Moreover the coke yield increases clearly even when a HDO pyrolysis oil is co-processed. Co-feeding of raw pyrolysis oils up to 20 wt.% with gasoil was also investigated and successfully demonstrated [18]. In this investigation the coke yield did not increase significantly when 10 wt.% of pyrolysis oil was co-processed, whereas by the use of 20 wt.% the coke yield was increased too. However, the FCC unit used for this type of co-processing should be able to handle the immiscibility of pyrolysis oils and conventional FCC feeds. In a preliminary study it could be shown that it is possible to co-process a pyrolysis oil residue obtained from a liquid phase pyrolysis up to 20 wt.% with vacuum gas oil; but it also turned out that coke formation increases with higher admixtures of the pyrolysis oil residue [14].

The investigated heat carrier oil of this publication should not be confused with a typical pyrolysis oil. On the one hand the amount of bio-carbon dissolved in the heat carrier oil is very low compared to the aforementioned pyrolysis oil blends (see Section 2.2). On the other hand the operational capacity is much higher in a petroleum refinery than in a bio-refinery. The low bio-carbon content of the heat carrier oil derived from the bioCRACK process is associated with a low oxygen content. On account of this the heat carrier oil is nonpolar and miscible with hydrocarbons. Due to these facts tendency to coke formation is not as pronounced as with pyrolysis oil blends containing higher oxygen contents. This is – viewed superficially – in accordance with the results of other researchers mentioned above. Therefore it would be possible to integrate the bioCRACK process into a typical petroleum refinery. However, further investigations are necessary to understand the complex interaction between the pre-cracking of the heat carrier oil during liquid phase pyrolysis and the obtained conversion efficiency after catalytic cracking.

4. Conclusions

Experiments with various treated heat carrier oils derived from a refinery integrated biomass pyrolysis were conducted successfully in a fully continuous FCC pilot plant. Thereby the influence on the arising product yields of four different case studies was investigated. In three case studies spruce wood was pyrolyzed and in the fourth case study wheat straw was pyrolyzed by the use of VGO as heat carrier oil. As a result, 11–18 wt.% of bio-carbon is transferred from the pyrolyzed biomass into the VGO, which can be upgraded by means of catalytic cracking.

In general the results obtained show a high conversion efficiency for all performed case studies. By the application of the bioCRACK process the total fuel yield is a bit lowered, but not much considering that the heat carrier oil has been pre-cracked at pyrolysis. The lowest decline in the total fuel yield could be observed at case study Straw. The loss in yield can be attributed to the increased formation of residue and coke, which can be recognized in all case studies. The investigation confirmed that the total fuel yield can be improved even more by the additional application of a hydrotreatment. It turned out that the use of a hydrotreated VGO for pyrolysis leads to the highest conversion level. But even when hydrotreatment is performed afterwards the total fuel yield improves to a certain degree. Besides the improved conversion level, quality of gas composition is also affected by hydrotreatment. The amount of valuable olefins increases for both case studies, but most pronounced if a hydrotreated VGO is used for the pyrolysis. The obtained yield of coke is in accordance with the applied treatment procedures. Formation of coke is more inhibited by the use of a hydrotreatment. However, it is irrelevant whether a hydrotreatment is performed or not. The yield of coke increases for all investigated case studies in the bioCRACK experiment similarly. Nevertheless the growth of formed coke is relatively low considering that the processed heat carrier oils originate from a pyrolysis

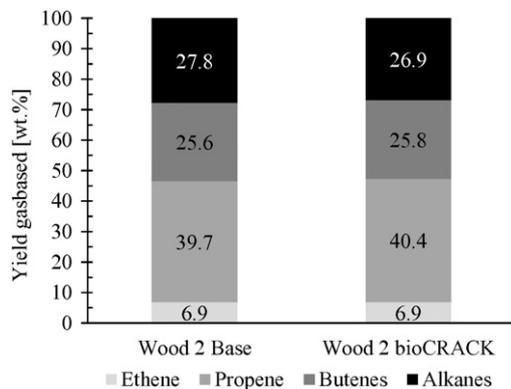


Fig. 7. Gas composition of Wood 2.

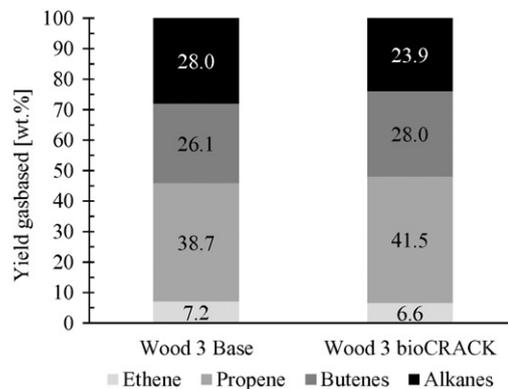


Fig. 9. Gas composition of Wood 3.

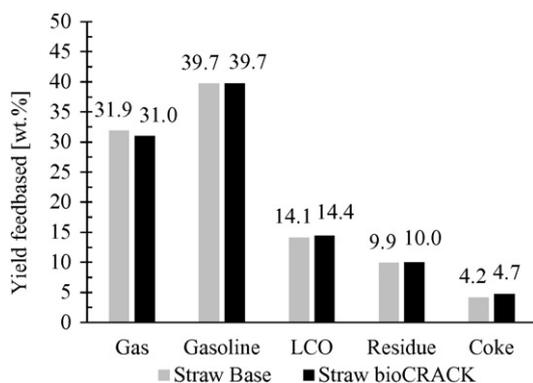


Fig. 10. Product yields of Straw.

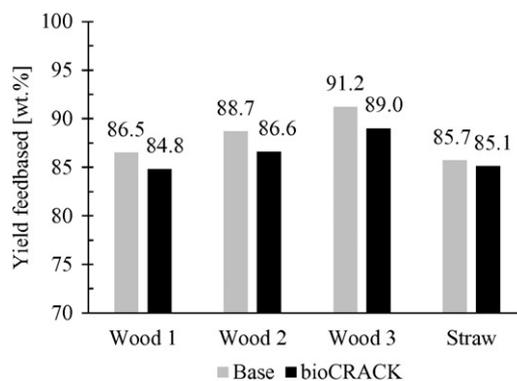


Fig. 12. Total fuel yields.

process. In direct comparison of the processed feedstocks wood and straw, a different distribution of formed reaction products can be observed; but this has no major impact on the obtained conversion level.

The bioCRACK process is a new biomass-to-liquid concept to produce advanced biofuels by liquid-phase pyrolysis. The use of a heavy oil fraction from a refinery as heat carrier oil in a pyrolysis process creates new opportunities. A big advantage of this refinery integrated concept is that facilities like the FCC plant can be used to extend the amount of valuable products. This can be done without any major modifications of the plant itself. The very small oxygen content of the processed heat carrier oils enables a high conversion efficiency. The bioCRACK process shows a feasible way to bring lignocellulosic biomass into the classical refinery. Compared to other pyrolysis technologies, a major economic benefit of the presented process is given by the relatively simple concept and the direct conversion from solid biomass to liquid hydrocarbons.

Nomenclature

FCC	fluidized catalytic cracking
VGO	vacuum gas oil
CFB	circulating fluidized bed
LCO	light cycle oil
TFY	total fuel yield
HDO	hydrodeoxygenated
m	mass flow [kg/s]

Acknowledgments

This work is funded by the Austrian Climate and Energy Fund (New Energies 2020 – Research and Technology Program) under project No. 825564 and the FFG/SFG (Basic Program) under project No. 846149. The authors want to thank their project partners, OMV Refining and Marketing GmbH and BDI – BioEnergy International AG, for their support.

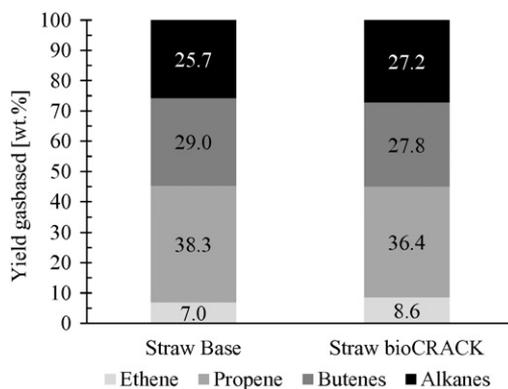


Fig. 11. Gas composition of Straw.

References

- [1] BP, Statistical Review of World Energy, Full Report, <http://www.bp.com/statisticalreview>, June 2014.
- [2] IPCC, Climate Change 2013 – The Physical Science Basis: Working Group I, Contribution to the Fifth Assessment Report of the IPCC, Cambridge University Press, September 2013.
- [3] EU (European Union), Directive 2009/28/EC of the European parliament and of the council on promotion of the use of energy from renewable sources, Off J. EU (2009) L140/1.
- [4] G. Sorda, M. Banse, C. Kemfert, An overview of biofuel policies across the world, Energy Policy 38 (2010) 6977–6988, <http://dx.doi.org/10.1016/j.enpol.2010.06.066>.
- [5] R.E.H. Sims, W. Mabee, J.N. Saddler, M.J. Taylor, An overview of second generation biofuel technologies, Bioresour. Technol. 101 (2010) 1570–1580, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.046>.
- [6] IEA (International Energy Agency), World Energy Outlook, www.iea.org/2013.
- [7] J. Ritzberger, P. Pucher, N. Schwaiger, M. Siebenhofer, The BioCRACK process – a refinery integrated biomass-to-liquid concept to produce diesel from biogenic feedstock, Chem. Eng. Trans. 39 (2014) 1189–1194, <http://dx.doi.org/10.3303/CET1439199>.
- [8] N. Schwaiger, V. Witek, R. Feiner, H. Pucher, K. Zahel, A. Pieber, P. Pucher, E. Ahn, B. Chernev, H. Schroettner, P. Wilhelm, M. Siebenhofer, Formation of liquid and solid products from liquid phase pyrolysis, Bioresour. Technol. 124 (2012) 90–94, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.115>.
- [9] N. Schwaiger, R. Feiner, K. Zahel, A. Pieber, V. Witek, P. Pucher, E. Ahn, P. Wilhelm, B. Chernev, H. Schroettner, M. Siebenhofer, Liquid and solid products from liquid-phase pyrolysis of softwood, Bioenergy Res. 4 (2011) 294–302, <http://dx.doi.org/10.1007/s12155-011-9132-8>.
- [10] N. Schwaiger, D.C. Elliott, J. Ritzberger, H. Wang, P. Pucher, M. Siebenhofer, Hydrocarbon liquid production via the bioCRACK process and catalytic hydroprocessing of the product oil, Green Chem. 17 (2015) 2487–2494, <http://dx.doi.org/10.1039/c4gc02344g>.
- [11] H. Pucher, N. Schwaiger, R. Feiner, L. Ellmaier, P. Pucher, B.S. Chernev, M. Siebenhofer, Biofuels from liquid phase pyrolysis oil: a two-step hydrodeoxygenation (HDO) process, Green Chem. 17 (2015) 1291–1298, <http://dx.doi.org/10.1039/c4gc01741b>.
- [12] A. Reichhold, Entwicklung von Reaktions/Regenerationssystemen für Adsorptions/Desorptionsprozesse und für katalytisches Cracken auf Basis von intern zirkulierenden Wirbelschichten (PhD thesis) Vienna University of Technology, Institute for Chemical Engineering, 1996.
- [13] P. Bielansky, A. Weinert, C. Schönberger, A. Reichhold, Catalytic conversion of vegetable oils in a continuous FCC pilot plant, Fuel Process. Technol. 92 (2011) 2305–2311, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.07.021>.
- [14] P. Bielansky, A. Reichhold, A. Weinert, Production of gasoline and gaseous olefins: catalytic co-cracking of pyrolysis oil residue, Proceedings of the Tenth Int. Conference on Circulating Fluidized Beds and Fluidization Technology 2011, pp. 233–240.
- [15] G. Fogassy, N. Thegarid, G. Toussaint, A.C. van Veen, Y. Schuurman, C. Mirodatos, Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units, Appl. Catal. B Environ. 96 (2010) 476–485, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.008>.
- [16] P. Bielansky, A. Reichhold, C. Schönberger, Catalytic cracking of rapeseed oil to high octane gasoline and olefins, Chem. Eng. Process. Intensif. 49 (8) (2010) 873–880, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccep.2010.04.012>.
- [17] J.D. Adjaye, N.N. Bakshi, Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: conversion over various catalysts, Fuel Process. Technol. 45 (3) (1995) 161–183, [http://dx.doi.org/10.1016/0378-3820\(95\)00034-5](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3820(95)00034-5).
- [18] A.R. Pinho, M.B.B. Almeida, F.L. Mendes, V.L. Ximenes, L.C. Casavechia, Co-processing raw bio-oil and gasoil in an FCC unit, Fuel Process. Technol. 131 (2015) 159–166, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.008>.

Publikation (5)



Contents lists available at ScienceDirect

Powder Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/powtec

Thermal cracking of canola oil in a continuously operating pilot plant

Josef Fimberger*, Matthias Swoboda, Alexander Reichhold

Institute of Chemical Engineering, Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9/166-3, 1060 Vienna, Austria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 April 2016

Received in revised form 22 September 2016

Accepted 13 October 2016

Available online xxx

Keywords:

Thermal cracking

Vegetable oil

Renewable energy

Refinery technology

LCO

Fluidized bed

ABSTRACT

Thermal cracking of canola oil was investigated in a continuously operating pilot plant. The influence of different cracking temperatures (450 °C to 580 °C) on the product was observed with a final objective of maximizing LCO (light cycle oil). LCO can be used as diesel blend if a required quality is achieved. The pilot plant was constructed as a reaction/regeneration system with an internal circulating fluidized bed design. All experiments were conducted with canola oil at a feed rate of 2.5 kg/h. Silica sand was used as bed material. A 6-lump model was used for product characterization. The composition of gas (C_1 – C_4), gasoline (saturated hydrocarbons, olefins, aromatics) and LCO (aromatics) was analyzed. In addition, the oxygen content of the liquid products was determined at cracking temperatures of 450 °C and 580 °C. The experiments show that the product distribution is heavily dependent on the cracking temperature. With increasing cracking temperature gas, gasoline and carbon oxides increase, whereas LCO, residue and coke decrease. At a cracking temperature of 450 °C 8.6 wt% gas, 21.1 wt% gasoline, 47.5 wt% LCO, 15.8 wt% residue, 3.7 wt% coke and 3.3 wt% carbon oxides are formed. The liquid product contains high amounts of oxygenates.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Europe's petroleum refining industry is challenged by increasing middle distillate demands, stagnating gasoline markets and stricter environmental regulations [1]. In addition, European politics enforce a systematic substitution of crude oil by renewable energy sources [2]. Existing refinery plants and processes are optimized in order to meet these requirements.

FCC (fluid catalytic cracking) is a well-established conversion process in petroleum refineries. It is used to convert heavy hydrocarbons into economically valuable products such as gaseous olefins, high-octane gasoline as well as LCO (light cycle oil). LCO can be used as diesel blend if a certain quality is achieved. Main quality issues are low amounts of aromatics and sulfur. These requirements are not fulfilled at common FCC operating conditions using a standard feedstock like vacuum gasoil. Hydro treatment of the vacuum gasoil or of the formed products is necessary to meet the environmental regulations. FCC is a flexible process. Yield and composition of the products can be influenced to a certain degree. Considerable influence possibilities include operation at suitable process conditions and proper selection of catalysts and feedstocks.

At Vienna University of Technology Reichhold and Hofbauer developed a reaction/regeneration system with internally circulating fluidized bed design. This continuously operating pilot plant was optimized

for catalytic cracking. It allows high comparability with large-scale FCC plants [3]. Results can therefore be viewed with more confidence than e.g. micro activity tests. Detailed information of the pilot plant can be found in [4].

In recent research, the pilot plant was used for LCO maximization studies with different vegetable oils. The possibility to use these vegetable oils for catalytic cracking has been confirmed by various studies [5–9]. Vegetable oils were selected as an alternative to vacuum gasoil due to a number of advantages. They are CO_2 -neutral and easy obtainable. The relatively high chemical similarity to diesel (compared to vacuum gasoil) qualifies vegetable oils as a high potential for satisfying LCO yields and qualities. The sulfur content is substantially lower (<25 ppm) [10]. Vegetable oils can also be processed at temperatures below 480 °C due to their different boiling situation. Mild process conditions (e.g. low cracking temperatures) increase the yield of the organic liquid product [7]. Catalytic cracking studies of soybean oil and palm oil at mild conditions provided promising results [11]. However, large amounts of aromatics were detected in the liquid product even though vegetable oils were used. It became apparent that the selection of the catalyst has a high impact on the product composition. Catalytically less or even non-active bed materials can be used to address this issue without fundamental changes of the process or the pilot plant. The general assumption is that thermal cracking of vegetable oils may yield more liquid products (especially LCO) with low aromatic content [12–14].

The objective of this study is to perform thermal cracking of canola oil in a continuously operating pilot plant. A focus is given to the optimization of LCO yield and quality. The FCC pilot plant was adapted to be able to use silica sand as bed material. Silica sand is not catalytically active and

* Corresponding author.

E-mail addresses: josef.fimberger@tuwien.ac.at (J. Fimberger), matthias.swoboda@tuwien.ac.at (M. Swoboda), alexander.reichhold@tuwien.ac.at (A. Reichhold).

Nomenclature

d_i	Particle diameter (class i) [μm]
$d_{p,\text{mean}}$	Mean particle diameter [μm]
FCC	Fluid catalytic cracking
FID	Flame ionization detector
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
GC	Gas chromatograph
LCO	Light cycle oil
\dot{m}	Mass flow [kg/s]
TCD	Thermal conductivity detector
TFY	Total fuel yield
U_{mf}	Minimum fluidization velocity
VGO	Vacuum gasoil
x_i	Weight fraction of particles (class i) [1]

acts as both a heat- and a coke-carrier into and out of the cracking zone. Canola oil was chosen due to its high market share and its domestic importance. Experiments were conducted at a feed rate of 2.5 kg/h and at cracking temperatures between 450 °C and 580 °C. A 6-lump model is used for product characterization. The composition of gas, gasoline and LCO was analyzed in detail. The oxygen content of the liquid products at cracking temperatures of 450 °C and 580 °C was determined.

2. Experimental setup

2.1. Pilot plant

A schematic drawing of the pilot plant is shown in Fig. 1. The pilot plant was constructed as an internal circulating fluidized bed system. Thus, both reactors (riser, regenerator) are built in one apparatus, which results in a compact design.

The feed is preheated in a tubular oven, enters the plant through the feed inlet pipe and gets in contact with hot bed material. The feed evaporates instantaneously resulting in a fast upwards expansion. Thermal cracking reactions begin. Particles are sucked into the riser and are transported pneumatically to the top. Coke, which emerges during the cracking reactions, is deposited on the surface of the particles. At the riser outlet, these particles are separated from the product gas by a conical particle separator. Thermal cracking occurs in the riser reactor as well as in the insulated product gas section. The product gas exits the pilot plant on top and is burned in a flare. A minor part of the product is guided through a special condensation apparatus. The accumulated gaseous and liquid products are gathered and analyzed. In the pilot plant, after the separation, the coke-loaded particles move down a return flow tube. They are transported through the syphon into the regenerator zone. The regenerator is fluidized by air and is operated as a stationary bubbling fluidized bed. Coke is burned off in the regenerator. The particles are then guided through a cooler system and return to the bottom, where the cycle is repeated. This allows a continuous operation of the pilot plant.

Nitrogen is used as fluidization gas, except for the regenerator fluidization. Syphon and bottom fluidization both act as an improvement of steady particle circulation and as a gas barrier between regenerator and riser zone. Syphon fluidization also provides a certain strip effect of porous particles in the return flow tube.

Specific data of the pilot plant are given in Table 1. Feed rate, particle circulation rate, riser temperature and regenerator temperature can be adjusted in the given range. The mean residence time of the product gas in the pilot plant is about 20–80 s.

2.2. Feedstock & bed material

The main components of vegetable oils are triglycerides, which consist of a glycerol body with three fatty acid chains connected via

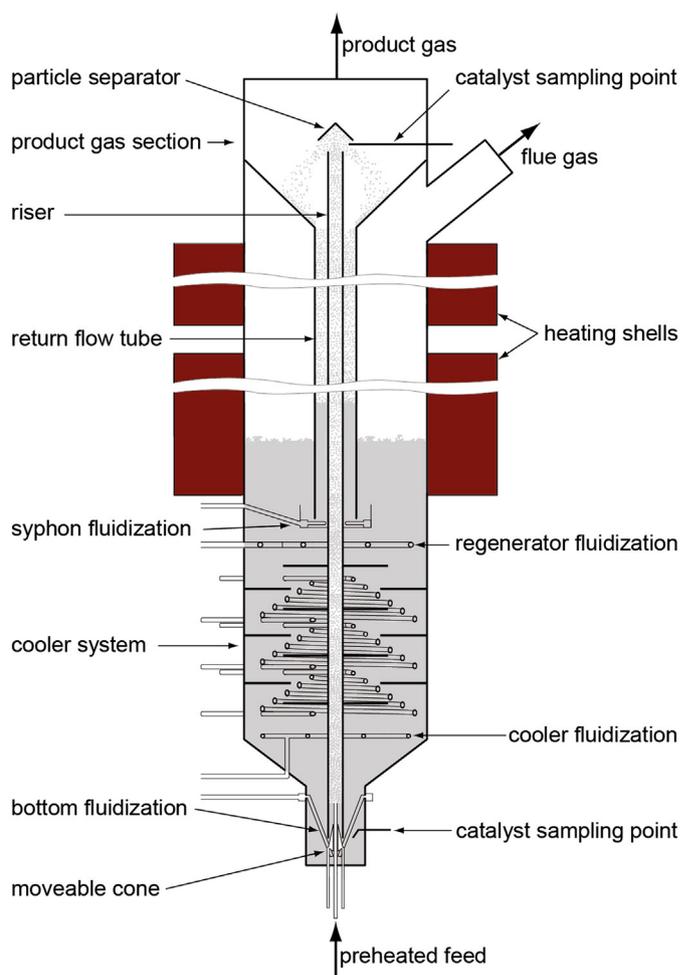


Fig. 1. Scheme of the pilot plant.

carboxyl groups. Pretreated canola oil was used as feedstock. It was obtained from Rapso Österreich GmbH (Aschach, Austria). Canola oil plays an important role in domestic and global vegetable oil markets. It consists mainly of unsaturated triglycerides. Important properties and the fatty acid composition of canola oil are given in Table 2.

Silica sand was used as bed material. It was obtained from Quarzwerke Österreich GmbH (Melk, Austria). Physical properties and a chemical analysis of the used silica sand are given in Table 3. Silica sand can be classified as Geldart Group B. The particle size distribution is shown in Fig. 2. The mean particle diameter, calculated as follows, is about 112 μm .

$$d_{p,\text{mean}} = \frac{1}{\sum \frac{x_i}{d_i}}$$

Table 1
Specific data of the pilot plant.

Feed rate	2–8 kg/h
Particle circulation rate	0.5–5 kg/min
Riser temperature	400–650 °C
Regenerator temperature	600–800 °C
Mean feed residence time	20–80 s
Reactor height	3.2 m
Reactor diameter	0.33 m
Riser height	2.5 m
Riser diameter	0.0215 m
Amount of particles	40–70 kg
Pressure	Atmospheric

Table 2
Properties and fatty acid composition of applied canola oil.

Physical and chemical properties	
Density (20 °C)	915 kg/m ³
Viscosity (40 °C)	35.9 mm ² /s
Bromine number	69.1
Acid number	0.1 mg/g
Oxygen content	10.85 wt%
Water content	<0.1 wt%
Fatty acid composition	
Palmitic acid C16:0	4.5 wt%
Stearic acid C18:0	1.8 wt%
Oleic acid C18:1	60.8 wt%
Linoleic acid C18:2	18.5 wt%
Linolenic acid C18:3	8.0 wt%
Rest	6.4 wt%

Minimum fluidization velocity was determined experimentally and is about 0,0143 m/s. The pressure drop as a function of the superficial velocity is shown in Fig. 3.

The pilot plant was previously operated with FCC catalysts, which can be classified as Geldart Group A. Despite different particle properties, the fluidization of silica sand was possible without any complications.

2.3. Analysis

A 6-lump model is used for product characterization. Definitions of the lumps are given in Table 4. Gaseous and liquid products are separated in the condensation apparatus connected to the pilot plant. The solid product (coke) is transported to the regenerator.

The gaseous phase is analyzed by a Shimadzu GC-17A with two columns and two detectors and a Rosemount NGA2000 online gas analyzer. Configuration settings of the gas chromatograph are given in Table 5. Gaseous hydrocarbons are analyzed by using a Varian CP-Al₂O₃/Na₂SO₄ column with a flame ionization detector (FID). N₂ is analyzed by a CarboPlot P7 column and a thermal conductivity detector. A Rosemount NGA2000 is used for measuring carbon oxides (CO, CO₂) in the product gas.

The liquid product consists of one organic phase. No separate aqueous phase was found in any experiments. The liquid product is analyzed by simulated distillation (SimDist) using a Shimadzu GC-17A with a Zebron ZB-1 capillary column and an FID. Configuration settings of the gas chromatograph are given in Table 6. According to the boiling range, the liquid is divided into gasoline, LCO and residue. A distillation is carried out in order to separate gasoline from LCO and residue. An additional vacuum distillation is carried out to separate LCO from residue. Gasoline is analyzed by an IROX 2000 FTIR fuel measurement device from Grabner Instruments. It should be noted that a small amount of C₅ and C₆ hydrocarbons cannot be condensed completely in the condensation apparatus. It is found in the gaseous phase and is attributed to the

Table 3
Physical properties and chemical analysis of silica sand.

Physical properties	
Bulk density	1295 kg/m ³
Particle density	2650 kg/m ³
Mineral hardness (Mohs)	7
Angle of repose	34.4°
Mean particle diameter	112 μm
Chemical composition	
SiO ₂	91.0 wt%
Al ₂ O ₃	5.5 wt%

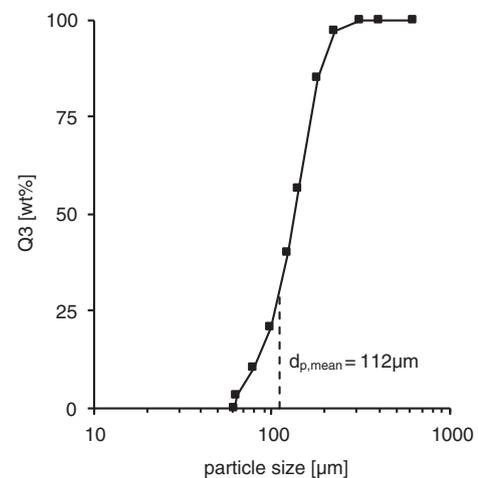


Fig. 2. Particle size distribution (Q₃) of silica sand.

gasoline lump. For FTIR analysis of the gasoline these substances are missing. LCO is analyzed by an IROX Diesel FTIR fuel measurement device from Grabner Instruments. The oxygen content of liquid products is analyzed by an EA3000 from Eurovector.

Coke, deposited on the surface of the particles, is burned off in the regenerator. The coke yield is calculated from the gas concentration of the regenerator flue gas (CO, CO₂, O₂), which is analyzed by a Rosemount NGA2000.

In this publication, the total fuel yield (TFY) is defined as the sum of valuable product flows (gas, gasoline and LCO) based on the feedrate.

$$TFY = \frac{\dot{m}_{\text{gas}} + \dot{m}_{\text{gasoline}} + \dot{m}_{\text{LCO}}}{\dot{m}_{\text{feed}}}$$

3. Results & discussion

All experiments were conducted at a feedrate of 2.5 kg/h. The cracking temperature was varied between 450 °C and 580 °C. The product yields are shown in Table 7.

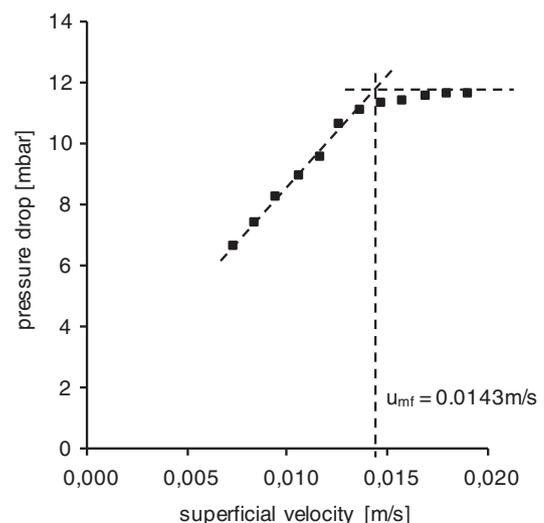


Fig. 3. Pressure drop as a function of the superficial velocity.

Table 4
6-Lump model and analysis methods.

Fraction	Lump	Composition/boiling range	Analysis method
Gas	Carbon oxides	CO, CO ₂	Infrared
	Gas	C ₁ –C ₄	Gas chromatography
Liquid	Gasoline	10–190 °C	SimDist
	LCO	190–360 °C	SimDist
	Residue	>360 °C	SimDist
Solid	Coke		Paramagnetic, infrared

3.1. Total fuel yield and lumps

The total fuel yield (TFY) is shown in Fig. 4. At 450 °C the total fuel yield is about 77.2 wt%. It increases with higher temperatures.

Gas, gasoline and LCO are shown in Fig. 5. The gas lump increases with higher temperatures. The most significant increase of gas is observed between 500 °C and 580 °C. In the observed temperature range gasoline increases as well. Due to gasoline being an intermediate product its yield will decrease at temperatures well above 580 °C again. Only experiments above 580 °C can provide clarity at which cracking temperature a maximum gasoline yield is achieved. LCO decreases strongly with increasing temperatures. At about 450 °C half of the feed is converted into LCO. The composition of gas, gasoline and LCO is discussed later.

Residue, coke and carbon oxides are shown in Fig. 6. Residue decreases with higher temperatures, similar to LCO. Coke decreases slightly and carbon oxides increase with higher cracking temperatures. No separate aqueous phase was found at any experiments.

Coke, which is calculated from the gas concentration of the regenerator flue gas, consists primarily of thermal coke (formed due to the thermal cracking mechanism) and stripping coke (carry-over of adsorbed hydrocarbons in the pores of the particles). Thermal coke is produced in the riser and the product gas section (Fig. 1). The reported coke yield may be affected of a certain inaccuracy. Silica sand does not reach the whole product gas section due to the particle separator. Hence, a certain amount of coke could accumulate on the reactor surface and can therefore not be detected. A major modification of the pilot plant would be necessary to address this problem.

In earlier works, experiments were conducted at similar process conditions using a commercial FCC catalyst, which is optimized for bottom cracking [11]. Soybean oil with a bromine number of 83.6 was used as feedstock. A slightly different definition of certain lumps was used. The following data is compatible with the lump model used in this work. Catalytic cracking of soybean oil yields 1.2 wt% carbon oxides, 10.1 wt% gas, 39.1 wt% gasoline, 28.2 wt% LCO, 5.0 wt% residue and 7.8 wt% coke at a cracking temperature of 450 °C. In presence of an FCC catalyst a separate aqueous phase (8.6 wt%) is formed as well. At this condition catalytic cracking of vegetable oils yields similar total fuel yields but less LCO. However, due to the extensive formation of water, oxygenates are hardly present in the formed organic liquid product.

Table 5
Configuration of the gas chromatograph (gas).

Gas-GC SHIMADZU GC-17 A	
Carrier gas	Helium, 7 ml/min
Temperature program	15 min at 30 °C, ramp with 5 °C/min to 113 °C, dwell-time 50 min
Injector	Split/splitless injector, 200 °C, splitless
Injection volume	50 µl
Column 1	Varian CP-Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄ 50 m × 0.25 mm × 4 µm
Detector 1	Flame Ionization Detector (FID) 200 °C
Column 2	Carboplot P7 27.5 m × 0.53 mm × 25 µm
Detector 2	Heat Conductivity Detector (TCD) 105 °C, 60 mA

Table 6
Configuration of the gas chromatograph (SimDist).

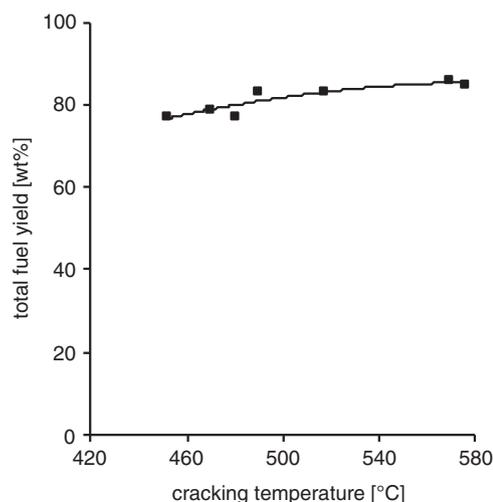
SimDist-GC SHIMADZU GC-17A	
Carrier gas	Hydrogen, 1.68 ml/min
Temperature program	2 min at 35 °C, ramp 10 min to 350 °C, dwell-time 24 min
Injector	Split/Splitless Injector, 350 °C, Split 1:30
Injection volume	1.5 µl
Column	Zebtron ZB-1 30 m × 0.32 mm × 0.25 µm
Detector	Flame Ionization Detector (FID) 350 °C

Table 7
Product yields as a function of cracking temperature.

Lump [wt% feedbased]	Cracking temperature [°C]						
	452	470	481	490	517	569	576
Carbon oxides	3.3	3.5	3.7	5.0	6.4	11.8	10.6
Gas	8.6	8.1	7.3	14.5	17.1	42.6	36.6
Gasoline	21.1	21.6	21.9	30.9	33.4	35.4	34.5
LCO	47.5	49.0	48.2	37.6	32.6	7.9	13.8
Residue	15.8	15.8	17.3	11.1	9.1	1.0	3.6
Coke	3.7	2.0	1.6	0.9	1.4	1.3	0.9
Total fuel yield	77.2	78.7	77.3	83.0	83.1	85.8	84.9

3.2. Composition of gas

In Fig. 7 the composition of gas with respect to olefins (ethylene, propylene and butylenes) is shown. Although the gas yield increases severely with higher temperatures (Fig. 5), the gas composition changes only slightly, mainly in favor of C₄ hydrocarbons. Ethylene, propylene and residual gases increase with higher temperatures, whereas butylenes decrease. Over the whole temperature range, the gas-lump consists of >55 wt% ethylene plus propylene, which are commodity chemicals and therefore economically valuable products. They, for example, can be used for bio-plastic production. At 450 °C the gas lump consists of 34 wt% ethylene, 24 wt% propylene, 14 wt% butylenes and 28 wt% residual gases. At 580 °C the gas lump consists of 33 wt% ethylene, 25 wt% propylene, 10 wt% butylenes and 32 wt% residual gases. At 580 °C more than a third of the feed is converted into gas. At higher temperatures the gas yield may increase even more. The production of gaseous olefins by thermal cracking of CO₂-neutral vegetable oils at high temperatures is a promising application.

**Fig. 4.** Total fuel yield.

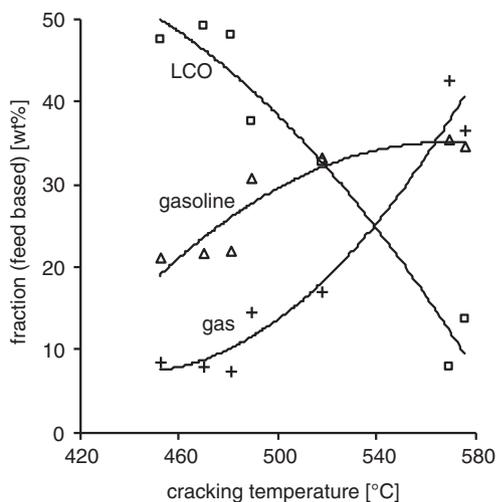


Fig. 5. Gas, gasoline and LCO.

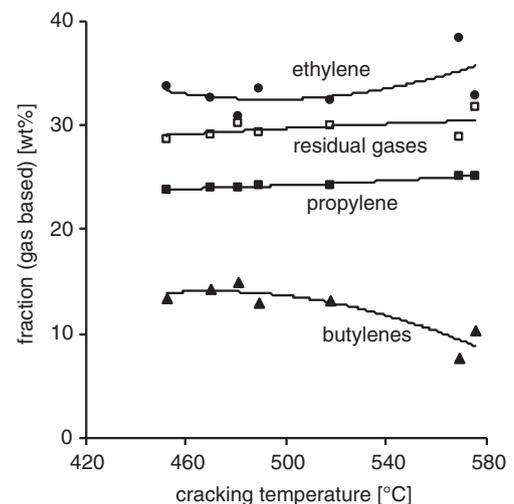


Fig. 7. Composition of gas.

3.3. Composition of liquid products

The composition of gasoline is shown in Fig. 8. Gasoline of thermally cracked canola oil consists mainly of saturated hydrocarbons. Low amounts of aromatics and olefins are found in the gasoline fraction as well. Saturated hydrocarbons decrease, aromatics and olefins increase with higher temperatures. At 450 °C gasoline consists of 83 wt% saturated hydrocarbons, 6 wt% olefins and 11 wt% aromatics. Low amounts of olefins are desired due to their bad effect on the storage stability of the fuel. In terms of octane numbers branched saturated hydrocarbons are excellent enhancers and aromatics are beneficial as well. The formed gasoline mainly consists of saturated hydrocarbons but the degree of branching is unknown. It is suspected to be low due to the underlying thermal cracking mechanism, which does not promote isomerization reactions like in catalytic cracking. Therefore, the gasoline is suspected to have low octane numbers, especially the formed gasoline at low cracking temperatures.

The aromatic content of LCO is shown in Fig. 9. It was determined for experiments with cracking temperatures below 520 °C. In the observed temperature range the aromatic content of LCO is hardly affected by cracking temperature and is about 31 wt%. In this temperature range gasoline consists of about 10 wt% aromatics and is hardly affected by cracking temperature as well.

The oxygen content of the liquid product (gasoline, LCO and residue) was determined for experiments at 450 °C and 580 °C and is shown in Fig. 10. It is 9.6 wt% at 450 °C and 7.4 wt% at 580 °C. In general the oxygen content is relatively high. It is dependent on the cracking temperature to a certain degree. At lower temperatures less deoxygenation reactions occur (less carbon oxides, Fig. 6), which results in a high oxygen content of the liquid product. At 450 °C the oxygen content of each individual liquid lump was determined. The oxygen content of gasoline, LCO and residue is similar (9.4–9.7 wt%). This means that the oxygen is evenly distributed throughout all liquid lumps. Thermal cracking produces all kinds of oxygenates. This is undesired, causing storage problems, bad smell and low heating values among other unwanted properties. Therefore, hydro treatment may be necessary to lose these oxygenates.

In Fig. 11 the distribution of the introduced oxygen across the lumps is shown for experiments conducted at 450 °C and 580 °C. Values are obtained by an oxygen mass balance. At 580 °C 61 wt% of the introduced oxygen exits the pilot plant as carbon oxides. 36 wt% is found in form of oxygenates in the liquid product. 3 wt% of the introduced oxygen cannot be found in the product and is indicated as undeclared in the graph. This undeclared oxygen conforms to about 0.3 wt% of introduced feed. At 450 °C about 20 wt% of the oxygen exits the plant as carbon oxides. 75 wt% of the oxygen exits as oxygenates in the liquid product. LCO

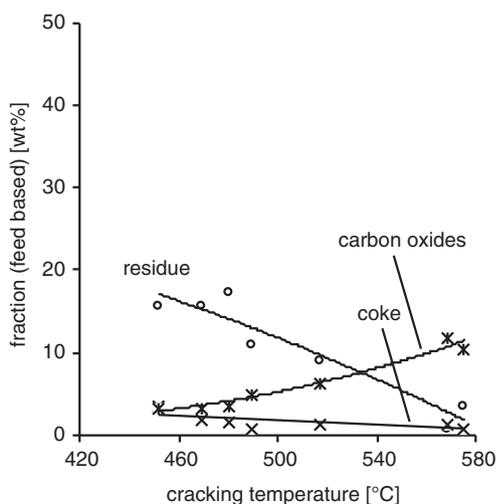


Fig. 6. Residue, coke and carbon oxides.

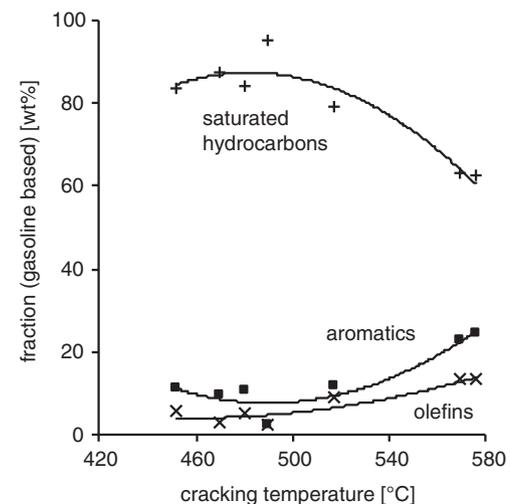


Fig. 8. Composition of gasoline.

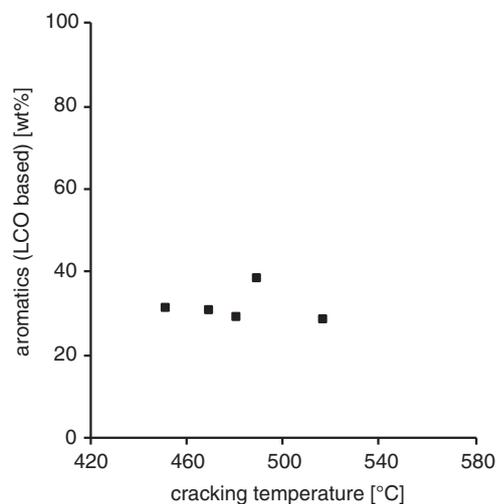


Fig. 9. Aromatics in LCO.

contains the most oxygen due to the high LCO yield at this temperature. At 450 °C the undeclared amount of the oxygen balance is about 5 wt%. The undeclared oxygen could be found as coke on the particles or as dissolved water in the liquid product. Nevertheless, the undeclared amount of oxygen has no significant importance for the general results in this paper.

4. Conclusion

The pilot plant, originally optimized for fluid catalytic cracking, was successfully adapted for thermal cracking. Silica sand, which was used as bed material, was analyzed regarding minimum fluidization velocity, physical properties and chemical composition. The fluidization of silica sand did not cause any problems.

Thermal cracking experiments were conducted at temperatures between 450 °C and 580 °C. High total fuel yields (>77 wt%) were achieved at all temperatures. With increasing cracking temperature gas, gasoline and carbon oxides increase, whereas LCO, residue and coke decrease. In general, the influence of cracking temperature on the composition of gas, gasoline and LCO is minor. More than half of the formed gas consists of ethylene and propylene at all temperatures. Gasoline consists mainly of saturated hydrocarbons. Low amounts of aromatics (<25 wt%) and

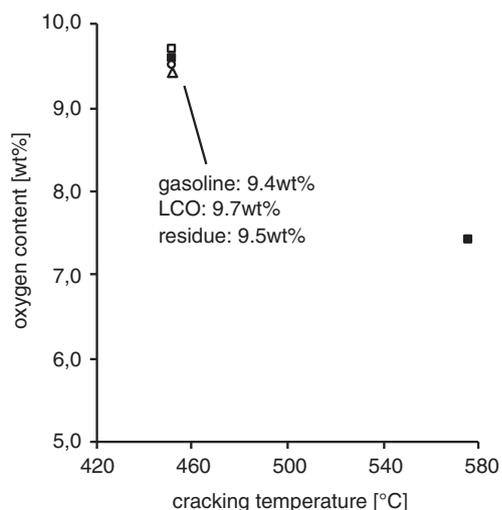


Fig. 10. Oxygen content of the liquid product.

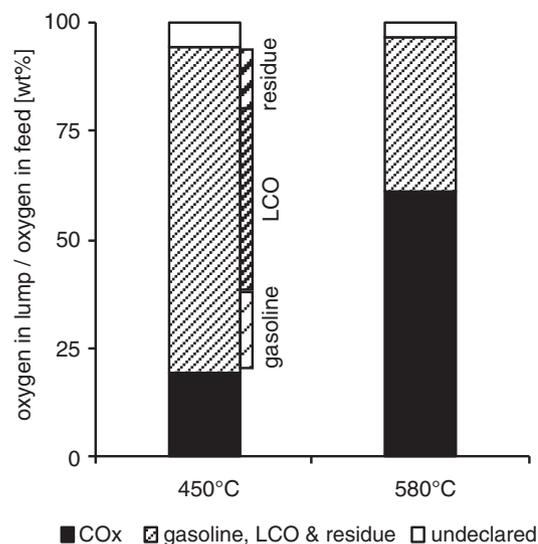


Fig. 11. Oxygen distribution among the different lumps.

olefins (<15 wt%) are found in the gasoline. The amount of saturated hydrocarbons in the gasoline decreases slightly at higher temperatures, whereas olefins and aromatics increase. The aromatic content in LCO does not change in the observed temperature range (450–520 °C) and is about 30 wt%. Deoxygenation reactions are limited and decrease with lower temperatures. A considerable amount of oxygen (7.4–9.6 wt%) is found in the liquid product in form of various oxygenates. At 450 °C the oxygen is evenly distributed throughout all liquid lumps.

Thermal cracking of canola oil in a continuous pilot plant shows promising results. Silica sand is cheap and easy obtainable. Thermal cracking at high temperatures produces high yields of gaseous olefins, which are basic chemicals and achieve high profit margins. At 580 °C the total fuel yield is about 85 wt%, gasoline consists of a considerable amount of aromatics (boosting octane numbers) and LCO & residue yields are low. Temperatures above 580 °C may increase the gas yield even more. Low cracking temperatures, on the other hand, can be used to increase the LCO yield. At 450 °C half of the canola oil converts into LCO with an aromatic content of about 31 wt%. This process condition satisfies the increasing middle distillate demand. A considerable challenge, however, is the relatively high oxygen content of all liquid products. This problem could be addressed by optimizing the bed material using silica sand mixtures with low-activity FCC catalysts (zeolites).

Acknowledgments

This work was supported by OMV AG Austria.

References

- [1] M. Tallett, R.F. Aguilera, J.L. Arellano, J. Ban, World Oil Outlook 2015, OPEC Secretariat, Vienna, 2015.
- [2] European Commission, Energy 2020 - A Strategy for Competitive, Sustainable and Secure Energy, 2010 Publication Office of the European Union, Brussels.
- [3] A. Reichhold, W. Fimberger, H. Hofbauer, Comparison of an industrial FCC plant with a small internally circulating fluidized bed pilot plant, 6th International Conference on Circulating Fluidized Beds, Proceedings 1999, pp. 507–512.
- [4] J. Fimberger, M. Berchtold, A. Reichhold, Improved fully continuous FCC pilot plant for conversion of biomass, 22nd European Biomass Conference and Exhibition, Proceedings 2014, pp. 1192–1197.
- [5] Y.K. Ong, S. Bhatia, The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils, Energy 35 (2010) 111–119.
- [6] X. Dupain, D.J. Costa, C.J. Schaverien, M. Makkee, J.A. Moulijn, Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions, Appl. Catal. B Environ. 72 (2007) 44–61.
- [7] R.O. Idem, S.P.R. Katikaneni, N.N. Bakhshi, Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemicals: roles of catalyst acidity, basicity and shape selectivity on product distribution, Fuel Process. Technol. 51 (1997) 101–125.
- [8] P. Tamunaidu, S. Bhatia, Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: optimization studies, Bioresour. Technol. 98 (2007) 3593–3601.

- [9] Y.-S. Ooi, R. Zakaria, M.A. Rahman, S. Bhatia, Catalytic conversion of palm oil-based fatty acid mixture to liquid fuel, *Biomass Bioenergy* 27 (2004) 477–484.
- [10] B.B. He, J.H. Van Gerpen, J.C. Thompson, Sulfur content in selected oils and fats and their corresponding methyl esters, *Appl. Eng. Agric.* 25 (2009) 223–226.
- [11] J. Fimberger, M. Berchtold, A. Reichhold, Vegetable oils to fuels: Catalytic cracking under mild conditions, 23rd European Biomass Conference and Exhibition, Proceedings, 2015.
- [12] R.O. Idem, S.P.R. Katikaneni, N.N. Bakhshi, Thermal cracking of canola oil: reaction products in the presence and absence of steam, *Energy Fuel* 10 (1996) 1150–1162.
- [13] K.D. Maher, D.C. Bressler, Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 2351–2368.
- [14] A.O. Adebajo, A.K. Dalai, N.N. Bakhshi, Production of diesel-like fuel and other value-added chemicals from pyrolysis of animal fat, *Energy Fuel* 19 (2005) 1735–1741.