



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Vienna University of Technology

Dissertation

Optimierung der Prozesscharakteristik einer FCC-Pilotanlage zur katalytischen Konversion von schweren Einsätzen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der technischen Wissenschaften

unter der Leitung von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer

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

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Dipl.-Ing. Mark Berchtold

Johnstraße 44/18

A-1150 Wien

Matr.Nr.: E786730/0326976

Wien, September 2016

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, dass alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht sind und dass die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt wurde.



Mark Berchtold

Kurzfassung

Der globale Energiebedarf nimmt aufgrund der stetig anwachsenden Weltbevölkerung und der fortschreitenden Industrialisierung kontinuierlich zu. Gegenwärtig wird der überwiegende Anteil des globalen Energiebedarfs immer noch durch fossile Brennstoffe abgedeckt. In diesem Zusammenhang scheint das Erdöl als wichtigster Primärenergieträger auf, da es für die Erzeugung von flüssigen Kraftstoffen und Syntheschemikalien unverzichtbar ist. Jedoch werden durch die intensive Nutzung der Erdölprodukte auch große Mengen an Kohlendioxid freigesetzt, wessen Treibhauseffekt maßgeblich an dem sich abzeichnenden Klimawandel mitbeteiligt ist. Darüber hinaus ist die Kapazität des Erdöls letztendlich begrenzt, weshalb die Ölförderung auch immer schwieriger und kostspieliger wird. Aufgrund dieser Umstände werden schon seit längerer Zeit Technologien zur Herstellung von Kraftstoffen aus biogenen Ressourcen entwickelt. Allerdings ist der Marktanteil dieser Bio-Kraftstoffe noch sehr gering, da der technische Aufwand hierfür wesentlich höher und kostenintensiver ist. Daher sollte auch die Effizienz bei der Gewinnung und Verarbeitung von Erdöl weiterhin zusätzlich gesteigert werden. Gerade die Effizienzsteigerung bei der Erdölverarbeitung stellt die Raffineriebetreiber aber zunehmend vor eine immer größer werdende Herausforderung. Die Qualität der am Markt erhältlichen Rohölsorten verschlechtert sich von Jahr zu Jahr. Die Rohöle weisen eine höhere Dichte sowie höhere Schwefelgehalte auf, wodurch die Aufarbeitung zu nutzbaren Produkten immer aufwändiger wird. Der FCC- (Fluid Catalytic Cracking) bzw. RFCC- (Resid Fluid Catalytic Cracking) Prozess bietet sich diesbezüglich als ein innovatives und wandlungsfähiges Konvertierungs-Verfahren an, durch das Produkte mit hoher Wertschöpfung auf eine wirtschaftliche Art und Weise generiert werden können.

Im Rahmen dieser Dissertation werden verschiedenartige Optionen zur katalytischen Konversion von schweren Einsätzen fossilen und biogenen Ursprungs näher untersucht. Der Schwerpunkt aller Untersuchungen liegt dabei in der Optimierung der Prozesscharakteristik, wobei das entstehende qualitative und quantitative Produktspektrum hierfür maßgeblich ist. Zur Bewerkstelligung der Experimente stehen zwei vollkontinuierliche FCC-Pilotanlagen mit intern zirkulierender Wirbelschicht zur Verfügung. Ein Themenkomplex widmet sich dem Recycling von gebrauchtem FCC-Katalysator in einem typischen RFCC-Prozessszenario, wobei der eingesetzte Katalysator aus einem FCC-Prozess mit hohem Konversionsgrad und hoher Olefin-Selektivität entstammt. Ein weiterer Themenkomplex befasst sich mit der katalytischen Aufarbeitung von Pyrolyserückständen zur Gewinnung von Biokraftstoffen der zweiten Generation. Darüber hinaus wurde die Betriebscharakteristik einer neu konstruierten Pilotanlage, welche insbesondere für die Verarbeitung von schweren Einsatzstoffen konzipiert wurde, evaluiert und durch anschließende Modifikationen optimiert. Im Zuge dieser Optimierungen wurde auch eine Katalysator- und Feed-Vergleichsstudie erstellt, welche die Funktionalität und Einsatzfähigkeit der Pilotanlage zugleich validieren soll.

Die dargestellten Untersuchungsergebnisse dieser Dissertation zeigen auf, dass die Verarbeitung von schweren Einsätzen im FCC- bzw. RFCC-Prozess nach wie vor über ein hohes Potenzial verfügt. Die Ergebnisse des Themenkomplexes Katalysator-Recycling legten einen größeren Einfluss des gebrauchten Katalysators auf das Produktspektrum dar als

anfänglich angenommen. Dennoch stellt die Zumischung von gebrauchten Katalysatoren eine wirtschaftliche Option zur Optimierung von RFCC-Prozessen dar. Allerdings wären zu diesem Zweck auch weitere Adaptionen hinsichtlich der Prozessführung notwendig. Die Ergebnisse des Themenkomplexes Pyrolyserückstände bringen eine neuartige Möglichkeit für die parallele Verarbeitung von holzartiger Biomasse in der klassischen Erdölraffinerie zutage. Die eingesetzten Pyrolyserückstände konnten bei nur geringfügig verminderter Konversion und leicht erhöhter Koksbildung zu typischen FCC-Produkten konvertiert werden. Dabei wurde ebenso festgestellt, dass sich die Quantität sowie Qualität der FCC-Produkte über eine vor- bzw. nachgeschaltete Hydrierung der Pyrolyserückstände noch weiter verbessern lässt. Die Inbetriebnahme der neu konstruierten Pilotanlage konnte erfolgreich abgeschlossen werden. Die durchgeführten Gasverteilungsmessungen zeigten nur sehr geringe Leckagen zwischen dem Reaktions- und Regenerationsbereich auf. Über die Modifikation des vorhandenen Katalysator-Regelsystems konnte die Betriebscharakteristik der zirkulierenden Wirbelschicht derart verbessert werden, dass das C/O-Verhältnis (Catalyst/Oil) nun in einem Bereich von 10-60 eingestellt werden kann. Die begleitend durchgeführte Feed- und Katalysatorstudie untermauert die uneingeschränkte Einsatzfähigkeit der neu konstruierten Pilotanlage. So konnte dargelegt werden, dass die Tendenz zur Koksbildung nur geringfügig von der Risertemperatur abhängig ist. Demgegenüber nimmt mit steigendem C/O-Verhältnis der Koksanteil ausgeprägt zu. Der ausgewiesene Koksanteil ist dabei eigentlich nur scheinbar erhöht, da eine größere Menge an FCC-Produkten aufgrund der gestiegenen Anzahl an Katalysatorporen in den Regenerator verschleppt wird. Bei der Verarbeitung von schweren Einsätzen kann sich die Erhöhung des C/O-Verhältnisses dennoch positiv auswirken, da der schwer verdampfbare Feed hierdurch wesentlich effektiver in die Gasphase überführt werden kann.

Abstract

Global energy demand has been rising continuously due to the fast growing world population and the proceeding industrialization. Currently the major part of the global energy demand is covered by fossil fuels. In this context, crude oil appears as the most important primary energy carrier, since it is indispensable for the production of liquid fuels and synthesis chemicals. However, due to intensive utilization of crude oil products large quantities of carbon dioxide are released into the atmosphere, whose greenhouse effect has a significant influence onto climate change. Furthermore, resources of crude oil are depleting, whereby oil production is getting more difficult and more expensive. Because of these circumstances technologies for the production of biofuels have already been developed. However, the market share of these biofuels is quite low in the current situation, since the technical effort is much higher and more expensive than the production of fossil fuels. Hence, efficiency of the production and processing of crude oil should be raised additionally. Nevertheless, especially efficiency enhancement in processing of crude oil is getting more and more difficult for the refinery operators. The quality of the available crude oil species declines from one year to the next. Crude oils show a higher density as well as higher sulfur content, whereby the processing of useful products requires higher efforts. Concerning this matter the FCC/RFCC (Fluid Catalytic Cracking/ Resid Fluid Catalytic Cracking) process provides an innovative and versatile conversion procedure, which generates products with high value added in an economical way.

In the scope of this doctoral thesis, different options for the catalytic conversion of heavy feeds of fossil and biogenic origin are investigated. Thereby focus of all investigations lies in the optimization of the process characteristics, whereby the formed qualitative and quantitative product spectrum is relevant for this purpose. For the achievement of the experiments two continuous FCC pilot plants with internally circulating fluidized bed are available. One complex of themes deals with the recycling of a used catalyst in a typical RFCC process scenario, whereby the catalyst used derives from an FCC process with high conversion degree and high olefin selectivity. Another complex of themes is devoted to the catalytic upgrading of pyrolysis-oil residues for the production of second-generation biofuels. Moreover, operational characteristics of a newly constructed pilot plant, which has been especially designed for upgrading heavy feeds, is evaluated and optimized by subsequent modifications. In the course of these optimizations a catalyst and feed comparative study is performed, which should validate functionality and operability of the new pilot plant at the same time.

The research results displayed in this doctoral thesis demonstrate that processing of heavy feeds in the FCC/RFCC process still holds considerable potential. The results of the catalyst recycling experiments showed a higher influence of the recycled catalyst onto product range than initially assumed. Nevertheless, the admixture of used catalyst represents an economical way to optimize RFCC processes. However, for this purpose additional adaptations with regard to process management are required. The results of the pyrolysis-oil residue experiments point out a new possibility for parallel processing of woody biomass in a classical crude oil refinery. The pyrolysis-oil residues used could be converted into typical FCC products with little loss of conversion and slightly increased coke formation. It has equally been verified that the quantity

and quality of the FCC products can be raised through a pre- or post-hydrogenation step of the pyrolysis oil residues. The commissioning of the newly constructed pilot plant could be completed successfully. The distribution of the fluidization gases exhibited only small leakages between the reaction and the regeneration area. Through modification of the catalyst control-system, the operational characteristic of the internally circulating fluidized bed system could be improved such that the C/O-ratio (Catalyst/Oil) now can be set in a range between 10 and 60. The associated performed feed and catalyst comparative study underpins the unrestricted availability of the newly constructed pilot plant. It has been shown that the tendency of coke formation is only slightly influenced by riser temperature. In contrast to that the amount of coke raises pronouncedly with an increasing C/O-ratio. In this case the amount of coke identified is increased only apparently, since a larger quantity of FCC products is displaced into the regeneration area by the increased number of catalyst pores. When processing heavy feeds the increase of the C/O-ratio can still have a positive effect, since the less vaporizable feed can be transferred into gas-phase more effectively.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Betreuer und Doktorvater Alexander Reichhold danken. Er gab mir die Möglichkeit, das Fachgebiet des katalytischen Crackens näher zu erforschen und in Form der vorliegenden Dissertation niederzuschreiben. Neben seiner ausgezeichneten Betreuung hinsichtlich aller denkbaren, wissenschaftlichen Problemstellungen soll vor allem auch seine soziale und verständnisvolle Lebensanschauung besonders hervorgehoben werden. Lieber Alex, vielen Dank für all deine Bemühungen und für alles, was ich von dir lernen durfte!

Ferner möchte ich meine besondere Wertschätzung meinem Doktorvater Hermann Hofbauer zuteil kommen lassen. Aufgrund seiner langjährigen und engagierten Tätigkeit im Bereich der Wirbelschichttechnologie konnte ich das fachliche Grundlagenwissen, welches für das Verständnis des FCC-Prozesses wesentlich ist, überhaupt erst erlernen.

Bedanken möchte ich mich ebenso bei meinem Abteilungskollegen Josef Fimberger. Als sehr gut eingespieltes Team konnten wir die auftretenden Probleme an unseren FCC-Pilotanlagen beheben sowie über fachliche Aspekte diskutieren. Unsere gemeinsame Zeit im Büro war von viel Humor getragen, was uns beide zusätzlich immer wieder zu neuen Höchstleistungen motivierte.

In privater Hinsicht gebührt vor allem meinen Eltern Edda und Walter großer Dank, da sie sich zeitlebens für mich einsetzten und als freien, willensstarken Menschen erzogen haben. Ohne ihre großherzige Liebe und Fürsorge, die ich zu jedem Zeitpunkt in meinem Leben von ihnen abverlangen konnte, wäre diese Dissertation niemals zustande gekommen.

Im Speziellen möchte ich mich auch bei meinen langjährigen Freunden Martin und Petra Hörburger bedanken. Insbesondere Martin konnte schon frühzeitig meinen Geist für die naturwissenschaftlich-technischen Fachgebiete erwecken und fördern. Und Petra verdanke ich es, dass alle meine geschriebenen Werke über ein vernünftiges Layout verfügen und praktisch frei von Fehlern sind.

Ein ganz besonderer Dank gilt auch meinem Lebensgefährten Markus, der mich mit seiner liebevollen Art und Weise jeden Tag aufs Neue motiviert.

Abschließend sei allen Mitarbeitern am Institut für Verfahrenstechnik gedankt, die durch ihre tägliche Unterstützung wesentlich am Zustandekommen dieser Dissertation mitgewirkt haben. Vielen Dank für die angenehme und äußerst schöne Zeit am Institut!

„Perfektion ist nicht dann erreicht, wenn es nichts mehr hinzuzufügen gibt, sondern wenn man nichts mehr weglassen kann.“

Antoine de Saint-Exupéry

Liste der Publikationen mit Bezug zur Dissertation

- [I] M. Berchtold, A. Reichhold, J. Fimberger:
"Start-up of an Advanced FCC Pilot Plant with Internally Circulating Fluidized Bed"
Vortrag und Poster: CFB-11 - 11th International Conference on Fluidized Bed
Technology, Beijing, China, 14.05.2014 - 17.05.2014
in: Proceedings of the 11th International Conference on Fluidized Bed Technology,
(2014), S. 233-238, ISBN: 978-7-122-20169-0
- [II] M. Berchtold, J. Fimberger, A. Reichhold, P. Pucher:
"Upgrading of heat carrier oil derived from liquid-phase pyrolysis via fluid catalytic
cracking"
in: Fuel Processing Technology, 142 (2016), S. 92-99, ISSN: 0378-3820
- [III] J. Fimberger, M. Berchtold, A. Reichhold:
"Improved Fully Continuous FCC Pilot Plant for Conversion of Biomass"
Poster: 22nd European Biomass Conference and Exhibition, Hamburg, Deutschland,
23.06.2014-26.06.2014
in: Proceedings of the 22nd European Biomass Conference and Exhibition, (2014),
Paper-Nr. 3CV.2.43, S. 1192-1197, ISBN: 978-88-89407-52-3

Liste der Publikationen ohne Bezug zur Dissertation

- [IV] J. Fimberger, M. Berchtold, A. Reichhold:
"Vegetable Oils to Fuels: Catalytic Cracking under Mild Conditions"
Poster: EUBCE 2015 - 23rd European Biomass Conference & Exhibition, Wien,
Österreich, 01.06.2015 - 04.06.2015
in: EUBCE 2015, (2015), Paper-Nr. 3DV.2.13, S. 1316-1321, ISBN: 978-88-89407-516

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Der FCC-Prozess	5
2.1 Historische Entwicklung.....	5
2.1.1 Entwicklung des Houdry-Prozesses	5
2.1.2 Entwicklung eines kontinuierlichen Prozesses.....	6
2.1.3 Entwicklung des FCC-Prozesses.....	9
2.1.4 Weitere Entwicklungen.....	9
2.2 Integration des FCC-Prozesses in der Raffinerie	11
2.3 Aufbau und Funktionsweise.....	12
2.4 Crackmechanismus	14
2.4.1 Thermisches Cracken.....	14
2.4.2 Katalytisches Cracken	17
2.4.3 Reaktionsnetzwerk	21
2.5 Feed und Produktspektrum.....	22
2.5.1 Feed	22
2.5.2 Produktspektrum.....	26
2.6 Der FCC-Katalysator	30
2.6.1 Die Grundstruktur	30
2.6.2 Die Größe der Elementarzelle.....	32
2.6.3 Das Zeolith/Matrix-Verhältnis	34
2.6.4 Die Formselektivität.....	35
2.7 Prozessgrößen	36
2.7.1 Reaktionstemperatur	36
2.7.2 Vorwärmtemperatur des Feeds	36
2.7.3 Feed-Massenstrom	36
2.7.4 Rezirkulation	37
2.7.5 Katalysatoraktivität.....	37
2.7.6 C/O-Verhältnis.....	37
2.7.7 Konversion.....	38
2.7.8 Kontaktzeit zwischen Feed und Katalysator	39

3. Der RFCC-Prozess: Konversion von schweren Einsätzen.....	40
3.1 Historische Entwicklung.....	40
3.2 RFCC-Anlagen	41
3.2.1 Kellogg HOC-Prozess	41
3.2.2 Shell LR-FCC.....	43
3.2.3 Ashland-UOP RCC-Prozess.....	44
3.2.4 IFP – Stone & Webster R2R-Prozess	46
3.3 Charakterisierung von schweren Einsätzen	48
3.3.1 Typische Kennzahlen.....	48
3.3.2 Konventionelle schwere Einsätze	51
3.3.3 Biogene schwere Einsätze	54
3.4 RFCC-Katalysator.....	57
3.4.1 Die aktive Matrix – Porenarchitektur.....	57
3.4.2 Der Zeolith – Größe der Elementarzelle.....	59
3.4.3 Balance zwischen Zeolith und aktiver Matrix	59
3.4.4 Schwermetall-Passivierung.....	60
3.5 Wichtige Prozesseigenschaften	61
3.5.1 Delta-Coke und Koksselektivität	61
3.5.2 Typen von Delta-Coke	62
3.5.3 Betriebscharakteristik des RFCC-Prozesses	64
4. Experimenteller Aufbau.....	65
4.1 Technikumsanlagen	65
4.1.1 Pilotanlage A	65
4.1.2 Pilotanlage B.....	68
4.2 Verwendete Einsatzstoffe.....	74
4.2.1 Katalysatoren.....	74
4.2.2 Einsätze.....	76
4.3 Probennahme und Analytik.....	85
4.3.1 Probennahme	85
4.3.2 Analytik	85
4.4 Auswertung.....	88
4.4.1 Lump-Modell und Konversion	88
4.4.2 Umlaufrate.....	89

5. Durchgeführte Untersuchungen mit Pilotanlage A	91
5.1 Katalysator-Mischungsvariation.....	91
5.1.1 Experimenteller Hintergrund.....	91
5.1.2 Versuchsergebnisse	92
5.1.3 Schlussfolgerungen.....	95
5.2 Pyrolyserückstände	96
5.2.1 Lignin in geklärtem Sumpföl (GSO).....	97
5.2.2 bioCRACK Wärmeträgeröle.....	104
6. Durchgeführte Untersuchungen mit Pilotanlage B	118
6.1 Gasverteilungsmessungen.....	118
6.1.1 Experimenteller Hintergrund.....	118
6.1.2 Versuchsergebnisse	121
6.1.3 Schlussfolgerungen.....	127
6.2 Optimierung der Katalysator-Umlaufratenregelung	128
6.2.1 Experimenteller Hintergrund.....	128
6.2.2 Umlaufratenmessungen mit Kegel B.....	130
6.2.3 Modifizierter Kegel C	135
6.2.4 Umlaufratenmessungen mit modifiziertem Kegel C.....	136
6.2.5 Schlussfolgerungen.....	143
6.3 Feed- und Katalysator-Vergleichsstudie	144
6.3.1 Experimenteller Hintergrund.....	144
6.3.2 Crackversuche mit e-Space	144
6.3.3 Crackversuche mit ProtAgon	149
6.3.4 Crackversuche mit Nektor	154
6.3.5 Schlussfolgerungen.....	165
7. Zusammenfassung und Ausblick	167
8. Abkürzungsverzeichnis.....	171
9. Symbolverzeichnis	173
10. Literaturverzeichnis.....	174
11. Abbildungsverzeichnis	179
12. Tabellenverzeichnis.....	183
Appendix A: Publikationen	
Appendix B: Curriculum Vitae	

1. Einleitung

Der globale Energiebedarf nimmt aufgrund der stetig anwachsenden Weltbevölkerung und der fortschreitenden Industrialisierung kontinuierlich zu. Diesbezüglich prognostiziert die EIA (2013) eine Steigerung um bis zu 56 % für den Zeitraum von 2010-2040. Nach wie vor wird der überwiegende Anteil des globalen Energiebedarfs durch fossile Brennstoffe abgedeckt. Im Jahr 2014 wurden 86 % der weltweit verbrauchten Energie aus den fossilen Primärenergieträgern Erdöl, Erdgas und Kohle gewonnen. In diesem Zusammenhang scheint das Erdöl mit einem Anteil von 33 % des Energieaufkommens als wichtigster Primärenergieträger auf (BP p.l.c., 2016). Es ist für die Gewinnung von flüssigen Treibstoffen und Synthesechemikalien unverzichtbar. Allerdings werden durch die intensive Nutzung der Erdölprodukte auch große Mengen an Kohlendioxid freigesetzt, das als einer der Verursacher des Treibhauseffekts auch maßgeblich an dem sich abzeichnenden Klimawandel beteiligt ist (IPCC, 2014). Darüber hinaus ist die Kapazität des Erdöls letztendlich begrenzt, weshalb die Ölförderung immer schwieriger und kostspieliger wird. In Anbetracht dieser Sachlage sollten dringend Lösungen zur Reduktion des Erdölverbrauchs gefunden werden.

Zu diesem Zweck werden schon seit längerer Zeit Technologien entwickelt, welche die Herstellung von Kraftstoffen aus nachhaltigen, biogenen Ressourcen ermöglichen. Große Fortschritte in der technologischen Entwicklung konnten hierzu bei den Biokraftstoffen der ersten Generation erzielt werden (Sorda et al., 2010). Jedoch erfolgt ihre Herstellung aus den für die Nahrungsmittelproduktion genutzten Pflanzenbestandteilen (Frucht und Samen), weshalb sie im Rahmen der Tank-oder-Teller-Debatte sehr kontrovers diskutiert werden (Sims et al., 2010). Im Gegensatz dazu werden die Biokraftstoffe der zweiten Generation aus den holzartigen Pflanzenbestandteilen (Cellulose, Hemicellulose und Lignin) gewonnen, wodurch sie nicht in direkter Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion stehen. Der Marktanteil bei den Biokraftstoffen der zweiten Generation ist aber noch sehr gering, da der technische Aufwand für ihre Herstellung wesentlich höher und kostspieliger ist als bei den Biokraftstoffen der ersten Generation. Die IEA (2013) erwartet trotzdem eine Zunahme ihres Marktanteils ab 2020 und nimmt an, dass dieser im Jahr 2035 ungefähr 20 % betragen könnte.

Angesichts des enormen Verbrauchs an Erdöl und des noch bescheidenen technischen Fortschritts bei der Gewinnung von Biokraftstoffen wird ersichtlich, dass die Vormachtstellung des Erdöls noch längere Zeit aufrechterhalten bleiben wird. Daher sollte auch die Effizienz bei der Gewinnung und Verarbeitung von Erdöl weiterhin zusätzlich gesteigert werden. Gerade die Effizienzsteigerung bei der Erdölverarbeitung stellt die Raffineriebetreiber aber zunehmend vor eine immer größer werdende Herausforderung. Die Qualität der am Markt erhältlichen Rohölsorten verschlechtert sich von Jahr zu Jahr. Die Rohöle weisen eine höhere Dichte sowie höhere Schwefelgehalte auf, wodurch die Aufarbeitung zu nutzbaren Produkten immer aufwändiger wird. In Abbildung 1 ist der Verlauf der weltweit eingesetzten Rohölqualität der vergangenen Jahre dargestellt. Abgesehen von der fortlaufenden Zunahme der Rohöldichte ist ersichtlich, dass der Großteil der verfügbaren Rohölsorten grundsätzlich durch einen höheren Schwefelgehalt charakterisiert ist.

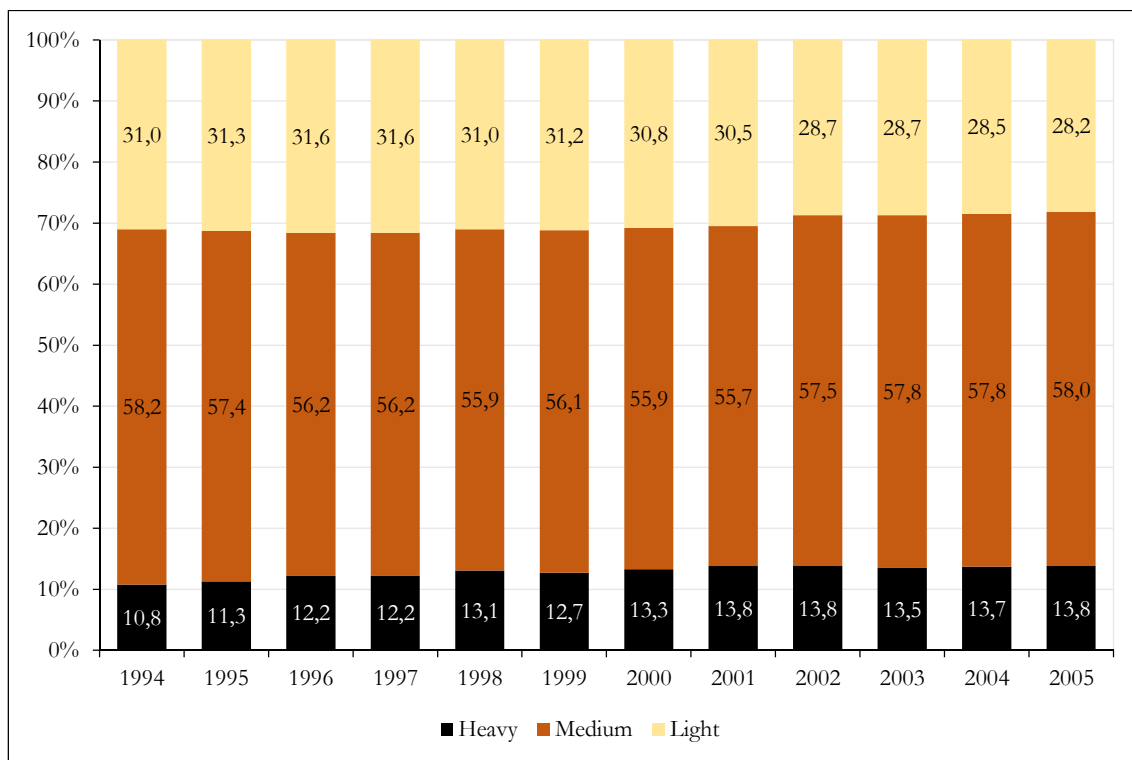


Abbildung 1: Chronologische Entwicklung der Rohölqualität (Ceric, 2012)

In Tabelle 1 sind hierzu konkrete Werte speziell für die europäischen Raffinerien angegeben. Hierbei zeigt sich, dass die Qualität der verarbeiteten Rohöle in den letzten Jahren kontinuierlich abgenommen hat.

Tabelle 1: Eingesetzte Rohölqualität in den europäischen Raffinerien (Ceric, 2012)

		1990	2000	2005	2010	2015
Dichte	[°API]	36,8	35,1	33,9	33,4	32,9
Schwefelgehalt	[m%]	0,9	1,1	1,2	1,3	1,5

Aufgrund dieser Sachlage müssen die Konversionsprozesse der Raffinerien fortlaufend an die schwerer werdende Charakteristik der Rohöle angepasst werden. Insbesondere beim FCC-Prozess konnten diesbezüglich in den letzten Jahrzehnten große Fortschritte erzielt werden. Der FCC-Prozess wird nun schon seit über 70 Jahren in nahezu jeder Raffinerie eingesetzt und ist einer der größten kommerziellen Wirbelschichtprozesse überhaupt. Zu Beginn der Entwicklung wurden hauptsächlich schwere Gasölfraktionen als Feed verwendet. In den 1970er Jahren musste dann die Effizienz der Erdölverarbeitung insgesamt angehoben werden, da die bis dahin angewandte Strategie durch die Ölpreiskrisen unwirtschaftlich wurde. In weiterer Folge wurden einige FCC-Anlagen für die Zumischung von schweren Rückstandsfraktionen umgerüstet. Dies konnte vor allem über die Anpassung der eingesetzten Katalysatoren und des Anlagendesigns bewerkstelligt werden. Diese spezielle Variante des FCC-Prozesses, welche auf den Einsatz von schweren Ölfractionen ausgelegt ist, trägt die Bezeichnung Resid FCC- oder RFCC-Prozess.

Generell betrachtet weist der RFCC-Prozess gegenüber dem FCC-Prozess eine wesentlich gesteigerte Flexibilität bezüglich der einsetzbaren Feed-Qualität auf. Folglich können die Raffineriebetreiber auf ein größeres Portfolio von am Markt verfügbaren Rohölsorten zurückgreifen. Der Mehraufwand, der bei der Verarbeitung von Rohölen verminderter Qualität aufgrund des höheren Schadstoffgehalts anfällt, lässt sich bei entsprechender Marktsituation durch den günstigeren Einkaufspreis wieder amortisieren. Speziell in diesem Punkt zeigt der RFCC-Prozess seinen größten Vorzug auf, da die schweren Rückstandsfraktionen bei verhältnismäßig geringen Kosten zu Produkten von hoher Wertschöpfung umgewandelt werden können. Demzufolge nimmt auch der Anteil der weltweit installierten RFCC-Anlagen immer mehr zu (siehe Abbildung 2). Nach O'Conner (2007) wurden im Jahr 2003 ca. 24 % der schweren Rückstandsfraktionen mit Hilfe des RFCC-Prozesses weiterverarbeitet.

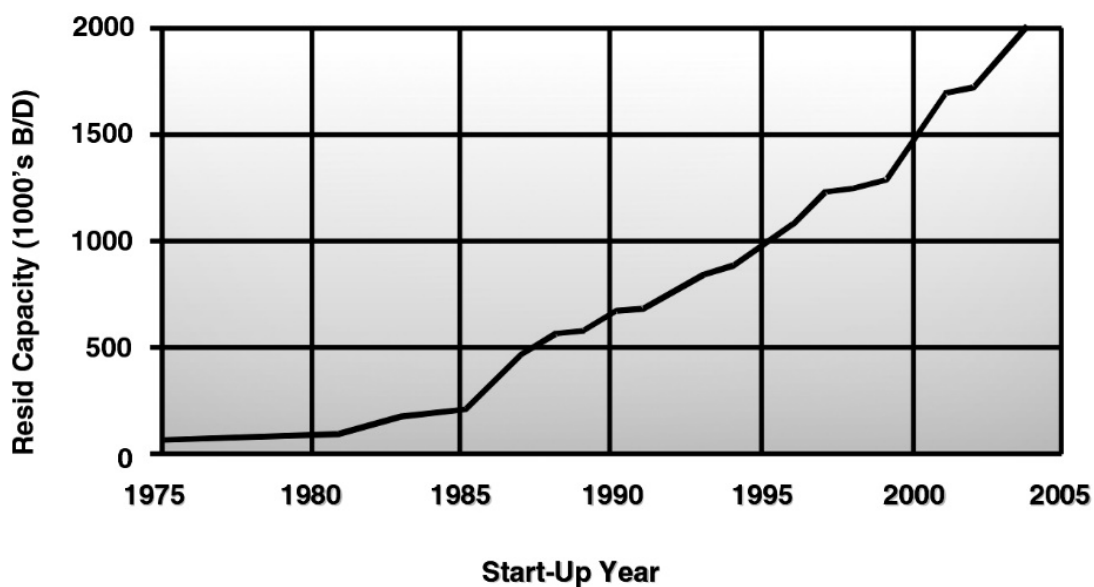


Abbildung 2: Kapazität der weltweit installierten RFCC-Anlagen (Jones & Pujado, 2006)
Barrels per day (B/D)

Der RFCC-Prozess wird momentan noch als zentrale Konversionsschnittstelle in den Raffinerien eingesetzt. In naher Zukunft könnte der Prozess aber auch als Vorstufe für die Verarbeitung von schweren Ölfraktionen dienen, welche sich bisher nur über thermische Konversionsprozesse (Coking, Visbreaking) aufwerten ließen. Ferner könnte der RFCC-Prozess auch für die Produktion von Biokraftstoffen der zweiten Generation genutzt werden, da die hierfür eingesetzten Pyrolyseöle eine ähnliche Charakteristik wie die schweren Rückstandsfraktionen aufweisen (O'Conner, 2007).

Im Rahmen dieser Dissertation werden verschiedenartige Optionen zur katalytischen Konversion von schweren Einsätzen fossilen und biogenen Ursprungs näher untersucht. Der Schwerpunkt aller Untersuchungen liegt dabei in der Optimierung der Prozesscharakteristik, wobei das entstehende qualitative und quantitative Produktspektrum hierfür maßgeblich ist. Zur Bewerkstelligung der Experimente stehen zwei vollkontinuierliche FCC-Pilotanlagen mit intern zirkulierender Wirbelschicht zur Verfügung. Pilotanlage A wurde von Hofbauer (1993) und Reichhold (1996) entwickelt und deren Prozesscharakteristik für die Erstellung von

Vorstudien an die Großanlage der Raffinerie Schwechat (Österreich) angepasst. Aufbauend auf dem Konzept von Pilotanlage A wurde von Bielansky (2012) und Weinert (2013) Pilotanlage B ausgelegt und aufgebaut. Die generelle Zielsetzung dieser Neuauslegung bestand darin, die Flexibilität des katalytischen Prozesses für die Konversion von biogenen und schweren Einsätzen im Allgemeinen zu erhöhen.

Ein Themenkomplex beschäftigt sich dem Recycling von gebrauchtem Katalysator in einem typischen RFCC-Prozessszenario, wobei der eingesetzte Katalysator aus einem FCC-Prozess mit hohem Konversionsgrad und hoher Olefin-Selektivität entstammt. Ein weiterer Themenkomplex widmet sich der katalytischen Aufarbeitung von Pyrolyserückständen zur Gewinnung von Biokraftstoffen der zweiten Generation. Da die neu konstruierte Pilotanlage B noch nicht im realen Versuchsbetrieb getestet wurde, befasst sich ein Großteil der durchgeführten Untersuchungen auch mit der Inbetriebnahme dieser Pilotanlage. Zu diesem Zweck soll zunächst die Betriebscharakteristik der intern zirkulierenden Wirbelschicht grundlegend evaluiert werden. Anhand der daraus gewonnenen Erkenntnisse werden dann in einem weiteren Schritt Maßnahmen für die Optimierung des Katalysatorumlaufs getroffen. Im Zuge dieser Optimierungen wird auch eine Katalysator- und Feed-Vergleichsstudie erstellt, welche die Funktionalität und Einsatzfähigkeit der Pilotanlage zugleich validieren soll.

Im Folgenden werden die wesentlichen Grundlagen des FCC-Prozesses umfassend erläutert. Dabei soll das Hauptaugenmerk auf die wichtigsten Kerneigenschaften hinsichtlich der Prozessoptimierung gelegt werden. Aufbauend dazu werden im darauffolgenden Kapitel die spezifischen Unterschiede zum RFCC-Prozess dargelegt. Hierbei wird im Speziellen auf die Charakteristik des Feeds und der Katalysatoren näher eingegangen, wodurch die Signifikanz der vorgestellten Untersuchungsergebnisse in höherem Maße verdeutlicht wird. Es soll an dieser Stelle noch betont werden, dass die verwendeten Einsätze einen schweren Charakter hinsichtlich des FCC-Prozesses aufweisen. Der Übergang zum RFCC-Prozess verläuft jedoch fließend, da zahlreiche Abstufungen zwischen beiden Prozessformen existieren. Ferner wird ein Großteil der Untersuchungen mit einem für den RFCC-Prozess typischen Katalysator durchgeführt.

Zur besseren Übersichtlichkeit erfolgt die Aufgliederung der durchgeführten Untersuchungen anhand der eingesetzten Pilotanlage.

2. Der FCC-Prozess

2.1 Historische Entwicklung

2.1.1 Entwicklung des Houdry-Prozesses

Die ersten Versuche zur katalytischen Spaltung von schweren Ölfractionen können auf A. M. McAfee im Jahr 1915 zurückgeführt werden. Als Angestellter bei der Gulf Refining Company (Texas, USA) entdeckte er, dass sich die schweren Ölfractionen in Anwesenheit des Friedel-Crafts-Katalysators $AlCl_3$ effizient cracken lassen. Im Vergleich zu den thermischen Crackverfahren war die Ausbeute an Benzin um 20-30 % höher. Jedoch waren zu jener Zeit die Kosten für den Katalysator viel zu hoch und das Verfahren dadurch unwirtschaftlich.

Ungefähr 10 Jahre später wurde die Thematik von Eugene Houdry erneut aufgegriffen. Zur Identifizierung des optimalen Crackkatalysators führte er hunderte von Experimenten nach dem Zufallsprinzip durch. Schlussendlich entdeckte er, dass bestimmte Tonminerale (Alumosilikate) die besten Eigenschaften zur katalytischen Spaltung aufwiesen. Ebenso beschäftigte er sich mit der während des Crackprozesses entstehenden Koksablagerung am Katalysator und entwickelte das bis heute angewendete Regenerationsverfahren dafür. Nach erfolgreichen Demonstrationsversuchen konnte Houdry die Vacuum Oil Company (New York, USA) als Projektpartner für sich gewinnen. In weiterer Folge wurde 1936 eine thermische Konvertierungsanlage der Raffinerie in Paulsboro (New Jersey, USA) auf den Houdry-Prozess umgebaut und in Betrieb gesetzt. 2 Jahre später, 1938, nahm dann die erste kommerzielle Großanlage mit einer Kapazität von 12.000 Ölfässern pro Tag bei der Raffinerie in Marcus Hook (siehe Abbildung 3) den Betrieb auf (Magee & Mitchell, 1993).

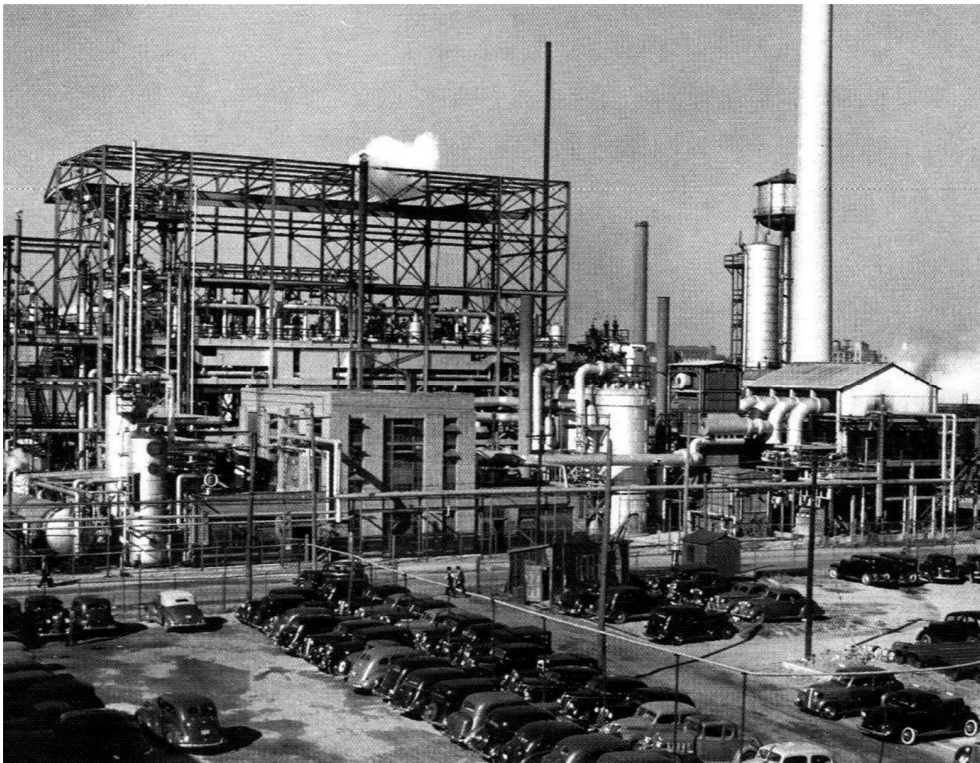


Abbildung 3: Erste katalytische Crackanlage bei Marcus Hook (Pennsylvania, USA) anno 1938 (ACS, 1996)

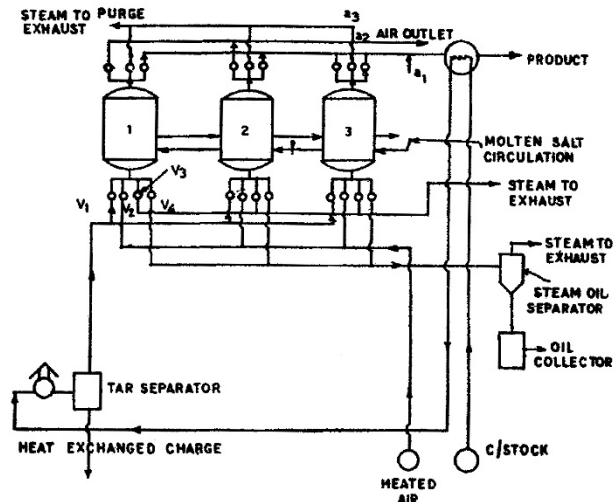


Abbildung 4: Schema des Houdry-Prozesses anno 1936
(Bhaskara Rao, 2013)

Der Houdry-Prozess stellte eine wesentliche Verbesserung gegenüber den damals üblichen thermischen Crackprozessen dar. Es konnten dadurch vor allem höhere Ausbeuten bei zugleich gesteigerter Qualität erzielt werden. Die verschiedenen Prozesszyklen wurden dabei im aufgeschütteten Katalysator-Festbett von mehreren parallel angeordneten Reaktoren ausgeführt (siehe Abbildung 4). Durch motorisierte Stellventile konnte der jeweilig benötigte Betriebsmodus (Cracken, Strippen, Regenerieren) angesteuert werden. Diese Prozessvariante ermöglichte zwar eine semi-kontinuierliche Betriebsführung, jedoch konnte dabei nie ein wirkliches Gleichgewicht erzielt werden. So entstanden zu Beginn des Crackprozesses eher leichtere Komponenten, deren Bildung mit zunehmender Koksbelastung am Katalysator progressiv abnahm. Man versuchte, dieses instationäre Betriebsverhalten durch eine Parallelschaltung von mehreren Reaktoren zu vermindern, jedoch führte auch dies nicht zu einer großartigen Verbesserung des Problems. Eine ebenfalls zu erwähnende Schwachstelle liegt in der Charakteristik des Festbettbetriebs selbst: Die Crack- bzw. Regenerationsprozesse konnten nur mit erheblichen Temperaturdifferenzen in den Festbett-Reaktoren durchgeführt werden.

2.1.2 Entwicklung eines kontinuierlichen Prozesses

Anfang der 1940er Jahre reifte die Idee heran, die Reaktions- und Regenerationszonen räumlich voneinander zu trennen. Der Katalysator sollte als „bewegtes Bett“ bzw. Wanderbett zwischen den beiden Zonen umgewälzt werden. Ein besonderer Vorteil dieser Weiterentwicklung war, dass die initialen Crackreaktionen nun bei einer konstanten Katalysatoraktivität abliefen und somit die Ausbeute an Benzin gesteigert werden konnte. Ebenso war die Wärmeeinbringung in den Reaktor durch den extern angeordneten Regenerator wesentlich effizienter. Bei den frühen Modellen dieses Jahrzehnts, wie z. B. dem Thermofor-Catalytic-Cracking (TCC) Prozess, erfolgte die Umwälzung noch mit mechanischen Schaufelsystemen, während am Ende des Jahrzehnts schon ein sogenannter „Air-lift“ für den grobkörnigen Katalysator verwendet wurde. Durch die Verwendung des Air-lifts konnte das Katalysator-zu-Öl-Verhältnis von 1-1,5 auf 4 angehoben werden (Magee & Mitchell, 1993).

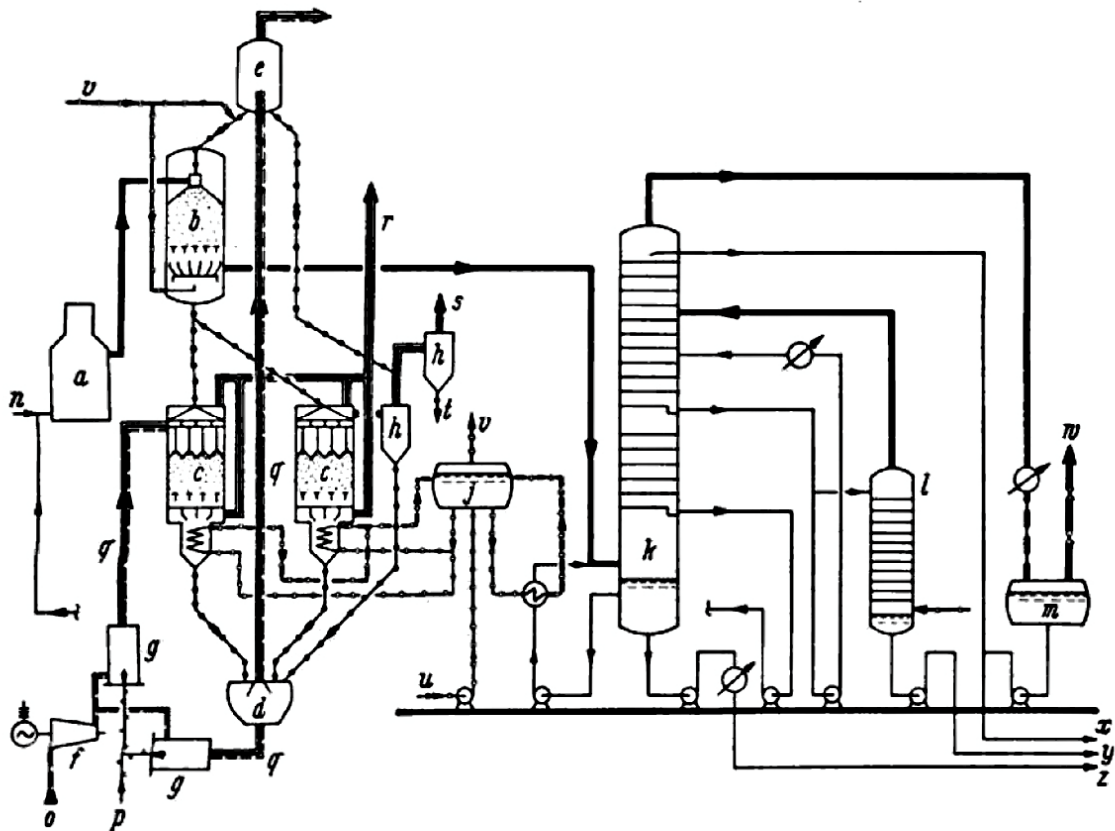


Abbildung 5: Der Airlift Thermofor-Catalytic-Cracking-Prozess anno 1943
(Riediger, 1971)

In Abbildung 5 ist die weiterentwickelte Version des TCC-Prozesses mit Air-lift (d-e) dargestellt. Bei dieser Anlagenvariante war der Reaktor (b) direkt über dem Regenerator (c) angeordnet. Die flüssig-dampfförmige Ölmischung strömte hierbei im Gleichstrom mit den Katalysatorpartikeln in den Reaktor (b) herunter. Die entstehenden Produkte wurden dann über Sammelrohre aus dem Reaktor in eine Fraktionierkolonne (k) überführt. Am Boden des Reaktors war der Stripper integriert, welcher mithilfe von Wasserdampf (v) noch anhaftende Kohlenwasserstoffe entfernte. Danach floss der Katalysator aufgrund der Schwerkraft weiter in den Regenerationsofen (c). Ungefähr 70 % des anfallenden Kokes wurden im oberen Teil des Ofens abgebrannt und der restliche Anteil im unteren Teil des Ofens. Ein Druckluftsystem (f, q) transportierte dann den regenerierten und temperierten Katalysator wieder nach oben in eine Sammelkammer (Speight & Özüm, 2002).

Im Gegensatz zum Houdry-Prozess konnte hier durch die Umwälzung des Katalysators die Effizienz des Prozesses erheblich verbessert werden. Besonders ausgeklügelte Einbauten im Lift-System verhinderten übermäßigen Katalysatorabrieb. Der erforderliche Gas-Feststoff-Kontakt wurde durch zahlreiche technische Details im Inneren der Anlage sichergestellt. Beispielhaft sei hier zu erwähnen, dass beim TCC-Prozess der Wasserstoffanteil des Kokes nur noch ca. 5 % betrug, während bei vergleichbaren FCC-Prozessen der Wasserstoffanteil mindestens 7 % aufwies. Jedoch führte der grobkörnige Katalysator zu Problemen in der Prozessführung. So konnte der Regenerationsofen aufgrund von intrapartikulären Temperaturexkursionen nur unter 650 °C betrieben werden. Daher mussten der

Regenerationsbereich und die Sammelkammer im Verhältnis zum Reaktor stark überdimensioniert werden (Magee & Mitchell, 1993).

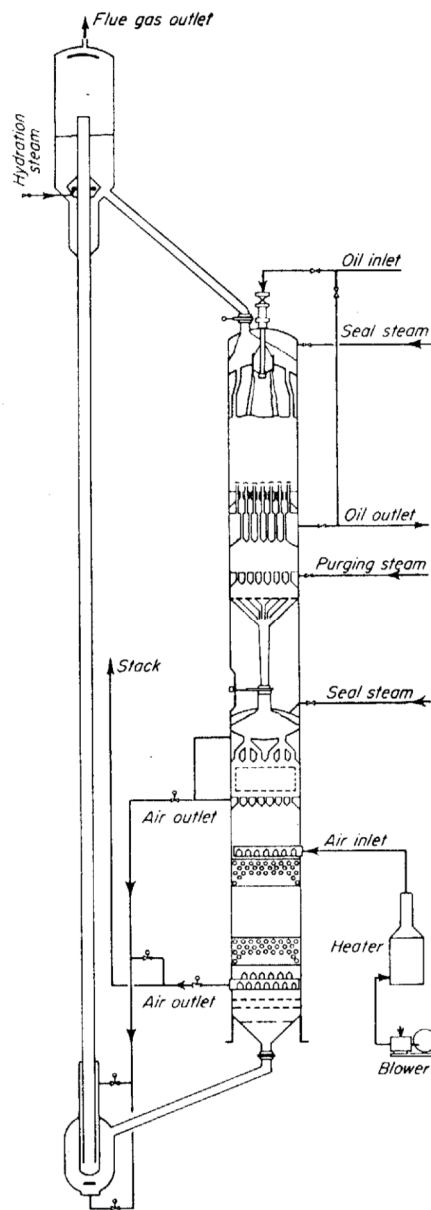


Abbildung 6: Der Houdrflow-Prozess anno 1947
(Lehmann, 1958)

Eine parallel entwickelte Anlagenvariante, der Houdrflow-Prozess, ist in Abbildung 6 dargestellt. Die technische Umsetzung des Crackprozesses erfolgte in ähnlicher Art und Weise wie beim oben beschriebenen TCC-Prozess, jedoch wurden hier der Regenerationsofen und der Crackreaktor in einem Gesamtkessel untergebracht. Die letzten Wanderbett-Anlagen wurden schlussendlich in den 1960er Jahren außer Betrieb genommen.

2.1.3 Entwicklung des FCC-Prozesses

Die Entwicklung des FCC-Prozesses fand parallel zur Entwicklung der zuvor beschriebenen Crackprozesse mit bewegtem Katalysatorbett statt. 1938 gründete die Standard Oil Company of New Jersey (USA) ein Konsortium mit dem Namen „Catalyst Research Associates“. Der Zweck dieses Konsortiums bestand darin, einen katalytischen Crackprozess außerhalb von Houdry's Patenten zu entwickeln. Hierfür griff man auf eine zufällige Entdeckung von R. K. Stratford aus dem Jahr 1934 zurück. Stratford erkannte damals den katalytischen Effekt von feinkörnigen Tonpartikeln, welche sich in der Dampfphase des thermischen Crackprozesses befanden. Basierend auf dieser Entdeckung wurde 1938 eine Pilotanlage entwickelt, bei der die verdampften Öle den Katalysator beförderten und dabei zugleich gecrackt wurden. 1942 konnte dann die erste kommerzielle FCC-Anlage mit der Bezeichnung Model I und einer Kapazität von 17.000 Ölfässern pro Tag in Betrieb genommen werden. Ein Schema der Anlage ist in Abbildung 7 dargestellt (Magee & Mitchell, 1993).

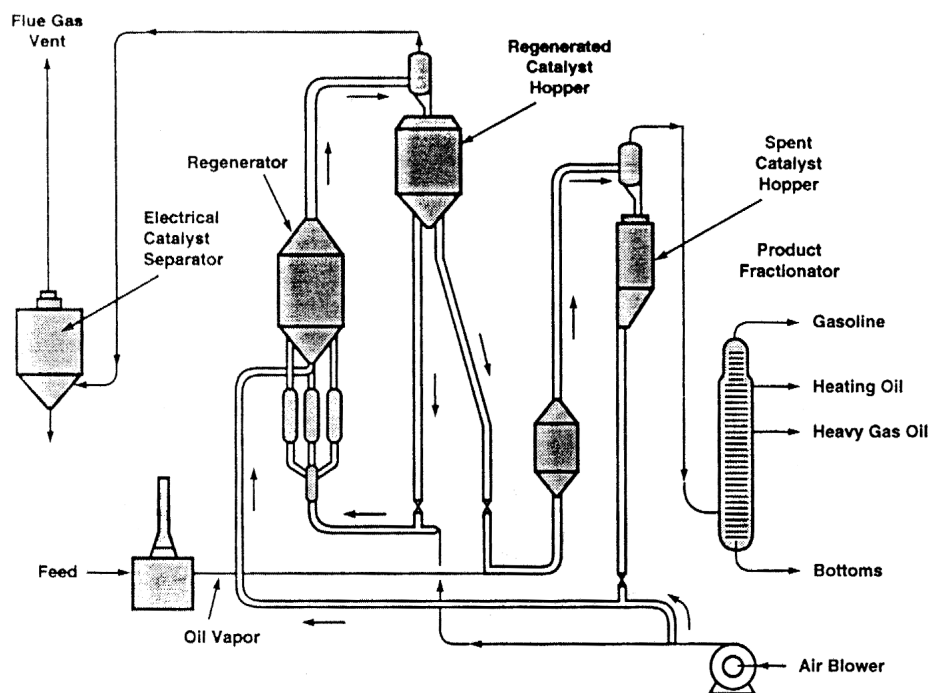


Abbildung 7: Schema der Modell I FCC-Anlage anno 1942
(Magee & Mitchell, 1993)

2.1.4 Weitere Entwicklungen

In den darauffolgenden Jahren wurden rasch neue Konzepte erarbeitet und die Anlagenbauweise wurde immer kompakter. Der FCC-Prozess gewann aufgrund der stetigen Weiterentwicklung immer mehr an Bedeutung und wurde somit zum flexibelsten und profitabelsten Prozess in der modernen Raffinerie. Zu den größten Entwicklungsschritten zählen nach Magee & Mitchell (1993) vor allem die Verlässlichkeit und die Bedienbarkeit des Prozesses an sich. So beträgt die typische Laufzeit einer vollausgelasteten FCC-Anlage ca. 3-4 Jahre bis zum nächsten Wartungsintervall. Die Bedienbarkeit der FCC-Anlagen wurde im Laufe der Jahrzehnte durch mehrere Kontrollmechanismen wesentlich verbessert. Folglich

kann durch die gezielte Anpassung des Prozesses für jeden Einsatzstoff die optimale Strategie zum katalytischen Upgrading gefunden werden (wie z. B. die Auswahl eines geeigneten Katalysators, die Einstellung der Equilibriumsaktivität, die eingestellte Risertoptemperatur bzw. Feed-Vorwärmtemperatur, etc.).

Weitere wesentliche Entwicklungsschritte nach Schlüsselbereichen aufgegliedert (Magee & Mitchell, 1993):

FCC-Reaktor:

- Riser-Cracken mit kürzester Kontaktzeit
- Feed-Zerstäubung, Verwendung von Prozessdampf
- Mehrere Feed-Einspritzdüsen, homogenere Verteilung im Riser
- Schnelle Produktabtrennung und anschließender Quench
- Effizienteres Strippen

FCC-Regenerator:

- Verbesserte Regenerationskapazitäten bei geringerem Aufwand
- Niedrigere NO_x-Emissionen
- Geringerer Sauerstoffüberschuss im Abgas
- Verbesserte Gasverteilerböden
- Wärmerückgewinnung vom Regeneratorabgas

Andere Bereiche:

- Verbesserte Riser-Systeme mit hohem Durchsatz
- Hoch effiziente Zyklone
- Mehrphasen-Partikel-Filtersysteme

2.2 Integration des FCC-Prozesses in der Raffinerie

In Abbildung 8 ist das Fließschema einer modernen Raffinerie dargestellt. Das eingesetzte Rohöl ist ein heterogenes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem weiten Siedebereich. Es wird daher in einem ersten Schritt durch eine zweistufige Rektifikation in verschiedene Primärprodukte mit einem bestimmten Siedebereich aufgetrennt. Die Temperatur ist dabei auf etwa 370 °C begrenzt, da ab dieser Temperatur die Neigung zu thermischen Crackreaktionen stark zunimmt. Die erste Rektifikation findet unter atmosphärischen Bedingungen statt und trennt das flüssige Kohlenwasserstoffgemisch in einen Siedebereich von 20-370 °C auf. Zur weiteren Auftrennung des verbliebenen Sumpfprodukts wird die zweite Rektifikation bei vermindertem Druck (ca. 20-40 mbar) ausgeführt. Dadurch können dem Rohöleinsatz weitere Primärprodukte mit einem Siedebereich von 350-560 °C entzogen werden.

Die Primärprodukte werden nun durch nachgeschaltete Veredelungs- und Konversionsverfahren weiter verarbeitet. Dabei wird der Anteil von verschiedenartigen Schadstoffen (Schwefel, Stickstoff etc.) reduziert und die Qualität der verschiedenen Produktströme angehoben. Bei den Konvertierungsverfahren stellt der FCC-Prozess die zentrale Schnittstelle zur Aufarbeitung der höhersiedenden Primärprodukte dar, welche typischerweise einen Siedebereich von 350-560 °C aufweisen. Es können jedoch auch Sekundärprodukte mit einer ähnlichen Siedelage aus anderen Konvertierungsverfahren (Coking, Visbreaking) zugemischt werden. Die gebildeten Produkte des FCC-Prozesses sind von hoher Wertschöpfung und werden den anderen Produktströmen in entsprechender Weise zugemischt.

Abschließend werden die Produktströme aller Verfahren miteinander vermischt, sodass die erforderlichen Spezifikationen der Endprodukte eingehalten werden.

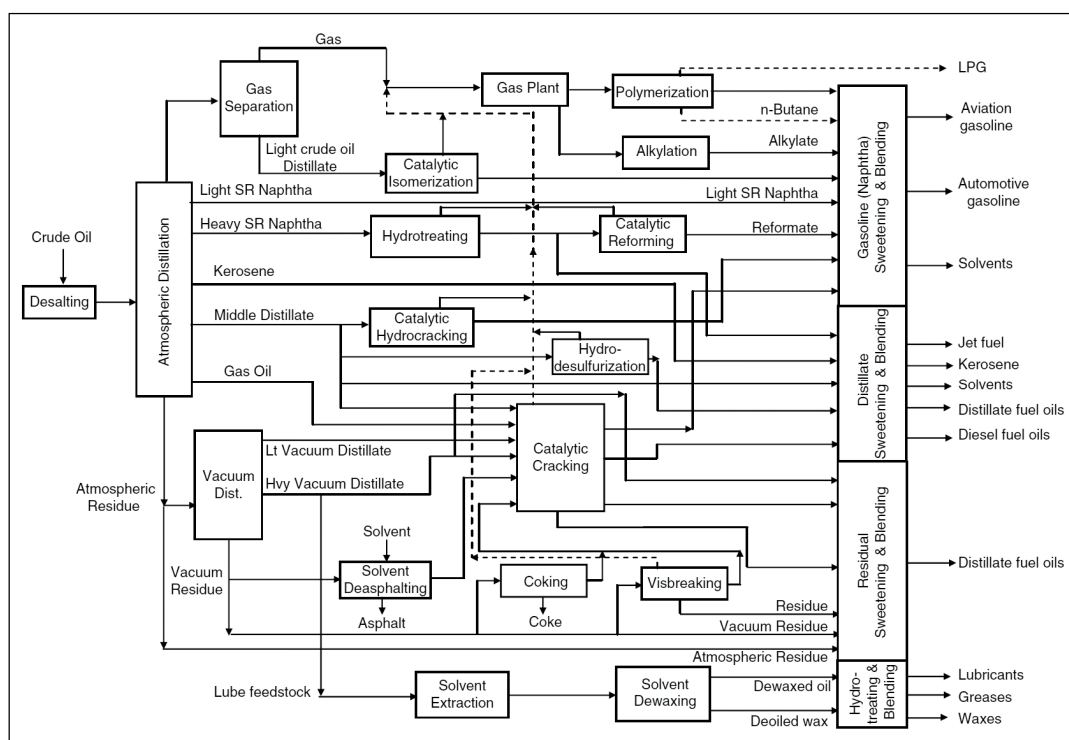


Abbildung 8: Schema einer modernen Raffinerie (Fahim et al., 2010)

2.3 Aufbau und Funktionsweise

Das typische Fließschema einer modernen FCC-Anlage ist in Abbildung 9 dargestellt. Die Konfiguration einer FCC-Anlage lässt sich dabei in drei verschiedene Abschnitte aufgliedern:

- Die FCC-Einheit (Riser-Reaktor und Regenerator)
- Die Fraktionierung und Rezirkulation
- Die Abgasnachbehandlung

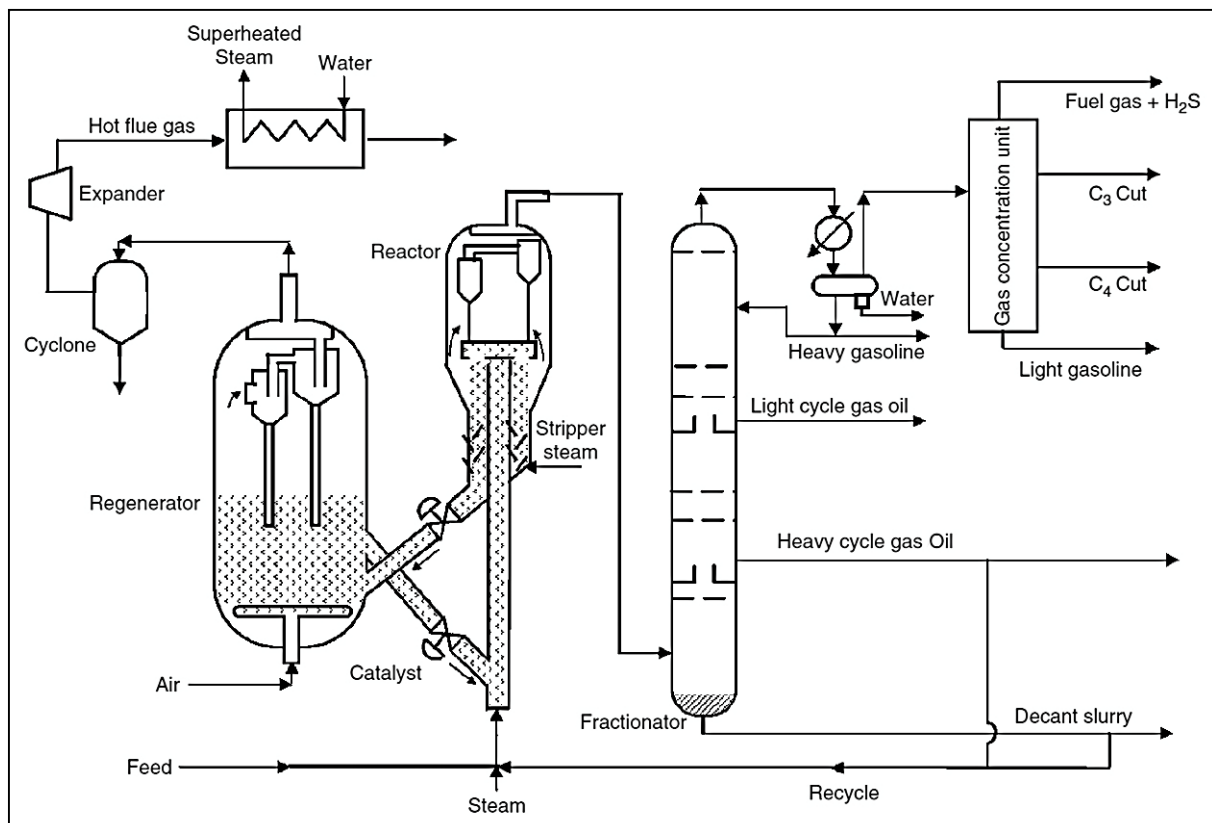


Abbildung 9: Fließschema eines FCC-Prozesses in Anlehnung an (Fahim et al., 2010)

Der vorgewärmte Feed wird zusammen mit dem Prozessdampf über ein Düsensystem in den Riser eingespeist. Der zusätzlich verwendete Prozessdampf senkt den Partialdruck der reagierenden Kohlenwasserstoffdämpfe und verbessert dadurch die Ausbeute etwas. Er wird aber vor allem zur effizienteren Zerstäubung des Feeds eingesetzt, da zu große „Tröpfchen“ sich am Katalysator festsetzen können und möglicherweise die Koksausbeute erhöhen würden. Zusätzlich wird der regenerierte Katalysator über ein Schieberventil in den Riser hinzudosiert. Dieser transportiert auch die benötigte Wärme für die Verdampfung des Feeds und die ablaufenden endothermen Crackprozesse in die Reaktionszone. Die Reaktionstemperatur im Riser wird über die zugegebene Menge an Katalysator, also über die Stellung des Schieberventils, geregelt. Die Verweilzeit der Kohlenwasserstoffdämpfe im Riser beträgt je nach Anlagenbauweise ca. 2-6 s. Am Ende des Risers wird der mit Koks beladene Katalysator über ein Zyklonsystem abgetrennt und in den Stripper überführt, während die Produktgase weiter zur Fraktionierung strömen. Der im Stripper eingesetzte Prozessdampf entfernt mitgerissene bzw. am Katalysator anhaftende Kohlenwasserstoffe. Diese Maßnahme hilft

einerseits die Ausbeute zu erhöhen und andererseits den nachfolgenden Regenerationsprozess zu schonen. Zur effizienteren Abtrennung der Kohlenwasserstoffe sind Prallbleche im Stripper eingebaut. Der Katalysator fließt dann weiter über ein Verbindungsrohr in den Regenerator. Ein installiertes Schieberventil im Verbindungsrohr stellt den optimalen Katalysatorstand im Stripper sicher. Im Regenerator wird nun der bei den Crackprozessen entstandene Koks vom Katalysator abgebrannt. Dies geschieht in einer blasenbildenden Wirbelschicht, die mit einer bestimmten Menge an Luft fluidisiert wird, sodass ein geringer Überschuss an Sauerstoff im Abgas vorzufinden ist. Der Regenerator verhält sich wie ein idealer Rührkessel, wodurch ein intensiver Kontakt zwischen dem Luftsauerstoff und den Katalysatorpartikeln erzielt wird. Der Katalysatorstand im Regenerator unterliegt im Normalfall keiner direkten Regelung, da das Volumen des Reaktors relativ groß ist. Aus diesem Grund ist hier auch der geeignete Ort für den Austausch von verbrauchtem und frischem Katalysator. Folglich ergibt sich die Höhe des Katalysatorbettes aus der abgezogenen bzw. zugesetzten und der ausgetragenen Menge an Katalysator. Über ein im Regenerator verbautes Zyklonsystem gelangen die Verbrennungsabgase dann weiter zur Abgasnachbehandlung. Ein Abgas-Schiebeventil (nicht eingezeichnet in Abbildung 9) sorgt für einen konstanten Differenzdruck zwischen dem Regenerator und dem Riser. Der FCC-Prozess verbleibt in einem stationären Zustand, wenn sich die erzeugte Energie im Regenerator und die benötigte Energie im Riser im Einklang befinden. Um den stationären Zustand der FCC-Anlage aufrecht zu halten, müssen verschiedene Prozessgrößen während des Betriebs fortlaufend angepasst werden.

Die heißen Abgase des Regenerators enthalten im Wesentlichen Stickstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasserdampf und einen geringen Überschuss an Luftsauerstoff. Aufgrund des vorangegangenen FCC-Prozesses ist im Abgas noch nutzbare Energie in Form von Druck und Temperatur gespeichert. Diese Energie kann zur Wirkungsgradsteigerung des Prozesses zurückgewonnen werden. Dies kann einerseits über ein Wärmetauscher-System geschehen, wo die hohe Abgastemperatur zur Erzeugung von Prozessdampf für die Raffinerie genutzt wird und andererseits kann die Druckenergie des Abgases für den Antrieb des Regenerator-Gebläses genutzt werden. Jedoch ist hierfür im Regelfall ein weiterer Abscheidezyklon notwendig, um die verwendete Turbine vor Erosion durch die Katalysatorpartikel zu schützen.

Die entstandenen Produkte des FCC-Prozesses werden in einer nachgeschalteten Fraktionierkolonne aufgetrennt. Die Top-Produkte der Fraktionierkolonne gelangen zur Entwässerung, wo der vorher eingesetzte Prozessdampf des Strippers wieder entfernt wird. In der darauffolgenden Gasverarbeitungsanlage erfolgt dann die Fraktionierung der einzelnen Siedeschritte zur weiteren Verarbeitung in der Raffinerie. Die Mitteldestillate der Fraktionierkolonne führt man je nach Anlagenkonfiguration wieder zurück in den Prozess. Daher werden diese auch als leichtes Kreislauföl (LCO – light cycle oil) und schweres Kreislauföl (HCO – heavy cycle oil) bezeichnet. Die Sumpfprodukte der Fraktionierkolonne sind eine Mischung aus schweren Aromaten und Katalysatorpartikeln, die aufgrund der Zirkulation in der FCC-Anlage in die Fraktionierkolonne mit ausgetragen werden. Deswegen bezeichnet man diese Fraktion auch als Slurry. Nach Entfernung der Katalysatorpartikel wird diese Fraktion dann als geklärtes Sumpföl (GSO) bezeichnet.

2.4 Crackmechanismus

Der chemische Hintergrund des katalytischen Crackens ist äußerst komplex. Ein Gemisch von tausenden Kohlenwasserstoffen wird innerhalb von Sekunden im Riser gecrackt. Während dieses Vorgangs finden zahlreiche chemische Auf- und Abbaureaktionen nebeneinander statt. Viele Faktoren nehmen dabei Einfluss auf das entstehende Produktspektrum. Deswegen ist es nach wie vor sehr schwierig die genauen Vorgänge während des Crackprozesses zur Gänze zu verstehen.

Die zugrunde liegenden Mechanismen sind thermischer und katalytischer Natur. Auch wenn beim Cracken in Anwesenheit von Katalysatoren der katalytische Crackmechanismus im Vordergrund steht, finden genauso thermische Crackvorgänge statt. Beide Mechanismen haben gemeinsam, dass hochmolekulare Kohlenwasserstoff-Moleküle zu niedermolekularen Kohlenwasserstoff-Molekülen gespalten werden. Jedoch verlaufen die zugrunde liegenden Reaktionen auf verschiedenen Wegen und führen daher zu unterschiedlichen Produktspektren. In den folgenden Kapiteln werden die beiden Crackmechanismen und deren chemische Grundreaktionen kurz vorgestellt. Dabei wurde der theoretische Hintergrund des Crackens zu großen Teilen von Sadeghbeigi (2000) entnommen.

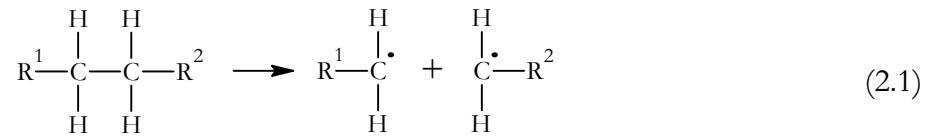
2.4.1 Thermisches Cracken

In der FCC-Anlage wird das thermische Cracken primär durch eine nicht ideale Vermischung der Öltröpfchen mit den Katalysatorpartikeln im Riser und eine mangelhafte Produktgasabtrennung nach dem Riser begünstigt. Diese Umstände können durch den Einsatz von verbesserten Technologien bis zu einem gewissen Grad minimiert werden. Bei modernen FCC-Anlagen wird der Feed über radial installierte Düsensysteme möglichst homogen über den Riser-Querschnitt zerstäubt. Hocheffiziente Zyklone, die am Ende des Risers installiert sind, sorgen für eine sehr kurze Verweilzeit der Produktgase im heißen Bereich. Zusätzlich werden die Produktgase nach Verlassen des Reaktors sofort gekühlt. Allen Bemühungen zum Trotz lässt sich das thermische Cracken nicht an allen Stellen des Prozesses minimieren, da z. B. beim Aufeinandertreffen der heißen Katalysatorpartikel mit dem zerstäubten Feed auch immer thermische Reaktionen stattfinden.

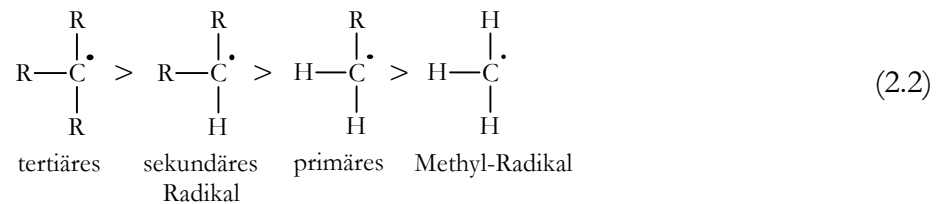
Das thermische Cracken ist eine Funktion von Temperatur und Zeit. Bei einer Temperatur ab ca. 370 °C werden die Kohlenstoffbindungen der Moleküle so stark in Schwingung versetzt, dass sie zu brechen beginnen. Die dafür benötigte Spaltenergie nimmt dabei mit steigender Kettenlänge ab. Generell laufen während des thermischen Crackvorgangs verschiedene Reaktionen nebeneinander ab:

- Spaltung von C-C Bindungen
- Isomerisierung
- Dehydrierung
- Cyclisierung
- Sekundärreaktionen der olefinischen Zwischenprodukte (Alkylierung und Kondensation)

In einem ersten Schritt werden freie Radikale gebildet. Dabei entstehen zwei ungeladene Moleküle mit einem ungepaarten Elektron:

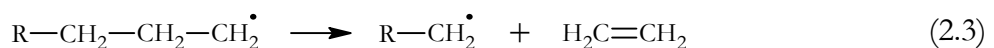


Freie Radikale sind äußerst reaktiv und kurzlebig. Die Stabilität der gebildeten Radikale ist abhängig von der Anzahl der Alkyl-Gruppen, welche am Kohlenstoffatom mit dem ungepaarten Elektron anhängen:

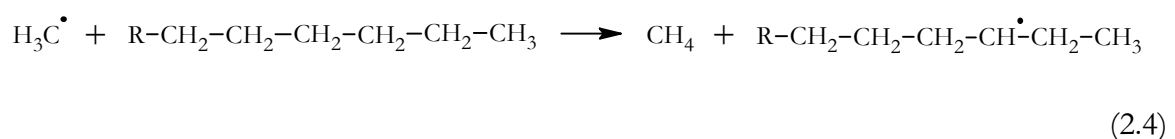


Die Reihenfolge der Radikale in dieser Stabilitätsreihe ist dabei deckungsgleich mit jener der Carbeniumionen, welche beim katalytischen Cracken gebildet werden (vgl. Kapitel 2.4.2). Die primären und sekundären Radikale tendieren dazu, sich in die stabilere, tertiäre Form umzulagern.

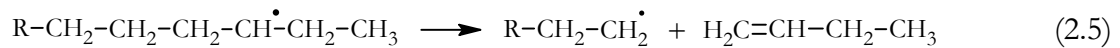
Die freien Radikale reagieren weiter in Form einer α - und β -Spaltung oder initiieren eine Polymerisation. Bei einer α -Spaltung erfolgt der Bruch ein Kohlenstoffatom neben dem freien Radikal, bei einer β -Spaltung sind es zwei Kohlenstoffatome. Durch die β -Spaltung entstehen dann ein Ethylen-Molekül und ein primäres freies Radikal, das um zwei Kohlenstoffatome kürzer ist:



Dieses neu geformte Radikal kann nun eine weitere β -Spaltung vollziehen, wobei wiederum ein Ethylen-Molekül entsteht. Obwohl die α -Spaltung thermodynamisch nicht begünstigt ist, tritt sie dennoch auf. Bei einer α -Spaltung wird ein Methylradikal gebildet. Durch das Methylradikal wird einem neutralen Kohlenwasserstoff-Molekül ein Wasserstoffatom entzogen. Dabei entstehen ein Methan-Molekül und ein sekundäres oder tertiäres freies Radikal:



Dieses neu geformte Radikal kann nun ebenfalls eine weitere β -Spaltung vollziehen. Als Folge der β -Spaltung entstehen ein α -Olefin und ein primäres freies Radikal:



Ebenso wie beim Methylradikal ist auch das $\text{R-CH}_2\cdot$ -Radikal dazu befähigt, einem neutralen Kohlenwasserstoff (Paraffin) ein Wasserstoffatom zu entziehen. Dabei werden wiederum ein sekundäres freies Radikal und ein kürzerer Kohlenwasserstoff gebildet. Jedoch ist das $\text{R-CH}_2\cdot$ -Radikal stabiler als das Methylradikal, was zur Folge hat, dass die Extraktionsrate beim Methylradikal weit höher ist.

Die oben beschriebenen Reaktionsmechanismen verdeutlichen, dass die entstehenden Produkte beim thermischen Cracken reichhaltig an C_1 - und C_2 -Kohlenwasserstoffen sind. Überdies finden Isomerisierungen in einem wesentlich geringeren Ausmaß statt als beim katalytischen Cracken. Ein weiterer großer Nachteil des thermischen Crackens ist, dass ein großer Anteil der gebildeten Olefine im Zwischenstadium der Reaktion polymerisiert und dann direkt zu Koks kondensiert. Dieses Charakteristikum ist ebenso bei der Spaltung von aromatischen Molekülstrukturen vorzufinden. Aufgrund der niedrigeren Bindungsenergien der Kohlenstoffbindungen findet die Abspaltung hier hauptsächlich inmitten der aliphatischen Seitenketten statt. Die dabei gebildeten aromatischen Radikale sind relativ stabil und kondensieren mit gleichartigen Radikalen bevorzugt zu Koks.

2.4.2 Katalytisches Cracken

Beim katalytischen Cracken werden im Gegensatz zum thermischen Cracken Carbokationen anstelle von freien Radikalen gebildet. Die Bildung der Carbokationen findet an den sauren Zentren des Zeolith-Katalysators statt (siehe Kapitel 2.6). Es wird dabei zwischen Brønsted- und Lewis-Zentren unterschieden. Die Lewis-Zentren werden von den Aluminiumatomen gebildet und die Brønsted-Zentren von den Hydroxylgruppen an der Katalysatoroberfläche. Je nach Herstellungsverfahren kann ein Katalysator starke oder schwache Brønsted-Zentren bzw. starke oder schwache Lewis-Zentren besitzen. Eine Brønsted-Säure ist definiert durch die Fähigkeit, Protonen abgeben zu können (Protonendonator). Klassische Beispiele hierfür sind die Salzsäure bzw. die Schwefelsäure. Eine Lewis-Säure kann keine Protonen zur Verfügung stellen. Sie ist charakterisiert durch die Fähigkeit ein Elektronenpaar, aufnehmen zu können. Aluminiumchlorid ist ein typischer Vertreter für eine Lewis-Säure.

Die Reaktionen des katalytischen Crackens werden in zwei Stadien unterteilt:

- Primäres Cracken der Kohlenwasserstoff-Moleküle
- Sekundäre Reaktionen der gecrackten Produkte und erneutes Cracken der gecrackten Produkte

Bei Kontakt des Katalysators mit den verdampften Kohlenwasserstoffen werden Carbokationen gebildet. Der Begriff Carbokation ist eine allgemeine Bezeichnung für ein positiv geladenes Kohlenstoffatom. Beim katalytischen Cracken ist damit entweder ein Carboniumion oder ein Carbeniumion gemeint.

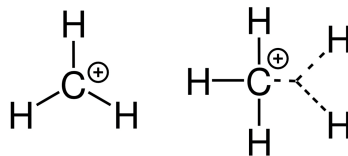
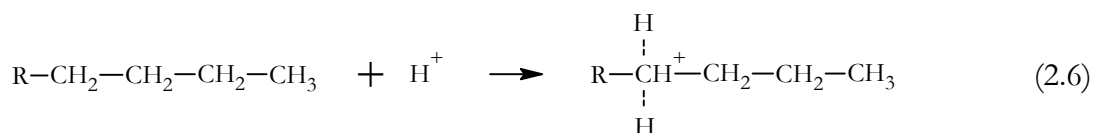


Abbildung 10: Carbokationen
Carbeniumion (links), Carboniumion (rechts)

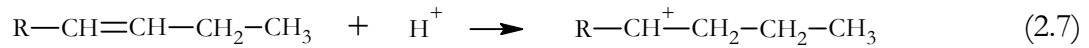
Ein Carboniumion wird durch Addition eines Wasserstoffions an einem paraffinischen Kohlenwasserstoff gebildet. Dies geschieht durch direkten Angriff eines Protons von einem Brønsted-Zentrum des Katalysators:



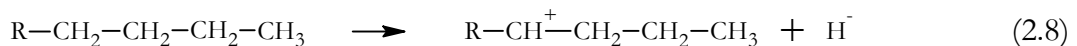
Die Ladung des Carboniumions ist nicht sehr stabil. Ebenso sind die sauren Zentren des Katalysators nicht stark genug, um eine Vielzahl an Carboniumionen zu bilden. Daher werden beim katalytischen Cracken nahezu nur Carbeniumionen gebildet.

Carbeniumionen werden entweder durch Addition einer positiven Ladung an einem Olefin oder durch Entfernung eines Wasserstoffatoms und zweier Elektronen eines Paraffins gebildet. Es sollte an dieser Stelle noch hervorgehoben werden, dass das benötigte Olefin der erstgenannten Variante von einer vorangegangenen thermischen Dissoziation gebildet wurde.

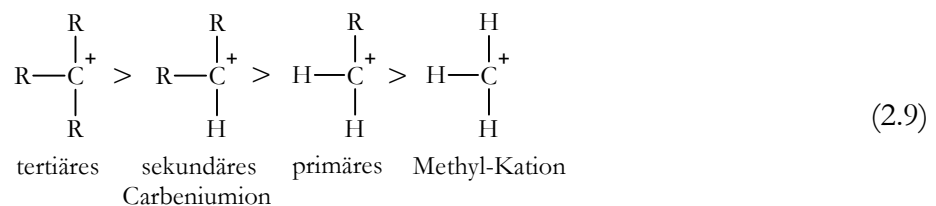
H-Angriff von einem Brønsted-Zentrum:



H-Entfernung durch ein Lewis-Zentrum:



Die Stabilität der gebildeten Carbeniumionen steht dabei im Zusammenhang mit den angehängten Alkyl-Gruppen an der positiven Ladung:



Die primären und sekundären Carbeniumionen neigen dazu, sich in die stabilere, tertiäre Form umzuwandeln, was ein großer Vorteil des katalytischen Crackens ist. Die erhöhte Stabilität der tertiären Ionen führt beim katalytischen Cracken auch zu einem hohen Anteil an verzweigten Kohlenwasserstoff-Molekülen. Sobald die Carbeniumionen gebildet werden, reagieren sie auf unterschiedliche Art und Weise weiter. Die Beschaffenheit des Katalysators übt hierauf großen Einfluss aus. Die drei wichtigsten Reaktionspfade der Carbeniumionen sind:

- β -Spaltung
- Isomerisierung
- Wasserstoff-Übertragung

β -Spaltung:

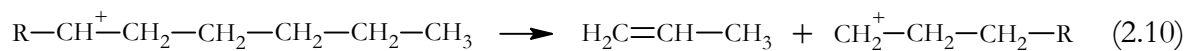
Das eigentliche Cracken geschieht durch eine β -Spaltung der Kohlenwasserstoffe. Bei einer β -Spaltung findet der Bruch der C-C-Bindung zwei Kohlenstoffatome neben der positiven Ladung statt. Die β -Spaltung ist gegenüber der α -Spaltung energetisch bevorzugt. Ebenso sind kurzkettige Kohlenwasserstoffe weniger reaktiv als langkettige Kohlenwasserstoffe, was bedeutet, dass die Crackreaktionen mit kürzer werdender Kettenlänge abnehmen. Bei zu kurzen Kettenlängen können dann keine stabilen Carbeniumionen mehr gebildet werden. Dies ist auch der Grund dafür, warum die Bildung von C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen beim katalytischen Cracken im Gegensatz zum thermischen Cracken besonders ausgeprägt ist.

Im ersten Schritt werden bei einer β -Spaltung ein α -Olefin und ein weiteres Carbeniumion geformt. Die Bildung von neuen Carbeniumionen führt zu einer Serie von Kettenreaktionen. Kleinere Carbeniumionen können dann fortlaufend größere Kohlenwasserstoff-Moleküle spalten, was jeweils zu einer erneuten Bildung eines Carbeniumions führt.

Die Kettenreaktion ist erst beendet, wenn:

- das Carbeniumion ein Proton an den Katalysator verliert und dabei zum Olefin wird.
- das Carbeniumion ein Wasserstoffatom eines Donors (z. B. Koks) aufnimmt und dabei zum Paraffin wird.

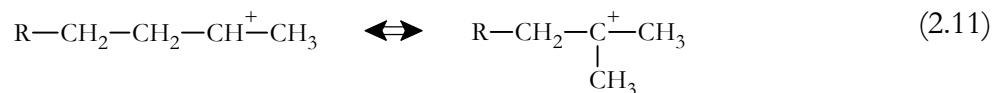
Aufgrund der hohen Stabilität der kürzeren Carbeniumionen überleben diese, bis sie ihre Ladung an größere Kohlenwasserstoff-Moleküle übertragen haben.



Die β -Spaltung ist eine mono-molekulare Reaktion und endotherm. Daher ist die Reaktionsrate nicht durch das Gleichgewicht der Reaktion limitiert und wird durch hohe Temperaturen begünstigt.

Isomerisierung:

Isomerisierungen treten beim katalytischen Cracken sehr häufig auf. Beim thermischen Cracken geschieht dies seltener. Jedoch verlaufen diese Reaktionen in beiden Fällen über die β -Spaltung. Wie schon erwähnt wurde, weisen Carbeniumionen die Eigenschaft auf, sich in die stabilere, tertiäre Form umzuwandeln. Über weitere Umlagerungsreaktionen begünstigen sie dann die Bildung von verzweigten Kohlenwasserstoffen, deren Strukturen sich in einem reversiblen Gleichgewichtszustand befinden:



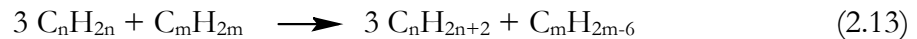
Wasserstoff-Übertragung:

Bei der Wasserstoff-Übertragung handelt es sich um eine bimolekulare Reaktion, bei der ein Reaktant ein Olefin ist. Im Folgenden werden zwei Fälle genauer betrachtet.

Damit zwei Olefine miteinander reagieren können, müssen beide an sauren Zentren adsorbiert sein, die sehr nahe beieinander liegen. Dabei wird durch die Wasserstoff-Übertragung ein Olefin zu einem Paraffin und das andere wird zum Cyclo-Olefin. Das gebildete Cyclo-Olefin reagiert nun weiter mit einem anderen Olefin und es entstehen wiederum ein Paraffin und ein Cyclodi-Olefin. In einem weiteren Schritt geschieht diese Umlagerung nochmals und das Cyclodi-Olefin wird zu einem Aromaten umgebildet. Die Kettenreaktion endet hier, da Aromaten chemisch betrachtet äußerst stabil sind:



Bei einer Reaktion von einem Naphthen mit einem Olefin fungiert das Naphthen-Molekül als Wasserstoff-Donor. Dabei entstehen dann ebenfalls ein Paraffin und ein Aromat:



Gerade bei Katalysatoren, die mit Seltenerdmetallen behandelt sind, ist die Wasserstoff-Übertragung besonders ausgeprägt. Die eingesetzten Seltenerdmetalle bilden Brücken zwischen zwei oder drei sauren Zentren und werden dadurch geschützt. Da die Wasserstoff-Übertragung auf benachbarte saure Zentren angewiesen ist, begünstigen die Seltenerdmetall-Katalysatoren diese Reaktionen. Als Folge davon erhöht sich die Benzinausbeute. Ebenso erhöht sich dadurch die Stabilität der Benzinfraktion, da weniger Olefine und mehr Aromaten gebildet werden.

Andere Reaktionen:

Die β -Spaltung, die Isomerisierung und die Wasserstoff-Übertragung sind verantwortlich für den Großteil der ablaufenden Reaktionen während des Crackprozesses. Nachfolgend werden noch zwei weitere Reaktionen vorgestellt, die für den Betrieb des FCC-Prozesses besonders essentiell sind.

Dehydrierung:

Unter idealen Bedingungen (sauberer Feed und Katalysator) ist beim katalytischen Cracken die Ausbeute an molekularem Wasserstoff sehr gering. Dehydrierungen treten verstärkt bei Einsätzen auf, die mit Vanadium oder Nickel verunreinigt sind. Die im Feed enthaltenen Schwermetalle können sich irreversibel an der Katalysatoroberfläche ablagern und Dehydrierungen auslösen.

Koksbildung:

Die genauen Ursachen der Koksbildung sind bis heute noch nicht vollständig entschlüsselt. Zur Aufrechterhaltung des Prozesses ist es notwendig, dass eine gewisse Menge an Koks produziert wird. Dennoch wäre es manchmal wünschenswert, einen direkteren Einfluss auf die Koksbildung nehmen zu können. In ähnlicher Art und Weise wie bei der Wasserstoff-Übertragung wird katalytischer Koks über bimolekulare Reaktionen gebildet. In der Theorie sollte die Menge des erzeugten Kokses ansteigen, wenn die Reaktionsrate der Wasserstoff-Übertragungen erhöht ist. Bei der Bildung von sehr kurzkettigen Molekülen, insbesondere bei C_1 - und C_2 -Kohlenwasserstoffen, sollte die Tendenz zur Koksbildung ebenfalls erhöht sein, da kurzkettige Kohlenwasserstoffe einen höheren Wasserstoffbedarf haben als langkettige Kohlenwasserstoffe. Des Weiteren ist bekannt, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Mehrfach-Ring-Aromaten als Koks-Precursoren fungieren. Aufgrund der erhöhten Energiedichte, die in Form von Mehrfach-Bindung in den Molekülen vorliegt, sind sie sehr reaktiv und neigen dazu, zu polymerisieren und Koks zu bilden.

2.4.3 Reaktionsnetzwerk

Die Interaktion der beschriebenen Crackreaktionen ist sehr komplex und bislang nicht vollständig erforscht. Jedoch können die generellen Reaktionspfade der einzelnen Fraktionen in einem Schema veranschaulicht werden (siehe Abbildung 11). Dieses Reaktionsschema baut auf einer Lump-Modellierung auf und ist ein möglicher Ausgangspunkt für die Simulation des FCC-Prozesses. Der eingesetzte Feed wird über primäre Crackreaktionen in niedriger siedende Gas- und Flüssigfraktionen umgewandelt. Ein bestimmter Anteil der gebildeten Flüssigfraktion kann dann wiederum über sekundäre Crackreaktionen weiter umgewandelt werden. Die dabei entstehenden Spaltprodukte sind entweder stabil und erhöhen den Gasanteil oder sind reaktiv und polymerisieren weiter in schwerere Fraktionen. Zusätzlich wird ein geringerer Teil des eingesetzten Feeds prompt dehydriert und dabei direkt in höher siedende Produkte umgewandelt. Bei gegebenem Feed kann die Ausprägung der Reaktionspfade über das Anlagendesign, den Katalysator und die angewendeten Prozessparameter beeinflusst werden. Insbesondere bei der Verarbeitung von schweren Einsätzen, die eine ausgeprägte Tendenz zur Koksbildung aufweisen, ist dies von großer Bedeutung.

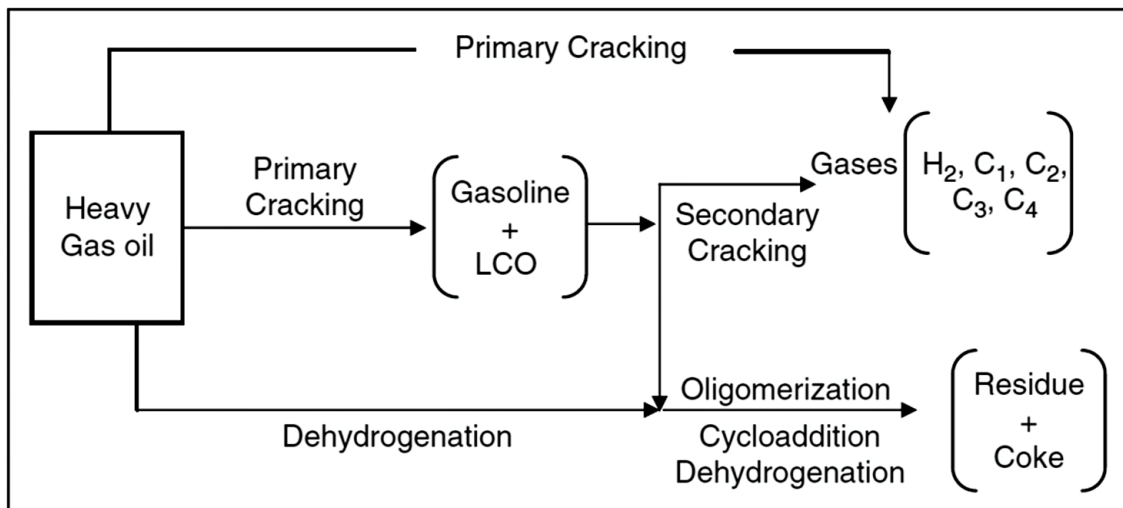


Abbildung 11: Schema der Produktbildung (Fahim et al., 2010)

2.5 Feed und Produktspektrum

2.5.1 Feed

2.5.1.1 Fossile Einsätze

Das Vakuum-Gasöl (VGO) ist der hauptsächlich eingesetzte Feed des FCC-Prozesses. Es ist das Top-Produkt der Vakuum-Fraktionierung mit einer typischen Siedelage bei ca. 350-560 °C. Aus chemischer Sicht besteht VGO aus vielen verschiedenen Molekülen, die sich im Wesentlichen in drei Kohlenwasserstoff-Gruppen zusammenfassen lassen: Paraffine, Naphthene und Aromaten. Olefine sind im Rohöl generell nicht vorhanden, da sie aufgrund ihrer hohen Reaktivität mit der Zeit weiterreagieren oder zerfallen. Entsprechend der Qualität des eingesetzten Rohöls sind noch unterschiedliche Mengen von anderen Begleitelementen zugegen. Zu den Wichtigsten zählen dabei Schwefel und Stickstoff sowie Metallsalze mit Nickel, Vanadium und Natrium. Bei diesen Begleitelementen handelt es sich um unerwünschte Störstoffe bzw. Katalysatorgifte, die den Crackprozess negativ beeinflussen. Schwefel und Stickstoff können einerseits durch Hydrierung mithilfe von Wasserstoff in der HDS-Anlage reduziert werden oder andererseits durch Verwendung geeigneter FCC-Katalysatoren ohne vorgelagerten Hydrierungsschritt verarbeitet werden. Die Anteile von Nickel und Vanadium sind beim VGO eher von untergeordneter Bedeutung, da diese erst bei höheren Siedelagen (über 560 °C) in nennenswerten Anteilen vorzufinden sind. Es sollte jedoch angemerkt werden, dass selbst geringe Mengen dieser Schwermetalle einen Einfluss auf das Produktspektrum und die Katalysatordeaktivierung ausüben, was im regulären Anlagenbetrieb berücksichtigt werden muss.

Abgesehen von den Kreislaufströmen des FCC-Prozesses können auch noch andere Stoffströme aus der Raffinerie dem VGO zugemischt werden. Bei diesen Stoffströmen handelt es sich entweder um Produkte derselben Siedelage aus vorangegangenen Prozessen oder um nicht destillierbare Rückstände der Fraktioniereinheiten. Dabei kommen im Regelfall folgende Stoffströme in Betracht:

- Gasöl der Visbreaker-Anlage
- Gasöl der Coker-Anlage
- Gasöl der atmosphärischen Fraktionierung
- Rückstände der atmosphärischen Fraktionierung (Top-Rückstand)
- Rückstände der vakuumierten Fraktionierung (Vakuum-Rückstand)

In welchem Ausmaß diese Stoffströme zugemischt werden können, hängt im Wesentlichen von der Qualität der eingesetzten Rohöle und der technologischen Beschaffenheit der Raffinerie ab. Die Charakteristik und der Einsatz von schweren Fraktionen wird in Kapitel 3 noch detaillierter thematisiert.

2.5.1.2 Biogene Einsätze

Einsätze biogenen Ursprungs stellen eine nachhaltige Alternative zur Erzeugung von Treibstoffen und chemischen Grundstoffen dar. Im Gegensatz zu den fossilen Einsätzen enthalten sie eine bestimmte Menge an molekular gebundenem Sauerstoff, weshalb ihre Energiedichte generell geringer ist. Der gebundene Sauerstoffanteil kann jedoch durch den katalytischen Crackprozess besonders effektiv vermindert werden. Auf diese Weise entstehen annähernd klimaneutrale Produkte mit gesteigerter Wertschöpfung.

Energetisch betrachtet stehen drei verschiedene Quellen zur Herstellung von biogenen Einsätzen zur Verfügung:

- Stärke- und Zuckerpflanzen
- Ölpflanzen
- Lignocellulosepflanzen

Stärke- und Zuckerpflanzen werden vornehmlich zur Herstellung von Bio-Ethanol verwendet. Sie können aber auch anaerob in einer Biogasanlage aufgeschlossen werden. Im Gegensatz zu den Lignocellulosepflanzen kann die enthaltene Stärke sehr leicht in einen wasserlöslichen Zucker umgewandelt werden. Bei bestimmten Zuckerpflanzen, wie z. B. dem Zuckerrohr, kann der Zucker auch direkt extrahiert werden. Generell ist der Einsatz von Stärke- und Zuckerpflanzen im FCC-Prozess nicht vorgesehen.

Ölpflanzen dienen der Gewinnung von Pflanzenölen und -fetten. Diese Öle und Fette sind entweder in der Frucht (z. B. Olivenbaum) oder im Samen (z. B. Sonnenblume) gespeichert. Ihnen ist allen gemein, dass sie im Wesentlichen aus Triglyceriden aufgebaut sind. Triglyceride sind dreifache Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerin mit drei Säuremolekülen. Ihr Sauerstoffanteil ist relativ gering, sodass sie eine hohe Energiedichte besitzen. Daher bilden sie die Grundlage zur Biodiesel-Herstellung. In zahlreichen Studien konnte schon gezeigt werden, dass sie problemlos als FCC-Feed einsetzbar sind und dabei im Vergleich mit den fossilen Einsätzen ähnliche Ergebnisse erzielen (Bielansky et al., 2010; Bielansky et al., 2011a; Doronin et al., 2013; Dupain et al., 2007; Weinert et al., 2011). Aufgrund der relativ einfachen Applikationsmöglichkeit im FCC-Prozess können Öle und Fette als tendenziell leichtere Einsätze eingestuft werden.

Lignocellulosepflanzen stellen ebenso eine attraktive Quelle für biogenen Kohlenstoff dar. Im Gegensatz zu den anderen Energiepflanzen stehen sie grundsätzlich nicht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion und weisen überdies ein großes Angebot auf. Nachteilig ist jedoch, dass der enthaltene Kohlenstoff in eine feste und sehr komplexe Struktur eingebunden ist. Folglich muss die feste Biomasse zuerst durch einen Vorbehandlungsschritt wie z. B. dem Pyrolyseverfahren verflüssigt werden. Die gebildeten Pyrolyseöle sind jedoch von einem schweren Charakter gekennzeichnet, da sie einen hohen Sauerstoffanteil aufweisen und zu starker Koksbildung im FCC-Prozess neigen. In Kapitel 3.3.3 wird auf die Charakteristik dieses Feeds nochmals näher eingegangen.

2.5.1.3 Hydrierung der Einsätze

Generell betrachtet kann die Crackfähigkeit jedes Einsatzstoffes durch eine vorab durchgeführte Hydrierung immer verbessert werden. Die Bedeutung dieser Aussage nimmt dabei mit geringer werdender Rohölqualität zu. Auch wenn das Hydrierverfahren technisch sehr aufwändig und kostenintensiv ist, kann es in jeder Raffinerie bis zu einem gewissen Grad wirtschaftlich integriert werden. Ausschlaggebend hierfür sind zumeist die lokale Gesetzgebung und die Strategie der Raffinerie an sich.

Durch die Hydrierung des Feeds ergeben sich insbesondere folgende Vorteile:

- Entfernung der Schwefelkomponenten: Je nach Tiefe der Hydrierung und der Qualität des verwendeten Rohöls können die vorliegenden Schwefelgehalte im Feed nahezu komplett entfernt werden. In der Europäischen Union muss aufgrund der strengen Gesetzgebung der Schwefelgehalt von Kraftstoffen ohnedies unter 10 ppm liegen (EU, 2009). Durch die nahezu vollständige Entfernung des Schwefels ergeben sich aber auch Vorteile für die Raffinerie selbst. Die aufwändige Abgasnachbehandlung des Regenerators zur Minimierung der SO_x-Emissionen kann einfacher ausgeführt werden. Die vorhandenen Anlagenteile und Einsatzstoffe des FCC-Prozesses werden gleichzeitig von vornherein geschont.
- Entfernung der Stickstoffkomponenten: Einerseits führen die vorhandenen Stickstoffverbindungen zu einer reversiblen Deaktivierung des FCC-Katalysators und damit zu erhöhten Produktausbeuten an Koks und Raffineriegasen. Andererseits tragen die im Produkt enthaltenen Stickstoffkomponenten zu erhöhten NO_x-Emissionen bei (Sadeghbeigi, 2000).
- Entfernung der Schwermetallkomponenten: Durch die Hydrierung können die Anteile von Nickel und in einem geringeren Ausmaß die Anteile von Vanadium aus dem Feed entfernt werden. Beide Schwermetalle sind starke FCC-Katalysatorgifte und behindern die Funktion der sauren Zentren. Als Folge davon nehmen Dehydrierungs-Reaktionen stark zu, was zu einer verminderten Produktausbeute und erhöhten Koksbildung führt.
- Reduktion des Aromatenanteils: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) können im FCC-Prozess nicht gecrackt werden und polymerisieren meist direkt zu Koks. Durch die Hydrierung der anhaftenden Seitenketten kann diese Tendenz vermindert werden.
- Reduktion des Conradsen-Koksrückstandes: Der Koksrückstand des Feeds - bestimmt nach der Methode von Conradsen - lässt sich durch eine Hydrierung etwas vermindern, wodurch der Durchsatz der FCC-Anlage erhöht werden kann.

In Tabelle 2 ist der charakteristische Einfluss der Feed-Hydrierung auf das FCC-Produktspektrum illustriert. Entsprechend der angewendeten Hydriertiefe können die Schwefel- und Stickstoffgehalte bis auf ein Minimum reduziert werden. Gleichzeitig nimmt die Crackfähigkeit des Feeds zu, was durch den steigenden UOP-K Faktor indiziert wird. Infolge der verbesserten Feed-Qualität werden die Produkte selektiver gebildet. Die Anteile der Raffineriegase und schweren Produktfraktionen nehmen mit höherer Hydriertiefe ab, wohingegen die Anteile der favorisierten LPG und Benzinfraktion zunehmen. Parallel dazu findet die Bildung von Koks infolge der partiell aushydrierten, aromatischen Verbindungen weniger ausgeprägt statt.

**Tabelle 2: Einfluss der Hydrierung auf das FCC-Produktspektrum
(Nguyen & Skripek, 1993)**

HT severity operating conditions	Untreated	Low severity		Moderate severity	
	max. naphtha	max. naphtha	max. diesel	max. naphtha	max. diesel
Feedstock					
dens., g/cm ³	0.9123	0.8866	0.8927	0.8745	0.8805
sulfur, w ppm	17,500	100	178	33	53
nitrogen, w ppm	1,050	140	185	8	10
UOP K index	11.75	11.96	12.10	12.12	12.27
VAPB, °C	416	376	433	376	437
Products (wt %)					
dry gas	4.0	2.9	1.8	3.1	2.0
LPG	14.0	16.6	9.8	19.4	11.4
gasoline	46.2	55.9	36.6	58.6	38.5
LCO	20.0	13.6	43.3	11.2	41.7
decant oil	9.8	4.7	4.4	3.3	3.3
coke	6.0	4.6	2.6	3.4	2.0
Sulfur (wppm)					
gasoline	2,700	6	—	< 3	—
gas oil	27,400	146	—	70	—
decant oil	33,700	443	—	156	—
SO ₂ emission, g/kg of feed	4.235	0.109	—	0.037	—

2.5.2 Produktspektrum

Das sich ergebende Produktspektrum des FCC-Prozesses ist das Resultat von zahlreichen Auf- und Abbaureaktionen vieler verschiedener Kohlenwasserstoff-Moleküle. Abgesehen von den gasförmigen Kohlenwasserstoffen wäre es aufgrund ihrer Vielzahl unmöglich, alle einzeln aufzulisten. Deswegen werden sie in Produktgruppen bzw. Lumps, die über deren Siedebereich charakterisiert sind, zusammengefasst. In Tabelle 3 sind die aufkommenden Produkt-Lumps des FCC-Prozesses aufgelistet. Die dabei angegebenen Siedebereiche stellen nur Richtwerte dar, da jede Raffinerie ihre eigenen Siedebereiche festlegt.

Tabelle 3: Produkt-Lumps

Produkte	Eigenschaften	Siedebereich
Raffineriegase (dry gas) C ₁ -C ₂ Kohlenwasserstoffe, H ₂ , H ₂ S	H ₂ S muss entfernt werden	-
Flüssiggas (LPG) C ₃ -C ₄ Kohlenwasserstoffe	Basischemikalien für Alkylierung und Kunststoffproduktion	< 20 °C
Crackbenzin C ₅ -C ₁₂ Kohlenwasserstoffe	Hauptprodukt Oktanbooster für den Benzinpool	20-215 °C
Light Cycle Oil (LCO) C ₁₂ -C ₂₀ Kohlenwasserstoffe	hoher Aromatenanteil, Mischkomponente für Heizöl und Diesel	215-350 °C
Heavy Cycle Oil (HCO) + Slurry C ₂₀₊ Kohlenwasserstoffe	sehr hoher Aromatenanteil	> 350 °C
Koks	Abbrand im Regenerator	-

2.5.2.1 Raffineriegase

Die Raffineriegase sind hauptsächlich aus Wasserstoff, Methan, Ethan, Ethylen und Schwefelwasserstoff zusammengesetzt. Nach erfolgter Amin-Wäsche zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs werden sie für die Wärmeerzeugung der Raffinerie genutzt. Prinzipiell sind sie als FCC-Produkt unerwünscht, da ihre Wertschöpfung sehr gering ist und die Gasverdichtungsanlage durch sie unnötig belastet wird. In manchen Raffinerien wird der enthaltene Wasserstoff – sofern in größeren Mengen vorhanden – über Druckwechsel-Adsorption oder Membran-Separation abgetrennt und für Hydrierprozesse genutzt. Raffineriegase entstehen vorrangig aufgrund des thermischen Crackens, des unselektiven katalytischen Crackens oder der Metallverbindungen im Feed. Typische Faktoren für erhöhte Konzentrationen können folgende Ursachen haben (Sadeghbeigi, 2000):

- Erhöhte Prozesstemperaturen der FCC-Anlage
- Längere Verweilzeit der Kohlenwasserstoffdämpfe im heißen Bereich
- Schlechte Performance der Feed-Zerstäubung
- Erhöhter Aromatenanteil im Feed
- Metallvergiftungen des Katalysators

2.5.2.2 Flüssiggase

Die Flüssiggase sind aus C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt und reich an Propylen und Butylen. Daher sind sie von hoher Wertschöpfung und wichtig für die Wirtschaftlichkeit der Raffinerie. Die Flüssiggase werden hauptsächlich für folgende Bereiche verwendet:

- Kunststoffproduktion (Propylen)
- Alkylierung (Isobutan)
- MTBE-Erzeugung (Isobutylen)

Die Ausbeute an Flüssiggasen und insbesondere deren Olefinanteil kann folgendermaßen gesteigert werden:

- Erhöhung der Konversion über die Risertemperatur oder das C/O-Verhältnis
- Verwendung eines Katalysators mit geringerer Tendenz zu Wasserstoff-Übertragungen
- Verkürzung der Verweilzeit nach dem Riser
- Zusatz von ZSM-5-Zeolith Additiv

2.5.2.3 Crackbenzin

Das Crackbenzin ist die anteilmäßig größte Fraktion des FCC-Prozesses. Aufgrund der typischerweise hohen Oktanzahl eignet es sich hervorragend als Mischkomponente für die Benzinherstellung und ist daher von hoher Wertschöpfung. Der typische Siedebereich liegt ungefähr bei 20-215 °C. Die Benzinausbeute kann bei gegebenem Feed folgendermaßen erhöht werden (Sadeghbeigi, 2000):

- Erhöhung der Katalysator-Aktivität
- Erweiterung des Siedebereichs durch Erhöhung des Siedeschnitts
- Erhöhung der Risertemperatur, sofern das Maximum der Benzinfraktion noch nicht überschritten wurde

Oktanzahl:

Die eingangs erwähnte Oktanzahl ist eine der wichtigsten Kennzahlen des Benzins. Sie gibt Auskunft über dessen Klopfestigkeit. Der Begriff „Klopfen“ bezieht sich auf das Geräusch, das zu hören ist, wenn bei einem fremdgezündeten Otto-Motor das Benzin/Luft-Gemisch während der Kompressionsphase von selbst zündet. Diese Frühzündung verursacht klopfende Geräusche und kann schnell zu einem Motorschaden führen.

Die Oktanzahl ergibt sich aus der Mischung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe. Unterschiedliche Mischungen können genau dieselbe Oktanzahl besitzen. Die genaue Bestimmung erfolgt daher an einem Motorenprüfstand. Dafür wird eine Referenzmischung aus n-Heptan (Oktanzahl 0) und iso-Oktan (Oktanzahl 100) hergestellt. Der Volumenanteil an iso-Oktan der Referenzprobe, bei dem die unbekannte Probe dieselbe Klopfintensität aufweist, ist dessen Oktanzahl.

Dabei sind zwei Prüfverfahren besonders hervorzuheben:

- ROZ oder Research-Oktan-Zahl: Motordrehzahl bei 600 Umdrehungen in der Minute und Gemischvorwärmung mit temperierter Einlassluft bei 52 °C, (DIN EN ISO 5164, 2014)
- MOZ oder Motor-Oktan-Zahl: Motordrehzahl bei 900 Umdrehungen in der Minute und Gemischvorwärmung mit temperierter Einlassluft bei 149 °C, (DIN EN ISO 5163, 2014)

Die Bestimmung der MOZ beruht auf der Simulation von höheren thermischen Lastverhältnissen des Kraftstoffs. Deshalb ist sie immer etwas niedriger als die ROZ. Folgende Gegebenheiten können die Oktanzahl des Crackbenzins beeinflussen (Sadeghbeigi, 2000):

- Eine Erhöhung der Risertemperatur um 10 °C erhöht die ROZ um ca. 1,0 und die MOZ um ca. 0,4. Die Steigerung der MOZ wird von den aromatischen Verbindungen des Siedebereichs beeinflusst, daher nimmt sie bei höheren Risertemperaturen noch ausgeprägter zu.
- Über eine Erweiterung des Siedebereichs kann die Oktanzahl ebenfalls erhöht werden. Jedoch ist dies abhängig von der Feed-Qualität und den Prozessbedingungen.
- Mit höherem Seltenerdanteil des Katalysators (siehe Kapitel 2.6.2) nimmt die Oktanzahl ab.
- Mit Verkleinerung der Elementarzellengröße (siehe Kapitel 2.6.2) steigt die Oktanzahl.
- Mit höherer Aktivität der Matrix steigt die Oktanzahl.
- Bei höheren Restbeladungen am Katalysator nimmt dessen Gesamtaktivität ab, wodurch die Oktanzahl zunimmt.

2.5.2.4 Light Cycle Oil

Die Bezeichnung Light Cycle Oil weist darauf hin, dass es als Kreislauf-Öl zur Erhöhung der Benzinausbeute wieder in den FCC-Prozess zurückgeführt werden kann. Inwieweit dies praktiziert wird, hängt von der erforderlichen Produktpalette der Raffinerie ab. Es ist durch einen Siedebereich von ca. 215-350 °C charakterisiert, weshalb es als Mischkomponente für Heizöl EL und Diesel verwendet werden kann. Die Ausbeute an LCO kann durch folgende Optionen erhöht werden (Sadeghbeigi, 2000):

- Verringerung der Risertemperatur
- Verringerung des C/O-Verhältnisses
- Verringerung der Katalysator-Aktivität
- Erhöhung der HCO-Rezyklierung

Neben der Verwendung als Heizöl EL kann es auch für die Herstellung von Diesel herangezogen werden, was wirtschaftlich betrachtet die lukrativere Strategie darstellt. Aufgrund des hohen Aromatenanteils ist es aber nur eingeschränkt für diesen Zweck verwendbar, da aromatische Verbindungen generell durch sehr niedrige Cetanzahlen gekennzeichnet sind.

Daher kann die Zumischung nur zu gewissen Anteilen erfolgen. Wenn das LCO zu größeren Anteilen als Diesel verwendet werden muss, besteht die Möglichkeit, die Cetanzahl über eine zusätzliche Hydrierung zu steigern. Die Wirtschaftlichkeit dieser Maßnahme ist jedoch von den gegebenen Marktbedingungen abhängig.

Cetanzahl:

Die Cetanzahl ist das Pendant zur Oktanzahl. Sie gibt Auskunft über die Zündwilligkeit des Dieselmotors, was bei einem selbstgezündeten Dieselmotor von großer Bedeutung ist. Wenn der Dieselmotor eine schlechte Zündwilligkeit aufweist, führt dies zu höherem Zündverzögerung, schlechtem Kaltstartverhalten, hohen Druckspitzen und höheren Abgas- und Geräuschemissionen (Mollenhauer & Tschöke, 2007).

Die Cetanzahl ergibt sich wie die Oktanzahl aus der Mischung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe. Jedoch verhalten sich die beiden Kennzahlen gegensätzlich zueinander, da Kohlenwasserstoffe mit hoher Oktanzahl eine niedrige Cetanzahl aufweisen und umgekehrt. Die genaue Bestimmung erfolgt an einem Motorenprüfstand und wird nach DIN EN ISO 5165 durchgeführt. Bei handelsüblichem Diesel wird eine Cetanzahl >51 gefordert, wohingegen die der LCO-Fraktion lediglich 20-30 beträgt.

2.5.2.5 High Cycle Oil und Slurry

Das High Cycle Oil zählt zu den unerwünschten Produkten des FCC-Prozesses und wird daher wieder in die FCC-Anlage zurückgeführt. Dabei kann die enthaltene Wärme des Stoffstroms für die Feed-Vorwärmung genutzt werden. In seltenen Fällen wird es dem FCC-Prozess entzogen und einem Hydrocracker zur weiteren Aufarbeitung zugeführt.

Der Slurry ist das schwerste Produkt des FCC-Prozesses und ebenso unerwünscht. Er ist durch eine hohe Siedelage gekennzeichnet und besteht chemisch betrachtet ausschließlich aus aromatischen Verbindungen. Zusätzlich befinden sich noch mitgerissene Katalysatorpartikel des Crackprozesses in dieser Fraktion. Nach der Entfernung der Katalysatorpartikel wird es auch als Geklärtes Sumpöl (GSO, engl. clarified oil) bezeichnet. Wenn die Qualität des Stoffstroms entsprechend hoch ist, kann es als Einsatzstoff für die Rußpigment-Herstellung verkauft werden. Andernfalls wird es als Kreislaufstrom wieder in die FCC-Anlage eingespeist.

2.5.2.6 Koks

Die Bildung eines bestimmten Koksanteils ist für den FCC-Prozess zwingend notwendig, da über dessen Verbrennung die benötigte Energie für den Crackprozess generiert wird. Zumeist lagert er sich aufgrund von sekundären Crackreaktionen und Kondensationen bzw. Polymerisationen der Kohlenwasserstoff-Moleküle an der Katalysatoroberfläche ab.

2.6 Der FCC-Katalysator

Die heute gebräuchlichen Zeolith-Katalysatoren stellen einen der größten Fortschritte in der Entwicklung des FCC-Prozesses dar. Im direkten Vergleich mit ihren Vorgängern, den amorphen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren, verfügen sie über eine weit höhere Aktivität sowie Selektivität. Die Katalysatorstruktur kann durch den Einsatz von Seltenerdmetallen während des Herstellungsprozesses für nahezu jeden beliebigen Feed angepasst werden. Somit sind selbst bei geringer Rohölqualität noch hohe Ausbeuten erzielbar. Zudem können die gebildeten Produkte des FCC-Prozesses über die Wahl des Katalysators gesteuert und somit fortlaufend an die Marktverhältnisse angepasst werden. Im Regelfall beträgt die durchschnittliche Partikelgröße des engbandig verteilten Katalysators ca. 70-75 μm . Die typischen Spezifikationen des Katalysators entsprechen nach Geldart der Gruppe A. Daher weisen die Katalysatorpartikel ein ausgezeichnetes Fluidisationsverhalten auf und eignen sich besonders für zirkulierende Wirbelschichtsysteme.

2.6.1 Die Grundstruktur

Der typische FCC-Katalysator besteht aus vier wesentlichen Komponenten:

- Zeolithe
- Aktive Matrix
- Bindemittel
- Füllmittel

Zeolithe:

Beim FCC-Prozess sind zwei Zeolith-Typen von besonderer Bedeutung:

- Y-Zeolith: Der Y-Zeolith ist die aktive Hauptkomponente des Katalysators. Dabei handelt es sich um eine kristalline Struktur bestehend aus Alumosilikaten, die der natürlich vorkommenden Y-Faujasit-Struktur entspricht. In Abbildung 12 ist das Kristallgitter eines Y-Zeoliths dargestellt. Die Struktur des Y-Zeoliths ergibt sich aus mehreren Sodalithkäfigen, die über hexagonale Prismen miteinander verbunden sind. Dabei wird eine Kaverne (engl. super cage) gebildet, die einen Durchmesser von $\sim 13 \text{ \AA}$ hat. Die Kaverne ist über eine der vier Öffnungen (Ring mit 12 Atomen) zu erreichen, die einen Durchmesser von $7,4 \text{ \AA}$ aufweisen. Damit sind sie groß genug, dass auch größere Kohlenwasserstoffe eindiffundieren können.

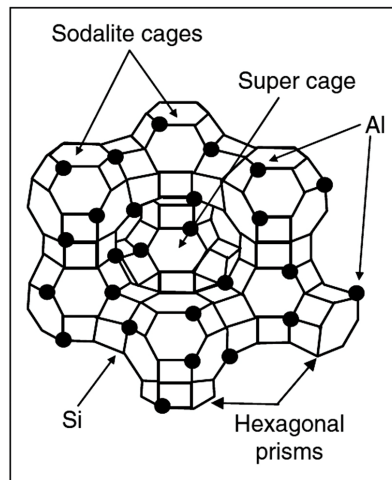


Abbildung 12: Struktur eines Y-Zeoliths (Fahim et al., 2010)

- ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil – 5): Dieser Zeolith wird vor allem zur Verbesserung der Oktanzahl dem Katalysator als Additiv zugemischt. Er fördert Isomerisierungen und Olefinbildungen, weshalb die Anteile an Propylen zunehmen. In Abbildung 13 ist die schematische Struktur des Zeoliths dargestellt. Der mittlere Durchmesser der gebildeten Kaverne ist hier mit 5,5 Å kleiner als jener des Y-Zeoliths. Folglich können nur kürzere Kohlenwasserstoffe (C_7-C_{10}) in diesen Zeolith eindiffundieren. Die größte Wirkung entfaltet der ZSM-5-Zeolith bei Einsätzen mit hohen Paraffinanteilen.

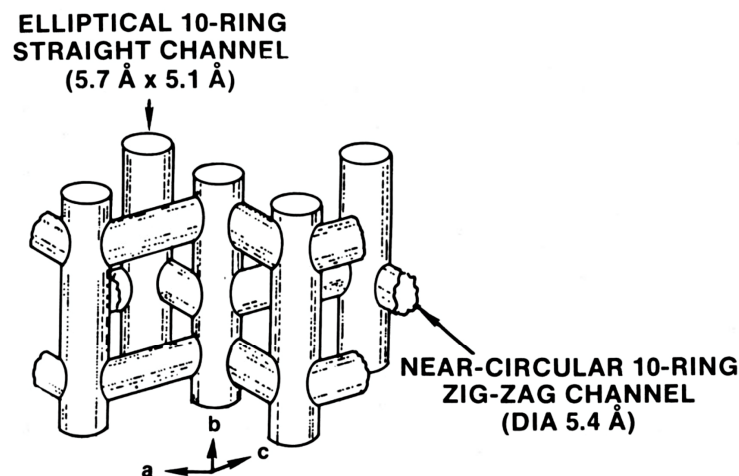


Abbildung 13: Schematische Struktur des ZSM-5-Zeoliths (Scherzer, 1990)

Aktive Matrix: Der Begriff *Matrix* wird in der Literatur sehr unterschiedlich verwendet. Oft werden mit dieser Bezeichnung sämtliche Füll- und Bindemittel inkludiert. Hier wird der Begriff *Aktive Matrix* für die Komponenten verwendet, die neben den zeolithischen Komponenten ebenso katalytisch aktiv sind.

Die aktive Matrix wird zumeist aus Aluminiumoxid hergestellt. Ihre Struktur ist im Regelfall amorph, obwohl einige Hersteller auch eine Matrix mit kristalliner Struktur für ihre Katalysatoren verwenden. Die aktive Matrix trägt wesentlich zur generellen Performance des Crackprozesses bei. Sehr große Kohlenwasserstoff-Moleküle (Siedepunkt $> 482\text{ °C}$) können aufgrund ihrer Größe nicht mehr in Zeolith-Poren eindiffundieren. Daher müssen diese an der

aktiven Matrix vorgecrackt werden. Die sauren Zentren der aktiven Matrix sind zwar nicht so selektiv wie die der Zeolithe, können aber größere Moleküle so klein spalten, dass die gebildeten kleineren Moleküle zu den Zeolithen vordringen können. Zusätzlich fungiert die Matrix auch als Falle für Katalysatorgifte. Sie hält Schwermetalle und Stickstoffkomponenten von den Zeolithen fern und schützt sie dadurch (Sadeghbeigi, 2000).

Füll- und Bindemittel: Das Füllmittel dient in erste Linie zur Verdünnung der Katalysatoraktivität, da reine Zeolithe für sich genommen viel zu reaktiv wären. Hauptsächlich wird Kaolin dafür verwendet. Das Bindemittel hält die Zeolithe, die aktive Matrix und das Füllmittel zusammen. Bindemittel können auch katalytisch aktiv sein, müssen es aber nicht. Die Funktion der Füll- und Bindemittel liegt vor allem darin, dass der Katalysator mechanisch robust und von einheitlicher physikalischer Beschaffenheit (Dichte, Abrieb, Partikelverteilung) ist.

2.6.2 Die Größe der Elementarzelle

Die Größe der Elementarzelle (engl. unit cell size, UCS) ist ein sehr wichtiger Parameter des FCC-Katalysators und gibt Auskunft über das Potenzial der vorhandenen sauren Zentren. Die Größe der Elementarzelle steht dabei im direkten Zusammenhang mit dem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis des Kristallgitters. Eine kleinere Elementarzelle besitzt ein höheres $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis. Dies bedeutet, dass mit geringerer Größe der Elementarzelle der Aluminiumanteil abnimmt und die sauren Zentren weiter voneinander entfernt sind. Dadurch verändert sich die Stärke der sauren Zentren, da diese mit größer werdendem Abstand zunimmt. Die resultierende Verteilung der sauren Zentren ist für die Aktivität und Selektivität des FCC-Katalysators wesentlich.

Der hier beschriebene Zusammenhang beeinflusst maßgeblich die Häufigkeit von Wasserstoff-Übertragungen, die bevorzugt bei nah aneinander liegenden sauren Zentren stattfinden. Bei kleineren Elementarzellen sind die sauren Zentren weiter voneinander entfernt, was wiederum die Häufigkeit von Wasserstoff-Übertragungen hemmt. Im Umkehrschluss nimmt die Bildung von Olefinen zu, was zu einer erhöhten Oktanzahl der gebildeten Benzinfraktion führt. Jedoch wird die Benzinfraktion weniger selektiv gebildet, da kleinere Elementarzellen über weniger saure Zentren und daher über weniger Gesamtaktivität verfügen. Aufgrund dessen werden mehr Olefine der Benzinfraktion über Sekundärreaktionen weitergecrackt zu C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffen (Scherzer, 1990).

Die endgültige Größe der Elementarzelle stellt sich während des FCC-Anlagenbetriebs ein. Ein frisch hergestellter Zeolith weist eine Elementarzellengröße von etwa 24,65-24,70 Å auf. Während des Regenerationsprozesses werden aufgrund der hohen Temperaturen und der Anwesenheit von Wasserdampf Aluminiumatome aus dem Kristallgitter ausgetrieben. Als Folge davon schrumpft die Elementarzelle bei einem typischen USY-Zeolithen auf eine Größe von ungefähr 24,25 Å. In Abbildung 14 ist dieser Vorgang grafisch dargestellt. Auch wenn die Änderung sehr gering erscheinen mag, übt sie dennoch einen großen Einfluss auf die ablaufenden Crackreaktionen aus. Generell betrachtet hängt das Ausmaß der Verkleinerung von der Ausgangsgröße, der Struktur des Zeoliths und den Prozessbedingungen ab. Bei

Frischkatalysatoren nimmt die Größe der Elementarzelle anfangs stärker ab und stabilisiert sich dann je nach Prozessführung an einem gewissen Punkt. Wenn sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat, bezeichnet man den Katalysator als equilibriert. Danach schrumpft die Elementarzelle mit fortschreitender Einsatzzeit weiter, einhergehend mit Aktivitäts- und Selektivitätsverlust des Katalysators. Zur Sicherstellung eines stabilen Anlagenbetriebs muss daher die Aktivität des Katalysators fortlaufend mit einem MAT (Micro Activity Test) überprüft werden (Jones & Pujado, 2006).

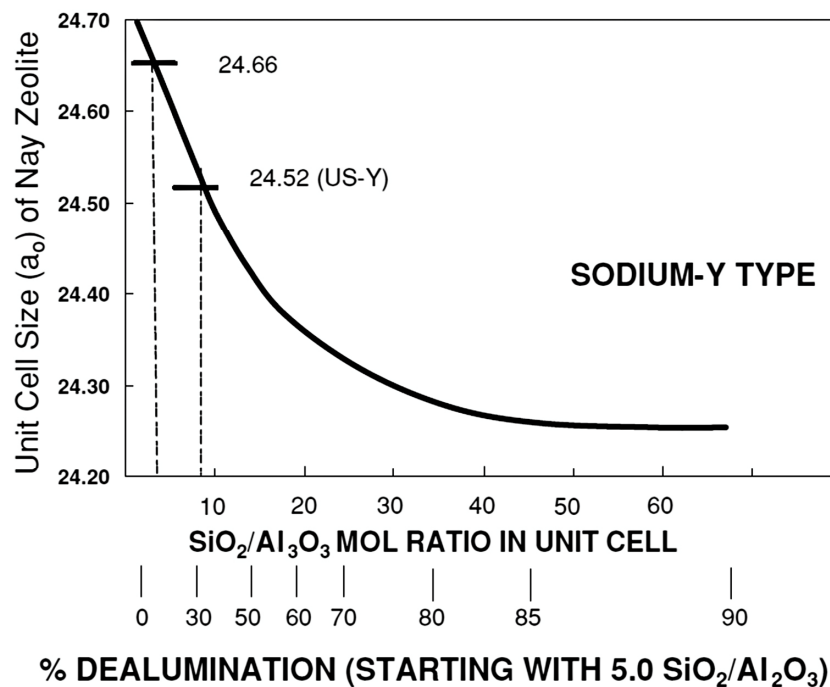


Abbildung 14: UCS vs. Si/Al-Verhältnis (Jones & Pujado, 2006)

Die Größe der Elementarzelle kann durch den Zusatz von Seltenerdmetallen beeinflusst werden. Für diesen Zweck wird beim Herstellungsprozess vorwiegend Lanthan, Cer und Neodym zugesetzt. Ein Katalysator mit Seltenerdmetallen equilibriert mit einer größeren Elementarzelle als ein Katalysator ohne Seltenerdmetalle. Die Größe der Elementarzelle lässt sich dabei über die zugesetzte Menge steuern. Die Seltenerdmetalle fungieren als Brücke und stabilisieren die Aluminiumatome im Kristallgitter. Dadurch wird die Stabilität des Katalysators verbessert und die Dealumierung im Regenerator, wo hohe Temperaturen und Wasserdampf zugegen sind, gehemmt. Der Einsatz von Seltenerdmetallen bedingt mehr saure Zentren am Zeolith und erhöht damit die Aktivität des Katalysators. Dies führt zu einer generell höheren Konversion und selektiveren Bildung von Benzin und Koks. Jedoch nimmt die Oktanzahl des Benzins ab, da die sauren Zentren näher beieinander liegen und damit Wasserstoff-Übertragungen begünstigen. In Abbildung 15 ist dieser Zusammenhang nochmals grafisch dargestellt. Es sei hierbei angemerkt, dass die angeführten Zeolith-Typen nur näherungsweise bei den jeweiligen Größenordnungen equilibrieren. Jeder dieser Zeolith-Typen kann in der Herstellung mit verschiedenen Mengen von Ammoniumionen und/oder Seltenerdmetallen substituiert werden, wodurch sich auch die Größe der Elementarzelle ändert (Jones & Pujado, 2006).

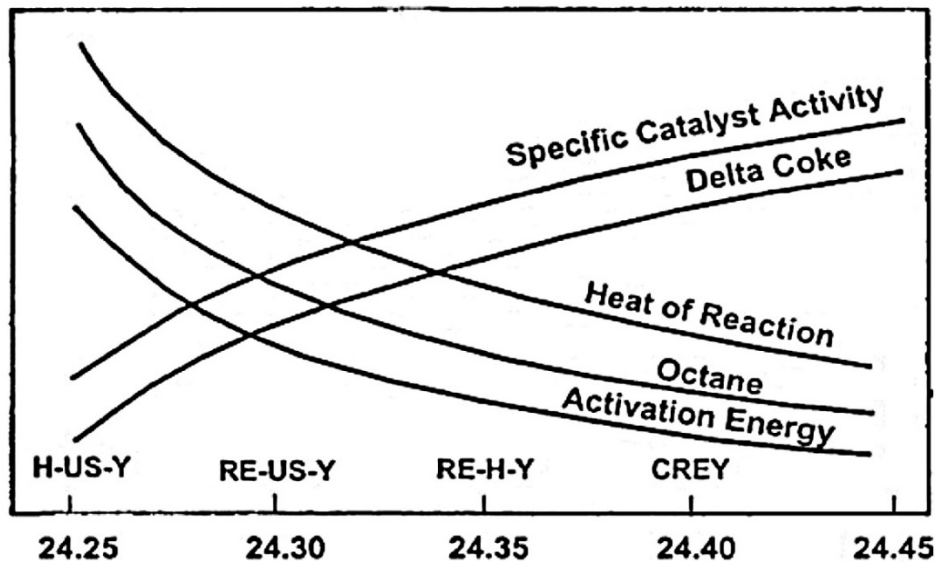


Abbildung 15: Effekt der UCS auf das Crackverhalten (Jones & Pujado, 2006)
 Hydrogen (H), Ultrastable (US), Rare earth (RE), Calcined (C)

2.6.3 Das Zeolith/Matrix-Verhältnis

Das Zeolith/Matrix-Verhältnis ist entscheidend für die Produktselektivität des Crackprozesses. Es muss an die Eigenschaften des Zeoliths und der Matrix angepasst sein. Letztlich kann über die Variation der verwendeten Komponenten ein maßgeschneiderter FCC-Katalysator synthetisiert werden, der an die chemische Zusammensetzung des Feeds angepasst ist. In Abbildung 16 ist die tendenzielle Verschiebung der Produktselektivität bei Variation des Z/M-Verhältnisses abgebildet.

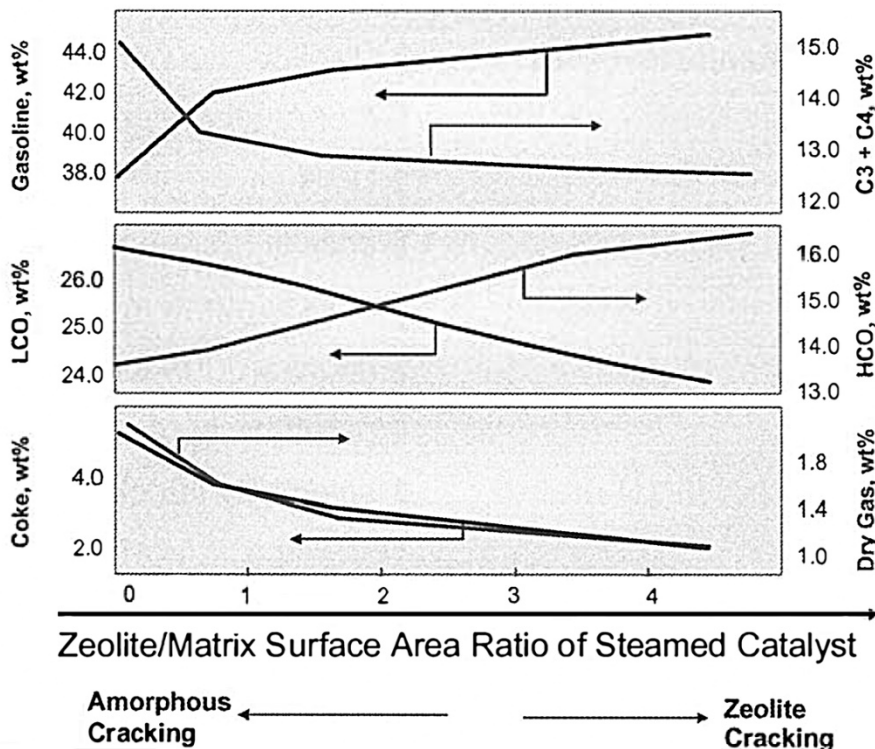


Abbildung 16: Produktselektivität bei Variation des Z/M-Verhältnisses (W.R. Grace & Company, 2010)

2.6.4 Die Formselektivität

Eine besondere Eigenschaft der verwendeten Zeolithe liegt in deren Funktion als Molekularsieb. Aufgrund der verschiedenen Porengrößen und -geometrien können die gebildeten Produkte des Crackprozesses durch Formselektivität beeinflusst werden. Die Formselektivität beeinflusst dabei die Größe und Gestalt der Moleküle, die im Porennetzwerk ein- und ausdiffundieren. Dies wirkt sich wiederum auf die Aktivität und Selektivität des Katalysators aus. Nach Scherzer (1990) können fünf verschiedene Effekte unterschieden werden (siehe Abbildung 17):

- Eduktselektivität: Lediglich Eduktmoleküle mit einer bestimmten Größe können in die Poren eindiffundieren.
- Produktselektivität: Lediglich Produktmoleküle mit einer bestimmten Größe können aus den Poren ausdiffundieren.
- Übergangszustandsselektivität: Bestimmte Crackreaktionen werden unterbunden, wenn die entstehenden Produkte zu groß für die Poren sind.
- Transitselektivität (nur ZSM-5): Aufgrund der unterschiedlichen Porengeometrie des Zeoliths (siehe Abbildung 13) diffundieren die Eduktmoleküle bevorzugt in ein bestimmtes Tunnelsystem ein und die Produktmoleküle diffundieren aufgrund ihrer Größe und Form bei einem anderen Tunnelsystem aus.
- Elektrostatische Selektivität: Aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung der Porenöffnung und des Dipolmoments der Eduktmoleküle können diese bevorzugt oder gehemmt eindiffundieren.

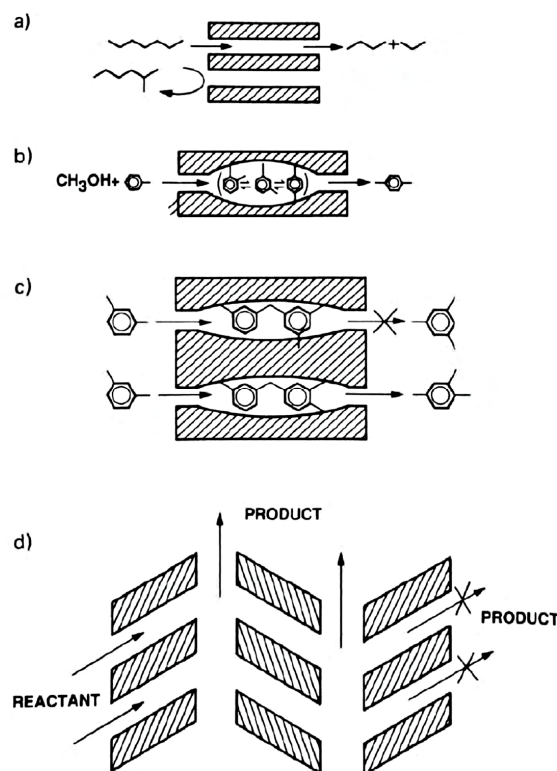


Abbildung 17: Formselektivität (Scherzer, 1990)

a) Eduktselektivität b) Produktselektivität
c) Übergangszustandsselektivität d) Transitselektivität (nur ZSM-5)

2.7 Prozessgrößen

Neben den schon beschriebenen Feed- und Katalysatoreigenschaften kann die Quantität und Qualität der FCC-Produkte durch die gezielte Variation bestimmter Prozessgrößen den Erfordernissen angepasst werden. Nachfolgend werden die relevantesten der abhängigen und unabhängigen Prozessgrößen kurz erläutert.

2.7.1 Reaktionstemperatur

Die Reaktionstemperatur ist eine der wichtigsten, pseudo-unabhängigen Prozessgrößen des katalytischen Crackens. Im Normalfall liegt die Reaktionstemperatur des FCC-Prozesses zwischen 490-560 °C. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zu einer gesteigerten Cracktiefe, einhergehend mit einer Zunahme der Konversion. Als Folge davon verringern sich die Anteile von höhersiedenden Fraktionen, wohingegen die Anteile der Crackgase zunehmen. In welchem Maße die Anteile des gebildeten Crackbenzins zu- oder abnehmen hängt im Wesentlichen davon ab, ob das Crackbenzin-Maximum schon überschritten wurde oder nicht. Jedenfalls nimmt der Olefin- und Aromatenanteil des Crackbenzins zu und bewirkt eine Erhöhung der Oktanzahl. Dies lässt sich auf die gesteigerte Dominanz des thermischen Crackens und der vermehrt stattfindenden Dehydrierung von Cycloalkanen zurückführen. Die Koksausbeute durchläuft mit steigender Reaktionstemperatur und konstanter Konversion ein Minimum. Bei tieferen Reaktionstemperaturen ist die Desorption der Zwischenprodukte von der Katalysatoroberfläche vermindert und führt dadurch zu einer höheren Koksausbeute. Bei höheren Reaktionstemperaturen nimmt die Koksausbeute aufgrund der höheren Reaktionsgeschwindigkeit und Cracktiefe wieder zu. Bei schweren Einsätzen mit hohem Aromatenanteil ist die Temperatur der minimalen Koksausbeute höher als bei leichteren Einsätzen (Seidel, 1994).

2.7.2 Vorwärmtemperatur des Feeds

Die Vorwärmung des Feeds erfolgt durch einen Wärmeaustauscher, der mit heißen Kreislaufströmen betrieben wird, und/oder durch Verwendung einer externen Heizquelle. Die maximale Vorwärmtemperatur ist dabei auf ca. 400 °C beschränkt, da ab dieser Temperatur thermische Crackreaktionen einsetzen. Durch die Feed-Vorwärmung wird zusätzliche Energie in den Crackprozess eingebracht. Die Vorwärmtemperatur übt einen entscheidenden Einfluss auf die Verdampfung des Feeds aus und muss daher an dessen Siedelage angepasst werden. Bei zu geringen Feed-Temperaturen besteht die Gefahr, dass nicht verdampfte „Tröpfchen“ bei Kontakt mit den Katalysatorpartikeln direkt zu Koks umgeformt werden. Bei zu hohen Feed-Temperaturen können sich unerwünschte Koksablagerungen im Vorwärmofen bilden.

2.7.3 Feed-Massenstrom

Der eingestellte Feed-Massenstrom ist primär bestimmend für die Verweilzeit der Kohlenwasserstoffe im Riser. Ebenso wird durch eine Veränderung des Feed-Massenstroms das C/O-Verhältnis beeinflusst. Durch eine Erhöhung des Feed-Massenstroms verringert sich die Kontaktzeit mit dem Katalysator, da die Geschwindigkeit der Kohlenwasserstoff-Dämpfe im Riser zunimmt. Einerseits können dadurch thermische Crackreaktionen, die in den nachgelagerten Anlagenteilen stattfinden, unterdrückt werden. Andererseits nimmt die

Konversion aufgrund der kürzeren Kontaktzeit ab. Industrielle FCC-Anlagen werden aus Gründen der Wirtschaftlichkeit immer mit dem maximal zulässigen Feed-Massenstrom betrieben, wobei zumeist die Kapazität des Regenerators oder der Gasverdichter-Anlage limitierend sind.

2.7.4 Rezirkulation

Im Regelfall nimmt mit steigender Konversion der gebildete Benzinanteil zu, durchläuft ein Maximum, und nimmt bei sehr hohen Konversionsgraden wieder ab. In der Raffineriesprache wird das Benzinmaximum auch als „overcracking point“ bezeichnet (siehe Abbildung 18). Die folgende Abnahme des Benzinanteils ist auf die erhöhte Stabilität der höhersiedenden Komponenten zurückzuführen. Während kaum noch Moleküle in die Benzinfraktion weiter gecrackt werden können, wird die schon bestehende Benzinfraktion durch sekundäre Folgereaktionen weiter zu Gasen zerlegt. Dieser Effekt kann durch Rezirkulation von HCO und GSO abgemildert werden. Durch die heutzutage verwendeten Zeolith-Katalysatoren wird das Konversionsmaximum bei Prozessbedingungen erreicht, unter denen Sekundärreaktionen noch nicht so ausgeprägt stattfinden. Aus diesem Grund werden moderne FCC-Anlagen bei verhältnismäßig geringer Rezirkulation betrieben. Höhere Rezirkulationsmengen werden vor allem bei einer zu niedrigen Regeneratortemperatur eingesetzt, da durch diese die Bildung von Koks zunimmt (Speight & Özüm, 2002).

2.7.5 Katalysatoraktivität

Die Katalysatoraktivität übt einen entscheidenden Einfluss auf das entstehende Produktspektrum aus. Einerseits wird der Katalysator während des Regenerationsprozesses dealumiert und verliert dadurch mit fortschreitender Betriebsdauer seine aktiven Zentren. Andererseits sammeln sich Schwermetalle auf der Oberfläche des Katalysators an und blockieren dabei die aktiven Zentren. Die Aktivität des Katalysators wird mittels MAT (Micro Activity Test) festgestellt. Bei zu niedriger Aktivität des Katalysators nimmt der Anteil der Benzinfraktion ab, einhergehend mit einer generellen Konversionsabnahme. Bei zu hoher Aktivität finden vermehrt Sekundärreaktionen statt, die zu einer Verringerung der Benzinfraktion zugunsten der Gasfraktion führen. Abgesehen vom alterungsbedingten Aktivitätsverlust des Katalysators wird dieser auch durch den anhaftenden Koks, der während des Crackprozesses gebildet wird, deaktiviert. Diese Form der Deaktivierung ist reversibel und kann durch Abbrennen der Koksschicht wieder aufgehoben werden. Dabei wird versucht, die Koksrestbelastung des regenerierten Katalysators so minimal wie möglich zu halten, damit die Vorteile der selektiven Produktbildung erhalten bleiben (Sadeghbeigi, 2000).

2.7.6 C/O-Verhältnis

Das C/O-Verhältnis ist eine einflussreiche, abhängige Prozessgröße des FCC-Prozesses. Es beschreibt das Verhältnis der eingesetzten Massenströme von Katalysator und Feed. Typische C/O-Verhältnisse liegen entsprechend der Prozesskonfiguration in einer Bandbreite von 4-12. Bei industriellen FCC-Anlagen wird es hauptsächlich durch den Wärmehaushalt des Crackprozesses beeinflusst, der seinerseits wiederum von sämtlichen anderen Prozessgrößen abhängig ist. Aufgrund dieser komplexen Verknüpfung können die auftretenden Effekte eines

veränderten C/O-Verhältnisses nicht für sich isoliert betrachtet werden, sondern müssen immer als Mischung von mehreren veränderten Prozessgrößen bewertet werden. Allgemein bekannt ist, dass bei einer Veränderung des C/O-Verhältnisses die Charakteristik des FCC-Prozesses beeinflusst wird. Bei einer Steigerung des C/O-Verhältnisses und ferner konstanten Prozessbedingungen nimmt die Konversion zu, was auf die erhöhte Dichte der aktiven Zentren im Riser zurückgeführt werden kann (Meyers, 2004). Gleichzeitig nimmt dabei auch der Koksanteil zu. Einerseits kann die Zunahme an Koks auf die erhöhte Konversion zurückgeführt werden. Andererseits werden vermehrt Kohlenwasserstoff-Moleküle, die in den Poren des Katalysators eingeschlossen sind, in den Regenerator verschleppt (Speight & Özüm, 2002). Folglich beruht der gebildete Koksanteil auf einer Mischung aus zwei verschiedenen Kokstypen, nämlich dem katalytischen Koks und dem C/O-Koks (siehe Kapitel 3.5.2).

2.7.7 Konversion

Die Konversion ist eine Funktion aller unabhängigen Prozessgrößen und aus diesem Grund eine abhängige Prozessgröße. In der Fachliteratur wird sie oft wie folgt definiert:

$$\text{Konversion} = \frac{\dot{m}_{\text{Gas}} + \dot{m}_{\text{Benzin}} + \dot{m}_{\text{Koks}}}{\dot{m}_{\text{Feed}}} \quad (2.12)$$

Diese Definition der Konversion beschreibt den Massenanteil des Feeds, der zu Benzin und leichteren Produkten gecrackt wurde, zuzüglich des Koksanteils. Jedoch stellt dies kein festgeschriebenes Gesetz dar. In einigen Veröffentlichungen ist die Konversion auch als der Massenanteil des Feeds definiert, der zu den favorisierten Produkten gecrackt wurde. In diesen Fällen wird auf den Koksanteil verzichtet und der LCO-Anteil unter Umständen miteinbezogen. Prinzipiell entsteht durch die verschiedenen Definitionen in Bezug auf die Einzelergebnisse kein Unterschied. Wenn jedoch Ergebnisse mit Konversionsangaben direkt verglichen werden soll, so müssen diese Unterschiede berücksichtigt werden.

Im normalen Anlagenbetrieb wird der Konversionsgrad durch folgende Prozessgrößen erhöht:

- Erhöhung der Risertemperatur
- Erhöhung des C/O-Verhältnisses
- Erhöhung der Katalysatoraktivität
- Längere Kontaktzeit zwischen Feed und Katalysator

Im Regelfall wird die Konversion durch die Anpassung aller Prozessgrößen maximiert, wobei aber beachtet werden muss, dass sich dadurch auch die Anteile der jeweiligen Produktfraktionen verschieben. So muss für jede Anlagenkonfiguration und jeden Feed die optimale Konversion, die das erforderliche Produktspektrum abdeckt, ermittelt werden. In Abbildung 18 ist der typische Verlauf der Ausbeuten an LPG und Benzin bei steigender Konversion dargestellt.

Die optimale Konversion wird dabei beim sogenannten „overcracking point“ erreicht. Bei industriellen FCC-Anlagen liegt die optimale Konversion im Bereich von 60-85 %.

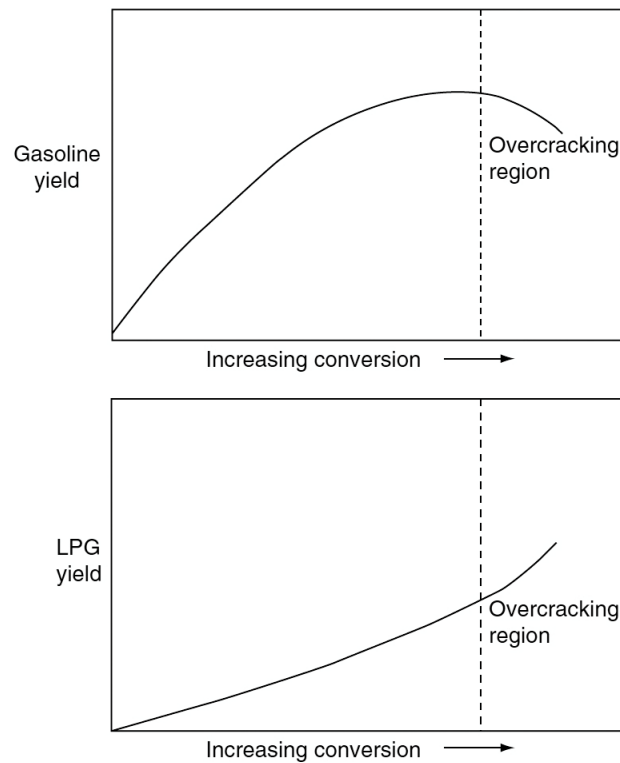


Abbildung 18: Optimale Konversion (Speight, 2006)

2.7.8 Kontaktzeit zwischen Feed und Katalysator

Die typische Verweilzeit der Kohlenwasserstoffe, bezogen auf den Zustand am Riser-Austritt, beträgt bei modernen Riser-Systemen ca. 1-3 s. Die Verweilzeit des Katalysators ist üblicherweise ca. 1,5-3,5-mal länger als die der Kohlenwasserstoffe und vom Grad der Rückvermischung abhängig. Bei einer zu langen Kontaktzeit besteht die Gefahr, dass sich die gebildete Benzinfraktion zugunsten der Gasfraktion verringert. Ebenso treten durch die Verlängerung der Verweilzeit thermische Crackreaktionen ausgeprägter auf, was zu einer Erhöhung der Raffineriegasausbeute führt (Sadeghbeigi, 2000).

In Abbildung 19 sind die typischen Verläufe der Produktbildung mit Bezug auf die Verweilzeit schematisch dargestellt.

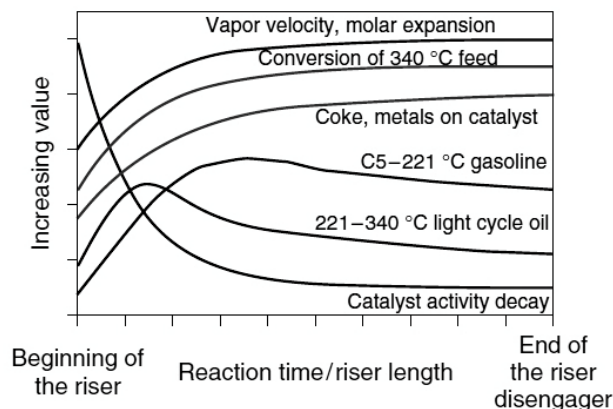


Abbildung 19: Verlauf der Produktbildung (Cejka et al., 2010)

3. Der RFCC-Prozess: Konversion von schweren Einsätzen

Zur Konversion von Einsätzen mit schwerem Charakter steht nach dem Stand der Technik eine Vielzahl an Optionen zur Verfügung. Eine der Optionen nimmt dabei im Rahmen dieser Dissertation eine zentrale Rolle ein: der RFCC-Prozess. Bei diesem Prozess handelt es sich um eine Variante des konventionellen FCC-Prozesses, die speziell auf die Konversion von Top- bzw. Vakuumrückständen ausgelegt ist. Die frühe Entwicklung des RFCC-Prozesses reicht bis in 1960er Jahre zurück. Der flächendeckende Einsatz dieser Technologie fand aber erst Mitte der 1970er Jahre statt. Obwohl seit dieser Blütezeit nahezu 40 Jahre vergangen sind, ist die Anwendung des RFCC-Prozesses aktueller denn je. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die noch verbliebenen Rohölreserven einen immer schwerer werdenden Charakter aufweisen. Darüber hinaus wird zur Erreichung der Klimaziele an der katalytischen Konversion von biogenen Einsätzen geforscht, die entsprechend ihrer vorgelagerten Herstellungsverfahren einen ebenso schweren Charakter innehaben können.

3.1 Historische Entwicklung

Die ersten Versuche zur Entwicklung eines Heavy Oil Crackers (HOC) wurden von M.W. Kellogg und Phillips Petroleum in der Borger Raffinerie (Texas, USA) zu Beginn der 1960er Jahre unternommen. Das ursprüngliche Konzept sah vor, dass der HOC-Prozess zur Feed-Vorbehandlung für den schon vorhandenen FCC-Prozess eingesetzt wird. Dabei sollte der atmosphärische Rückstand zuerst vom HOC-Prozess in schweres Gasöl konvertiert werden, welches dann wiederum dem FCC-Prozess zugeführt wird. Ferner berücksichtigte man schon vorab, dass der Regenerator durch die erhöhte Koksausbeute überlastet werden könnte. Aus diesem Grund wurden in der dichten Phase des Regenerator-Katalysatorbettes Kühlschlangen installiert. Diese wurden während des Betriebs mit Wasser durchströmt, wodurch dieses verdampfte und dem Katalysatorbett die überschüssige Wärme entzog.

Bei der ersten Inbetriebnahme der HOC-Anlage kamen erstaunliche Ergebnisse zutage. Obwohl das entstandene Produktspektrum gewisse Unterschiede zum klassischen FCC-Prozess aufwies, fand die katalytische Konvertierung der schweren Rückstandsöle auf ähnliche Art und Weise statt. Die ausgeprägte Tendenz zur Koksbildung war den Erwartungen entsprechend. Zusätzlich führten die Schwermetallkomponenten der Rückstandsfraction zu einer Vergiftung des Katalysators und damit zu einer erhöhten Ausbeute an Raffineriegasen, insbesondere der Wasserstoffausbeute (Wilson, 1997).

Dieser erste Entwicklungsschritt zur Realisierung des RFCC-Prozesses (Anm.: HOC ist die spezielle Bezeichnung von Kellogg) war ein sehr großer Erfolg. Der wirkliche Durchbruch dieser Technologie erfolgte aber erst in der Mitte der 1970er Jahre. Zu dieser Zeit war der Rohölhandel von der Ölpreiskrise geprägt, die zu massiven Preissteigerungen beim Rohöl führte. Der Bedarf an schweren Brenn- und Treibstoffen nahm signifikant ab, wohingegen die Nachfrage an Treibstoffen und Grundchemikalien stark zunahm. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass ca. 2/3 der weltweit vorhandenen Ölreserven einen schweren Charakter aufweisen (Magee & Mitchell, 1993). Angesichts der neuen Wirtschaftslage musste die Infrastruktur der Raffinerien dahingehend verändert werden, dass die eingesetzten Rohöle möglichst vollständig zu Benzin und anderen wertvollen Produkten konvertiert werden

konnten („cracking the bottom of the crude barrel“). Der hohe Bedarf an RFCC-Anlagen führte dazu, dass auch UOP (Universal Oil Products) und Total Petroleum (später IFP Stone & Webster) ihre eigenen Entwicklungen am Markt präsentierten. Etwas später, in der Mitte der 1980er Jahre, begann dann auch Shell mit der Entwicklung von RFCC-Anlagen.

3.2 RFCC-Anlagen

Das vorliegende Kapitel soll einen kurzen Überblick über die kommerziell erfolgreichsten Anlagenvarianten des RFCC-Prozesses geben. Die Anlagenbeschreibungen wurden dabei zu großen Teilen von Marcilly & Bonifay (1996) übernommen.

Generell betrachtet sind im Vergleich zum konventionellen FCC-Prozess folgende Faktoren von besonderer Bedeutung (Marcilly & Bonifay, 1996):

- Die erhöhten Anteile an Schwermetallkomponenten führen zu einer schnelleren Katalysatorvergiftung und daher zu einem hohen Katalysatorverbrauch. Dieses Problem kann zum Teil über die Modifikation des Katalysators und durch Verwendung spezieller Additive gelöst werden.
- Die eingesetzten Rückstandsfraktionen tendieren zu einer ausgeprägten Koksbildung. Dieses Problem kann durch die Installation spezieller Kühlsysteme inner- und außerhalb des Regenerators bis zu einem gewissen Grad behoben werden. Andernfalls sind ein oder mehrere Vorbehandlungsschritte des Feeds unumgänglich.
- Ein hoher Anteil der Rückstandsfraktion ist durch eine Siedepunktlage jenseits der Cracktemperatur charakterisiert. Durch die Anwendung von ausgeklügelten Einspritzungssystemen kann der Verdampfungsvorgang verbessert werden. Hierzu besteht ebenso die Notwendigkeit einer höheren Mischzonentemperatur als beim FCC-Prozess.
- Die erhöhten Anteile an Schwefel und Stickstoff bedingen schlechte Abgaswerte, welche durch die Vorbehandlung des Feeds und durch Einsatz von Katalysatoradditiven vermindert werden können.

3.2.1 Kellogg HOC-Prozess

In Abbildung 20 sind die Modelle Orthoflow F und HOC von Kellogg schematisch dargestellt. Der Aufbau der HOC-Anlage ist sehr an das Modell „Orthoflow F“, welches für das klassische VGO-Cracken verwendet wird, angelehnt. Die Unterschiede können folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Feed-Einspritzung: Aufgrund der höheren Viskosität der Rückstandsfraktionen wurde das Einspritzungssystem modifiziert, sodass der Feed optimal zerstäubt wird. Zusätzlich werden größeren Mengen an Prozessdampf verwendet, da dies die Verdampfung des Feeds fördert.

- Multi-Stage Stripping: Der Stripper der HOC-Anlage ist zweistufig aufgebaut. In der ersten Stufe kann ein Großteil der am Katalysator anhaftenden Kohlenwasserstoffe durch den Prozessdampf entfernt werden. Die zweite Stufe befindet sich näher am Regenerator und strippt deshalb bei höherer Temperatur. Ebenso ist sie für eine längere Verweilzeit des Katalysators ausgelegt. Durch die Kombination dieser Eigenschaften können schwerer gebundene Kohlenwasserstoffe besser desorbiert bzw. abgecrackt werden.
- Regenerator: Die überschüssige Wärme des Koksabbrandes wird durch außen- und innenliegende Katalysatorkühlsysteme (siehe Abbildung 21) abgezogen und zur Erzeugung von Prozessdampf genutzt. Die Kapazität des innenliegenden Kühlsystems ist an die typische Koksbildungsrate des Systems angepasst, damit die blasenbildende Wirbelschicht des Regenerators nur minimalst gestört wird. Das äußere Kühlsystem dient als Zusatz und kann bei Überschreiten der Regenerator Temperatur sowie bei Störungen des inneren Kühlsystems zugeschaltet werden.

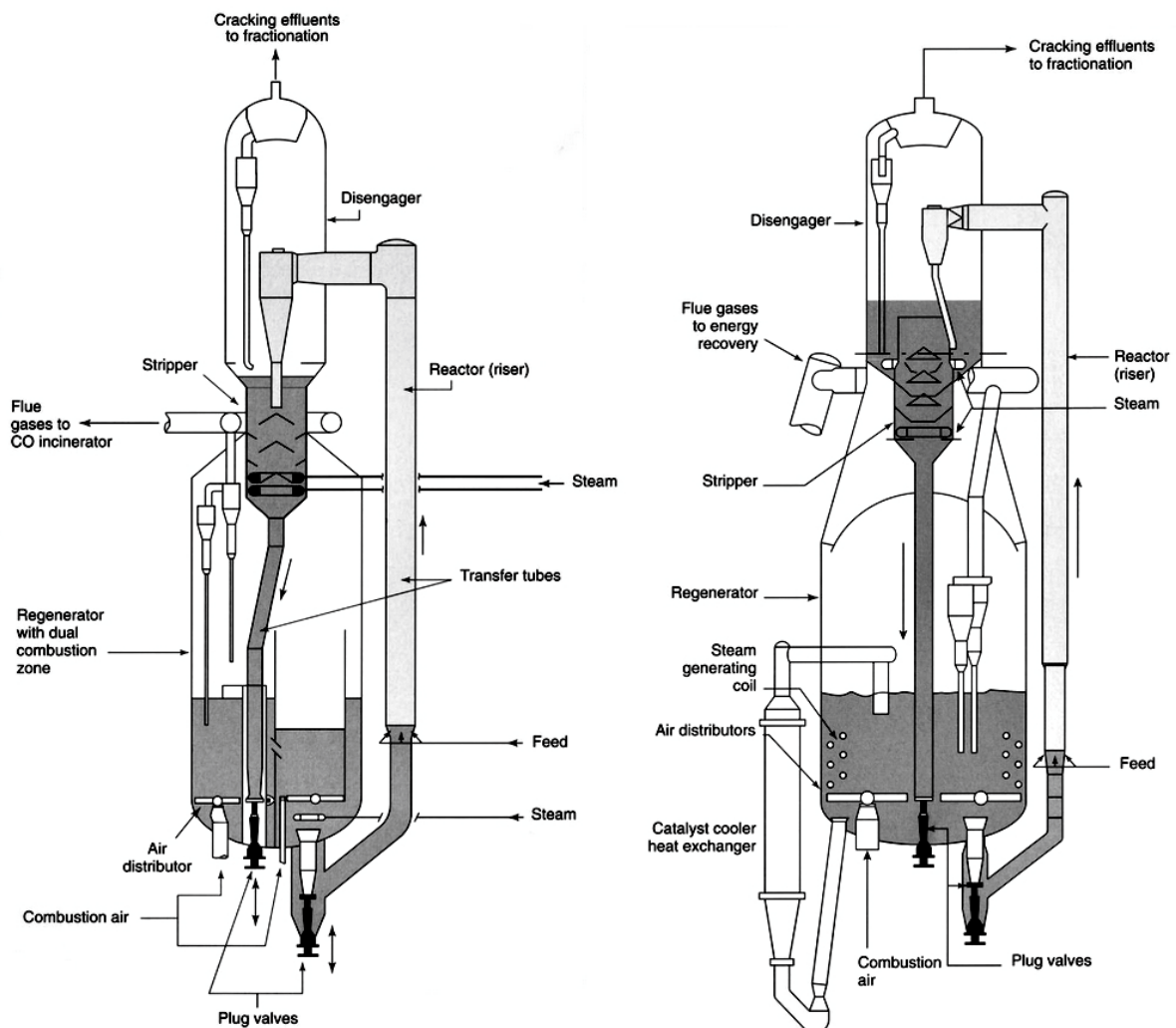


Abbildung 20: FCC-Anlagen von Kellogg (Leprince, 2001)
 Orthoflow F (links), HOC-Prozess (rechts)

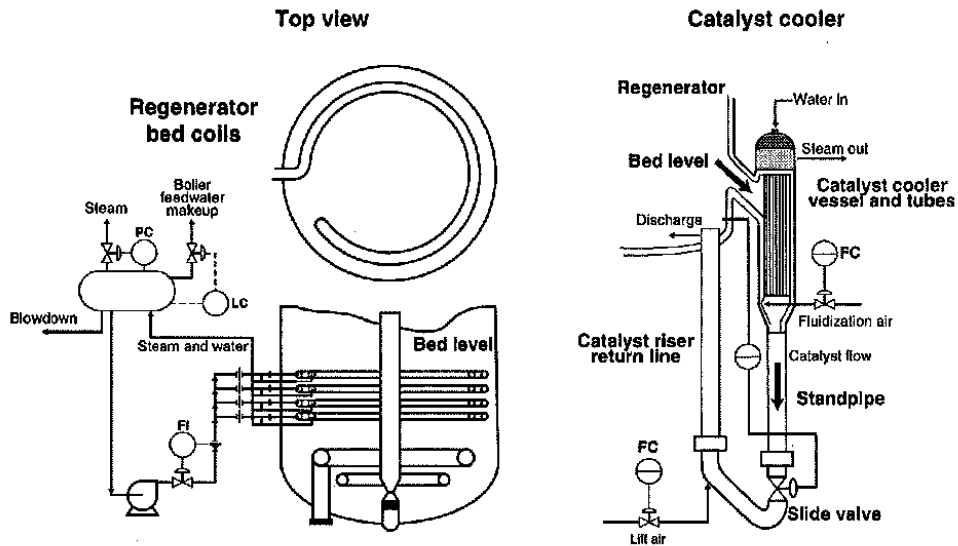


Abbildung 21: Inneres und äußeres Kat-Kühlsystem (Marcilly & Bonifay, 1996)

3.2.2 Shell LR-FCC

Die erste Long-Residue FCC-Anlage von Shell wurde 1988 in der Stanlow-Raffinerie (Großbritannien) in Betrieb genommen. In Abbildung 22 ist eine Prinzipskizze dieser Anlage dargestellt.

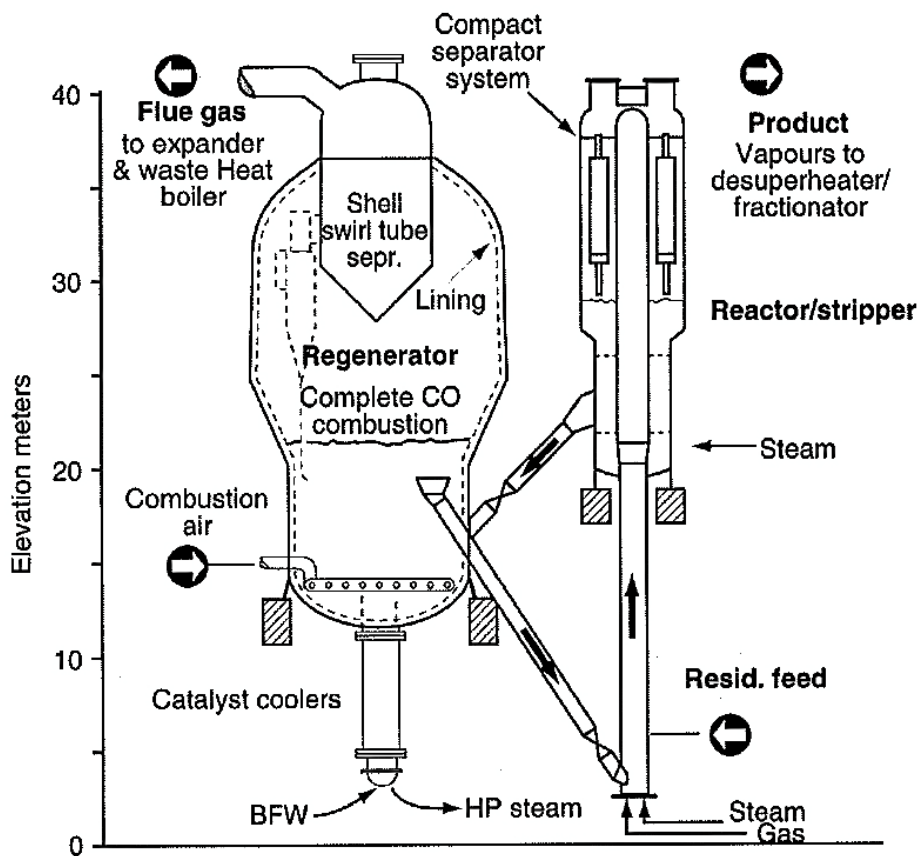


Abbildung 22: Shell LR-FCC (Marcilly & Bonifay, 1996)

Die wichtigsten Kenndaten dieser Anlage sind:

- Eine Kombination aus einem speziellen Trennsystem und einem Zyklonsystem am Ende des Risers sorgen für eine äußerst schnelle Abtrennung der Katalysatorpartikel. Dadurch werden thermische sowie katalytische Post-Crackreaktionen nahezu vollständig unterdrückt.
- Der Stripper ist mehrstufig aufgebaut und mit speziellen Einbauten versehen.
- Der einstufige Regenerator ist für Temperaturen bis 750 °C ausgelegt und unterhalb des Kessels mit einem Back-Mixing-Kühlsystem ausgestattet. Die Partikelabscheidung des Regenerators basiert auf internen Zyklonen und einem Swirl-Tube-System.

3.2.3 Ashland-UOP RCC-Prozess

Der Reduced Crude oil Conversion-Prozess wurde von Ashland und UOP gemeinsam Ende der 1970er Jahre entwickelt. Nach Testversuchen an einer Pilotanlage wurde 1983 die erste kommerzielle Anlage in der Raffinerie von Catlettsburgh (Kentucky, USA) in Betrieb genommen. In Abbildung 23 ist das Schema der Anlage illustriert.

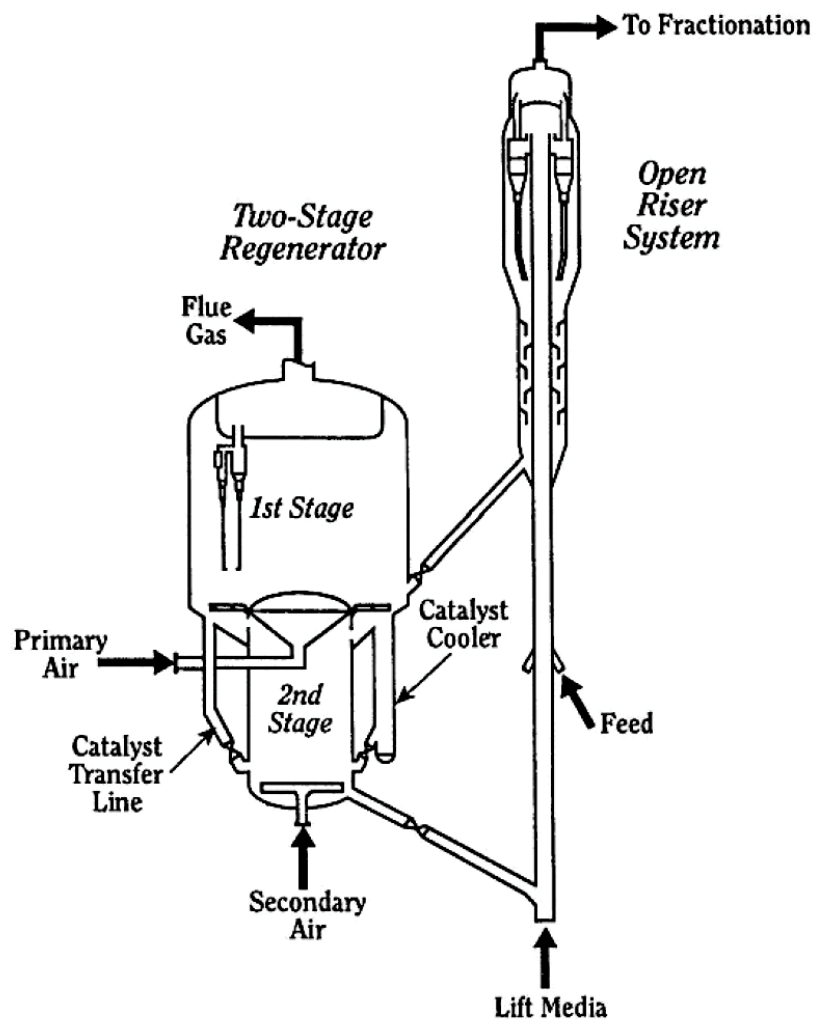


Abbildung 23: Ashland-UOP RCC-Anlage (Gary & Handwerk, 2001)

Die RCC-Anlage besitzt folgende Schlüsselmerkmale:

- Riser: Der regenerierte Katalysator tritt in den Riser ein, wo er noch vor der Feed-Einspritzung durch einen niedrig siedenden Kohlenwasserstoff vorfluidisiert wird. Kurz danach erfolgt die Feed-Einspritzung aus mehreren radial um den Riser angeordneten Düsen. Durch die Vorverdünnung des Katalysators kommt es zu einem optimalen Kontakt mit den Feed-Tröpfchen.
Der Riser ist am Ende offen und besitzt Seitenausgänge, die in den Zyklonen enden. Diese spezielle Anordnung führt zu einer rapiden Partikelabscheidung. Die Katalysatorpartikel treten am Ende des Risers aus, während die Produktgase seitlich in die Zyklone geführt werden. Der Leerraum über dem Stripper ist mit Prozessdampf befüllt, der im Gegenstrom über die Zyklone in den Riser entweicht. Dadurch werden die Produktgase vom Stripper fern gehalten.
- Regenerator: Der Regenerator ist in zwei Verbrennungszonen unterteilt. Jede dieser Verbrennungszonen hat einen eigenen Luftverteiler, die Abgase beider Zonen strömen jedoch über dasselbe Zyklonsystem aus dem Regenerator. Der mit Koks beladene Katalysator tritt in die obere Verbrennungszone ein, wo der Wasserstoffanteil nahezu komplett und der Kohlenstoff- bzw. Schwefelanteil zu 80-90 % verbrannt wird. Das Verhältnis von CO_2/CO ist einstellbar, wodurch die Anteile der Verbrennungswärme gezielt gesteuert werden können. Die Verbindung der ersten und zweiten Verbrennungszone erfolgt über zwei externe Verbindungsleitungen. Eine davon wird heiß und die andere kalt betrieben, wobei der Katalysatorkühler an der kalten Verbindungsleitung sitzt.

3.2.4 IFP – Stone & Webster R2R-Prozess

Die ursprüngliche Form des R2R-Prozesses (Riser2Regenerator) wurde von Total Petroleum entwickelt. Zu Beginn der 1980er Jahre erfolgten erste Testversuche in den Raffinerien von Arkansas City (Kansas, USA) und Ardmore (Oklahoma, USA). In Abbildung 24 ist der Prozess schematisch dargestellt.

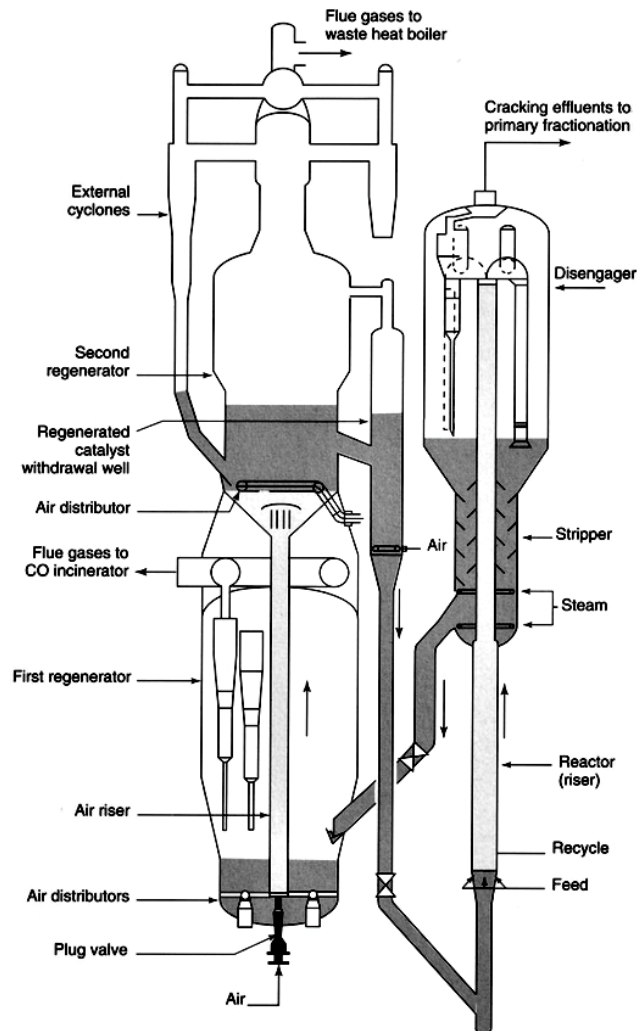


Abbildung 24: IFP-Stone & Webster R2R-Prozess (Leprince, 2001)

Der R2R-Prozess weist folgende Leistungsmerkmale auf:

- Riser: Der regenerierte Katalysator wird mittels Prozessdampf vorfluidisiert und sehr homogen mit dem fein zerstäubten Feed in Kontakt gebracht. Die Einspritzung des Feeds erfolgt generell im Gleichstrom, sollte jedoch bei sehr kurzen Kontaktzeiten und höheren Risertemperaturen vorzugsweise im Gegenstrom ausgeführt werden. Für die effektive Verdampfung des Feeds sind hohe Temperaturen in der Mischzone notwendig. Im Regelfall ist die Temperatur der Mischzone um die 40-80 °C höher als die am Riser-Austritt. Wenn der Feed vollständig verdampft ist und die großen Kohlenwasserstoff-Moleküle schon etwas vorgecrackt wurden, sollte die Temperatur zur Unterdrückung von thermischen Crackreaktionen wieder abgesenkt werden. Dieser

Quench erfolgt durch Einspritzung eines kalten, niedrig siedenden Kohlenwasserstoff-Kreislaufstroms knapp oberhalb der Mischzone. Als Folge davon sinkt die Riser-Austrittstemperatur ab, wodurch das C/O-Verhältnis automatisch nachgeregelt wird und noch mehr Wärme zur Verdampfung des Feeds bereitstellen kann. Am Ende des Risers befindet sich ein horizontaler Schwerkraftabscheider – auch Ramshorn genannt, der die Produktgase und Katalysatorpartikel äußerst effektiv voneinander trennt.

- Regenerator: Der Regenerationsprozess ist zweistufig aufgebaut. In der ersten Stufe erfolgt die Luftzufuhr unterstöchiometrisch, sodass ungefähr 50-70 % des Kohlenstoffanteils abgebrannt werden und das Temperaturniveau nicht über 700 °C steigt. Dabei werden ca. 90-95 % des Wasserstoffanteils mitverbrannt. Dieser Betriebsmodus ist sehr vorteilhaft, da aufgrund der angewendeten Teilverbrennung Temperaturexkursionen des Regenerators vermieden werden. Ferner erfolgt die nahezu vollständige Umsetzung des Verbrennungswassers bei eher niedriger Temperatur und führt somit zu keiner Katalysatorschädigung.

Im Gegensatz zum RCC-Prozess besitzt die erste Stufe des Regenerators einen eigenen Abzug. Die zweite Stufe wird mit geringem Sauerstoffüberschuss und bei einer Temperatur von ca. 750 °C betrieben. Prinzipiell kann die Temperatur aber auch noch auf bis zu 810 °C gesteigert werden, da schon mehr als die Hälfte des Kohlenstoffanteils verbrannt wurde und nahezu kein Verbrennungswasser mehr gebildet wird. Daher ist für dieses Regenerationssystem kein zusätzlicher Kühler notwendig, sofern der Conradsen-Koksanteil unter 7 % liegt. Andernfalls muss ein zusätzliches Kühlsystem zugeschaltet werden.

3.3 Charakterisierung von schweren Einsätzen

3.3.1 Typische Kennzahlen

Nachfolgend werden die wichtigsten Kennzahlen zur Charakterisierung von schweren Einsätzen kurz beschrieben.

Relative Dichte (SG) und API-Dichte

In der Raffinerietechnik ergibt sich die relative Dichte aus der Dichte des Rohöls bezogen auf die Dichte des Wasser bei 1 atm und 15,5 °C:

$$d_{15,5\text{ °C}} = \frac{\rho}{\rho_0} \quad (3.1)$$

Zur weiteren Charakterisierung des Rohöls wird üblicherweise die Dichte in °API angegeben:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d} - 131,5 \quad (3.2)$$

Dabei werden folgende Bereiche unterschieden:

- > 31,1 °API: leichtes Rohöl
- < 31,1 °API und > 23,2 °API: mittleres Rohöl
- < 23,2 °API: schweres Rohöl

Im Allgemeinen nimmt die Crackfähigkeit eines Feeds bei steigender °API zu.

Watson K (oder auch UOP K)

Der K-Faktor klassifiziert ein Rohöl nach seinem paraffinischen, naphthenischen und aromatischen Charakter.

$$K = \frac{\sqrt[3]{1,8 * T_b}}{d} \quad (3.3)$$

T_b gewichtete Siedetemperatur [K]

d relative Dichte

Bei Kohlenwasserstoffgemischen errechnet sich die gewichtete Siedetemperatur wie folgt:

$$T_b = \frac{T_{10} + T_{30} + T_{50} + T_{70} + T_{90}}{5} \quad (3.4)$$

Die jeweiligen Siedetemperaturen sind bei den entsprechenden Massenanteilen in Kelvin zu entnehmen (Riazi, 2005).

Nach Meyers (2004) werden bei den FCC-Einsätzen folgende Bereiche unterschieden:

- $< 11,3$: vorwiegend aromatischer Charakter, schlechte Crackeigenschaften
- $\approx 11,5$: naphthenischer Charakter, mittelmäßige Crackeigenschaften
- $> 12,0$: vorwiegend paraffinischer Charakter, gute Crackeigenschaften

Die angegebenen Grenzen werden in der einschlägigen Literatur sehr verschieden angegeben und stellen nur Richtwerte dar. Die Crackfähigkeit eines Feeds nimmt mit steigendem K-Wert zu.

Anilinpunkt:

Anilin ist ein aromatisches Amin (siehe Abbildung 25). Es mischt sich mit Kohlenwasserstoffgemischen bei einer bestimmten Temperatur, dem sogenannten Anilinpunkt. Dazu wird eine 50/50-Mischung aus Anilin und einer Ölprobe hergestellt. Diese wird solange erhitzt, bis sie einphasig ist. Danach lässt man die Probe abkühlen bis eine Trübung auftritt. Jene Temperatur, bei der die Trübung auftritt, wird als Anilinpunkt bezeichnet. Bei vorwiegend paraffinischen Ölproben liegt der Anilinpunkt höher als bei vorwiegend aromatischen Ölproben. Der Anilinpunkt der Naphthene und Olefine liegt dazwischen. Generell steigt der Anilinpunkt einhergehend mit dem Molekulargewicht. Ein Anilinpunkt über 93 °C weist auf einen paraffinischen Charakter hin, ein Anilinpunkt unter 65 °C lässt einen aromatischen Charakter erkennen (Sadeghbeigi, 2000).

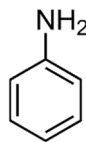


Abbildung 25: Anilin

Bromzahl:

Die Bromzahl gibt Auskunft über den Olefingehalt des Feeds. Dabei handelt es sich um eine qualitative Messmethode, da Brom auch mit basischen Stickstoffverbindungen und aromatischen Schwefelverbindungen reagiert. Die Bromzahl ist das Verhältnis der reagierenden Brommenge in Gramm bezogen auf 100 Gramm Probe. Als generelle Faustregel gilt, dass der wahre Olefinanteil ungefähr der halben Bromzahl entspricht (Sadeghbeigi, 2012). Die Bromzahl liegt üblicherweise in folgenden Größenordnungen vor:

- < 5 für hydrierte Feeds
- 10 für schwere Vakuumgasöle
- 50 für Cokergasöle

Conradsen-Koksrückstand (CCR):

Prinzipiell stehen mehrere genormte Testverfahren zur Bestimmung des Koksrückstandes eines Feeds zur Verfügung. Jedoch ist keines der Testverfahren wirklich in der Lage, den tatsächlichen Koksanteil eines Feeds vorherzusagen. Dennoch ist der Conradsen-Test sehr populär und wird in der Raffinerietechnik sehr oft als Vergleichsmaßstab herangezogen. Bei diesem Verfahren wird der gewogene Feed in einer genormten Apparatur verdampft und bei sehr hoher Temperatur zersetzend destilliert. Die verbliebenen Rückstände werden dann nochmals gewogen und auf die Ausgangsmasse bezogen. Typische Vakuumgasöle weisen dabei Werte um die 0,5 % Rückstand auf. Schwere Öle können entsprechend ihres chemischen Charakters Werte bis 15 % und höher erzielen. Ein Nachteil dieses Testverfahrens ist, dass nur der thermische Koksanteil abgeschätzt wird und der katalytische Koksanteil überhaupt nicht berücksichtigt ist.

3.3.2 Konventionelle schwere Einsätze

Schwere Einsätze weisen gegenüber den Leichtereren höhere Anteile an Schwermetallen und Koksrückständen auf. Deshalb findet eine erste Beurteilung der Crackfähigkeit dieser Einsatzstoffe anhand dieser Eigenschaften statt. In der einschlägigen Literatur werden die schweren Einsätze zumeist in vier verschiedene Kategorien unterteilt (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Klassifizierung von schweren Einsätzen in Anlehnung an (Furimsky, 2007)

Metalle (V + Ni)	CCR	benötigtes Upgrading
ppm	m%	
< 30	1 - 10	Ohne Upgrading prozessierbar
30 - 150	10 - 20	Deasphaltierung und Hydrierung notwendig
150 - 500	> 20	Deasphaltierung und tiefere Hydrierung notwendig
> 500	> 20	Deasphaltierung und thermische Behandlung

Aufgrund der komplexen und verschiedenartigen Zusammensetzung der Einsätze sind die angegebenen Bereiche in Tabelle 4 als grobe Richtwerte zu verstehen. Die meisten Einsätze mit weniger als 30 ppm an Vanadium und Nickel können ohne weitere Vorbehandlungsschritte direkt prozessiert werden. Sofern der Koksrückstand weniger als 2,5-3 m% beträgt, sollte dies sogar in einer konventionellen FCC-Anlage möglich sein (Marcilly & Bonifay, 1996). Bei bestimmten Rohölsorten, wie z. B. der Nordsee Efofisk, sind die Anteile der Schwermetalle so gering, dass deren atmosphärische Rückstandsfraktion sogar ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt werden kann (Furimsky, 2007). Jedoch ist dies nur bei einem sehr geringen Anteil der weltweit vorhandenen Rohölsorten möglich, wie Abbildung 26 zu erkennen gibt. Bei höheren Anteilen an Schwermetallen und Koksrückständen ist der direkte Einsatz im RFCC-Prozess ohne Vorbehandlungsschritte nicht möglich. Vorrangiges Ziel der Vorbehandlung ist, dass das H/C-Verhältnis der Rückstandsfraktion erhöht wird und die vorhandenen Schadstoffkonzentrationen verringert werden.

Zur Erhöhung des H/C-Verhältnisses stehen dabei zwei verschiedene Möglichkeiten, die einzeln oder kombiniert angewendet werden können, zur Verfügung:

- Entfernung von Kohlenstoff durch thermische und extrahierende Verfahren, wie z. B.
 - Visbreaking
 - Delayed Coking
 - Flexi-Coking
 - Deasphalting
- Hinzufügen von Wasserstoff durch Hydrierprozesse und Hydrocrackverfahren, wie z. B.
 - Hyvahl
 - Veba Combi-Cracking
 - Cash
 - Aquaconversion

Die Anwendung dieser Prozesse führt neben der Erhöhung des H/C-Verhältnisses auch zu einer Verminderung der Schadstoffkonzentrationen, da diese in den hohen Siedelagen besonders ausgeprägt auftreten. Jedoch muss bedacht werden, dass auch die eingesetzten Katalysatoren der hier aufgezählten Hydrierverfahren teilweise sehr empfindlich auf Schwermetalle reagieren. Deshalb sind ab einer gewissen Schwermetallkonzentration nur noch thermisch basierte bzw. extrahierende Verfahren zulässig.

In diesem Zusammenhang ist das Deasphalting-Verfahren zur Entfernung der Asphaltene besonders hervorzuheben. Die Asphaltene sind sehr komplexe, hocharomatische Moleküle und zählen zu den typischen Koks-Precursoren des katalytischen Crackprozesses. Bei der Deasphaltierung wird durch Einsatz eines Lösungsmittels (typischerweise C₃-C₇) der Anteil der Asphaltene in der Rückstandsfraktion reduziert, wobei die Wahl des Lösungsmittels oder eine Kombination von Lösungsmitteln an den Einsatzstoff und das gewünschte Ergebnis angepasst werden muss. Das Produkt dieses Prozesses wird als deasphalted oil (DAO) bezeichnet und weist wesentlich bessere Crackeigenschaften auf (Speight, 2009).

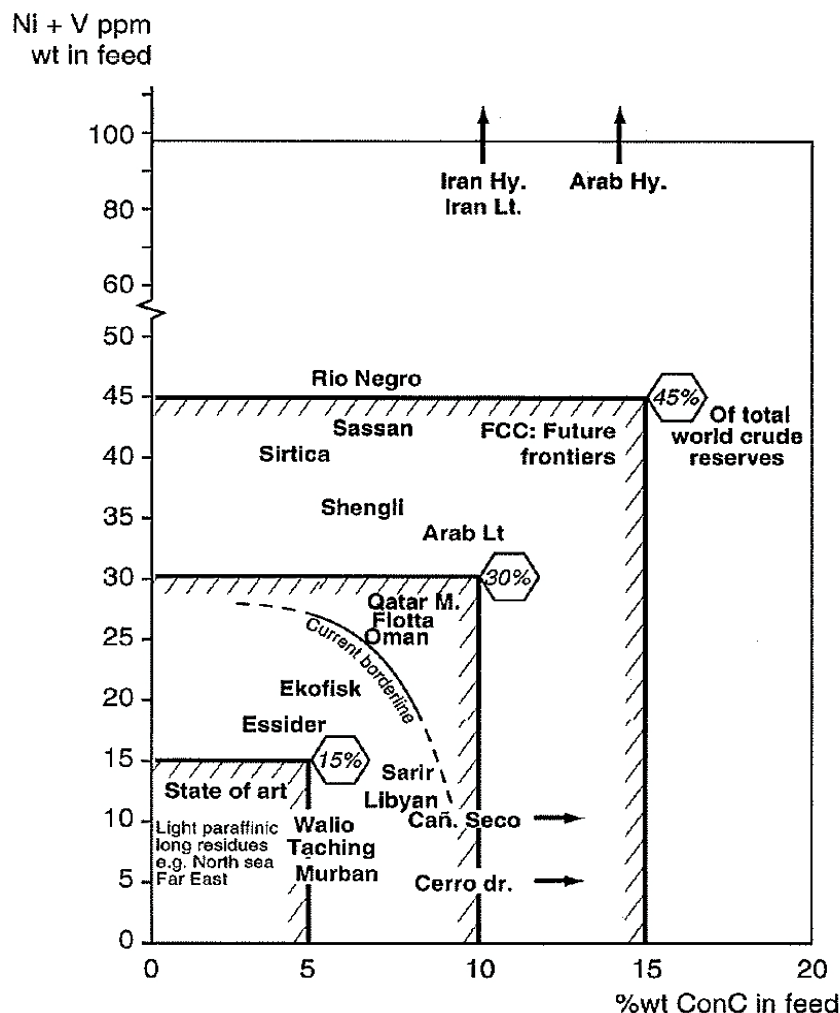


Abbildung 26: Rückstandsfraktionen 370+ °C - Eigenschaften im Verhältnis zur Prozessfähigkeit (Khouw et al., 1991)

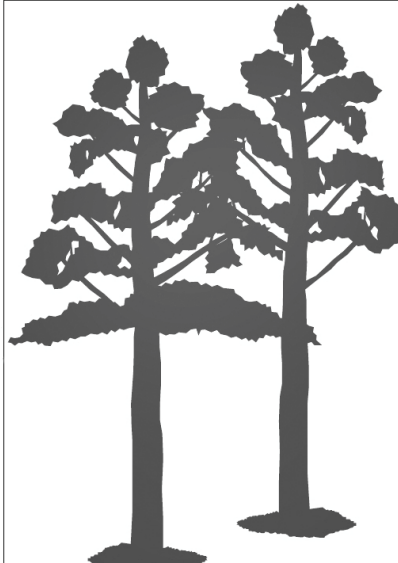
In Abbildung 26 sind die verschiedenen Rückstandsfraktionen und deren Charakteristik der Prozessfähigkeit gegenübergestellt. Es ist sehr gut zu erkennen, dass der Anteil der Rückstandsfraktionen, die eine gute Crack- und somit auch Prozessfähigkeit aufweisen, eher gering ist. Die zukünftige Entwicklung des RFCC-Prozesses orientiert sich deshalb an der direkten Aufarbeitung von Rückstandsfraktionen mit einem hohen Kontaminationsgrad. So konnte in jüngerer Vergangenheit die Schwermetalltoleranz der sogenannten „bottom cracker“ Katalysatoren wesentlich angehoben werden.

Neben den oben beschriebenen Feed-Eigenschaften, die eine grobe Voreinstufung erlauben, sind noch weitere Kriterien zur Einschätzung der Prozessfähigkeit notwendig. Folgende wichtige Feed-Eigenschaften sollten ebenso berücksichtigt werden (Marcilly & Bonifay, 1996):

- Der Wasserstoffanteil gibt zu erkennen, wie hoch das Potenzial für die selektive Produktbildung ist.
- Die relative Dichte, der Anilinpunkt und der K-Faktor geben zwar nur bedingt Auskunft über die Feed-Qualität, stellen jedoch trotzdem wertvolle Informationen über den aromatischen bzw. paraffinischen Charakter des Feeds dar.
- Der Schwefelanteil ist für die Prozessfähigkeit eines Feeds von geringerer Bedeutung, beeinflusst aber die Produktqualität und die Regeneratoremissionen. Unter Umständen führt ein höherer Schwefelanteil auch zu höheren Koksausbeuten.
- Der Stickstoffanteil, allem voran der basische Stickstoffanteil, führt zu Katalysatorvergiftungen und folglich zu Konversionsverlusten. Die Stickstoffkomponenten erhöhen auch die Regeneratoremission und den Koksanteil.

3.3.3 Biogene schwere Einsätze

Neben den in Kapitel 2.5.1.2 vorgestellten biogenen Einsätzen ist auch die Umsetzung von fester, holzartiger Biomasse ein zentrales Thema im Bereich des katalytischen Crackens. Der Einsatz von Biomasse kann zur Entwicklung eines nachhaltigen Energiekonzepts einen wesentlichen Beitrag leisten. Im Speziellen wäre es wünschenswert, wenn feste Biomasse direkt in klimaneutrale Treibstoffe und chemische Grundstoffe umgewandelt werden könnte. Dies stellt jedoch ein schwieriges Unterfangen dar, da das chemische Strukturgerüst der festen Biomasse äußerst komplex aufgebaut ist. Darüber hinaus weist sie einen hohen Anteil an gebundenem Sauerstoff auf, sodass die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome im nahezu gleichen Verhältnis vorliegen (siehe Abbildung 27).



Zusammensetzung der Pflanzentrockensubstanz in %	
C	42 - 47
H	6
O	40 - 44
N	1 - 5
P	0,05 - 0,8
K	0,3 - 5
Na	0,02 - 0,5
S	0,05 - 0,8
Ca	0,3 - 5
Si	0,05 - 3
Mg	0,05 - 1
B	0,005 - 0,01
Cl	0,02 - 1
Cu	0,0002 - 0,002
Fe	0,005 - 0,1
Mn	0,002 - 0,03
Zn	0,001 - 0,01

Abbildung 27: Zusammensetzung von trockener Pflanzensubstanz in Anlehnung an (Kaltschmitt et al., 2009)

Für einen möglichen Einsatz im FCC-Prozess muss die holzartige Biomasse daher vorab verflüssigt werden. Zu diesem Zweck wird die Biomasse einer Pyrolyse unterzogen. Dabei können nach Huber & Corma (2007) zwei grundlegende Verfahrensvarianten unterschieden werden:

- Die Flash-Pyrolyse wird bei sehr kurzen Kontaktzeiten (< 2 s), schnellen Aufheizraten (500 °C/s), moderaten bis hohen Temperaturen (400 - 700 °C) und relativ geringen Drücken (1 - 5 atm) durchgeführt.
- Im Gegensatz dazu findet die Druckverflüssigung bei hohen Drücken (50 - 200 atm) und geringeren Temperaturen (250 - 325 °C) statt. Das Prinzip ist an die Kohleverflüssigung angelehnt.

Hierzu sollte angemerkt sein, dass beide Verfahrensvarianten in unterschiedlichen Formen ausgeführt werden können. Für detailliertere Informationen sei auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen. Im Allgemeinen wird die Flash-Pyrolyse weit häufiger als die Druckverflüssigung angewendet, da ihr Investitionsaufwand geringer ist. Das gebildete

Pyrolyseöl der Flash-Pyrolyse weist einen höheren Sauerstoffanteil auf, ist sauer und besitzt einen geringeren Brennwert als ein druckverflüssigtes Pyrolyseöl.

In Tabelle 5 werden die wichtigsten Eigenschaften beider Verfahrensvarianten und einem Schweröl, welches als Referenz dient, verglichen (Huber & Corma, 2007).

Tabelle 5: Vergleich von typischen Pyrolyseölen aus Holz (Huber & Corma, 2007)

Property	Pyrolysis bio-oil	Liquefaction bio-oil	Heavy fuel oil
Elemental Composition [wt %]			
carbon	54–58	73	85
hydrogen	5.5–7.0	8	11
oxygen	35–40	16	1.0
nitrogen	0–0.2	–	0.3
ash	0–0.2	–	0.1
Moisture content [wt %]	15–30	5.1	0.1
pH	2.5	–	–
Specific gravity	1.2	1.1	0.94
Higher heating value [MJ kg ⁻¹]	16–19	34	40
Viscosity [cP]	40–100 ^[a]	15 000 ^[b]	180 ^[a]
Solids [wt %]	0.2–1	–	1
Distillation residue [wt %]	up to 50	–	1

[a] At 50 °C. [b] At 61 °C.

Die Pyrolyseöle beider Verfahrensvarianten setzen sich aus bis zu 400 unterschiedlichen Verbindungen zusammen. Es handelt sich dabei um eine stark polare Mischung aus Wasser und wasserlöslichen (hauptsächlich Säuren, Ester, Aldehyde, Ketone und Alkohole) sowie wasserunlöslichen (hauptsächlich phenolische) organischen Verbindungen. Bei einem hohen Anteil von Hydroxyl- und Carboxylgruppen ist das Pyrolyseöl zumeist einphasig. Wenn jedoch der Wasseranteil zu groß wird, bilden sich spontan zwei Phasen aus. Die unlöslichen organischen Verbindungen werden in der Teerfraktion zusammengefasst. Die Teerfraktion nimmt einen Anteil von 10-20 m% des Pyrolyseöls ein und ist sehr zähflüssig. Vor allem die phenolischen Verbindungen, insbesondere die Phenolether, weisen eine ausgeprägte Tendenz zur Koksbildung auf (Pandey et al., 2015).

Ein generelles Problem beim Einsatz von Pyrolyseölen im FCC-Prozess ist, dass sie aufgrund ihrer Polarität nicht mit den fossilen Einsätzen mischbar sind. Ebenso stellt der hohe Sauerstoffanteil bei der katalytischen Konversion der Pyrolyseöle eine große Herausforderung dar. Grundsätzlich betrachtet sollte der gebundene Sauerstoff durch Anwendung des katalytischen Crackprozesses in Form von CO, CO₂ und H₂O effektiv entfernt werden können. Jedoch verläuft die Entfernung des Sauerstoffs nicht immer über die optimalen Reaktionswege und führt zur Bildung von unerwünschtem Koks. Eine der Ursachen hierfür ist im relativ geringen Wasserstoffanteil zu finden.

In ähnlicher Art und Weise wie bei den fossilen, schweren Einsätzen ist auch bei den Pyrolyseölen das H/C-Verhältnis von besonderem Interesse. Im Gegensatz zu den fossilen Molekülen enthalten biogene Moleküle größere Anteile an Heteroatomen, was bei der Berechnung des H/C-Verhältnisses berücksichtigt werden muss.

Haag et al. (1981) definierte für diesen Zweck den effektiven Wasserstoffindex (engl. effective hydrogen index, EHI):

$$(H/C)_{eff} = \frac{H - 2O - 3N - 2S}{C} \quad (3.5)$$

Zur Berechnung des effektiven Wasserstoffindexes wird die empirische Strukturformel, die anhand der Elementarzusammensetzung (wasserfreie Basis) aufgestellt werden kann, benötigt. Die Molanzahl der jeweiligen Elemente kann dann in die Formel eingesetzt werden. Der effektive Wasserstoffindex schätzt das Konversionsverhalten von biologischen Materialien bei Anwendung von Zeolith-Katalysatoren ab. Crackbare Einsätze sollten einen Wasserstoffindex im Bereich von 1,0-2,2 aufweisen, wobei zur Erzielung von vernünftigen Resultaten ein Wert von zumindest 1,3 vorliegen sollte. Einsätze mit einem Wert < 1 weisen keine gute Crackcharakteristik auf und führen zu schlechten Produktausbeuten sowie hohen Koksabbeuten (Haag et al., 1981).

Der Wasserstoffindex von Pyrolyseölen ist im Regelfall geringer als 1, wohingegen die Werte der fossilen Einsätze bei sehr aromatischen Rückständen knapp über 1 sind und bei sehr paraffinischen Einsätzen ungefähr 2 betragen. Bei typischen, schweren Einsätzen ist ein Wasserstoffindex im Bereich von 1,3-1,7 zu erwarten. Von diesem Standpunkt aus gesehen weisen Pyrolyseöle ein noch größeres Wasserstoffdefizit auf als schwere, fossile Einsätze (Pandey et al., 2015).

Der Conradsen-Koksrückstand stellt eine ebenso wichtige Beurteilungsgröße für Pyrolyseöle dar. Die Pyrolyseöle weisen im wasserfreien Zustand CCR-Werte im Bereich von 17-23 % auf (Oasmaa & Peacocke, 2001). Der Hauptanteil des Koksrückstandes ist dabei auf die Teerfraktion zurückzuführen.

Pyrolyseöle können aufgrund ihres schweren Charakters als typische RFCC-Einsätze betrachtet werden. In Analogie zu den schweren, fossilen Einsätzen kann die Qualität der Pyrolyseöle durch hydrierende oder thermisch-basierte Verfahren verbessert werden. Generell betrachtet führt die Zumischung von Pyrolyseölen im FCC-Prozess zu vernünftigen Resultaten, wenn:

- der Koksrückstand tendenziell gering ist.
- der EHI-Wert möglichst hoch ist.
- der Anteil phenolischer Verbindung verhältnismäßig gering ist.
- der Anteil hoch-molekularer Verbindungen in der Teerfraktion relativ gering ist.

3.4 RFCC-Katalysator

Die eingesetzten Rückstandsfraktionen des RFCC-Prozesses weisen eine andere chemische Zusammensetzung auf als die klassischen Einsätze des FCC-Prozesses. Infolgedessen muss die Struktur des Zeolith-Katalysators an diese Gegebenheiten angepasst werden. Der grundlegende Aufbau des Zeolith-Katalysators ist jedoch bei beiden Verfahrensvarianten derselbe und wurde in Kapitel 2.6 schon ausführlich beschrieben.

Aufgrund der schlechteren Feed-Qualität sind bei der Entwicklung des RFCC-Katalysators folgende Zielsetzungen gegeben (Marcilly & Bonifay, 1996):

- Der Feed sollte so gut wie möglich in upgradefähige Produkte umgewandelt werden können, während die Ausbeute an Koks den Bereich des Machbaren nicht übersteigen sollte.
- Der Katalysator sollte eine hohe Schadstofftoleranz aufweisen, damit dessen Verbrauch möglichst gering bleibt.

Die Anpassung des RFCC-Katalysators muss daher in folgenden Punkten stattfinden (Marcilly & Bonifay, 1996):

- Die Verteilung der Porengrößen muss auf die veränderte Molekülstruktur zugeschnitten sein.
- Die Stärke der sauren Zentren muss individuell auf den Feed eingestellt werden.
- Die Aktivität der Matrix und des Zeoliths müssen in der richtigen Balance sein.
- Es werden weitere Additive für eine möglichst hohe Schadstofftoleranz benötigt.

3.4.1 Die aktive Matrix – Porenarchitektur

Rückstandsfraktionen weisen eine höhere Siedelage auf und beinhalten daher größere Moleküle als die konventionellen Einsätze. Folglich muss die Porengrößen-Verteilung der aktiven Matrix auf die größeren Moleküle abgestimmt sein. In der einschlägigen Fachliteratur werden hierzu drei Zonen unterschiedlicher Porosität definiert (Marcilly & Bonifay, 1996):

- Die Makroporen weisen einen Durchmesser von über 1000 Å auf. Bei diesen Poren werden die größten Moleküle, wie z. B. die asphaltischen Moleküle, vorgecrackt. In diesen Poren lagern sich auch die Schwermetalle an, da diese hauptsächlich in den großen Molekülen eingebunden sind. Man bezeichnet diese Poren auch als „Liquid Catching Macropores“, weil die großen Moleküle zumeist noch in kondensierter Form vorliegen. Zur Unterdrückung der Koksbildung ist es daher essentiell, dass die sauren Zentren dieser Poren über eine geringe Azidität verfügen.
- Die Mesoporen weisen einen Durchmesser im Bereich von 30-1000 Å auf. Hier werden alle anderen schweren Moleküle gecrackt. Die Stärke der sauren Zentren ist moderat und befindet sich im Gleichgewicht mit der Aktivität der Mikroporen, welche den Crackprozess dann zu Ende führen.

- Die Mikroporen weisen Durchmesser $< 30 \text{ \AA}$ auf. Die meisten dieser Poren werden von den Zeolithen gebildet und nur ein geringer Anteil entstammt der Matrix. In diesen Poren werden die kleineren Moleküle gecrackt. Der Hauptanteil dieser Moleküle setzt sich aus Paraffinen, Alkyaromaten und Alkylnaphthenen zusammen. Die sauren Zentren dieser Poren weisen die größte Stärke auf und produzieren den Großteil der Benzin- und Flüssiggasfraktion.

Das Gleichgewicht dieser drei Zonen ist entscheidend für die Aktivität und Selektivität der aktiven Matrix. Zur Erzielung eines optimalen Resultats muss es an die Charakteristik des Feeds angepasst werden. In Abbildung 28 und Abbildung 29 ist das Zusammenspiel der unterschiedlichen Porengrößen nochmals grafisch dargestellt.

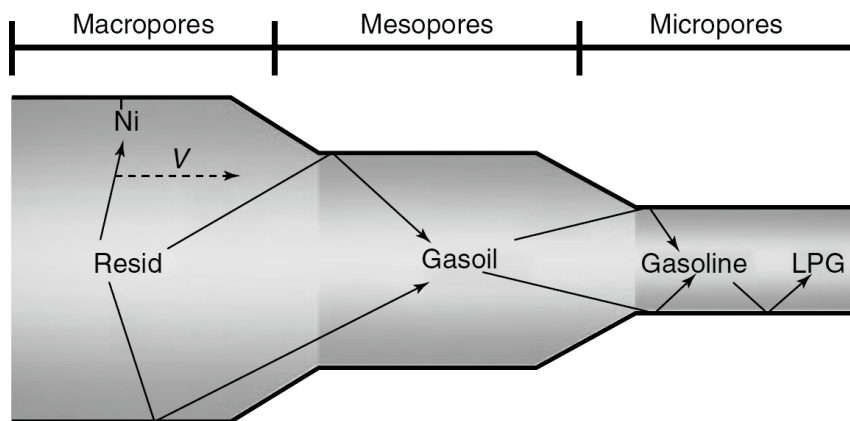


Abbildung 28: Architektur der Poren bei einem RFCC-Katalysator (Cejka et al., 2010)

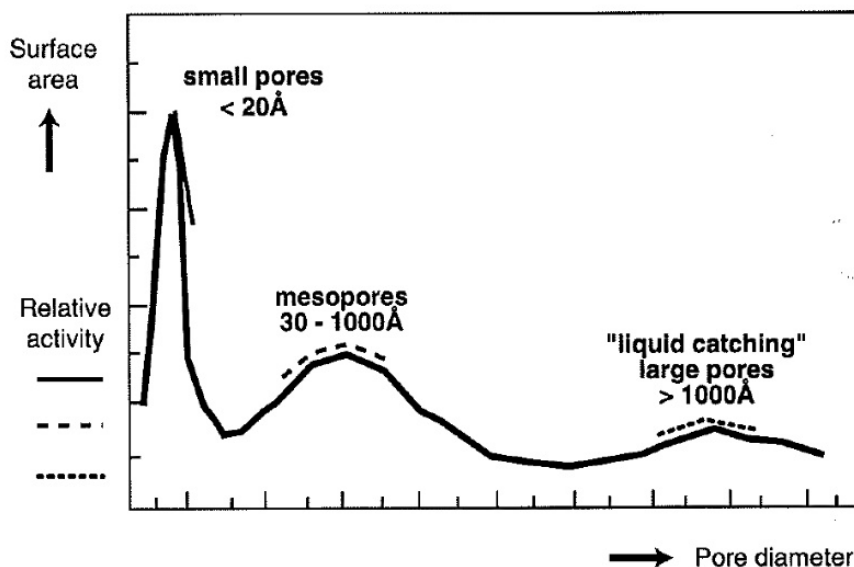


Abbildung 29: Relative Aktivität der verschiedenen Porengrößen (Marcilly & Bonifay, 1996)

3.4.2 Der Zeolith – Größe der Elementarzelle

Die Aktivität und Selektivität des Zeoliths hängt von der Stärke sowie der Verteilung der sauren Zentren ab (siehe Kapitel 2.6.2). Die RFCC-Katalysatoren müssen in dieser Hinsicht ein ausgewogenes Verhältnis aufweisen. Einerseits wird eine ausreichende Aktivität des Katalysators zur Konvertierung der schweren Moleküle benötigt. Andererseits sollte der Anteil des katalytisch gebildeten Kokes minimal gehalten werden. Diese Balance kann über die Elementarzellengröße des Zeoliths maßgeblich beeinflusst werden.

Die Größe der Elementarzelle übt einen entscheidenden Einfluss auf die Häufigkeit von Wasserstoff-Übertragungen aus, welche in weiterer Folge zu einer erhöhten Koksbildung beitragen (Ino & Al-Khattaf, 1996). Diese Tendenz kann durch die Verwendung eines Zeoliths mit kleinerer Elementarzelle vermindert werden. Es ist allgemein bekannt, dass der RE-USY-Zeolith die beste Wahl für den RFCC-Prozess darstellt (O'Connor et al., 1998). Dies mag auf den ersten Blick eigenartig erscheinen, da durch den Einsatz von Seltenerdmetallen die Größe der Elementarzelle zunimmt und die Häufigkeit von Wasserstoff-Übertragung erhöht wird. Grundlegend betrachtet verfügt der USY-Zeolith mit ca. 20,20-20,28 Å über die kleinste Elementarzellengröße im equilibrierten Zustand (siehe Abbildung 15) und somit über die geringste Tendenz zur Wasserstoff-Übertragung. Der RE-USY Zeolith weist jedoch eine höhere Aktivität sowie Stabilität auf und ist zudem weitaus resistenter gegenüber der hydrothermalen Deaktivierung im Regenerator. Daher wird für den RFCC-Prozess ein RE-USY-Zeolith verwendet, wobei der Anteil der Seltenerdmetalle so gering wie möglich gehalten wird. Alkemade & Paloumbis (1996) empfiehlt den Seltenerdanteil so einzustellen, dass die Größe der Elementarzelle im equilibrierten Zustand 24,27-24,30 Å beträgt. Zusätzlich muss der Zeolith-Anteil des Katalysators erhöht werden, damit die erforderliche Aktivität zur Konvertierung der schweren Moleküle vorhanden ist.

3.4.3 Balance zwischen Zeolith und aktiver Matrix

Die adäquate Auswahl der aktiven Matrix (Aktivität und Porenarchitektur) und des Zeoliths (Aktivität und Selektivität) stellen das wichtigste Kriterium beim Cracken von schweren Einsätzen dar. Die aktive Matrix sollte dabei die Fähigkeit haben, die schweren Moleküle des Feeds einzufangen und bei einer möglichst geringen Koksbildung vorzucracken. Zusätzlich dazu sollte sie eine größtmögliche Schwermetalltoleranz aufweisen. Die Aktivität der Matrix muss der Aktivität des verwendeten Zeoliths entsprechen, damit die optimale Selektivität bezüglich der Produkte erzielt werden kann. Dies muss schon bei der Herstellung des Katalysators berücksichtigt werden, da sich das Gefüge von Zeolith und Matrix durch die hydrothermale Deaktivierung im Regenerator stetig ändert.

Darüber hinaus ist auch das Verhältnis von Zeolith zu Matrix von großer Bedeutung (siehe Kapitel 2.6.3). Bei einer Erhöhung des Z/M-Verhältnisses nimmt der Anteil von Delta-Coke ab. Der Anteil von Delta-Coke ist maßgeblich für die Prozessführung der RFCC-Anlage und wird im Folgenden noch näher erläutert. In Abbildung 30 ist der Einfluss des Z/M-Verhältnisses auf den relativen Anteil von Delta-Coke dargestellt.

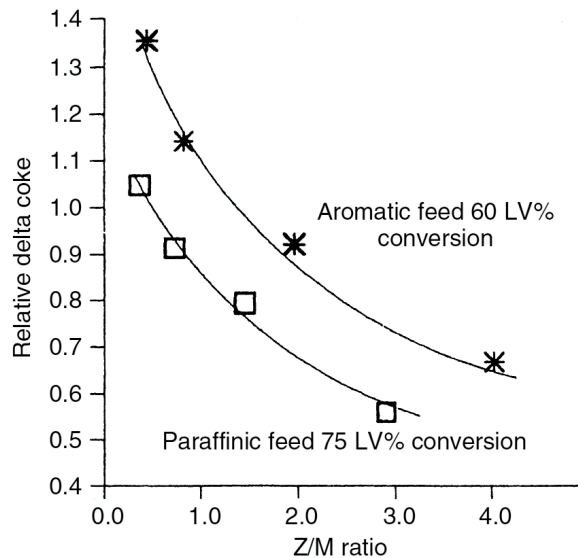


Abbildung 30: Einfluss des Z/M-Verhältnisses auf Delta-Coke (Furimsky, 2007)
Liquid Volume % (LV%)

3.4.4 Schwermetall-Passivierung

Die Anlagerung von Schwermetallen am Katalysator führt zu einer Vergiftung der katalytisch aktiven Zentren. In diesem Zusammenhang sind die beiden Schwermetalle Vanadium und Nickel besonders hervorzuheben. Beim klassischen FCC-Prozess sind Ablagerungen am Katalysator in einer Größenordnung von bis zu 3000 ppm von Vanadium und Nickel zusammen tolerierbar. Beim RFCC-Prozess kann durch die Verwendung einer geeigneten Matrix und anderer Additive eine Größenordnung von bis zu 10.000 ppm und darüber noch toleriert werden. Das Kriterium hierfür liegt vor allem in der beginnenden Veränderung des Produktspektrums (Furimsky, 2007).

Die angelagerten Schwermetalle führen zu zwei unterschiedlichen Effekten im katalytischen Crackprozess. Einerseits entsteht durch die Anlagerung von Nickel und Vanadium ein Dehydrierungskatalysator. In weiterer Folge nehmen auch die Größe der Elementarzelle und die Oberfläche des Katalysators ab. Dies führt im Wesentlichen zu einer erhöhten Ausbeute an Raffineriegas und Koks. Andererseits führt die Anlagerung von Vanadium zur Zerstörung des Zeoliths. Diese Form der Zerstörung findet während des Regenerationsprozesses statt. Das Vanadium wird dabei zu V_2O_5 aufoxidiert, welches dann mit dem im Regenerator vorhandenen Wasserdampf weiter zu H_3VO_4 reagiert und die Aluminiumatome des Kristallgitters extrahiert (Furimsky, 2007).

Zur Minderung dieser Effekte stehen folgende Optionen zur Verfügung (Sadeghbeigi, 2012):

- Erhöhung der Frischkatalysator-Zugabe
- Zugabe eines gebrauchten Katalysators mit geringem Schwermetallgehalt
- Einsatz von Passivatoren
- Einsatz von Metal-Traps
- Einsatz einer Demetallisierungstechnologie
- Einsatz von physikalischen Trennprozessen (z. B. MagnaCat)

3.5 Wichtige Prozesseigenschaften

3.5.1 Delta-Coke und Koksselektivität

Der Begriff Delta-Coke beschreibt jenen Koksanteil, der in einem Riser-Durchlauf aufgebaut und im Regenerator abgebrannt wird. Es ist also die Differenz der Koks menge des beladenen und des regenerierten Katalysators. Durch die Einführung des C/O-Verhältnisses kann es auch auf die Koks ausbeute bezogen werden:

$$\Delta\text{Coke [m\%]} = \frac{\text{Koksausbeute [m\%]}}{\text{C/O [1]}} \quad (3.6)$$

Aus diesem Zusammenhang erschließt sich, dass sich die Koks ausbeute bei Verwendung eines Katalysators mit niedrigerer Koks selektivität verringern kann. Wenn sich jedoch gleichzeitig dazu das C/O-Verhältnis erhöht, bleibt die Koks ausbeute nahezu konstant. Es wird jedenfalls ersichtlich, dass durch die Verwendung eines selektiveren Katalysators die Flexibilität des Crackprozesses gesteigert wird. In Abbildung 31 ist der Effekt von Delta-Coke auf das C/O-Verhältnis und die Koks ausbeute einer FCC-Großanlage grafisch dargestellt. Bei einer Zunahme von Delta-Coke wird das C/O-Verhältnis aufgrund der Risertemperaturregelung nachgeregelt und nimmt ab. Folglich nimmt die Koks ausbeute nur in geringem Ausmaß zu.

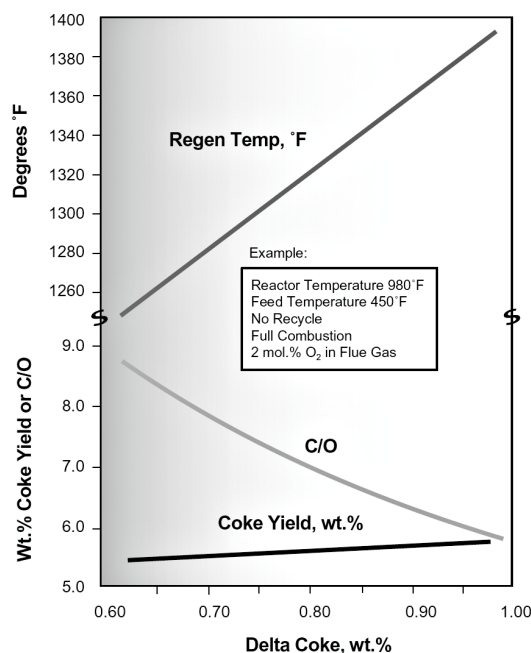


Abbildung 31: Effekt von Delta-Coke (Wear, 2009)

Wear (2009) charakterisiert das Verbesserungspotenzial der Prozess-Performance beim Einsatz von Katalysatoren mit niedriger Koks-Selektivität folgendermaßen:

- Erhöhung der Risertemperatur für qualitativ hochwertigere Benzinfraktionen
- Erhöhung der Katalysatorzirkulation für eine höhere Konversion
- Erhöhung des Anteils von Rückstandsfraktionen
- Erhöhung der Feed-Rate für eine höhere Anlagenkapazität
- Erhöhung des CO₂/CO-Verhältnisses bei partiellem Regenerationsmodus

3.5.2 Typen von Delta-Coke

In der einschlägigen Fachliteratur werden die unterschiedlichen Typen von Delta-Coke entsprechend ihrer Herkunft definiert (Alkemade & Paloumbis, 1996):

- Der katalytische Koks entsteht als Nebenprodukt bei der Spaltung des Feeds in kleinere Produkte. Die gebildete Menge steht dabei im direkten Zusammenhang mit der Konversion, der Verweilzeit im Riser und dem verwendeten Katalysator. Der Anteil dieser Kokspezies wird vor allem durch das Z/M-Verhältnis und die Katalysatoreigenschaften beeinflusst.
- Der Schadstoffkoks wird aufgrund der Anwesenheit von katalytisch aktiven Schwermetallen (Vanadium, Nickel) und der Katalysatordeaktivierung bedingt durch organischen Stickstoff gebildet. Dieser Koksanteil kann durch eine Reduktion oder Passivierung der vorhandenen Schwermetalle vermindert werden. Er wird ebenso durch die Matrixzusammensetzung des Katalysators beeinflusst. Matrizen mit einem geringeren Aluminiumoxidanteil und einer geringerer Oberfläche hemmen die Bildung von Schadstoffkoks.
- Der Rückstandskoks ist charakterisiert durch einen bestimmten Anteil von schweren Verbindungen im Feed, die sich im Moment des Kontakts mit dem Katalysator direkt zu Koks verwandeln. Der Anteil dieser Kokspezies steht in direkter Korrelation mit dem Conradsen-Koksrückstand des Einsatzstoffes, der sich durch eine geeignete Vorbehandlung des Feeds reduzieren lässt.
- Der C/O-Koks beinhaltet diejenigen Kohlenwasserstoffe, die in den Poren des Katalysators bis in den Regenerator mitgerissen werden. Diese Kokspezies ist sehr wasserstoffreich und weist daher einen erhöhten Brennwert auf. Aufgrund dieser Tatsache können bei der Verbrennung des Kokses intrapartikuläre Temperaturspitzen auftreten und dabei das Kristallgitter des Katalysators zerstören. Im Stripper werden die mitgerissenen Kohlenwasserstoffe durch den Prozessdampf zurückgedrängt. Jedoch lassen sich die in den Poren anhaftenden oder kondensierten Kohlenwasserstoffe dadurch nicht entfernen. Manche Stripper werden daher bei höheren Temperaturen betrieben, wodurch ein Teil der anhaftenden Kohlenwasserstoffe verdampft und in weiterer Folge gecrackt wird. Darüber hinaus kann die Adsorption der Kohlenwasserstoffe durch eine modifizierte Katalysatormatrix, welche größere Poren und eine geringere Oberfläche aufweist, von vornherein gehemmt werden.

In Abbildung 32 ist der Einfluss der Feed-Qualität auf den Anteil von Delta-Coke dargestellt. Zusätzlich sind die verschiedenen Typen von Delta-Coke ebenfalls eingezeichnet. Der Anteil des katalytischen Kokses nimmt bei geringerer Feed-Qualität ab, was auf die erhöhte Katalysatordeaktivierung des schweren Feeds zurückzuführen ist. Demgegenüber nimmt der Anteil des Schadstoff- und Rückstandskoks aufgrund der erhöhten Schwermetall- und Rückstandsanteile zu. Der Anteil des C/O-Kokes bleibt nahezu konstant und steigt nur leicht an. Dies verdeutlicht, dass die Bildung des C/O-Kokes nahezu unabhängig von den Bedingungen des Crackprozesses ist. Sie hängt

vielmehr von den Eigenschaften des Katalysators und der Funktionsfähigkeit des Strippers ab.

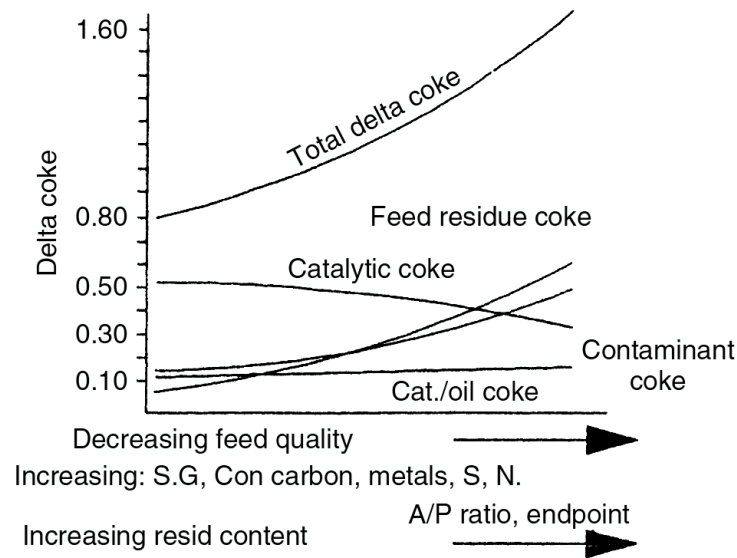


Abbildung 32: Effekt der Feed-Qualität auf Delta-Coke (Furimsky, 2007)
Specific gravity (S.G.), aromatics (A), paraffins (P)

In Tabelle 6 werden die Anteile von Delta-Coke für den FCC- und den RFCC-Prozess verglichen. Es ist sehr gut zu erkennen, dass beim FCC-Prozess (Unit A) die katalytisch geformte Koksspezies dominierend ist. Obwohl beim RFCC-Prozess mehr Delta-Coke gebildet wird, ist sein Massenanteil trotzdem noch geringer als beim FCC-Prozess. Beim RFCC-Prozess (Unit B) teilen sich die Verhältnisse der verschiedenen Kokstypen nahezu gleichmäßig auf. Einzig der Anteil des C/O-Kokses ist niedriger und liegt im direkten Vergleich der beiden Prozessvarianten in gleicher Ausprägung vor. Dies bestätigt nochmals die Aussage von Abbildung 32, dass der Anteil des C/O-Kokses hauptsächlich von den Eigenschaften des Katalysators und des Strippers beeinflusst wird.

Tabelle 6: Delta-Coke beim FCC- und RFCC-Prozess (Wear, 2009)

UNIT	A		B	
CATALYST	Zeolite-Low Metals		Zeolite-High Metals	
FEED TYPE	Gas Oil		Resid	
DELTA COKE TYPES	Wt.% Cat	% Total	Wt.% Cat	% Total
Catalytic	0.52	65	0.40	29
Cat/Oil	0.12	15	0.10	14
Contaminant	0.12	5	0.40	29
Feed/Nondistillable	0.04	15	0.50	28
TOTAL	0.80	100	1.40	100

3.5.3 Betriebscharakteristik des RFCC-Prozesses

Nach O'Connor & Yanik (1996) können beim Betrieb der RFCC-Anlage zwei unterschiedliche Limitierungen auftreten:

Konversion bei limitierter Aktivität:

In diesem Betriebsbereich ist die Konversion des schweren Einsatzes durch die Aktivität des Katalysators oder die produzierte Menge an Raffineriegasen limitiert. Diese Limitierung kann durch Verwendung eines Katalysators mit höherer Stabilität, niedrigerer Gasselektivität und besserer Crackeigenschaft im hohen Siedebereich aufgehoben werden.

Zur Erhöhung der Konversion und/oder der Feed-Menge stehen folgende Optionen zur Verfügung:

- Erhöhung der Zufuhr von Frischkatalysator
- Erhöhung der Aktivität des Frischkatalysators
- Erhöhung der Schwermetalltoleranz des Katalysators

Allerdings sollte dabei berücksichtigt werden, dass die Erhöhung der Katalysatoraktivität zwar einen positiven Einfluss auf die Konversion ausübt, aber dadurch auch der Anteil von Delta-Coke zunimmt und in weiterer Folge das C/O-Verhältnis reduziert werden muss.

Konversion bei limitiertem Delta-Coke:

Bei diesem Betriebsbereich ist die Konversion des schweren Einsatzes durch die Regenerator Temperatur oder dessen Luftgebläse beschränkt. Diese Beschränkung kann durch Verwendung eines Katalysators mit niedrigerer Koksselektivität aufgehoben werden.

Zur Erhöhung der Konversion und/oder der Feed-Menge stehen folgende Optionen zur Verfügung:

- Reduzierung von Delta-Coke
- Verbesserte Selektivität des Katalysators gegenüber Dehydrierungen (Nickel)
- Erhöhung des C/O-Verhältnisses bei gleichzeitiger Reduzierung der Katalysatoraktivität

4. Experimenteller Aufbau

4.1 Technikumsanlagen

Die dargestellten Untersuchungen dieser Dissertation wurden an zwei kontinuierlich betriebenen FCC-Pilotanlagen durchgeführt. Beide Pilotanlagen befinden sich im Technikum des Instituts für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften der TU-Wien. Im Gegensatz zu den kommerziellen FCC-Anlagen mit extern zirkulierender Wirbelschicht werden diese Pilotanlagen mit einer intern zirkulierenden Wirbelschicht betrieben. Hierfür ist der Riser konzentrisch vom Regenerator umgeben, wodurch eine sehr kompakte Bauweise ermöglicht wird. Ein weiterer Vorteil dieses Anlagendesigns liegt in der thermischen Kopplung der beiden Reaktoren. Darüber hinaus sind die Pilotanlagen mit extern geregelten Heizschalen ausgestattet. Dadurch wird die Flexibilität des katalytischen Crackprozesses für die Durchführung von wissenschaftlichen Untersuchungen zusätzlich erhöht.

4.1.1 Pilotanlage A

Die Pilotanlage A wurde in der Mitte der 1990er Jahre von Hofbauer (1993) und Reichhold (1996) entwickelt. Das Prinzip der internen Zirkulation ergibt sich aus Abbildung 33. Der Regenerator ist im äußeren Mantel untergebracht und umgibt den Riser, den Rückführtrichter und den Siphon.

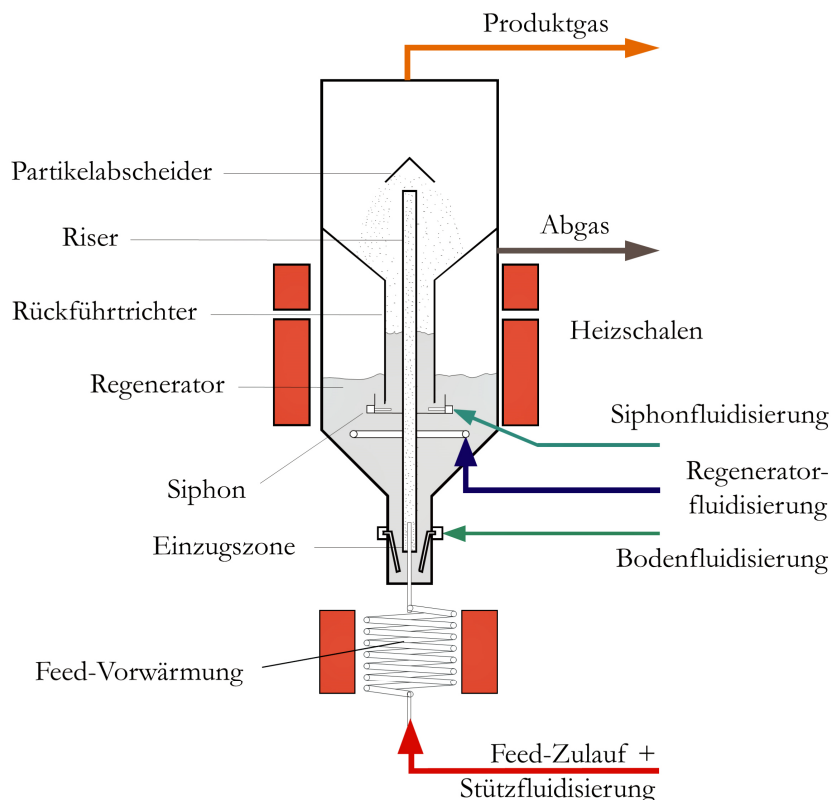


Abbildung 33: Pilotanlage A

Der in einem Behälter vorgeheizte Feed (ca. 80 °C) wird über eine Zahnradpumpe in den Spiralröhrenofen gepumpt, wo die weitere Vorwärmung des Feeds erfolgt. Die gewählte Vorwärmtemperatur muss an den eingesetzten Feed angepasst werden und liegt im Regelfall knapp unterhalb des Siedebeginns. Hierbei darf die Temperatur des Feeds 360 °C nicht übersteigen, da ab dieser Temperatur thermische Crackreaktionen einsetzen und zu einem Verkoken der Leitung führen könnten. Die Stützfluidisierung mit Stickstoff ist optional und wird üblicherweise zur Stabilisierung des Katalysatorumlaufs eingesetzt. Der vorgewärmte Feed gelangt dann über das Einleitrohr in den Riser, welches sich zum Teil im Inneren der temperierten Anlage befindet. Dadurch wird die Temperatur des Feeds über den Siedebeginn hinaus erhöht, wodurch der Feed teilweise zu verdampfen beginnt. Am Ende des Einleitrohres trifft der Feed auf den heißen Katalysator und wird vollständig verdampft. In diesem Moment setzt die heterogene Katalyse ein und crackt den Feed zu kleineren Molekülen. Aufgrund der hohen Expansion des gebildeten Produktgases entsteht eine Sogwirkung, welche die Katalysatorpartikel ans Ende des Risers empor zieht. Die durchschnittliche Verweilzeit der Produktgase im Riser liegt knapp unter 1 s. Während dieser Zeit wird die Oberfläche des Katalysators mit Koks beladen und verliert dadurch an Aktivität.

Am Ende des Risers werden die gebildeten Produktgase vom Katalysator getrennt. Infolge der Querschnittserweiterung nimmt die Geschwindigkeit der Produktgase ab und unterschreitet die Schwebegeschwindigkeit der Katalysatorpartikel. Durch ein zusätzlich installiertes Prallblech erfahren die Katalysatorpartikel eine Impulsumkehr und werden über den Rückführtrichter in den Siphon zurückgeworfen. Der mit Stickstoff fluidisierte Siphon überführt die Katalysatorpartikel dann weiter in den Regenerator. Hier wird die Koksbeladung des Katalysators durch Abbrennen stark reduziert, wodurch der Katalysator seine ursprüngliche Aktivität wiedererlangt. Dies geschieht in einer blasenbildenden Wirbelschicht, die mit Luft fluidisiert wird und sich nahezu wie ein idealer Rührkessel verhält. Die dabei entstehende Energie wird für den endothermen Crackprozess benötigt. Die Katalysatorpartikel nehmen die Energie auf und transportieren sie über die Zirkulation des Katalysators wieder zum Riser-Eintritt. Aufgrund des Anlagendesigns findet aber auch ein direkter Wärmeübergang vom Regenerator zum Riser hin statt. Die Abgase des Regenerators verlassen die Anlage über einen seitlich angebrachten Stutzen. Die Zusammensetzung der Abgase wird fortlaufend von zwei Gasanalysatoren überwacht und zur Berechnung der Koksausbeute herangezogen. Schlussendlich bewegt sich der regenerierte Katalysator in Form eines Wanderbettes wieder zurück zur Einzugszone, wo der Zyklus von neuem beginnt.

Die gebildeten Produktgase verlassen die FCC-Anlage über die Produktgasleitung und werden zur Fackel geführt, wo sie verbrannt werden. Hierfür wird die Produktgasleitung beheizt. Dies soll ein frühzeitiges Auskondensieren der höhersiedenden Kohlenwasserstoffe verhindern. Knapp vor der Fackel ist ein zusätzlicher Entnahmestutzen in die Produktgasleitung integriert. Dieser dient der Entnahme von Produktgas und wird für Analysenzwecke verwendet. Nähere Details hierzu werden in Kapitel 4.3.1 beschrieben.

Da die Crackreaktionen nur unter Luftausschluss stattfinden dürfen, ist eine Trennung zum Regenerator, der mit Luft fluidisiert wird, zwingend erforderlich. Hierfür werden der Siphon und die Einzugszone mit Stickstoff fluidisiert, wodurch Sperrbereiche zwischen dem Riser und

dem Regenerator entstehen. Außerdem ermöglichen sie eine homogenere und stabilere Zirkulation des Katalysators im Inneren der FCC-Anlage. Die Fluidisierung des Strippers drängt die mitgerissenen Kohlenwasserstoff-Moleküle in den Produktgasbereich zurück und sorgt zugleich für die reibungslose Überführung des Katalysators in den Regenerator. Die Fluidisierung der Einzugszone strippt den vom Regenerator stammenden Restsauerstoff und gewährleistet einen stabilen, gleichmäßigen Einzug des Katalysators in den Riser.

In Tabelle 7 sind die wichtigsten Kenndaten von Pilotanlage A zusammengefasst. In Abbildung 34 ist das R&I-Fließschema von Pilotanlage A dargestellt.

Tabelle 7: Kenndaten von Pilotanlage A

Gesamthöhe	2,5 m
Riserlänge	2,022 m
Riserdurchmesser	0,0205 m
Regeneratordurchmesser	0,18 m
Katalysator	RE-USY Zeolith
Katalysatormasse	9 - 11 kg
Risertemperatur	500 - 600 °C
Regeneratortemperatur	610 - 650 °C
Feedrate	1 - 3 kg/h
C/O-Verhältnis	8 - 25
Verweilzeit im Riser	ca. 0,9 s
Betriebsdruck	atmosphärisch
Bodenfluidisierung (N ₂)	1,5 NI/min
Siphonfluidisierung (N ₂)	8 NI/min
Regeneratorfluidisierung (Luft)	29 NI/min
Sauerstoffanteil im Abgas	1 - 2 vol%

spiralförmige Kühlschlaufen, die mit Luft oder Wasser angesteuert werden können. Folglich kann die Pilotanlage bei einer größeren Temperaturdifferenz zwischen Riser und Regenerator betrieben werden.

- Das C/O-Verhältnis übt einen gewichtigen Einfluss auf die Selektivität des Crackprozesses aus. Daher wurde ein beweglicher Kegel unterhalb des Risers installiert, welcher auf ähnliche Art und Weise wie das Schieberventil bei den Großanlagen die Regulierung des Katalysatormassenstroms ermöglicht. Der Kegel ist auch während des Anlagenbetriebs verstellbar und erlaubt die exakte Einstellung einer definierten Querschnittsfläche am Riser-Eintritt.
- Zur Bestimmung von Delta-Coke wurden zwei Katalysatorentnahmestutzen in die Pilotanlage implementiert (siehe Abbildung 35).
- Die Pilotanlage wird mit einer industriell verwendeten SPS (Speicherprogrammierbare Steuerung) angesteuert und ist daher nahezu voll automatisiert. Darüber hinaus wurde die Anzahl der Temperaturmessstellen erhöht, wodurch der Temperaturgradient der Wirbelschicht ermittelt werden kann.

Es soll an dieser Stelle noch angemerkt sein, dass die Verwendung von Pilotanlage A nach wie vor zweckdienlich ist: Der katalytische Konversionsprozess kann zwar durch die zusätzlich implementierten Einbauten von Pilotanlage B exakter dargestellt werden. Pilotanlage A verfügt jedoch über ein konstruktiv einfacheres Design, was bei Machbarkeitsstudien mit ausgeprägter Tendenz zur Koksbildung einen wesentlichen Vorteil darstellt.

Tabelle 8: Kenndaten von Pilotanlage B

Gesamthöhe	3,2 m
Riserlänge	2,505 m
Riserdurchmesser	0,0215 m
Regeneratordurchmesser	0,33 m
Katalysator	RE-USY Zeolith
Katalysatormasse	40-70 kg
Risertemperatur	400 - 600 °C
Regenerator Temperatur	610 - 800 °C
Feed-Rate	2 - 8 kg/h
C/O-Verhältnis	10 - 60
Verweilzeit im Riser	ca. 1 s
Betriebsdruck	atmosphärisch
Bodenfluidisierung (N ₂)	3 NI/min
Siphonfluidisierung (N ₂)	12 NI/min
Kühlerfluidisierung (N ₂)	10 NI/min
Regeneratorfluidisierung (Luft)	50 NI/min
Sauerstoffanteil im Abgas	1 - 2 vol%

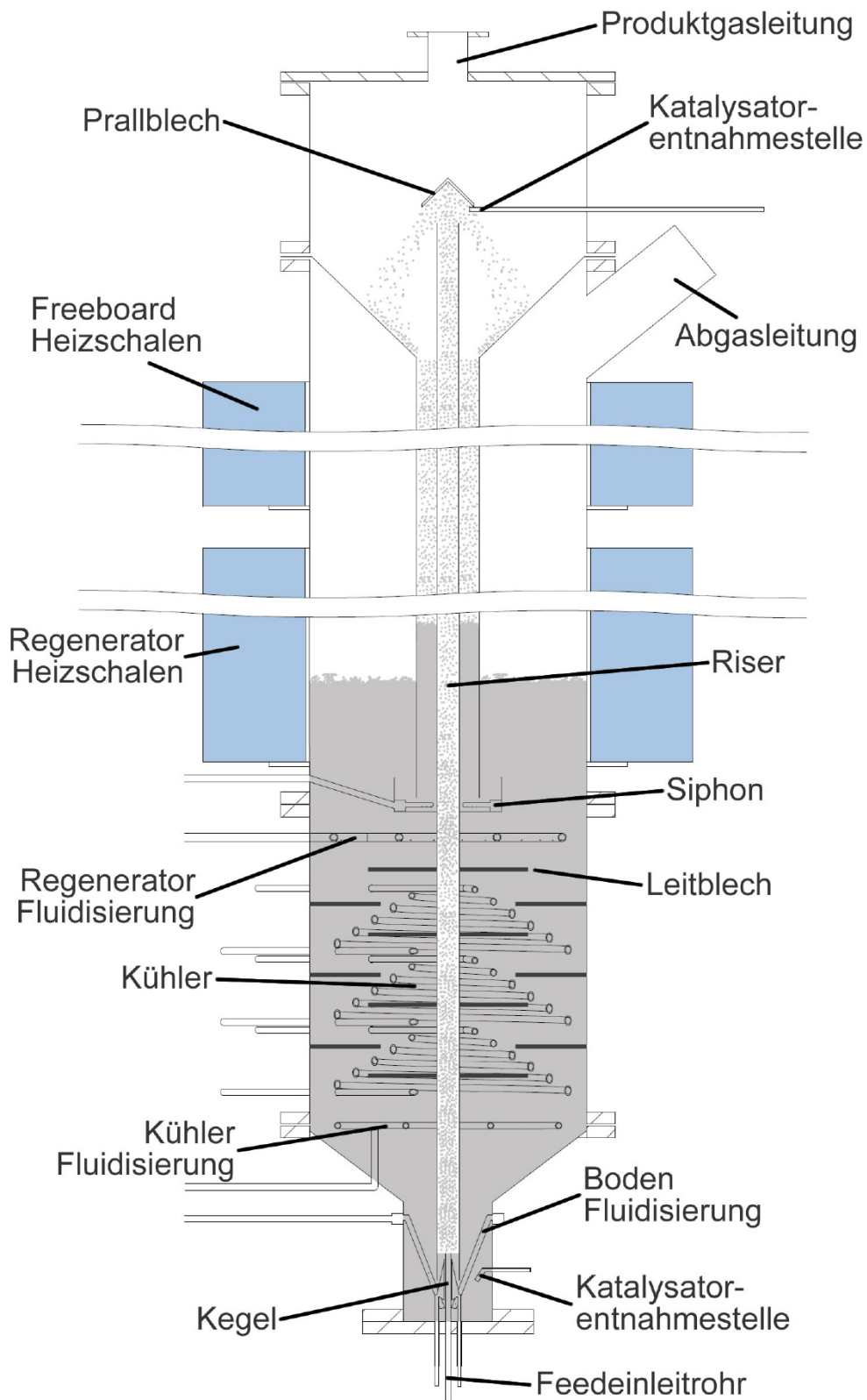


Abbildung 35: Pilotanlage B

4.1.2.2 Regelung des C/O-Verhältnisses

Das C/O-Verhältnis ist eine der zentralen Prozessgrößen des katalytischen Crackprozesses. Es lässt sich durch die Änderung der Katalysator-Umlaufrate und des Feed-Massenstroms variieren. Da diese beiden Prozessgrößen eine Abhängigkeit zueinander aufweisen, sind zusätzliche Mechanismen zur gesonderten Regelung der Umlaufrate notwendig. Diesbezüglich verfügen die verwendeten Pilotanlagen mit interner Katalysatorzirkulation über einige besondere Merkmale, durch welche die Umlaufrate beeinflusst werden kann (siehe Abbildung 37):

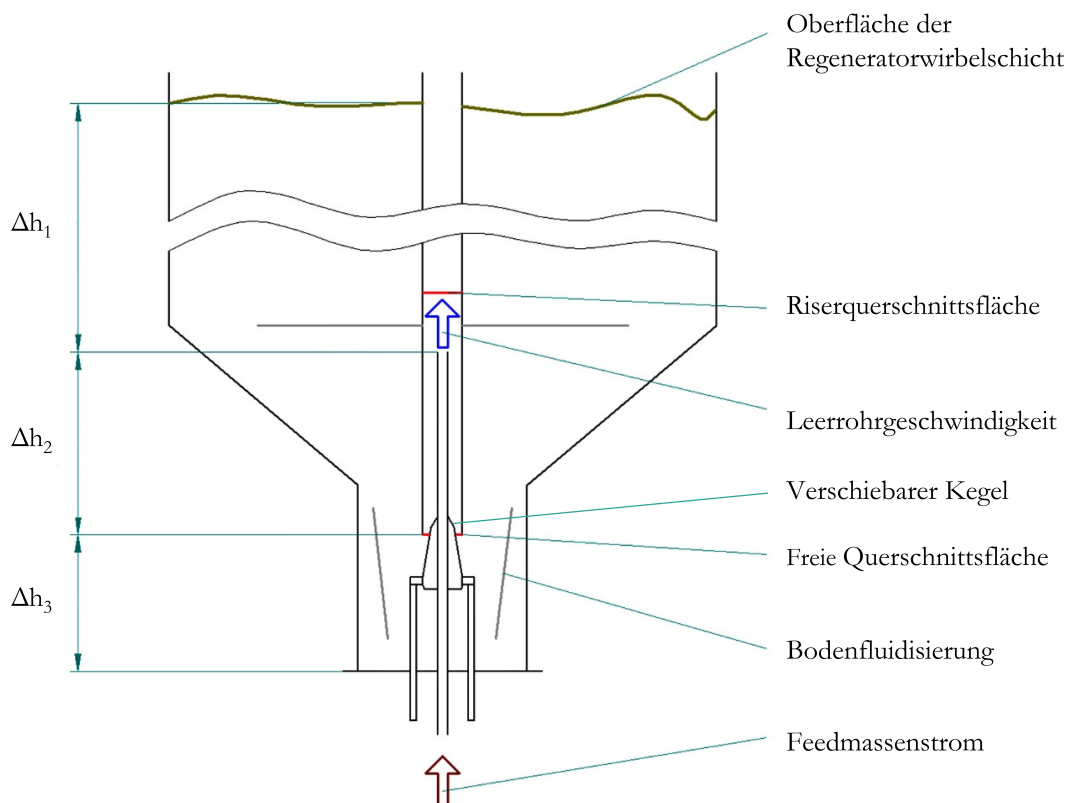


Abbildung 37: Charakterisierung des Einzugsbereichs

Feed-Massenstrom und Feed-Eigenschaften:

Grundlegend betrachtet ist für den aufwärtsgerichteten Katalysatortransport im Riser eine minimale Leerrohrgeschwindigkeit erforderlich, bei welcher die Schwebegeschwindigkeit der Katalysatorpartikel überschritten wird. Folglich nimmt die Endgeschwindigkeit der Katalysatorpartikel bei einer Erhöhung der Leerrohrgeschwindigkeit zu, wodurch der Druck in der Strömung abnimmt. Der größere Druckunterschied bewirkt wiederum einen verbesserten Katalysatoreinzug, was die Umlaufrate ansteigen lässt.

Während des Anlagenbetriebs hängt die Leerrohrgeschwindigkeit einerseits vom eingestellten Feed-Massenstrom und andererseits von der spezifischen Volumenzunahme des Feeds ab. Hierbei sind vor allem die Eigenschaften des eingesetzten Feeds wesentlich für dessen Tendenz zur Verdampfung. Ferner vergrößert sich das gebildete Gasvolumen aufgrund von dessen Spaltung zu kleineren Molekülen. Das Ausmaß dieser Volumenvergrößerung wird wiederum von einer Vielzahl an Prozessgrößen mitbeeinflusst.

Bodenfluidisierung:

Die Bodenfluidisierung sorgt für eine höhere Beweglichkeit der Katalysatorpartikel im Bereich der Einzugszone (Δh_3 in Abbildung 37) und führt somit zu einem gleichmäßigeren Einzug des Katalysators in den Riser. Über die Erhöhung der Bodenfluidisierung kann der Katalysatoreinzug bis zu einem gewissen Grad verbessert werden, wodurch die Umlaufrate ansteigt.

Katalysator-Füllstand und Länge des Feed-Einleitrohres:

Wirbelschichten weisen dieselbe Charakteristik auf wie fluide Medien, weshalb auch bei ihnen das Prinzip der kommunizierenden Gefäße beobachtet werden kann. In diesem Zusammenhang übt die Druckdifferenz, die sich aufgrund des Abstands Δh_1 in Abbildung 37 ergibt, einen entscheidenden Einfluss auf die Umlaufrate aus. Durch die Erhöhung von Δh_1 steigt der Druck im Einzugsbereich an, wodurch der Katalysatoreinzug begünstigt wird.

Der Abstand Δh_1 kann über die Katalysator-Füllmenge in der Pilotanlage variiert werden. Jedoch wird eine gewisse Mindestfüllmenge für den ordnungsgemäßen Anlagenbetrieb benötigt, damit die Regenerator-Wirbelschicht durch die extern angeordneten Heizschalen aufgewärmt werden kann.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Variation der Länge des Feed-Einleitrohres. Dabei werden die Abstände Δh_1 und Δh_2 gleichzeitig verändert. Durch die Verlängerung des Feed-Einleitrohres kann die Umlaufrate reduziert werden, wobei jedoch die Tendenz zur Verkokung des Feeds im Einleitrohr gleichzeitig zunimmt.

Freie Querschnittsfläche des Risers:

Die freie Querschnittsfläche des Risers beträgt 335 mm^2 . Diese freie Querschnittsfläche kann mithilfe eines speziell konstruierten, beweglichen Kegels stufenlos verkleinert werden. Auf diese Weise lässt sich die Katalysatorzufuhr in den Riser verringern, wodurch das C/O-Verhältnis in einem weiten Bereich regelbar wird und somit den Erfordernissen angepasst werden kann. Der besondere Vorteil dieses Regelinstrumentes liegt in der möglichen Justierung während des Anlagenbetriebs.

4.2 Verwendete Einsatzstoffe

4.2.1 Katalysatoren

Im Allgemeinen unterliegt die exakte Zusammensetzung der kommerziell verfügbaren FCC-Katalysatoren der Geheimhaltungspolitik des Herstellers. Daher können nachfolgend nur jene Kenndaten der Katalysatoren bekannt gegeben werden, die seitens der Projektpartner zur Verfügung gestellt wurden. Die beschriebenen Katalysatoren wurden alle von W.R. Grace & Company (Columbia, Maryland, USA) hergestellt und im Rahmen von diversen Projekten durch die OMV AG (Wien, Österreich) zur Verfügung gestellt. Ferner wurden alle Katalysatoren aus dem laufenden Betrieb einer FCC-Großanlage entnommen und weisen somit einen equilibrierten Zustand auf.

4.2.1.1 ProtAgon

ProtAgon ist ein RE-USY-Katalysator mit einem bestimmten Anteil an ZSM-5-Zeolith und somit für hohe Propylen-Ausbeuten konzipiert. Er wird in Kombination mit dem in Kapitel 4.2.2.1 beschriebenen, hydrierten Vakuumgasöl in der OMV-Raffinerie Schwechat verwendet. Die besonders hohe Selektivität für Propylen wird über eine zusätzliche Modifikation der Katalysatormatrix realisiert. Hierfür verwendet der Hersteller erweiterte Technologien bei der Erzeugung des Katalysators, welche unter dem Label „EnhanceR“ vermarktet werden (Grace, 2014b). Im Vergleich zu e-Space erzeugt ProtAgon höhere Gasausbeuten und geringere Benzinausbeuten. In Tabelle 9 sind die spezifischen Kontrollparameter von ProtAgon aus dem laufenden Anlagenbetrieb der Raffinerie zusammengefasst.

Tabelle 9: Parameter von ProtAgon im Gleichgewichtszustand (OMV-Analyse)

Kontrollparameter ProtAgon	
Oberfläche	181,2 m ² /g
Unit Cell Size	24,23 Å
Seltenerdanteil	1,0 m%
Aluminiumanteil	42,9 m%
Eisen	0,35 m%
Nickel	53,8 ppm
Vanadium	80,5 ppm
Natrium	0,2 m%
Partikelgrößenverteilung (Q ₃)	
0 - 20 [µm]	0,3 m%
0 - 40 [µm]	2,9 m%
0 - 60 [µm]	46,2 m%
0 - 80 [µm]	k.A. m%
0 - 105 [µm]	72,1 m%
0 - 149 [µm]	93,3 m%
Mittlerer Partikeldurchmesser	81,0 µm

4.2.1.2 Nektor

Nektor ist ein RE-USY-Katalysator und für die Konversion von schweren Einsätzen konzipiert. Er wird in Kombination mit dem in Kapitel 4.2.2.2 beschriebenen, unhydrierten Feed in der OMV-Raffinerie Petrobrazi (Rumänien) verwendet. Dieser Katalysator weist eine sehr geringe Ausprägung für Delta-Coke auf. Darüber hinaus ist die Katalysatormatrix für Einsätze optimiert, die sehr hohe Schwermetallgehalte aufweisen. Zusätzlich werden dem Katalysator chemische Additive zur Passivierung der Schwermetalle zugesetzt. Die Anzahl, Stärke und Verteilung der sauren Zentren des Katalysators können speziell an den Feed angepasst werden. Nektor wird ebenso über die erweiterte Technologie-Plattform EnhanceR hergestellt (Grace, 2014a).

In Tabelle 10 sind die spezifischen Kontrollparameter von Nektor aus dem laufenden Anlagenbetrieb der Raffinerie zusammengefasst. Die hohe Schwermetallbelastung des Katalysators steht in Relation mit dem verwendeten, unhydrierten Feed. Es ist ebenso ersichtlich, dass Nektor eine geringere Oberfläche aufweist als ProtAgon. Dieses Charakteristikum ist typisch für einen Katalysator mit hoher Schwermetalltoleranz. Die exakte Größe der Elementarzelle ist unbekannt. Für Vergleichszwecke wurde daher ein publizierter Wert des Herstellers übernommen, der sich zugleich in Einklang mit dem bekannten Seltenerdanteil befindet (Wormsbecher et al., 2010).

Tabelle 10: Parameter von Nektor im Gleichgewichtszustand (OMV-Analyse)

Kontrollparameter Nektor	
Oberfläche	144,3 m ² /g
Unit Cell Size*	~24,31 Å
Seltenerdanteil	2,1 m%
Aluminiumanteil	49,1 m%
Eisen	0,6 m%
Nickel	658 ppm
Vanadium	189 ppm
Natrium	0,3 m%
Partikelgrößenverteilung (Q ₃)	
0 - 20 [µm]	0,8 m%
0 - 40 [µm]	5,1 m%
0 - 60 [µm]	24,2 m%
0 - 80 [µm]	49,3 m%
0 - 105 [µm]	72,9 m%
0 - 149 [µm]	92,9 m%
Mittlerer Partikeldurchmesser	80,8 µm

* laut Van den Eynde et al. (2012)

4.2.1.3 e-Space

e-Space ist ein RE-USY Katalysator mit einem bestimmten Anteil an ZSM-5-Zeolith. Infolgedessen besitzt er eine höhere Selektivität für Propylen. Im Gegensatz zu ProtAgon ist e-Space für höhere Benzinausbeuten optimiert, wodurch die Ausbeute an gasförmigen Produkten tendenziell geringer ist. Weitere Einzelheiten sind nicht bekannt.

4.2.2 Einsätze

Die hier beschriebenen Einsätze wurden im Rahmen von verschiedenen Projekten durch die OMV AG zur Verfügung gestellt.

4.2.2.1 Hydriertes Vakuumgasöl

Das hydrierte Vakuumgasöl ist der eingesetzte Feed des FCC-Prozesses in der OMV-Raffinerie Schwechat. Aufgrund der geringen Schadstoffanteile und des hohen Anteils an paraffinischen Strukturen (vgl. Dichte und UOP K) eignet es sich hervorragend für die Erstellung von Referenzdaten. Der Siedeverlauf des hydrierten Vakuumgasöls ist in Abbildung 38 dargestellt. Die dazugehörigen Spezifikationen des Feeds sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

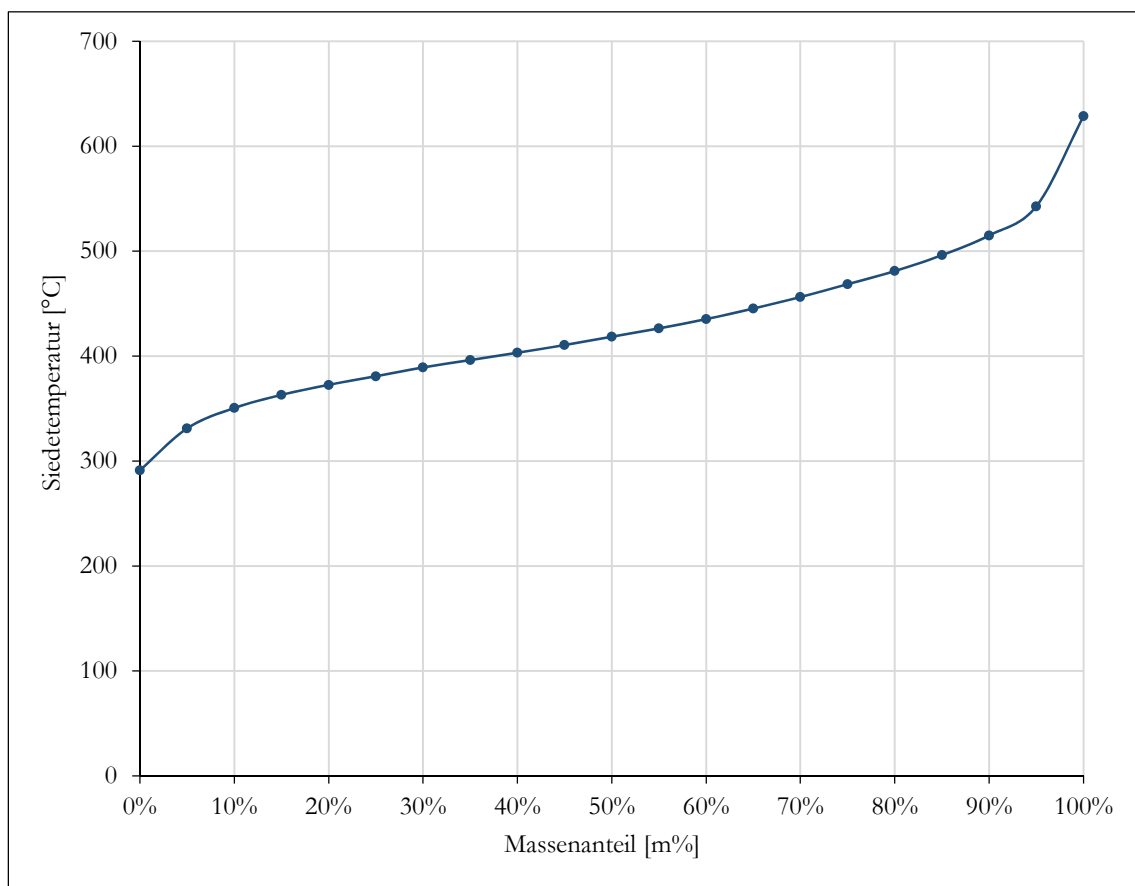


Abbildung 38: Siedeverlauf des hydrierten Vakuumgasöls

Tabelle 11: Spezifikationen des hydrierten Vakuumgasöls (OMV-Analyse)

Dichte (15 °C)	0,8973 g/cm ³
Viskosität (60 °C)	18,44 mm ² /s
Schwefelgehalt	120 mg/kg
Stickstoffgehalt	298 mg/kg
Bromzahl	1,6 g/100g
Monoaromaten	21,3 m%
Diaromaten	9,1 m%
Triaromaten	1,3 m%
Polyaromaten (gesamt)	13,3 m%
Gesamtaromaten	34,6 m%
Dichte	26,0 °API
UOP K	12,0 -

4.2.2.2 Unhydrierter Feed

Der unhydrierte Feed ist eine Mischung aus 80 m% unhydriertem Vakuumgasöl und 20 m% schwerem Cokergasöl. Dieser Feed dient als Einsatz in der FCC-Anlage der OMV-Raffinerie Petrobrazil. Er wurde für einen Großteil der durchgeführten Untersuchungen verwendet. In Abbildung 39 ist der Sieverlauf des unhydrierten Feeds dargestellt. Die dazugehörigen Spezifikationen sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Die Zumischung von schwerem Cokergasöl bildet das typische Szenario bei der katalytischen Aufarbeitung von Vakuumrückständen ab. Der direkte Einsatz von Vakuumrückständen würde zu einer ausgeprägten Koksbildung führen. Außerdem müsste die Zugabe von Frischkatalysator erhöht werden, da die hohen Schwermetallgehalte den Katalysator zerstören. Durch die Anwendung des Coking-Verfahrens kann ein Großteil der Schwermetallkomponenten und Koks-Precursoren im gebildeten Koks abgeschieden werden. Das gewonnene Cokergasöl ist hocharomatisch und enthält nach wie vor Schwermetallkomponenten, jedoch weist es wesentlich bessere Crackeigenschaften auf.

Der unhydrierte Feed zählt aufgrund seiner Spezifikationen zu den schweren Einsatzstoffen des FCC-Prozesses. Im direkten Vergleich mit den Spezifikationen des hydrierten Vakuumgasöls können folgende Unterschiede festgestellt werden:

- Der Schwefelgehalt ist nahezu 28-mal so hoch.
- Der Stickstoffgehalt ist 5-mal so hoch.
- Es liegen Kontaminationen mit Natrium, Nickel und Vanadium vor.
- Der Anteil an Gesamtaromaten ist nahezu gleich, jedoch ist der Anteil der Polyaromaten wesentlich stärker ausgeprägt.
- Die API-Dichte und UOP K weisen geringere Werte auf.

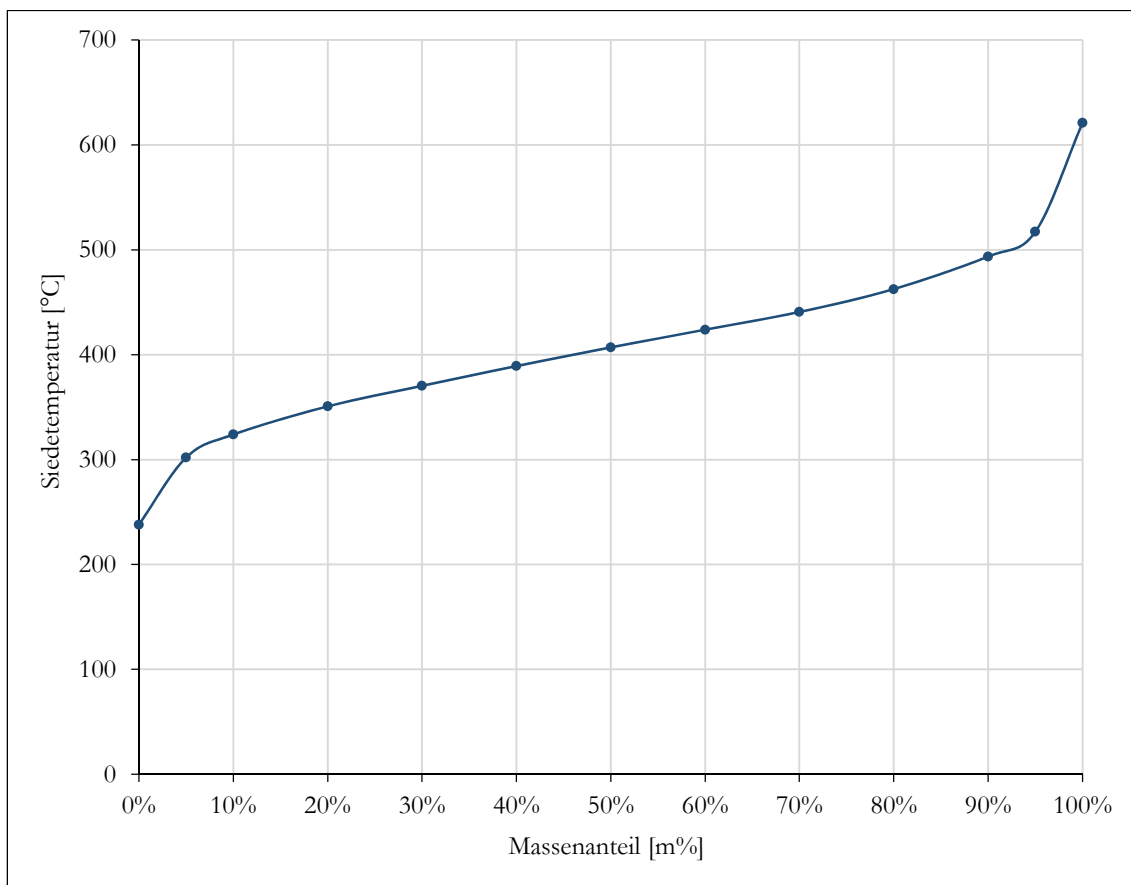


Abbildung 39: Siedeverlauf des unhydrierten Feeds

Tabelle 12: Spezifikationen des unhydrierten Feeds (OMV-Analyse)

Dichte (15 °C)	0,927 g/cm ³
Viskosität (50 °C)	27,59 mm ² /s
Schwefelgehalt	3354 mg/kg
Stickstoffgehalt	1540 mg/kg
- basischer Anteil	641 mg/kg
CCR	0,28 m%
Bromzahl	4,3 g/100g
Natrium	12,45 ppm
Vanadium	<2 ppm
Nickel	7,28 ppm
Monoaromaten	16,9 m%
Diaromaten	10,7 m%
Triaromaten	8,6 m%
Polyaromaten	19,3 m%
Gesamtaromaten	36,2 m%
Dichte	21,0 °API
UOP K	11,5 -

4.2.2.4 bioCRACK-Wärmeträgeröl

Beschreibung des bioCRACK-Prozesses:

Das bioCRACK-Wärmeträgeröl ist ein Teilstrom des bioCRACK-Prozesses. Dieser Prozess stellt ein neuartiges „biomass-to-liquid“-Konzept zur Produktion von Biotreibstoffen dar. Die Konversion der holzartigen Biomasse wird hier im Gegensatz zu den überwiegend angewendeten Pyrolyseverfahren (siehe Kapitel 3.3.3) in Form einer atmosphärischen Flüssigphasenpyrolyse ausgeführt. Dabei wird die holzartige Biomasse unter Ausschluss von Luftsauerstoff in einem Wärmeträgeröl pyrolysiert. Ein Vorteil dieses Verfahrens liegt im hohen Wärmeübergang vom Wärmeträgeröl zur Biomasse. Nachteilig ist, dass die Pyrolyse aufgrund der Zersetzung und des Siedeverhaltens des Wärmeträgeröls temperaturbegrenzt ist (Schwaiger et al., 2015a).

Neben der Biomasse wird auch das verwendete Wärmeträgeröl durch die Pyrolyse gespalten. Folglich erscheint es sinnvoll, den Prozess in eine Raffinerie zu integrieren, in der die Spaltung des Wärmeträgeröls erwünscht ist. Hierfür wurde von der BDI – BioEnergy International AG und der OMV AG eine Pilotanlage auf dem Areal der Raffinerie Schwechat aufgebaut. In Abbildung 41 ist die Einbindung des bioCRACK-Prozesses in die Raffinerie dargestellt. Vakuumgasöl wird als Wärmeträgermedium für die Pyrolyse verwendet. Darüber hinaus können die schon vorhandenen Einrichtungen und Anlagen der Raffinerie mitbenutzt werden. Die Pilotanlage ist für einen Durchsatz von 100 kg Biomasse pro Stunde ausgelegt (Fichtenholz oder Weizenstroh). Generell wurde das Massenverhältnis in den experimentellen Untersuchungen von VGO zu Biomasse im Bereich von 3:1-6:1 variiert. Die Pyrolyse der holzartigen Biomasse wird bei 375 °C unter atmosphärischen Bedingungen ausgeführt. In Voruntersuchungen wurde festgestellt, dass die Bildung der Produkte nach ca. 800 s beendet ist (Schwaiger et al., 2012). Die gebildeten Produkte können unterteilt werden in eine gasförmige Fraktion, eine flüssige Fraktion (Wärmeträgeröl, Reaktionswasser, Rohrtreibstoffe, Pyrolyseöl) und eine feste Fraktion (Biochar). Ein Charakteristikum der Flüssigphasenpyrolyse ist, dass durch die Verwendung des Trägeröls ein bedeutender Anteil der Biomasse direkt zu Rohrtreibstoffen umgesetzt wird (Ritzberger et al., 2014).

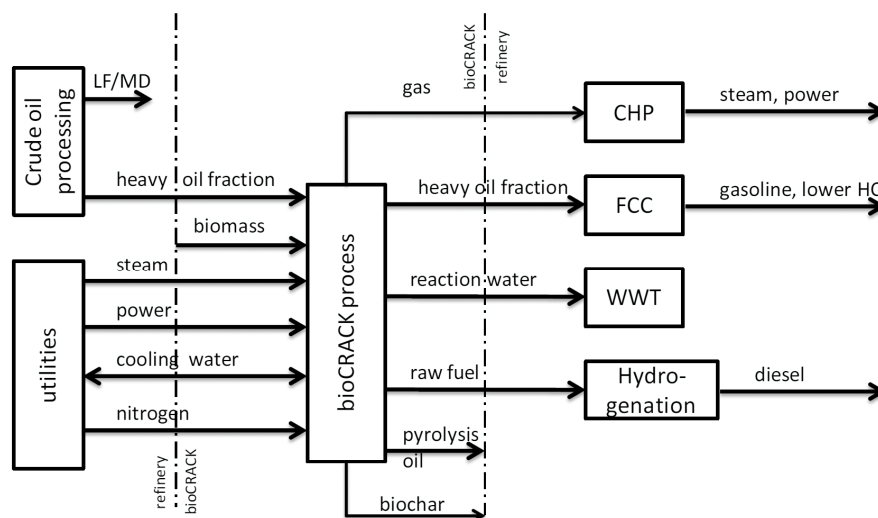


Abbildung 41: Schema des bioCRACK-Prozesses (Ritzberger et al., 2014)
Liquid fuels (LF), **M**iddle distillate (MD), **C**ombined heat and power (CHP), **W**aste water treatment (WWT)

In Abbildung 42 ist die Massenbilanz des biogenen Kohlenstoffs von Fichtenholz bei einer Reaktionstemperatur von 375 °C und einer Feed-Rate von 65 kg/h dargestellt. Die Bestimmung des biogenen Kohlenstoffs basiert auf der ¹⁴C-Radiokarbonmethode. Insgesamt werden 55 % des biogenen Kohlenstoffs verflüssigt:

- 19 m% des biogenen Kohlenstoffs werden in ein polares Pyrolyseöl umgewandelt. Diese Fraktion besteht aus den sauerstoffreichen, wasserlöslichen organischen Verbindungen sowie dem gebildeten Reaktionswasser und enthält nur biogenen Kohlenstoff.
- 21 m% des biogenen Kohlenstoffs werden direkt zu unpolaren Degradationsprodukten zersetzt (Mixed oil bzw. bioCRACK-Öl). Die gebildeten Reaktionsprodukte dieser Fraktion weisen eine Siedelage auf, die hauptsächlich jener der Treibstoff-Fractionen entspricht. Diese Fraktion weist eine Konzentration von 6,7 m% an biogenem Kohlenstoff auf.
- 15 m% des biogenen Kohlenstoffs werden im unpolaren Wärmeträgeröl (Carrier oil), dem verwendeten Vakuumgasöl, gelöst. Diese Fraktion enthält die höhersiedenden Anteile der verflüssigten Biomasse. Das Wärmeträgeröl weist eine Konzentration von 2,0 m% an biogenem Kohlenstoff auf.

Des Weiteren werden 38 m% des biogenen Kohlenstoffs zu einem festen Produkt, dem sogenannten Biochar, umgesetzt. Der biogene Kohlenstoffanteil des gebildeten Pyrolysegas (6 m%) wird aus der Bilanzdifferenz ermittelt (Schwaiger et al., 2015b). In Tabelle 13 ist die elementare Zusammensetzung der gebildeten bioCRACK-Produkte zusammengefasst.

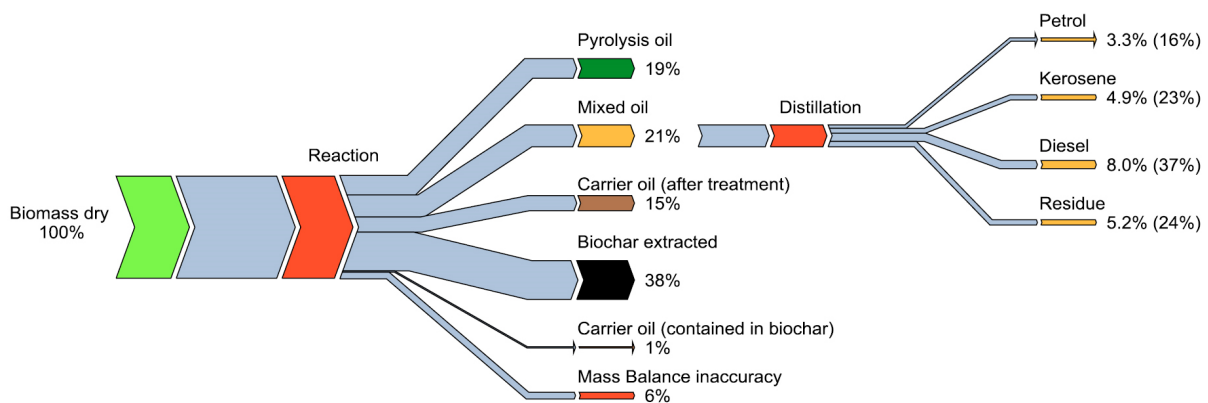


Abbildung 42: Massenbilanz des biogenen Kohlenstoffs von Fichtenholz bei 375 °C (Ritzberger et al., 2014)

Tabelle 13: Elementare Zusammensetzung der bioCRACK-Produkte (Feiner et al., 2014)

Material	C [%]	H [%]	N [%]	Rest [%]
Biomasse (BM)	49,6%	6,3%	<1	44,0%
Flüssigphasenpyrolyseöl (PYO)	25,6%	9,4%	<1	64,6%
Biochar (BCH)	80,9%	5,4%	<1	13,5%
BioCRACK Öl (BCO)	84,8%	12,4%	<1	2,4%
Trägeröl (TOL)	86,5%	12,1%	<1	0,9%

Für zusätzliche Informationen bezüglich des bioCRACK-Prozesses soll an dieser Stelle noch auf weitere Publikationen hingewiesen werden (Pucher et al., 2015; Schwaiger et al., 2011).

Charakterisierung der bioCRACK-Wärmeträgeröle:

Zur Optimierung der Prozesscharakteristik wurden vier Fallstudien näher betrachtet. In jeder dieser Fallstudien wurden Versuche mit dem Wärmeträgeröl vor der Pyrolyse (Base-Case oder Referenzeinsatz) und Versuche mit dem Wärmeträgeröl nach der Pyrolyse (bioCRACK-Einsatz) an der FCC-Anlage durchgeführt. Der Siedebereich des bioCRACK-Einsatzes wurde destillativ an jenen des Referenzeinsatzes angepasst. Da die Zusammensetzung des verwendeten Vakuumgasöls gewissen Schwankungen unterworfen ist, wurde für jede Fallstudie eine individuelle Charge verwendet.

In Tabelle 14 sind die Prozessbedingungen der verschiedenen Fallstudien zusammengefasst. In drei Fallstudien wurde Fichtenholz als Einsatzstoff für die Flüssigphasenpyrolyse verwendet. Bei der vierten Fallstudie wurde Weizenstroh eingesetzt.

- Holz 1: In dieser Fallstudie wurde ein unhydriertes Vakuumgasöl als Wärmeträgeröl für die Pyrolyse verwendet.
- Holz 2: In dieser Fallstudie wurde das Wärmeträgeröl von Fallstudie Holz 1 nach erfolgter Pyrolyse hydriert. Aufgrund der beschränkten Kapazität der Hydrieranlage des OMV-Technikums wurde hierfür eine 50/50-Mischung mit einem neuen Wärmeträgeröl (Holz 2) erstellt.
- Holz 3: In dieser Fallstudie wurde ein hydriertes Vakuumgasöl als Wärmeträgeröl für die Pyrolyse verwendet.
- Stroh: In dieser Fallstudie wurde genauso wie bei Fallstudie Holz 1 ein unhydriertes Vakuumgasöl als Wärmeträgeröl für die Pyrolyse verwendet.

Tabelle 14: Prozessbedingung bei den einzelnen Fallstudien

Fallstudie	Hydrierung	Anmerkung
Holz 1	-	-
Holz 2	Nachbehandlung	50 % bioCRACK Holz 1 + 50 % Base-Case Holz 2
Holz 3	Vorbehandlung	-
Stroh	-	-

In Tabelle 15 sind die Eigenschaften der eingesetzten Wärmeträgeröle zusammengefasst. Die hohen Schwefel- und Stickstoffgehalte der unhydrierten Wärmeträgeröle deuten auf einen tendenziell schweren Charakter hin. Die API-Dichte weist bei diesen Wärmeträgerölen einen Wert von ca. 20-22 auf, wodurch diese Aussage untermauert wird. Der UOP K-Faktor zeigt trotz der geringen API-Dichte relativ hohe Werte auf, weshalb dieser Kennzahl im vorliegenden Vergleich eine geringere Bedeutung zugeschrieben werden sollte. Der effektive Wasserstoffindex ist bei den unhydrierten Wärmeträgerölen in ähnlicher Größenordnung vorzufinden und deutet eine mittelmäßige Performance hinsichtlich des Crackprozesses an.

Tabelle 15: Eigenschaften der untersuchten bioCRACK-Fallstudien

		Holz 1		Holz 2*		Holz 3		Stroh	
		Base-Case	bioCRACK	Base-Case	bioCRACK	Base-Case	bioCRACK	Base-Case	bioCRACK
Dichte (15 °C)	[g/cm ³]	0,9196	0,9276	0,9172	0,9225	0,8832	0,8999	0,9264	0,9335
Viskosität (80 °C)	[mm ² /s]	k.A.	22,72	k.A.	k.A.	5,57	12,59	18,75	23,79
Siedebereich	[°C]	337-569	346-580	328-563	333-569	228-569	349-630	339-702	353-583
Schwefelgehalt	[mg/kg]	8039	7381	9867	8518	279	401	8492	8808
Stickstoffgehalt	[mg/kg]	1928	1580	1222	1435	219	301	1609	1908
Sauerstoff	[m%]	0,0	0,6	0,0	k.A.	0,0	<0,5	0,0	<0,5
Bromzahl	[g/100 g]	2,2	6,8	2,5	6,4	1,3	4,9	2,9	6,1
Monoaromaten	[m%]	22,3	18,8	25,2	21,7	23,4	17,3	17,3	17,3
Polyaromaten	[m%]	12,3	21,8	16,8	19,2	10,8	11,1	15,6	24,3
Gesamtaromaten	[m%]	34,6	40,6	42,0	40,9	34,2	28,4	32,9	41,6
Dichte	[°API]	22,2	20,9	22,6	21,7	28,6	25,6	21,1	19,9
UOP K	[-]	11,9	11,8	11,9	11,8	12,1	12,2	11,9	11,9
(H/C) _{eff}	[-]	1,74	1,69	k.A.	k.A.	1,86	1,84	1,73	1,71

* Werte vor der Hydrierung

Im direkten Vergleich können zwischen dem Referenz- und dem bioCRACK-Einsatz einige Parallelen identifiziert werden. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass die Wärmeträgeröle durch den Pyrolyseprozess schon leicht vorgecrackt wurden:

- Die Dichte des Wärmeträgeröls ist nach der Pyrolyse höher.
- Die Bromzahl des Wärmeträgeröls ist nach der Pyrolyse höher.
- Der Anteil an Monoaromaten im Wärmeträgeröl ist bei allen Fallstudien mit Fichtenholz nach der Pyrolyse niedriger.
- Der Anteil an Polyaromaten im Wärmeträgeröl ist nach der Pyrolyse höher.

Darüber hinaus weisen die bioCRACK-Einsätze sehr geringe Sauerstoffanteile auf, was sich in Einklang mit dem biogenen Kohlenstoffanteil der Wärmeträgeröle (ca. 2 m%) befindet. Da es sich bei den Wärmeträgerölen um unpolare Medien handelt, können auch nur Degradationsprodukte mit ähnlich unpolarem Charakter während der Pyrolyse gelöst werden.

Aufgrund der vorliegenden Stoffdaten wird ersichtlich, dass die beschriebenen Wärmeträgeröle nicht mit einem typischen Pyrolyseöl verwechselt werden sollten! Jedoch weisen sie im Hinblick auf den FCC-Prozess dennoch einen tendenziell schwereren Charakter auf.

4.3 Probennahme und Analytik

4.3.1 Probennahme

Für die Probennahme wurde ein zusätzlicher Stutzen in die Produktgasleitung eingebaut. An dieser Stelle kann mithilfe einer Membranpumpe ein Teilstrom der gebildeten Produktgase abgezogen werden. Dabei werden die Produktgase zuerst durch einen Intensivkühler geleitet, der mit Leitungswasser betrieben wird. Anschließend gelangen sie in zwei seriell geschaltete Rückflusskühler. Beim ersten Rückflusskühler wird ebenfalls Leitungswasser als Kühlmedium eingesetzt. Der zweite Rückflusskühler wird mit gekühltem Ethanol (-20 °C) betrieben. Die auskondensierten Produkte sammeln sich in den darunter angeschlossenen Auffanggefäßen an und stellen die flüssige Produktfraktion dar. Nachfolgend wird das Produktgas noch über zwei weitere Gasfallen zur Abscheidung von vorhandenen Aerosolen geführt. Die verbliebene, gasförmige Fraktion gelangt dann über die Membranpumpe zur Gasmaus und in weiterer Folge zum Gaszähler. Abschließend wird die gasförmige Fraktion zur Fackel zurückgeführt und verbrannt.

Zur Erstellung eines Datenpunktes wird ein Bilanzzeitraum von 15 Minuten gewählt. Die Pilotanlage sollte sich während dieser Zeit in einem stationären Betriebsmodus befinden. Nach Ablauf dieses Zeitraums wird die Gasmaus verschlossen und das Gasvolumen anhand der Gasuhr bestimmt. Gleichzeitig wird die flüssige Fraktion eingesammelt und deren Masse mittels Analysenwaage bestimmt.

4.3.2 Analytik

4.3.2.1 Gasförmige Fraktion

Die Zusammensetzung der gasförmigen Fraktion wird mittels eines Shimadzu GC-17A Gaschromatographen ermittelt. Die Proben sollten dabei sofort nach Beendigung des Versuchs untersucht werden, da es aufgrund von noch stattfindenden Kondensationen (hauptsächlich C₅- und C₆-Kohlenwasserstoffe) zu systematischen Messfehlern kommen kann. Diese Kondensate können vom Gaschromatographen erfasst und der flüssigen Phase zugerechnet werden.

Für die Messung wird der Gasmaus mit einer Hamiltonspritze ein exakt bekanntes Volumen (100 µl) entnommen und in den Injektor des Gaschromatographen eingespritzt. Der Gaschromatograph selbst teilt dieses eingespritzte Gasvolumen in zwei Teilströme auf. Ein Teilstrom gelangt zum Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), der andere Teilstrom wird zum Flammenionisationsdetektor (FID) geleitet. Hierbei dient Helium als Trägergas. Bevor die zu analysierenden Gase zum Detektor gelangen, werden sie unter Druck durch eine beheizte Trennsäule geleitet. Aufgrund von Wechselwirkungen der Säulenoberfläche mit den vorhandenen Komponenten im Gas werden die Moleküle unterschiedlich lang zurückgehalten und folglich aufgetrennt. Über die Kalibration des Gaschromatographen mit einer Referenzgasmischung ist eine qualitative Zuordnung der erhaltenen Retentionszeiten möglich.

Im nachfolgenden Detektor werden diese dann quantitativ erfasst:

- Der WLD stellt den Unterschied der Wärmeleitfähigkeit von Trägergas zu Trägergas mit Probeninhalt über eine Wheatstone'sche Brücke fest. Dieses Messprinzip wird für alle nicht brennbaren Substanzen wie CO₂ und N₂ sowie für CO verwendet.
- Der FID verbrennt und ionisiert die organischen Kohlenwasserstoffe in einer Flamme. Die daraus resultierenden Stromflüsse werden beim Ankommen der organischen Verbindungen vom Detektor registriert.

In Tabelle 16 ist die Konfiguration des Gaschromatographen zusammengefasst.

Tabelle 16: Konfiguration Gas-GC

Gas-GC SHIMADZU GC-17A	
Trägergas	Helium mit 1,46 ml/min
Temperaturprogramm	1 min bei 50 °C Rampe mit 10 °C/min auf 200 °C Haltezeit 14 min
Injektor	200 °C, splitless
Injektionsvolumen	100 µl
Säule 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
Detektor 1	FID, 200 °C
Säule 2	Carboplot P7 27,5 m * 0,53 mm ID 25 µm df
Phase	Carbon Porous Layer
Detektor 2	WLD, 105 °C, 60 mA

4.3.2.2 Flüssige Fraktion

Die flüssige Fraktion wird in einem ersten Schritt durch Filtration von mitgerissenem Katalysatormaterial befreit, da es ansonsten zu einer Verstopfung der Trennsäule kommen kann. Die Siedekurve wird nun mittels SimDest-GC ermittelt. Für die Analyse wird ein zweites Gerät desselben Typs (Shimadzu GC-17A) verwendet. Das Gerät verwendet zur Detektion der organischen Kohlenwasserstoffe ebenfalls einen Flammenionisationsdetektor. Als Trägergas wird Wasserstoff verwendet. Die Probeninjektion erfolgt mit einer Hamiltonspritze, und das Injektionsvolumen beträgt 1-1,5 µl. Bei diesem Messprinzip kann die Injektionsmenge den Einstellungen des Gerätes angepasst werden, da die erhaltenen Peak-Flächen zusammengezählt und mit den einzelnen Substanzen ins Verhältnis gebracht werden. Durch die Probenaufgabe im beheizten Injektor kommt es zu einer schlagartigen Verdampfung des Einsatzes. Das entstandene Gasvolumen wird im Verhältnis 1:30 gesplittet und über eine beheizte Trennsäule geführt. Die Detektion erfolgt wie bei der schon beschriebenen Gasanalyse. Aus dem erhaltenen Chromatogramm kann über die Kalibrationsfunktion eine Siedekurve bestimmt werden.

Zur Erstellung einer Kalibrationsfunktion werden n-Alkan-Standards verwendet. Ein Nachteil dieser Kalibrationsmethode ist, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit den Siedepunkten von gesättigten Kohlenwasserstoffen referenziert werden. Deshalb wird zur Qualitätssicherung eine manuelle Destillation durchgeführt, und die Siedeschritte bis 215 °C werden miteinander verglichen. Im Allgemeinen sind aber keine gravierenden Unterschiede der Siedekurven feststellbar. In Tabelle 17 ist die Konfiguration des SimDest-GC zusammengefasst.

Tabelle 17: Konfiguration SimDest-GC

SimDest-GC SHIMADZU GC-17A	
Trägergas	Wasserstoff mit 1,68 ml/min
Temperaturprogramm	2 min bei 35 °C Rampe mit 20 °C/min auf 100 °C Rampe mit 30 °C/min auf 350 °C Haltezeit 8 min
Injektor	350 °C, split 1:30
Injektionsvolumen	1,6 µl
Säule 1	Zebtron ZB-1 30 m * 0,32 mm ID 0,25 µm df
Phase	100 % Polydimethylsiloxan
Detektor 1	FID, 350 °C

Darüber hinaus wird die Oktanzahl (ROZ, MOZ) der Benzinfraktion mit dem Benzinanalysator IROX 2000 von Grabner Instruments bestimmt. Der Benzinanalysator ist relativ klein im Vergleich zu einem Prüfstand und ermöglicht sehr schnelle Ergebnisse. Das Messprinzip beruht auf der Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR). Das Gerät zeichnet dabei kontinuierliche Spektren des mittleren Infrarotbereichs (2,5-20 µm Wellenlänge) auf und vergleicht diese mit einer eigenen Datenbank. Dadurch können die einzelnen chemischen Komponenten quantitativ sowie qualitativ festgestellt werden.

4.3.2.3 Feste Fraktion

Der gebildete Koks des Crackprozesses zählt zur festen Produktfraktion. Die aus dem Regenerator austretenden Abgase werden von einem Gasanalysator der Firma Rosemount kontinuierlich untersucht und online am Messcomputer erfasst. Die Abgase müssen dazu über vorgeschaltete Filter und Waschflaschen von Katalysatorpartikeln befreit werden. Wasserdampf im Abgas würde das Infrarot-Messprinzip stören und wird daher über einen Kühler auskondensiert. Kohlenmonoxid und -dioxid werden mittels NDIR-Analysator detektiert. Sauerstoff muss aufgrund der fehlenden IR-aktiven Schwingung paramagnetisch detektiert werden.

4.4 Auswertung

4.4.1 Lump-Modell und Konversion

Die analysierten Produkte von Kapitel 4.3.2 werden nach folgendem Lump-Modell zusammengefasst:

Tabelle 18: Lump-Modell

Fraktion	Lump	Zusammensetzung, Siedebereich	Analysen- methode
gasförmige Fraktion	Gas	C ₁ -C ₄	Gas-GC
flüssige Fraktion	Benzin	<215 °C	SimDist-GC
	LCO	215 - 350 °C	SimDist-GC
	Rückstand	>350 °C	SimDist-GC
feste Fraktion	Koks		Regenerator- Abgasmessung

In diesem Zusammenhang soll noch erwähnt werden, dass aufgrund des zirkulierenden Wirbelbetts ein sehr geringer Anteil an Luftsauerstoff vom Regenerator in den Riser mitgerissen wird. Unter den gegebenen Prozessbedingungen im Riser werden die Kohlenwasserstoff-Moleküle dann in Anwesenheit des Luftsauerstoffs zu Kohlenmonoxid bzw. -dioxid oxidiert. Der hierbei gebildete Anteil an Kohlenmonoxid bzw. -dioxid ist vernachlässigbar gering und beträgt bei allen dargestellten Versuchsreihen weniger als 0,2 m%, weswegen auf die explizite Darstellung in den Ergebnisgrafiken verzichtet wird.

Die Konversion ist definiert als die Summe der Massenströme der gebildeten Wertstoffe bezogen auf den eingesetzten Feed-Massenstrom. Die Wertstoffe entsprechen dabei jenen Produkten, die einen Siedepunkt von weniger als 215 °C aufweisen.

$$Konversion = \frac{\dot{m}_{Gas} + \dot{m}_{Benzin}}{\dot{m}_{Feed}} \quad (4.1)$$

4.4.2 Umlaufrate

Reichhold (1996) hat ein sehr einfaches und genaues Verfahren für die Bestimmung der Umlaufrate der intern zirkulierenden FCC-Pilotanlage entwickelt. Zu diesem Zweck wird die Siphonfluidisierung für eine Zeitdauer von 90 Sekunden ausgeschaltet. Folglich kann kein Katalysator in den Regeneratorbereich übertreten, und es kommt zu einem Rückstau im Rückführtrichter. Der regenerierte Katalysator wird aber nach wie vor in den Riser eingezogen, wodurch die Masse des Katalysators im Regenerator abnimmt und somit auch der Druck der Wirbelschicht.

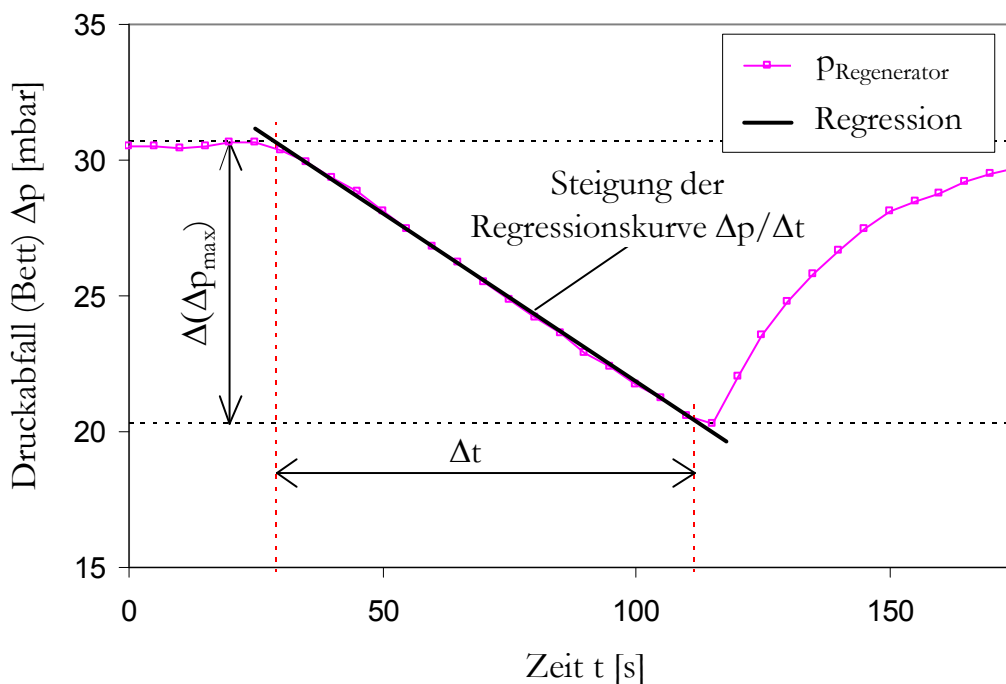


Abbildung 43: Veränderung des Regeneratordrucks während der Umlaufratenmessung

In Abbildung 43 ist der nahezu lineare Abfall des Regeneratordrucks zu erkennen. Die negative Steigung ist dabei proportional zur Katalysator-Umlaufrate. Der Zusammenhang wird folgendermaßen ermittelt:

Der Übergang vom Festbett zur Wirbelschicht erfolgt unter der Annahme, dass die Widerstandskraft der Gasströmung auf die Regeneratorschüttung gleich dem Gewicht aller Einzelpartikel ist. Daraus lässt sich ein Kräftegleichgewicht aufstellen:

$$\Delta p * A = (\rho_P - \rho_g) * (1 - \varepsilon) * H * A * g \quad (4.2)$$

Für eine stationäre Wirbelschicht gilt weiters, dass der Druckverlust Δp über der Schüttung konstant ist. Durch Zusammenfassen von V_{Ges} und Dividieren durch die Querschnittsfläche A ergibt sich Gleichung (4.3):

$$\Delta p = (\rho_P - \rho_g) * (1 - \varepsilon) * \frac{V_{Ges}}{A} * g \quad (4.3)$$

wobei V_{Ges} durch die Masse, Dichte und Porosität bestimmt ist (Gleichung 4.4).

$$V_{Ges} = \frac{m_P}{(1 - \varepsilon) * \rho_P} \quad (4.4)$$

Ergänzt man Gleichung (4.3) jetzt noch mit der zeitlichen Abhängigkeit des Druckabfalls, erhält man Gleichung (4.5):

$$\Delta(\Delta p) = \frac{\rho_P - \rho_g}{\rho_P} * \frac{\Delta m_P}{A} * g \quad | : \Delta t \quad (4.5)$$

Da die Dichte der Katalysatorpartikel wesentlich höher ist als jene des Fluidisierungsgases, ergibt sich durch Vereinfachung und Umformung der endgültige Zusammenhang in Gleichung (4.6):

$$\dot{m}_{Katalysator} = \frac{\Delta m_P}{\Delta t} \approx \frac{A_{Regenerator}}{g} * \frac{\Delta(\Delta p)}{\Delta t} \quad (4.6)$$

Das Verhältnis von Katalysator zu Öl (C/O) errechnet sich durch Gleichung (4.7):

$$c/o = \frac{\dot{m}_{Katalysator}}{\dot{m}_{Feed}} \quad (4.7)$$

5. Durchgeführte Untersuchungen mit Pilotanlage A

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen beschäftigen sich mit der Optimierung der Prozesscharakteristik von schweren Einsätzen fossilen wie auch biogenen Ursprungs. Bei der ersten Untersuchung wird die Eignung für das Recycling eines gebrauchten FCC-Katalysators im Rahmen einer Mischungsvariation mit dem unhydrierten Feed erforscht. Bei den übrigen Untersuchungen wird der mögliche Einsatz von Wärmeträgerölen eines neuartigen Pyrolyseprozesses, welche einen bestimmten Anteil an biogenem Kohlenstoff enthalten, untersucht. Überdies werden die getesteten Wärmeträgeröle zur Optimierung der Prozesscharakteristik einer Hydrierung unterzogen.

5.1 Katalysator-Mischungsvariation

5.1.1 Experimenteller Hintergrund

Im Rahmen dieser Untersuchung wird die Eignung für das Recycling eines gebrauchten Katalysators zur Konversion eines schweren, unhydrierten Feeds näher betrachtet. Im Allgemeinen sammeln sich bei der Verarbeitung von schweren Einsätzen hohe Schwermetallkonzentrationen am Katalysator an, wodurch die Crackperformance negativ beeinflusst wird. Folglich muss zur Beibehaltung des benötigten Produktspektrums fortlaufend eine relativ hohe Menge an Frisch-Katalysator zugeführt werden, was die Betriebskosten des FCC-Prozesses wiederum in die Höhe treibt. Alternativ dazu können die hohen Schwermetallkonzentrationen auch durch Zumischung eines gebrauchten, billigeren Katalysators vermindert werden (siehe Kapitel 3.4.4). Jedoch weisen die gebrauchten Katalysatoren oftmals selbst schon bestimmte Schwermetallanteile auf, wodurch die Aktivität und Selektivität des Katalysatorgemenges im Vergleich zur Zugabe von Frisch-Katalysator insgesamt geringer ist. In der Folge fällt auch die Konversion zu Produkten mit höherer Wertschöpfung geringer aus, was die Wirtschaftlichkeit dieser Prozessvariante infrage stellt (Boock & Petti, 2001).

Bei der vorliegenden Versuchsreihe wird nun die Zumischung eines Katalysators untersucht, welcher aus einem FCC-Prozess mit hohem Konversionsgrad und sehr geringer Schwermetallbelastung stammt. Der Grundgedanke dieser Versuchsreihe beruht auf der wirtschaftlichen Überlegung, die vorhandenen Ressourcen innerhalb des OMV-Raffinerieverbunds synergistisch zu nutzen. Hierfür wird der FCC-Prozess der Raffinerie Petrobrazil als Basisverfahren herangezogen. Bei diesem FCC-Prozess wird der unhydrierte Feed zusammen mit dem Katalysator Nektor verarbeitet, weshalb der Schwerpunkt des gebildeten Produktspektrums bei den flüssigen Fraktionen liegt. Für die Zumischung wird der ausgeschleuste Katalysator ProtAgon der Raffinerie Schwechat verwendet. Dieser Katalysator enthält im Gegensatz zu Nektor einen bestimmten Anteil an ZSM-5-Zeolith und ist daher für hohe Ausbeuten an gasförmigen Olefinen konzipiert. Aufgrund seiner schon verminderten Aktivität und Selektivität verfügt er möglicherweise nun über die passenden Eigenschaften, um als Katalysator im FCC-Prozess der Raffinerie Petrobrazil wiederverwendet zu werden. Da die bestehenden Lieferverträge auch weiterhin erfüllt werden müssen, sollte die Zumischung nur

in einem Ausmaß erfolgen, bei dem sich das bisherige Produktspektrum des FCC-Prozesses der Raffinerie Petrobrazil nur geringfügig verändert.

Aus den Daten der eingesetzten Katalysatoren geht hervor, dass die Partikelgrößenverteilung und der mittlere Partikeldurchmesser beider Katalysatoren in sehr ähnlicher Größenordnung vorliegen. Daher sollten beide Katalysatoren eine fluiddynamische Ähnlichkeit aufweisen. Für das Versuchsprogramm wurde der Anteil des ProtAgon-Katalysators auf die Massenanteile von 0 %, 15 %, 30 % und 100 % festgelegt. Alle Versuche wurden bei einer mittleren Risertemperatur von ca. 535 °C und einer Feed-Rate von 2,1 kg/h durchgeführt.

5.1.2 Versuchsergebnisse

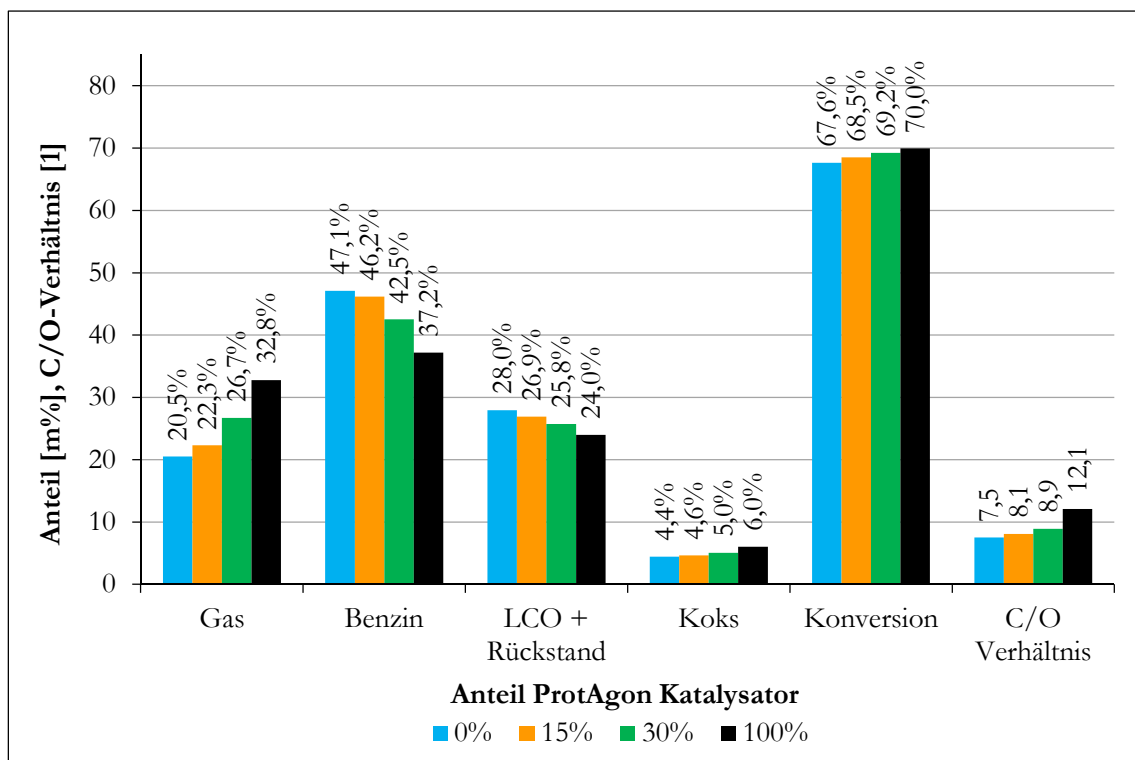


Abbildung 44: Gesamtkonversion bei unterschiedlichen Mischungen von Nektor und ProtAgon, $T_{\text{Riser}}=535\text{ °C}$

In Abbildung 44 sind die gemittelten Versuchsergebnisse der Katalysator-Mischungsvariation in Bezug auf Produkt-Lumps dargestellt. Das C/O-Verhältnis ist bis zu einem Massenanteil von 30 % ProtAgon in etwa konstant (7,5-8,9) und liegt exakt im Betriebsbereich des FCC-Prozesses der Raffinerie Petrobrazil. Lediglich bei der Versuchsreihe mit reinem ProtAgon steigt das C/O-Verhältnis auf 12,1 an, was auf die deutlich erhöhte Bildung von gasförmigen Komponenten zurückzuführen ist. Jedoch sollte diese geringfügige Erhöhung keinen wesentlichen Einfluss auf die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ausüben.

Schon bei geringer Zumischung wird der Effekt des Olefin-selektiven ProtAgon-Katalysators deutlich erkennbar. Die Produkt-Lumps der einzelnen Fraktionen weisen über alle Mischungsstufen hinweg einen stetigen und nahezu linearen Trend auf. Ab einem Massenanteil von 30 % tritt die katalytische Aktivität des ProtAgon-Katalysators etwas ausgeprägter hervor, was aufgrund der stärker verschobenen Gas- und Benzinanteile gut zu erkennen ist. Der Gas-

Lump nimmt mit steigendem Massenanteil von 20,5 % auf 32,8 % um 12,3 % zu, während der Benzin-Lump von 47,1 % auf 37,2 % um 9,9 % abnimmt. LCO + Rückstand nimmt im untersuchten Bereich von 28,0 % auf 24,0 % um 4,0 % ab. Die Bildung von Koks ist beim ProtAgon-Katalysator etwas stärker ausgeprägt. Hierbei steigt der Koksanteil um 1,6 % von 4,4 % auf 6,0 % an. Aufgrund der gegenseitigen Verschiebungen der Produkt-Lumps ist nur eine geringe Änderung der Konversion feststellbar. Diese nimmt von 67,6 % bei reinem Nektor auf 70,0 % bei reinem ProtAgon um 2,4 % zu.

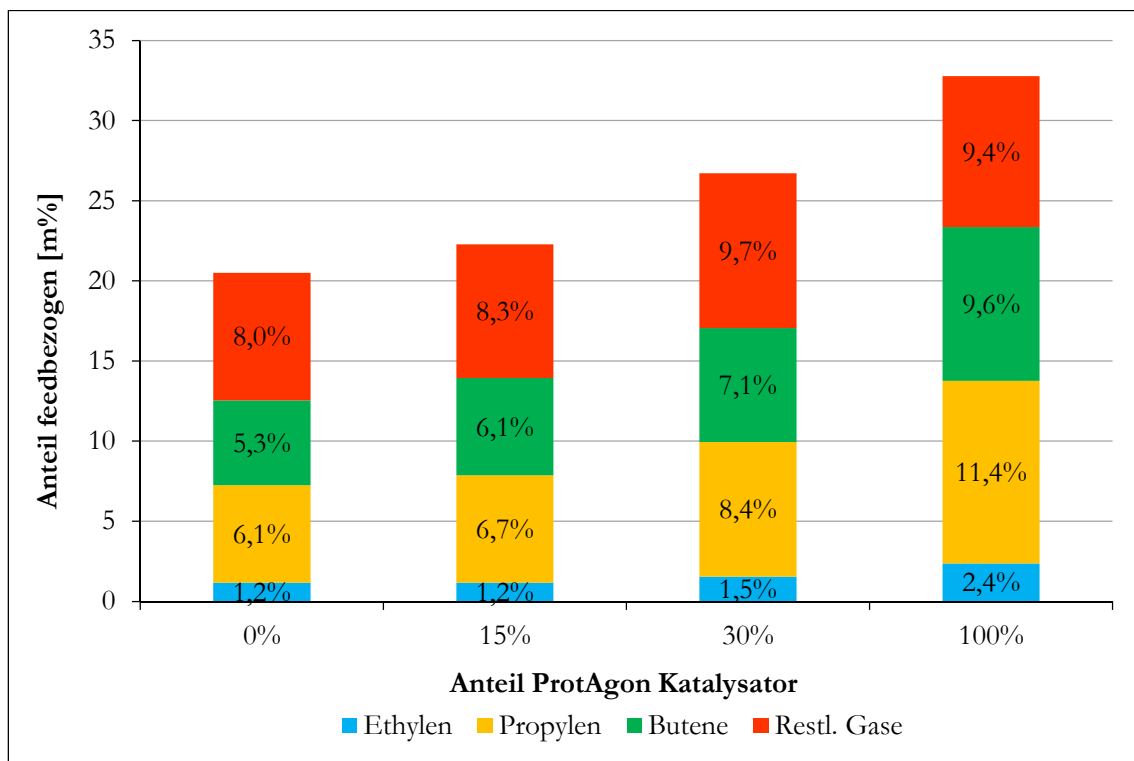


Abbildung 45: Gaszusammensetzung (feedbezogen) bei unterschiedlichen Mischungen von Nektor und ProtAgon, $T_{Riser}=535\text{ °C}$

In Abbildung 45 ist die feedbezogene Gaszusammensetzung der unterschiedlichen Mischungen von Nektor und ProtAgon dargestellt. Der Gasanteil erhöht sich dabei über die gesamte Variation hinweg um 12,3 % feedbezogen. Die Bildung der verschiedenen Olefine verläuft annähernd linear und tritt mit steigendem Massenanteil des ProtAgon-Katalysators in ebenso ausgeprägter Form auf. Dabei verdoppelt sich der Anteil des Ethylens von 1,2 % auf 2,4 % (+100 %). Der Anteil des Propylens steigt von 6,1 % auf 11,4 % an, was einer relativen Zunahme von 87 % entspricht. Nahezu ähnlich verhält es sich mit der Bildung der Butene, deren Anteil von 5,3 % auf 9,6 % steigt (+81 %).

Der Anteil der restlichen Gase ist bis zu einem Massenanteil von 30 % ProtAgon ebenfalls annähernd linear. Im betrachteten Bereich nimmt dieser von 8,0 % auf 9,7 % um 1,7 % zu. Jedoch nimmt dieser bei der Versuchsreihe mit reinem ProtAgon wieder ab. Trotz der relativ starken Zunahme des Gas-Lumps (+6,1 % feedbezogen) verringert sich der Anteil der restlichen Gase von 9,7 % auf 9,4 %.

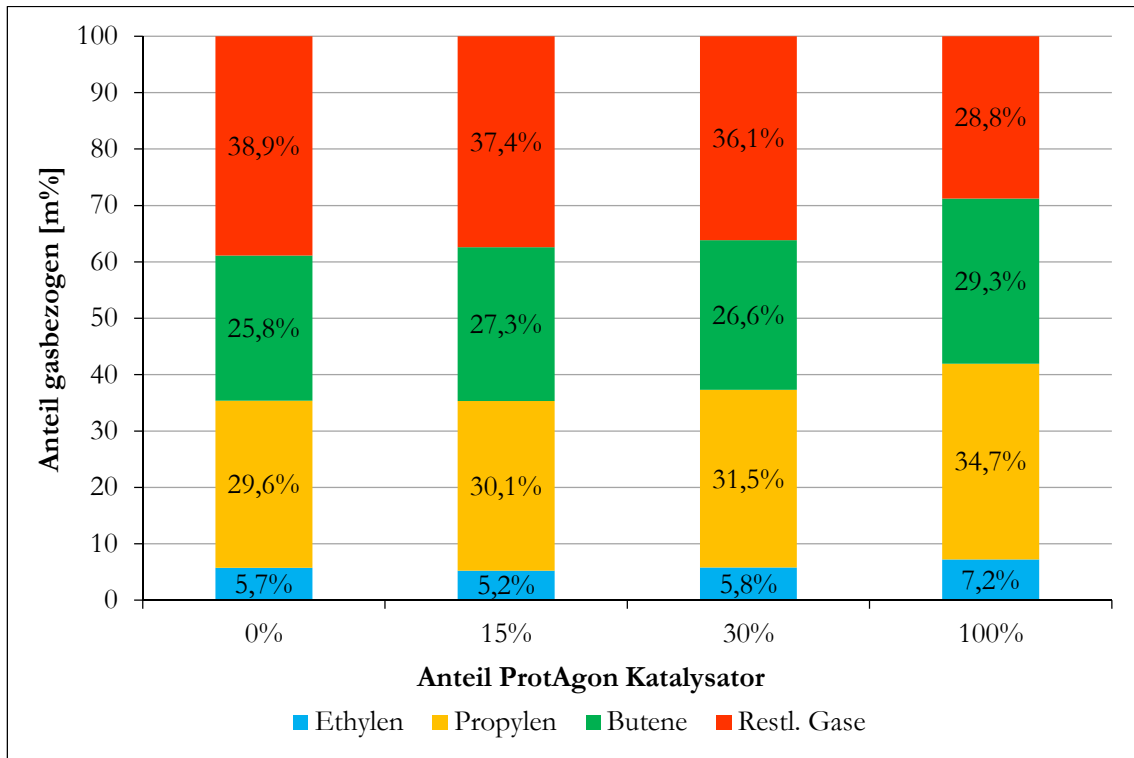


Abbildung 46: Gaszusammensetzung (gasbezogen) bei unterschiedlichen Mischungen von Nektor und ProtAgon, $T_{\text{Riser}}=535\text{ °C}$

In Abbildung 46 ist die gasbezogene Gaszusammensetzung der unterschiedlichen Mischungen von Nektor und ProtAgon dargestellt. Die Anteile aller Rubriken unterliegen bei den 0-30 % Massenanteilen von ProtAgon nur geringfügigen Schwankungen und sind demzufolge verhältnismäßig konstant. Diesbezüglich ist die Abnahme des restlichen Gasanteils, welcher sich von 38,9 % auf 36,1 % um 2,8 % verringert, noch am deutlichsten zu erkennen. Bei der Versuchsreihe mit reinem ProtAgon verringert sich dieser Anteil nochmals um 7,3 % auf einen Gesamtanteil von 28,8 %. Hierbei nehmen die Anteile der angeführten Olefine entsprechend ihrer generellen Ausprägung in ungefähr gleichem Ausmaß zu.

Im direkten Vergleich der Versuchsreihen mit den ungemischten Katalysatoren ist die bevorzugte Bildung der Olefine beim ProtAgon-Katalysator deutlich zu erkennen. Der Gesamtanteil der gewinnbringenden Olefine nimmt dabei von 61,1 % auf 71,2 % um 10,1 % zu.

5.1.3 Schlussfolgerungen

Der wiederverwendete ProtAgon-Katalysator führt ungeachtet seiner schon verminderten Aktivität und Selektivität im Vergleich zum Nektor-Katalysator immer noch zu erheblichen Veränderungen hinsichtlich des Produktspektrums. Der Anteil an Crackgas nimmt entsprechend des Massenanteils vom ProtAgon-Katalysator zu, während die Anteile an Benzin und LCO + Rückstand gleichzeitig abnehmen. Bei einem Massenanteil von 30 % ProtAgon-Katalysator ist dessen katalytischer Effekt schon etwas stärker wahrnehmbar. Die Verschiebung der Produkt-Lumps lässt sich dabei vornehmlich auf den im ProtAgon-Katalysator vorhandenen ZSM-5-Zeolith zurückführen. Hierbei zeigt sich auch, dass unter den gegebenen Bedingungen und durch Zumischung des ProtAgon-Katalysators nur geringfügige Zuwächse bei der Konversion zu verzeichnen sind. Die Zunahme des Koksanteils bei höheren Massenanteilen des ProtAgon-Katalysators fügt sich sehr gut in das zu erwartende Gesamtbild. Nektor ist als RFCC-Katalysator für die Verarbeitung von schweren Einsätzen konzipiert und weist somit eine wesentlich niedrigere Selektivität hinsichtlich der Koksbildung auf.

Die Zusammensetzung der Gasfraktion verändert sich ebenso durch die Zumischung des ProtAgon-Katalysators. Bei der feedbezogenen Gaszusammensetzung wachsen die Anteile der Olefine entsprechend der Massenanteile von 0-30 % und in Einklang mit der erhöhten Gasausbeute annähernd linear an. Der Gasanteil steigert sich beim Einsatz von 100 % ProtAgon nochmals, wobei der Anteil der restlichen Gase zugunsten der Olefine jedoch wieder abnimmt. Bei der gasbezogenen Gaszusammensetzung zeigt sich, dass das Verhältnis der gebildeten Olefine im Bereich von 0-30 % nahezu konstant ist. In Übereinstimmung mit voriger Aussage nehmen die Anteile der Olefine bei der Verarbeitung mit 100 % ProtAgon überproportional zu. Dies deutet daraufhin, dass sich die Bildung von Olefinen bei höheren Mischungsstufen und gleichzeitig höherem ZSM-5-Zeolithanteil nochmals steigert.

In Anbetracht der gegebenen Zielsetzung ist die Zumischung des gebrauchten ProtAgon-Katalysators nicht unbedingt zweckmäßig. Bei einem Massenanteil von 15 % ProtAgon würde sich die Veränderung des Produktspektrums noch in vertretbaren Grenzen halten. Jedoch ist anzunehmen, dass bei diesem geringen Massenanteil der Aufwand für die Zumischung gegenüber der erwünschten Kosteneinsparung überwiegt. Typischerweise werden bei dieser Betriebsvariante bis zu 50 % an gebrauchtem Katalysator zugemischt. Damit die Zumischung des ProtAgon-Katalysators bei gleichzeitiger Einhaltung des geforderten Produktspektrums trotzdem umgesetzt werden könnte, müsste die Prozessführung (z. B. Absenkung der Risertemperatur) verändert werden. Zusätzlich dazu wären Langzeitstudien hinsichtlich der Schwermetalltoleranz des ProtAgon-Katalysators erforderlich. Ungeachtet der Tatsache, dass die durchgeführten Untersuchungen bezüglich der gegebenen Zielsetzung nicht das erforderliche Ergebnis erbrachten, stellt die Mischungsvariation von Katalysatoren ein wertvolles Werkzeug für die Optimierung des FCC-Prozesses dar.

5.2 Pyrolyserückstände

Dieser Themenkomplex beschäftigt sich mit katalytischen Umsetzung von unpolaren fossilen Wärmeträgerölen, welche infolge des Einsatzes in einer Flüssigphasenpyrolyse mit holzartiger Biomasse einen bestimmten Anteil an biogenem Kohlenstoff enthalten. Allgemein betrachtet ist der holzartigen Biomasse ein relativ hohes Potential für die Bereitstellung von Biokraftstoffen der zweiten Generation zuzuschreiben, da neben der großen Masse an verfügbarem Nutzholz auch Erntereste oder Abfallstoffe eingesetzt werden können. Durch die vermehrte Substitution dieser Biokraftstoffe ließe sich der fossile Kraftstoffverbrauch erheblich reduzieren und zugleich die Abhängigkeit zum Rohöl vermindern. Darüber hinaus würde diese Vorgehensweise ebenso zur Reduktion des fossilen CO₂-Ausstoßes beitragen.

Jedoch liegt der Kohlenstoff bei der holzartigen Biomasse in gebundener Form vor, weshalb ein Vorbehandlungsschritt für dessen Verflüssigung notwendig ist. Dies stellt wirtschaftlich und technisch betrachtet ein schwieriges Unterfangen dar, da die vorhandenen Komponenten (Cellulose, Hemi-Cellulose, Lignin) eine komplexe chemische Struktur und zugleich einen hohen Sauerstoffanteil aufweisen. Daher werden derzeit verschiedene Strategien zur wirtschaftlichen Aufarbeitung der holzartigen Biomasse näher untersucht. Die BDI – BioEnergy International AG entwickelte diesbezüglich die Flüssigphasenpyrolyse, welche durch den Einsatz von einem fossilen Wärmeträgeröl in der Raffinerie großtechnisch integrierbar wäre.

Im Folgenden werden nun zwei Studien hinsichtlich dieser Thematik vorgestellt. In beiden Fällen werden Referenzversuche mit dem unbehandelten und mit dem behandelten Wärmeträgeröl durchgeführt. Anhand der gewonnenen Produktspektren können dann Rückschlüsse auf die Veränderung des katalytischen Prozesses bei Einsatz von holzartiger Biomasse gezogen werden. Außerdem sollen Erkenntnisse über die generelle Prozessfähigkeit dieser Einsätze gewonnen werden, da aufgrund der vorgelagerten Pyrolyse von einer erhöhten Tendenz zur Koksbildung ausgegangen werden kann.

5.2.1 Lignin in geklärtem Sumpföl (GSO)

5.2.1.1 Experimenteller Hintergrund

Bei dieser ersten Vorstudie wird die Einsatzfähigkeit von GSO, welches als Wärmeträgeröl in einer Flüssigphasenpyrolyse mit extrahiertem Lignin eingesetzt wurde, näher untersucht. Hierfür wurde von der BDI – BioEnergy International AG ein Verfahren im Labormaßstab entwickelt. Die unpolare Phase sollte nach der Flüssigphasenpyrolyse einen bestimmten Anteil an biogenem Kohlenstoff enthalten und über den FCC-Prozess zu Produkten mit höherer Wertschöpfung umgewandelt werden können.

Diese Versuchsreihen wurden mit dem Katalysator e-Space durchgeführt. Für das Versuchsprogramm wurde ein Base-Case mit hydriertem VGO erstellt. In weiterer Folge wurde ein Referenz-Base-Case mit hydriertem VGO und GSO im Mischungsverhältnis 50:50 angefertigt. Über den Vergleich dieser Datensätze können dann Rückschlüsse auf das zu erwartende Produktspektrum des eigentlichen Feeds gezogen werden. Da das GSO aufgrund des hohen Aromatenanteils eine ausgeprägte Tendenz zur Koksbildung aufweist, wurde zusätzlich eine Variation des C/O-Verhältnisses durchgeführt. Durch die Steigerung des Katalysatoranteils sollte die Verdampfung des schweren Feeds unterstützt und somit die Performance des Crackprozesses verbessert werden. Abschließend wurden die Versuche mit dem zu untersuchenden Einsatzstoff, dem Lignin in GSO/VGO, durchgeführt. Das Mischungsverhältnis wurde aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse aus den Base-Case Versuchen auf 50 % VGO und 50 % Lignin in GSO festgesetzt. Die Experimente konnten jedoch nicht in vollem Umfang verwirklicht werden, da der Feed immer noch zu einer sehr ausgeprägten Koksbildung neigt und ein kontinuierlicher Prozess trotz aller getätigten Maßnahmen nicht möglich war.

Alle Versuche wurden bei einer mittleren Risertemperatur von ca. 550 °C und einer Feed-Rate von 1,7-1,9 kg/h durchgeführt.

5.2.1.2 Ergebnisse

Gesamtergebnis:

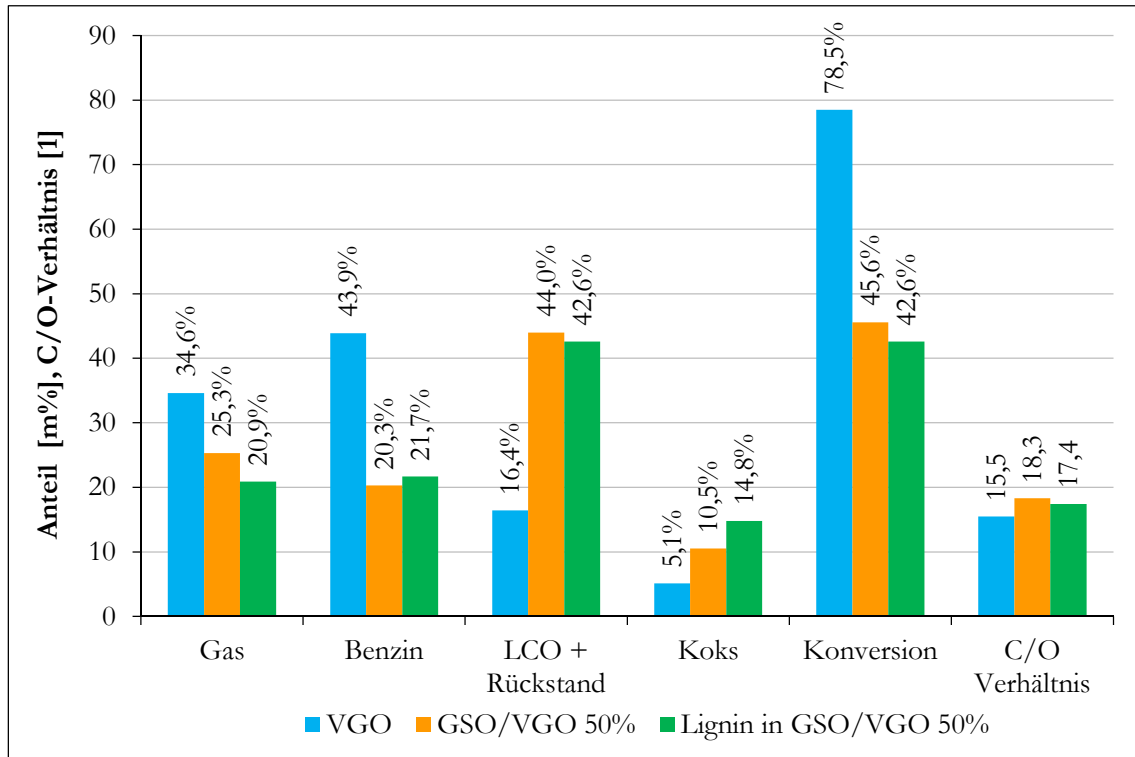


Abbildung 47: Gesamtkonversion von Lignin in GSO
($T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, e-Space)

In Abbildung 47 sind die gemittelten Versuchsergebnisse von Lignin in GSO/VGO in Bezug auf die Gesamtkonversion dargestellt. Das C/O-Verhältnis liegt im Bereich von 15,5-18,3 und ist damit im Vergleich zum großtechnischen Prozess der Raffinerie leicht erhöht. Jedoch wird durch die erhöhte Katalysatorzufuhr die Verdampfung des Feeds am Riser-Eintritt zusätzlich unterstützt und ein Fouling des Feeds am Katalysator möglichst unterbunden.

Der Base-Case mit dem hydrierten VGO dient zur Veranschaulichung der Konversion unter den gegebenen Bedingungen und stellt die Ausgangsbasis für den Vergleich mit dem Referenz-Base-Case GSO/VGO dar. Die Anteile der einzelnen Produkt-Lumps sind typisch für diese Prozessparameter und bei Verwendung von e-Space als Katalysator. Der Gas- und Benzinanteil ergeben zusammen eine Konversion von 78,5 %. LCO + Rückstand und Koks entstehen zu 16,4 % bzw. zu 5,1 %.

Der Referenz-Base-Case GSO/VGO konnte problemlos in der FCC-Anlage verarbeitet werden. Nach einer längeren Betriebszeit akkumulierte jedoch ein Teil des gebildeten Kokes im Inneren der FCC-Anlage. Es ist sehr gut zu erkennen, dass die Konversion des Referenz-Base-Cases stark einbricht. Die Anteile von Gas (-9,3 %) und Benzin (-23,6 %) sind drastisch reduziert, wohingegen die Anteile von LCO + Rückstand (+27,6 %) und Koks (+5,4 %) stark zunehmen. Im Vergleich zum hydrierten VGO nimmt die Konversion von GSO/VGO um 32,9 % ab. Es ist anzunehmen, dass der VGO-Anteil der Mischung im verhältnismäßig gleichen Ausmaß wie bei den Base-Case Versuchen vorzufinden ist. Dies würde einem Anteil

von 39,3 % Konversion entsprechen. Es bleibt somit ein Restanteil von 6,3 % Konversion, die dem GSO zuzuschreiben ist.

Im abschließenden Teil der Studie wurde versucht, die mit Lignin versetzte GSO/VGO-Mischung zu verarbeiten. Dazu wurde die FCC-Anlage mit der reinen GSO/VGO-Mischung hochgefahren. Nach Ablauf einer längeren stationären Phase (ca. 30 Minuten) wurde dann direkt auf die zu untersuchende Mischung gewechselt. In den ersten Minuten nach dem Wechsel konnte der Prozess auch stabil weiterbetrieben werden. Jedoch musste der Versuch aufgrund von Verkokungen im Röhrenofen nach ca. 13 Minuten abgebrochen werden. Eine genauere Untersuchung ergab, dass die Verkokung vor allem im letzten Drittel der Feed-Vorwärmung stattgefunden hat. An dieser Stelle sind Temperaturen von knapp über 300 °C vorzufinden. In weiteren Versuchsreihen wurde deshalb die Vorwärmtemperatur des Feeds um ca. 50 °C reduziert. Die Verkokung konnte durch diese Maßnahme aber nur in den Einzugsbereich der FCC-Anlage verlagert werden und führte auch hier wieder zum Abbruch. Die letzte verbleibende Möglichkeit bestand darin, die Zeit bis zur kompletten Verkokung für eine Analyse zu nutzen.

Die Konversion nimmt bei der Lignin in GSO/VGO-Mischung nochmals um 3,0 % auf 42,6 % ab. Dies ist hauptsächlich auf den Rückgang der Gasausbeute zurückzuführen (-4,4 %). Der Anteil an flüssigen Produkten ist mit 64,3 % konstant, wobei sich geringe Verschiebungen zwischen dem Anteil an Benzin und LCO + Rückstand ergeben. Der Anteil an Koks nimmt nochmals von 10,5 % auf 14,8 % um 4,3 % zu. Allem Anschein nach befinden sich im Feed noch kleine Feststoffpartikel der Flüssigphasenpyrolyse. Diese Feststoffpartikel fördern die Tendenz zur Koksbildung wesentlich.

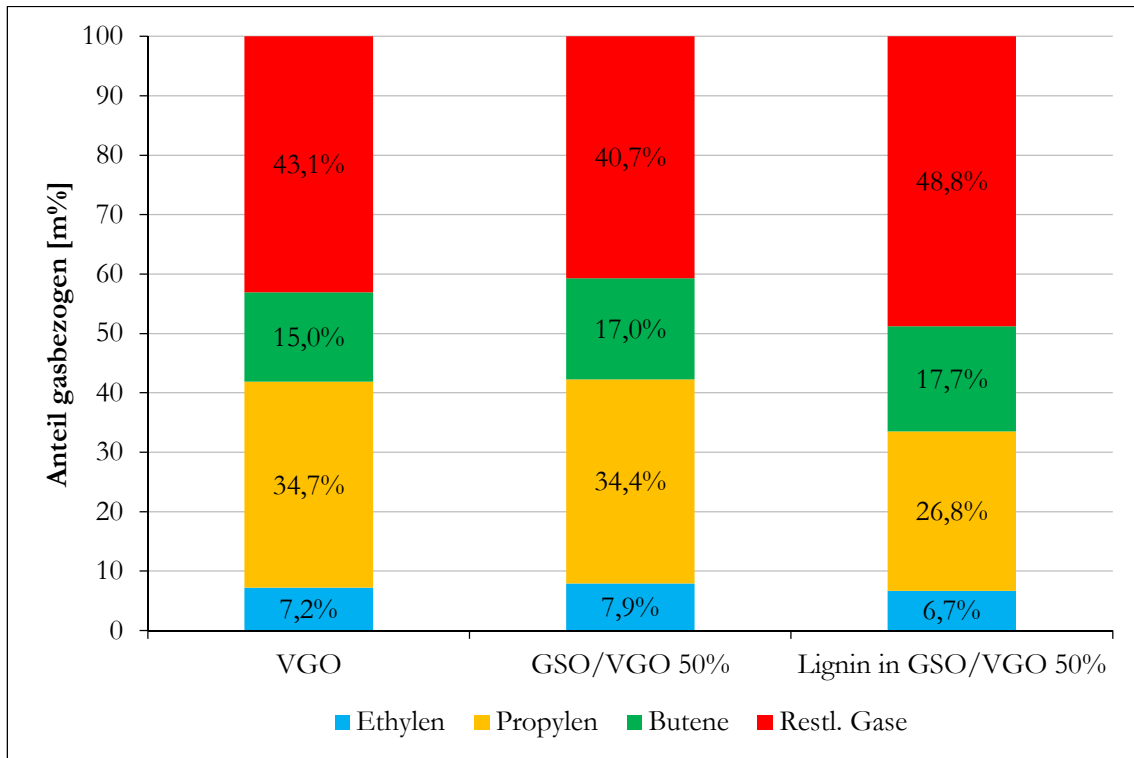


Abbildung 48: Gaszusammensetzung von Lignin in GSO
($T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, e-Space)

In Abbildung 48 ist die gasbezogene Gaszusammensetzung der durchgeführten Versuchsreihen von Lignin in GSO dargestellt. Der Gas-Lump nimmt bei GSO/VGO um 9,3 % und Lignin in GSO/VGO um 13,7 % im Vergleich zu VGO ab. Bei GSO/VGO ist eine geringfügige Verbesserung bei den gebildeten Produktgasen erkennbar. Der Anteil der restlichen Gase nimmt dabei im Vergleich zum VGO um 2,4 % ab, wodurch die Anteile der Olefine mit Ausnahme des Propylens (-0,3 %) leicht zunehmen. Bei Lignin in GSO/VGO ist wiederum eine Verschlechterung der Gasqualität erkennbar. Der Anteil der restlichen Gase nimmt im Vergleich zu GSO/VGO um 8,1 % zu. Hierbei nimmt der Anteil der Butene sogar leicht zu (+0,7 %), wohingegen die Anteile von Propylen (-7,6 %) und Ethylen (-1,2 %) verhältnismäßig ausgeprägt abnehmen.

Variation des C/O-Verhältnisses von GSO/VGO 50%:

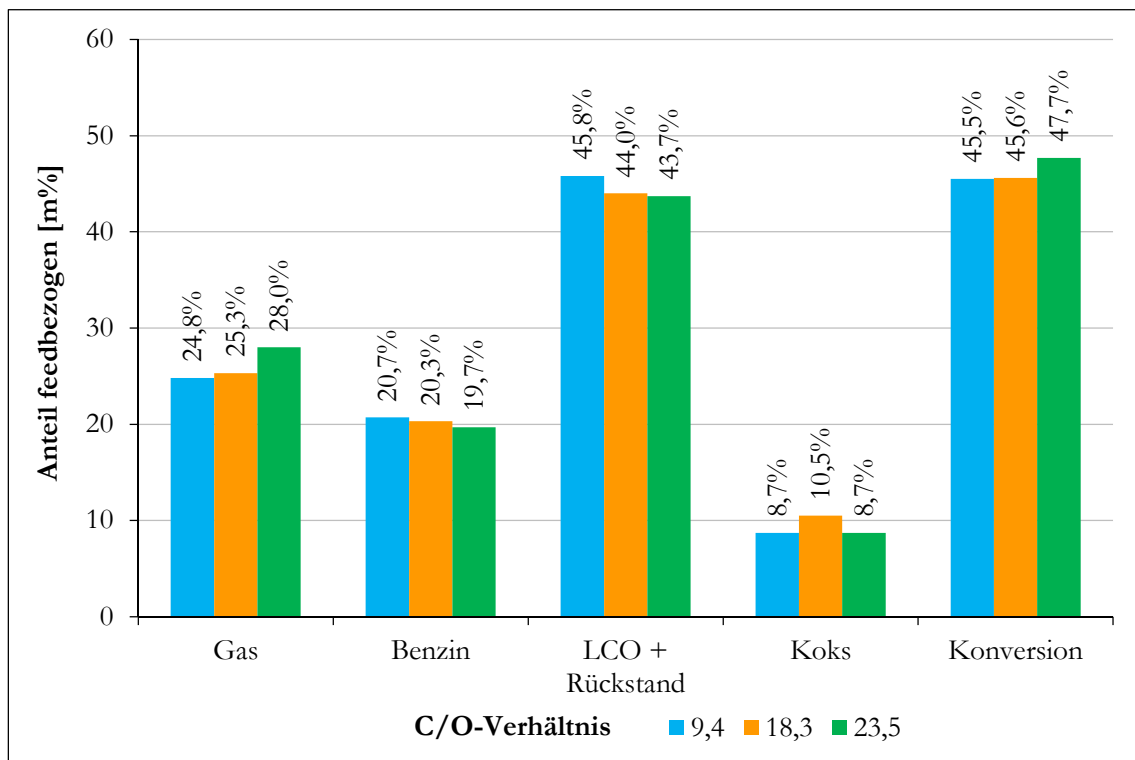


Abbildung 49: Gesamtkonversion bei Variation des C/O-Verhältnisses von GSO/VGO 50 % ($T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, e-Space)

In Abbildung 49 ist die Gesamtkonversion von der 50 %-igen Mischung GSO/VGO bei Variation des C/O-Verhältnisses dargestellt. Die Performance des Crackprozesses kann über die Steigerung der Katalysatorzufuhr leicht verbessert werden. So nimmt der Gas-Lump im untersuchten Bereich von 24,8 % auf 28,0 % um 3,2 % zu. Gleichzeitig dazu nimmt der Anteil von Benzin von 20,7 % auf 19,7 % um 1,0 % ab und der Anteil von LCO + Rückstand von 45,8 % auf 43,7 % um 2,1 % ab. Demzufolge nimmt die Konversion von 45,5 % auf 47,7 % um 2,2 % zu. Der Anteil des gebildeten Kokes liegt mit Ausnahme des C/O-Verhältnisses von 18,3 konstant bei 8,7 %. Dieser Ausreißer könnte auf die schon beschriebene Akkumulation des Kokes im Inneren der FCC-Anlage zurückzuführen sein.

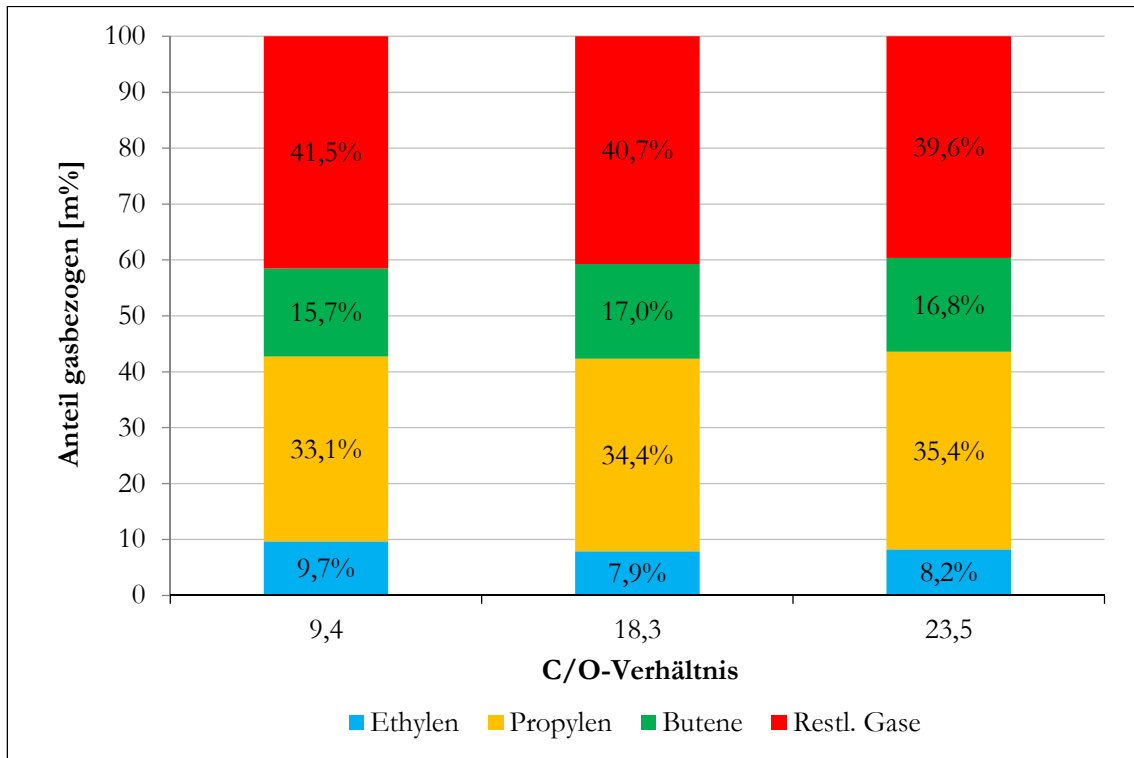


Abbildung 50: Gaszusammensetzung bei Variation des C/O-Verhältnisses von GSO/VGO 50 %
($T_{\text{Riser}}=550 \text{ °C}$, e-Space)

In Abbildung 50 ist die gasbezogene Gaszusammensetzung der C/O-Variation von GSO/VGO dargestellt. Die Qualität des gebildeten Produktgases nimmt einhergehend mit dem steigenden C/O-Verhältnis geringfügig zu. Der Anteil der restlichen Gase verringert sich im untersuchten Bereich von 41,5 % auf 39,6 % um 1,9 %. Die Bildung von Ethylen findet hierbei weniger ausgeprägt statt (-1,5 %). Dagegen nehmen die Anteile von Propylen (+2,3 %) und den Butenen (+1,1 %) zu.

5.2.1.3 Schlussfolgerungen

Die durchgeführte Untersuchung zeigt auf, dass der Einsatz von hocharomatischem GSO im FCC-Prozess generell nicht zielführend ist. Im Allgemeinen weisen Aromaten aufgrund ihres Bindungssystems eine erhöhte Stabilität auf. Daher können sie unter den gegebenen Bedingungen des FCC-Prozesses nicht gecrackt werden und polymerisieren in erster Linie zu Koks. Aufgrund dieser ausgeprägten Tendenz zur Koksbildung kommt es zur Akkumulation von Koks im Inneren der FCC-Anlage, wodurch der Crackprozess von vornherein nur instationär betrieben werden kann.

Der untersuchte Pyrolyserückstand wies diesbezüglich eine noch höhere Tendenz zur Koksbildung auf als die unbehandelte Mischung von GSO/VGO. Der Betrieb der FCC-Anlage konnte daher nur für einige Minuten bis zur vollständigen Verkokung aufrechterhalten werden. Allem Anschein nach befanden sich noch kleinere, verkohlte Ligninpartikel im eingesetzten Feed, durch welche die Akkumulation von Koks noch zusätzlich gefördert wird.

Eine zusätzlich durchgeführte C/O-Variation der unbehandelten GSO/VGO-Mischung konnte aufzeigen, dass sich die Performance des Crackprozesses bei erhöhter Katalysatorzufuhr verbessert. Dies ist vor allem auf die effektivere Verdampfung des Feeds am Riser-Eintritt zurückzuführen, wodurch die Tendenz zum Fouling am Katalysator in entsprechender Weise abnimmt.

5.2.2 bioCRACK Wärmeträgeröle

5.2.2.1 Experimenteller Hintergrund

Bei dieser zweiten Studie wird die Einsatzfähigkeit von Wärmeträgerölen des bioCRACK-Prozesses näher untersucht. Zu diesem Zweck wurde von der BDI – BioEnergy International AG eine Pilotanlage auf dem Gelände der Raffinerie Schwechat errichtet. Eine detaillierte Beschreibung des bioCRACK-Prozesses ist in Kapitel 4.2.2.4 zu finden. Die chemischen Eigenschaften der untersuchten Wärmeträgeröle sind in Tabelle 15 einander gegenübergestellt.

Diese Versuchsreihen wurden mit dem Katalysator ProtAgon durchgeführt. Für das Versuchsprogramm wurden vier verschiedene Fallstudien näher betrachtet, wobei Fichtenholz bzw. Weizenstroh sowie VGO im bioCRACK-Prozess als Einsatzstoffe verwendet wurden. Zusätzlich wurde bei den Fallstudien mit Fichtenholz der Einfluss einer vor- bzw. nachgelagerten Hydrierung der Wärmeträgeröle untersucht. Bei allen Fallstudien wurde der Siedebereich des bioCRACK-Einsatzes destillativ an jenen des Referenzeinsatzes angepasst. Alle Versuche wurden bei einer mittleren Risertemperatur von ca. 550 °C und einer Feed-Rate von 2,0-2,4 kg/h durchgeführt. Die Konversion enthält bei dieser Versuchsreihe entgegen der Vorgabe von Kapitel 4.4.1 auch den Anteil an LCO, da der bioCRACK-Prozess auch auf die Gewinnung von Bio-Diesel abzielt. Sie wird daher folgendermaßen definiert:

$$Konversion = \frac{\dot{m}_{Gas} + \dot{m}_{Benzin} + \dot{m}_{LCO}}{\dot{m}_{Feed}} \quad (5.1)$$

5.2.2.2 Ergebnisse

Fallstudie Holz 1:

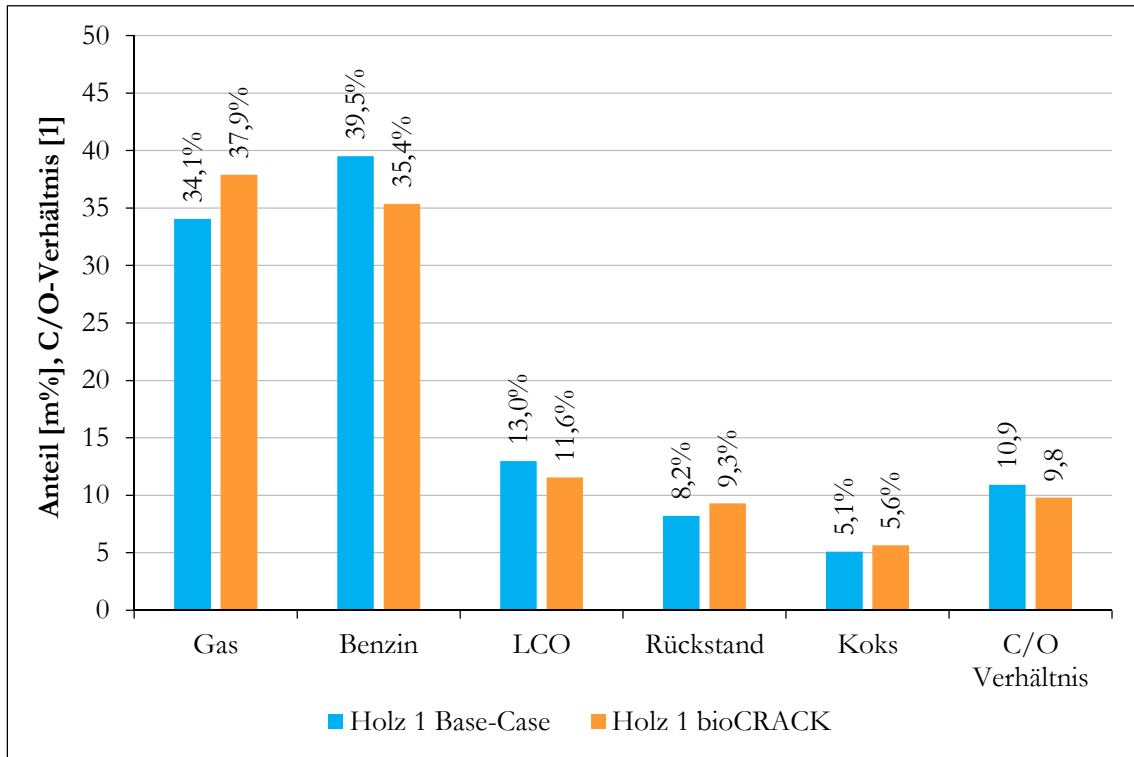


Abbildung 51: Gesamtkonversion von Holz 1
($T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, ProtAgon)

In Abbildung 51 ist die Gesamtkonversion der Fallstudie Holz 1 dargestellt. Für diese Versuchsreihe wurde ein unhydriertes VGO im bioCRACK-Prozess eingesetzt. Das C/O-Verhältnis liegt in beiden Fällen in ähnlicher Größenordnung vor. Der Gas-Lump nimmt beim bioCRACK-Einsatz im Vergleich zum Base-Case um 3,8 % auf 37,9 % zu, wohingegen der Benzin-Lump in ähnlicher Größenordnung um 4,1 % auf 35,4 % abnimmt. Bei den Lumps LCO und Rückstand können relativ betrachtet ähnliche Tendenzen festgestellt werden. Der Anteil an LCO nimmt beim bioCRACK-Einsatz um 1,4 % auf 11,6 % ab, wohingegen der Rückstand um 1,1 % auf 9,3 % zunimmt. Der Anteil an Koks ist beim bioCRACK-Einsatz um 0,5 % höher und beträgt 5,6 %.

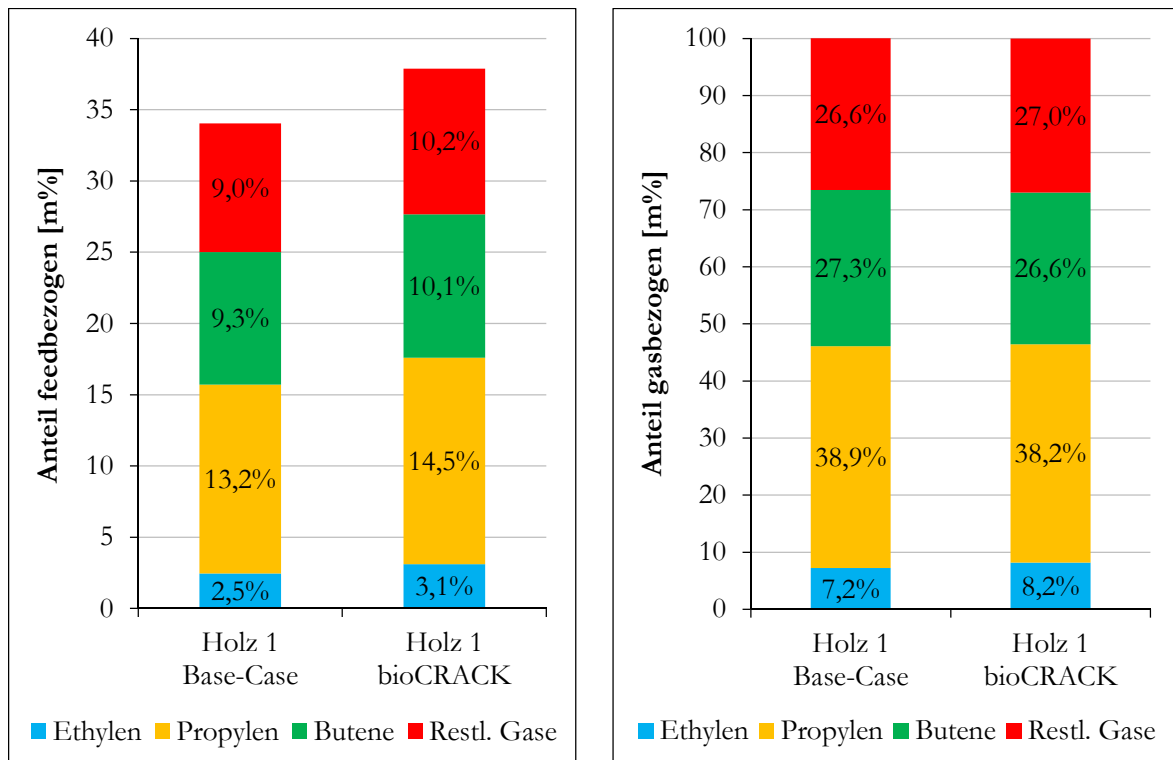


Abbildung 52: Gaszusammensetzung von Holz 1
($T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, ProtAgon)

In Abbildung 52 ist die Gaszusammensetzung von Fallstudie Holz 1 feedbezogen sowie gasbezogen dargestellt. Obwohl der Anteil an Crackgas beim bioCRACK-Einsatz um 3,8 % feedbezogen ansteigt, bleibt die Zusammensetzung der angeführten Produktgruppen in etwa gleich. Der Anteil an Ethylen nimmt beim bioCRACK-Einsatz um 1,0 % gasbezogen zu, wohingegen der Anteil an Propylen um 0,7 % und der Anteil der Butene um 0,7 % abnehmen. Folglich ändert sich der Anteil der restlichen Gase nur geringfügig und nimmt beim bioCRACK-Einsatz um 0,4 % zu.

Fallstudie Holz 2:

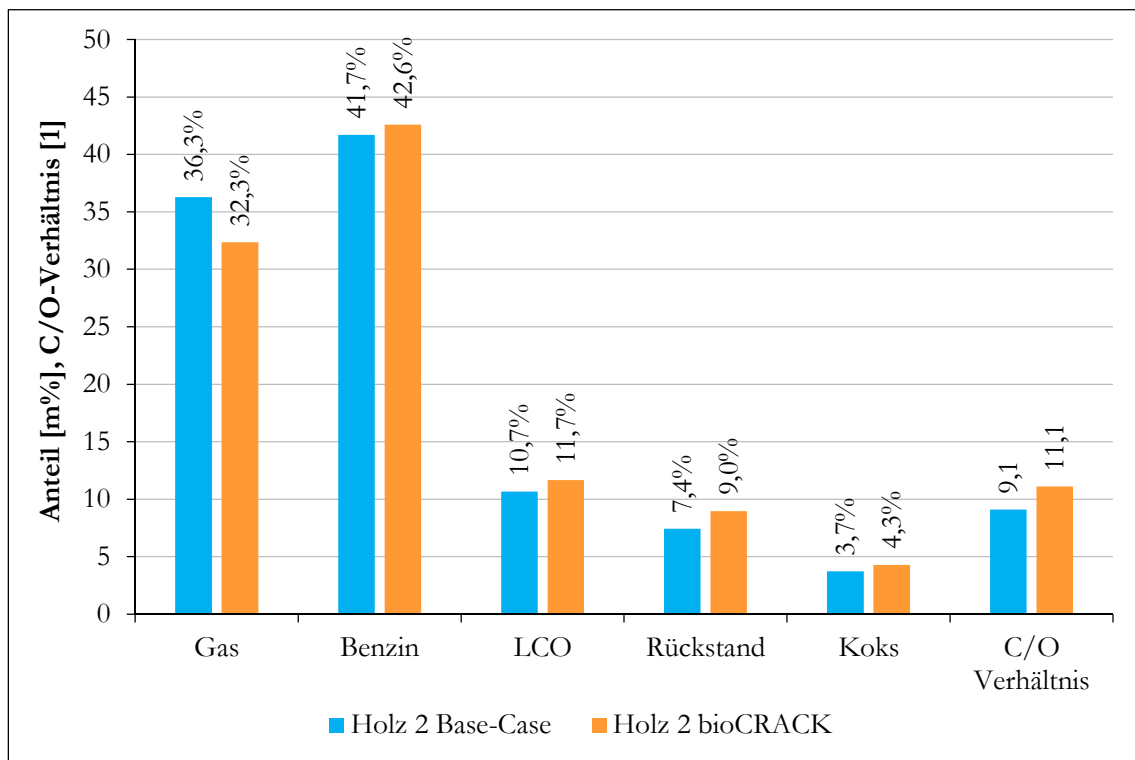


Abbildung 53: Gesamtkonversion von Holz 2
($T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, ProtAgon)

In Abbildung 53 ist die Gesamtkonversion der Fallstudie Holz 2 dargestellt. Für diese Versuchsreihe wurde ein unhydriertes VGO im bioCRACK-Prozess eingesetzt. Beide Einsätze (Base-Case und bioCRACK) wurden anschließend einer Hydrierung unterzogen. Das C/O-Verhältnis ist bei beiden Einsätzen auf ähnlichem Niveau. Der Anteil an Crackgas nimmt beim bioCRACK-Einsatz um 4,0 % auf 32,3 % ab, wohingegen die Anteile aller anderen Produktlumps zunehmen. Der verhältnismäßig größte Zuwachs ist bei der Rückstandsfraktion (+1,6 %) anzutreffen. Demgegenüber sind die Zuwächse beim Benzin (+0,9 %) und LCO (+1,0) etwas geringer ausgeprägt. Der Koksanteil nimmt nach erfolgter Pyrolyse ebenso um 0,6 % zu.

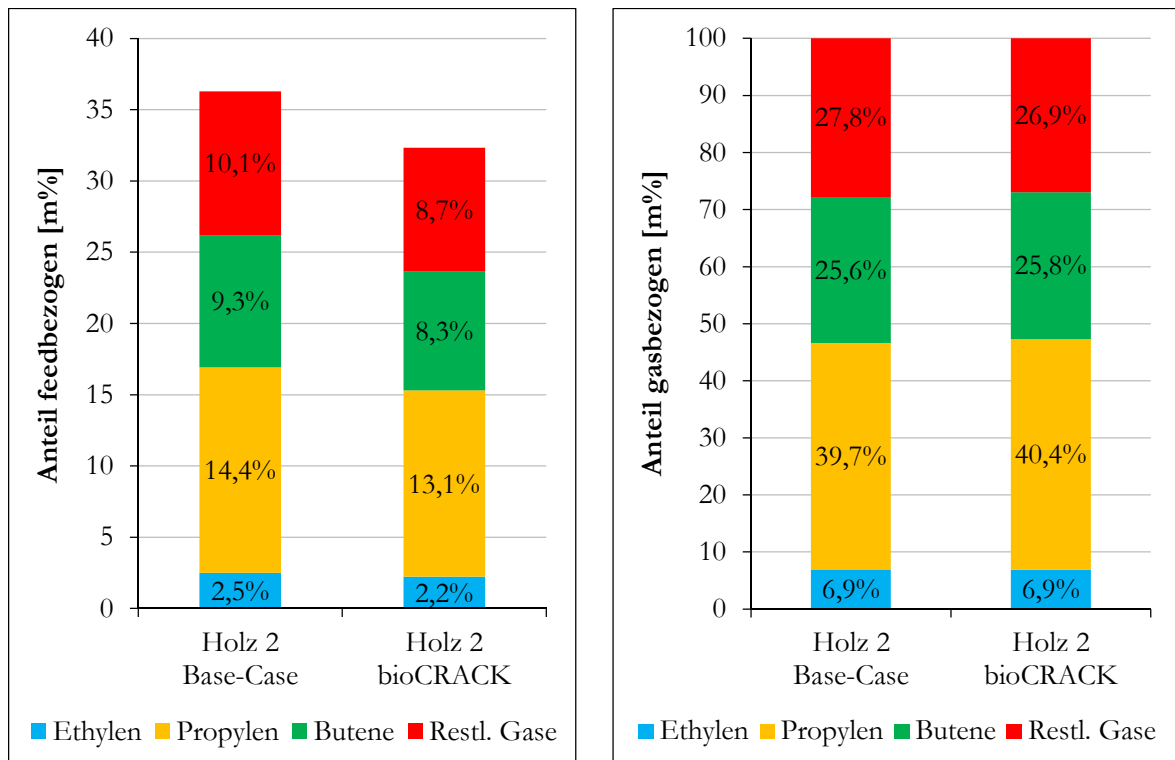


Abbildung 54: Gaszusammensetzung von Holz 2
($T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, ProtAgon)

In Abbildung 54 ist die Gaszusammensetzung von Fallstudie Holz 2 feedbezogen sowie gasbezogen dargestellt. Der Anteil der gebildeten Crackgase ist nach der Pyrolyse um 4,0 % feedbezogen geringer. Die Gaszusammensetzung ändert sich dabei jedoch nur in geringem Ausmaß. Aufgrund der anschließend durchgeführten Hydrierung nimmt der Anteil der restlichen Gase beim bioCRACK-Einsatz um 0,9 % gasbezogen ab.

Fallstudie Holz 3:

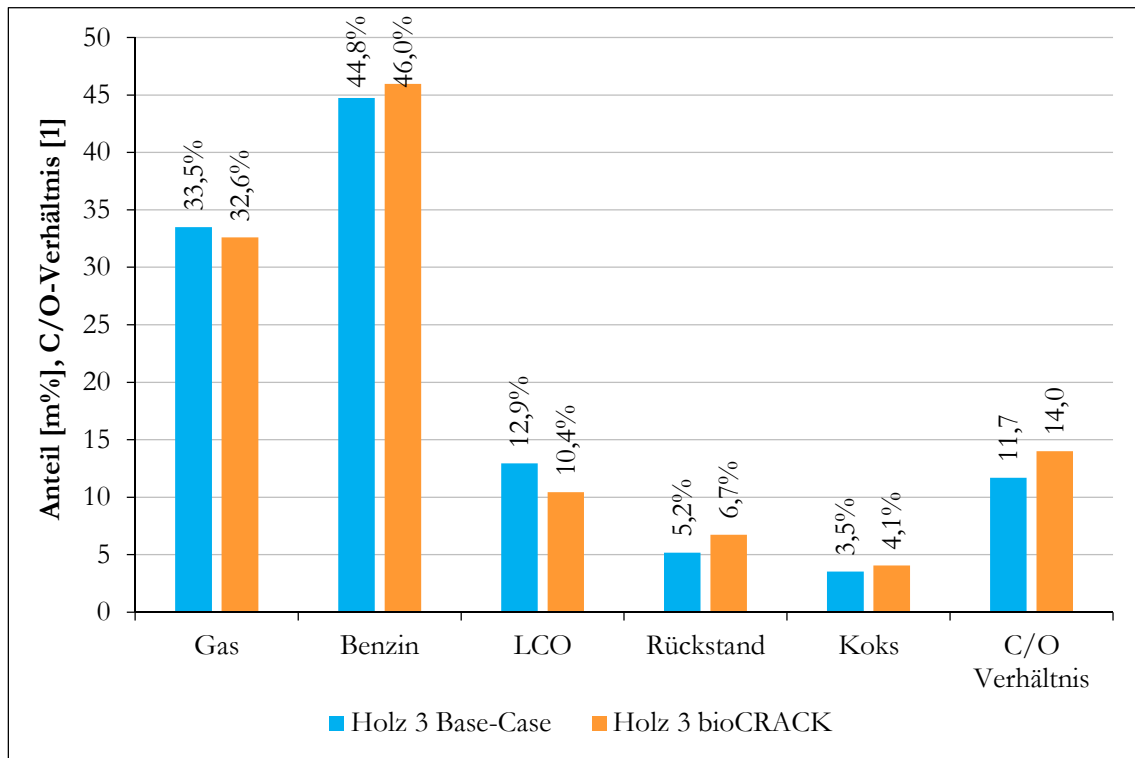


Abbildung 55: Gesamtkonversion von Holz 3
($T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, ProtAgon)

In Abbildung 55 ist die Gesamtkonversion der Fallstudie Holz 3 dargestellt. Für diese Versuchsreihe wurde ein hydriertes VGO im bioCRACK-Prozess eingesetzt. Das C/O-Verhältnis ist beim bioCRACK-Einsatz höher als beim Base-Case. Dennoch sollte die Vergleichbarkeit der Ergebnisse immer noch gegeben sein. Die Anteile der Gas- (-0,9 %) bzw. Benzinfraktion (+1,2 %) bleiben auch nach der Pyrolyse auf ähnlichem Niveau. Demgegenüber sind bei LCO (-2,5 %) und Rückstand (+1,5 %) größere Verschiebungen wahrzunehmen. Der Koksanteil nimmt nach erfolgter Pyrolyse um 0,6 % zu.

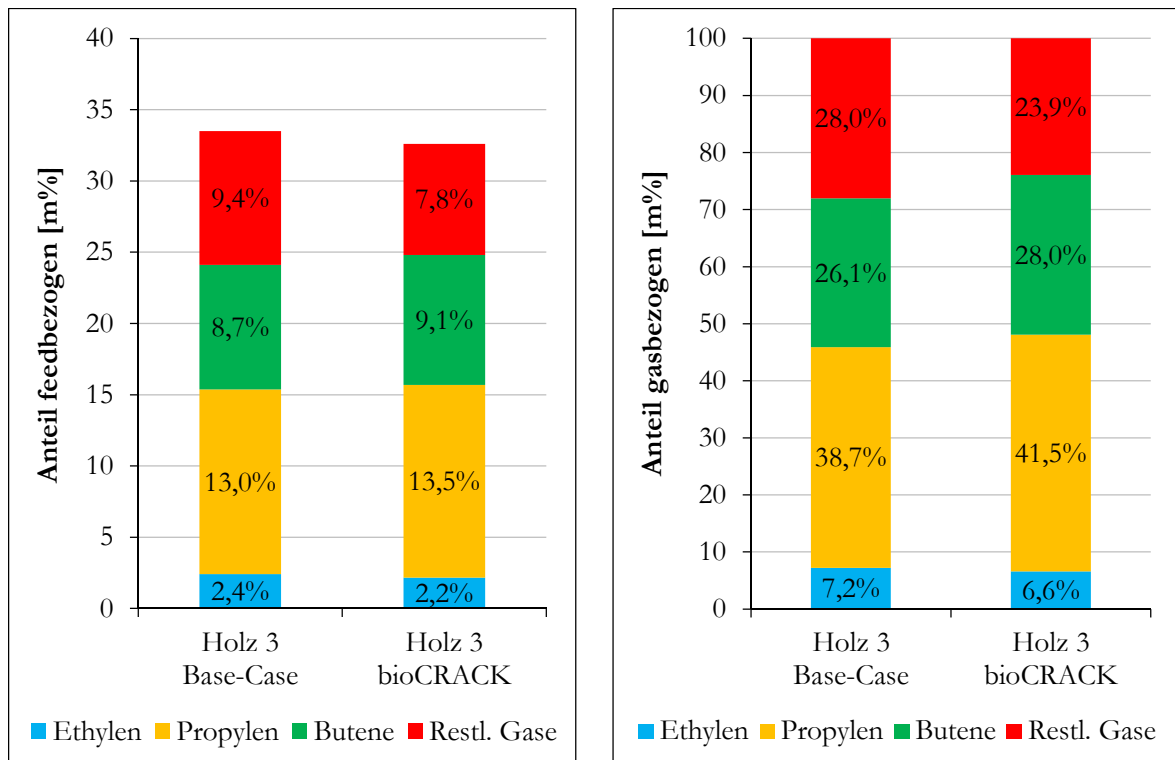


Abbildung 56: Gaszusammensetzung von Holz 3
($T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, ProtAgon)

In Abbildung 56 ist die Gaszusammensetzung von Fallstudie Holz 3 feedbezogen sowie gasbezogen dargestellt. Der Anteil des gebildeten Crackgases ist beim bioCRACK-Einsatz um 0,9 % feedbezogen geringer. Die Änderung der Gaszusammensetzung ist bei dieser Fallstudie am auffälligsten. Durch den Einsatz eines hydrierten VGO vermindert sich der Anteil der restlichen Gase beim bioCRACK-Einsatz um 4,1 % gasbezogen. Demgegenüber findet die Bildung von Propylen (+2,8 %) und den Butenen (+1,9 %) in höherem Ausmaß statt. Lediglich der Anteil von Ethylen nimmt bei dieser Versuchsreihe um 0,6 % gasbezogen ab.

Fallstudie Stroh:

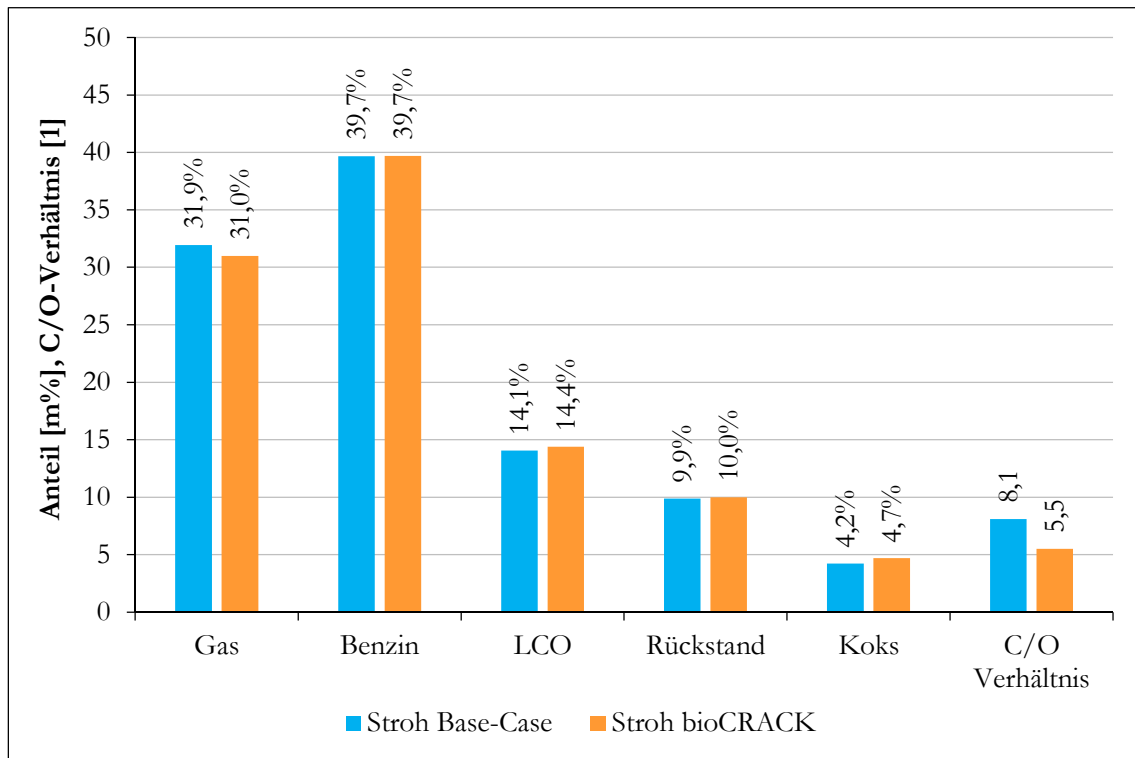


Abbildung 57: Gesamtkonversion von Stroh
($T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, ProtAgon)

In Abbildung 57 ist die Gesamtkonversion der Fallstudie Stroh dargestellt. Für diese Versuchsreihe wurde ein unhydriertes VGO im bioCRACK-Prozess eingesetzt und zu gleichen Bedingungen verarbeitet wie bei der Fallstudie Holz 1. Das C/O-Verhältnis weist im direkten Vergleich zu den anderen Fallstudien das geringste Niveau auf. Bei beiden Einsätzen sind nur sehr geringfügige Veränderungen hinsichtlich der Produkt-Lumps feststellbar. Die größte Veränderung ist beim Gas-Lump wahrzunehmen. Dieser nimmt beim bioCRACK-Einsatz um 0,9 % ab. Der Benzin-Lump ist bei beiden Einsätze exakt gleich. Die anderen flüssigen Produkt-Lumps nehmen in sehr geringem Umfang zu. Der Bildung von Koks (+0,5 %) findet nach erfolgter Pyrolyse in etwas höherem Ausmaß statt.

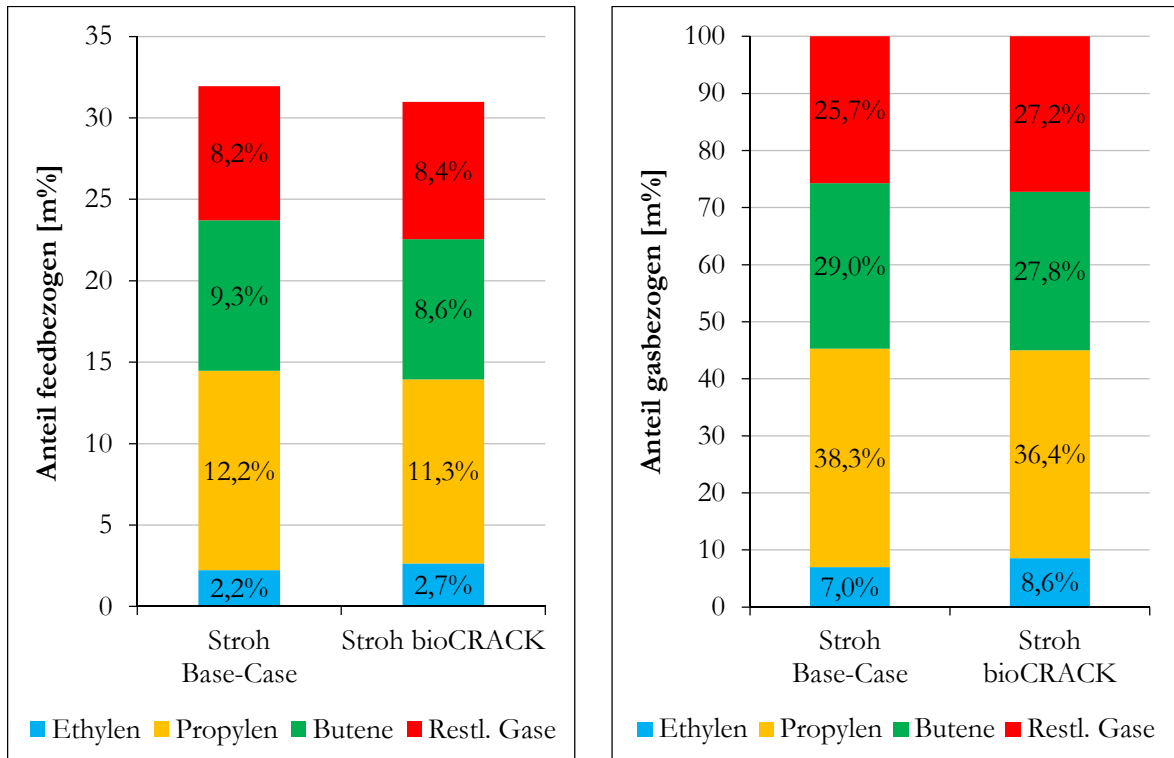


Abbildung 58: Gaszusammensetzung von Stroh
($T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, ProtAgon)

In Abbildung 58 ist die Gaszusammensetzung von Fallstudie Stroh feedbezogen sowie gasbezogen dargestellt. Der Anteil an Crackgas nimmt beim bioCRACK-Einsatz um 0,9 % feedbezogen ab. Zusätzlich nimmt die Qualität des Crackgases ab. Der Anteil der restlichen Gase steigt daher beim bioCRACK-Einsatz um 1,5 % auf 27,2 % gasbezogen an. Eine ähnliche Tendenz ist bei Ethylen feststellbar, dessen Anteil sich um 1,6 % auf 8,6 % vergrößert. Im Gegensatz dazu nimmt der Propylenanteil beim bioCRACK-Einsatz (36,4 %) um 1,9 % ab. Bei den Butenen ist ebenso eine Abnahme um 1,2 % beim bioCRACK-Einsatz (27,8 %) gegenüber dem Referenzversuch (29,0 %) festzustellen.

5.2.2.3 Vergleich der Ergebnisse

Gegenüberstellung der Konversionen

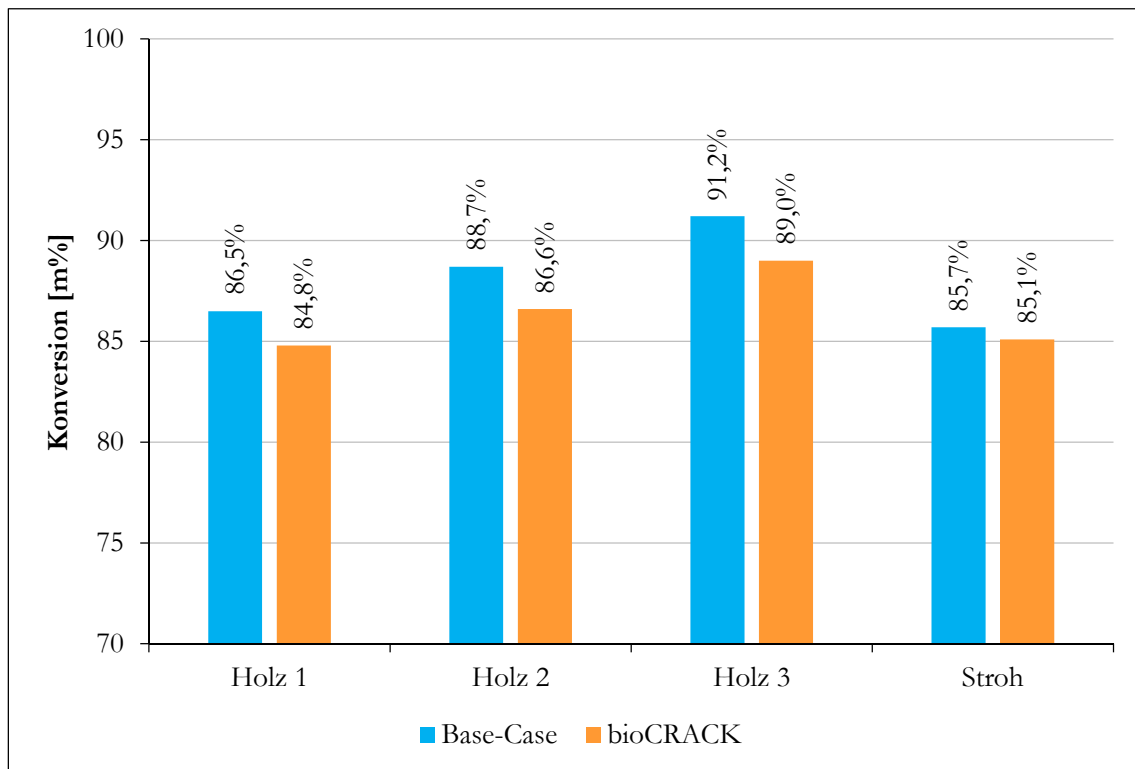


Abbildung 59: Vergleich der Konversion
($T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, ProtAgon)

Die Konversion aller Fallstudien ist in Abbildung 59 zusammengefasst. Vorab muss darauf hingewiesen werden, dass für die vorgestellten Fallstudien jeweils eine eigene VGO-Charge im bioCRACK-Prozess eingesetzt wurde. Daher liegen geringfügige Unterschiede in der Zusammensetzung der einzelnen Wärmeträgeröle vor, was die Vergleichbarkeit der Fallstudien etwas einschränkt. Dennoch lassen sich aus den erhaltenen Ergebnissen einige Tendenzen ableiten.

Bei den Fallstudien mit Fichtenholz als Pyrolyseeinsatz zeigt sich, dass die Konversion durch die zusätzlich angewandte Hydrierung ansteigt. Dies entspricht der grundlegenden Erwartungshaltung und kann auf die erhöhte Ausbeute an Benzin zurückgeführt werden. Dabei wird erkennbar, dass der vorhydrierte Einsatz von Fallstudie Holz 3 mit 89,0 % die höchste Konversion erzielte. Gleichwohl lässt sich die Konversion aber auch über eine nachträglich angewandte Hydrierung verbessern, wodurch die Konversion bei Fallstudie Holz 2 um 1,8 % gegenüber Fallstudie Holz 1 auf 86,6 % zunimmt.

Beim Vergleich aller Fallstudien mit Fichtenholz wird ebenso ersichtlich, dass die Konversion nach erfolgter Pyrolyse in relativ gleichem Ausmaß um 1,7-2,2 % abnimmt. Demgegenüber findet die Konversionsabnahme bei Weizenstroh nicht so ausgeprägt statt und beträgt lediglich 0,6 %. Bei allen Fallstudien lässt sich die Konversionsabnahme auf die Zunahme der Rückstandsfraktion und der Koksfraktion zurückführen. Jedoch ist der Rückgang der

Konversion relativ gering, wenn man bedenkt, dass die Wärmeträgeröle während des Pyrolyseprozesses schon leicht vorgecrackt wurden.

Gegenüberstellung der Koksausbeuten:

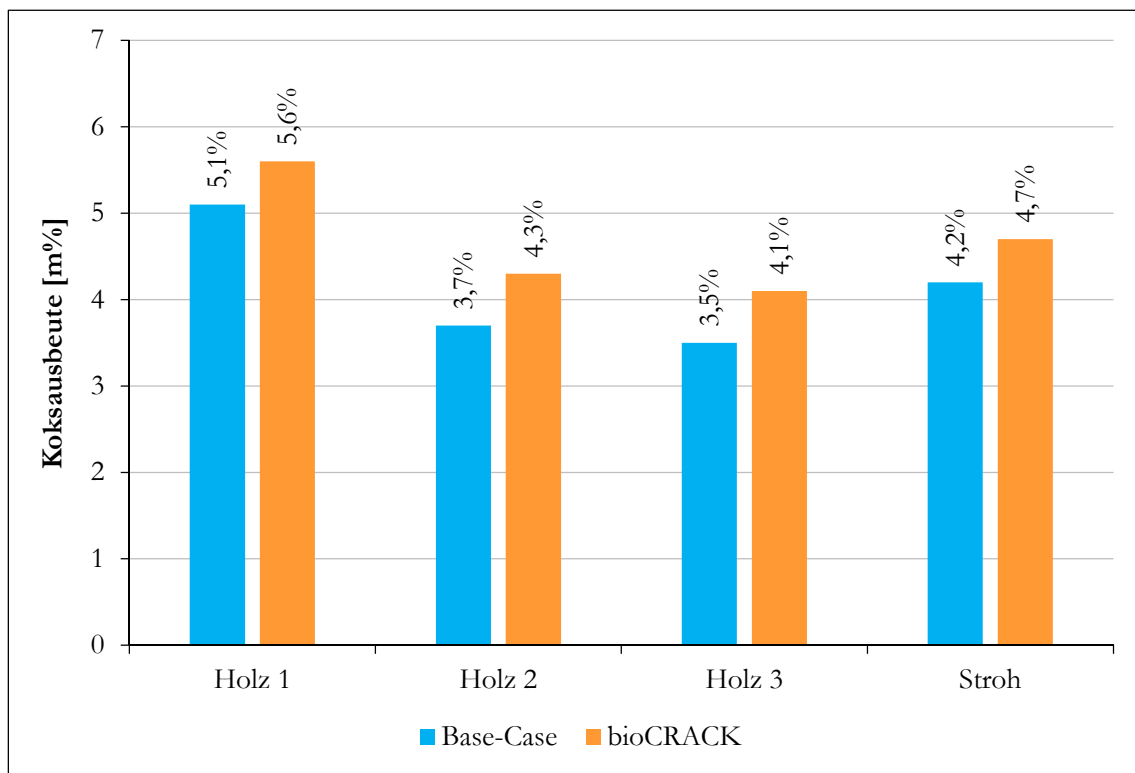


Abbildung 60: Vergleich der Koksausbeute
($T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, ProtAgon)

Die Koksausbeute aller Fallstudien ist in Abbildung 60 dargestellt. Die beiden Fallstudien Holz 1 und Stroh weisen in diesem Zusammenhang die höchste Koksausbeute auf, da sie keiner Hydrierung unterzogen wurden. Daher nimmt die Tendenz zur Koksbildung bei den Fallstudien mit zusätzlich angewandter Hydrierung deutlich ab. Diesbezüglich weist Fallstudie Holz 3 mit 4,1 % Koksausbeute den geringsten Wert auf. Auf ähnlich geringem Niveau befindet sich die Koksausbeute von Fallstudie Holz 2 (4,3 %).

Bemerkenswert ist, dass die Koksausbeute bei allen Fallstudien in selbigem Ausmaß um ungefähr 0,5-0,6 % nach erfolgter Pyrolyse ansteigt. Dies wird auch durch die höhere Bromzahl der bioCRACK-Einsätze (vgl. Tabelle 15) bekräftigt, welche darauf hindeutet, dass die Verfügbarkeit von Wasserstoff vermindert ist. Generell betrachtet ist die Zunahme bei den Koksausbeuten der bioCRACK-Einsätze jedoch relativ gering, wenn man berücksichtigt, dass die Wärmeträgeröle einem Pyrolyseprozess entstammen und schon leicht vorgecrackt wurden.

Vergleich der Fallstudien Holz 1 und Stroh

Die Produkt-Lumps der Fallstudie Holz 1 weisen gegenüber der Fallstudie Stroh gewisse Unterschiede auf. Oberflächlich betrachtet führt die Verwendung von Fichtenholz im bioCRACK-Prozess zu größeren Verschiebungen der gebildeten Reaktionsprodukte. Dabei nimmt der Anteil an Crackgas zu, wohingegen der Anteil an Benzin abnimmt. Eine ähnliche Tendenz liegt in geringerer Ausprägung für die Rückstandsfraktion und LCO vor. Im Gegensatz dazu können keine großartigen Veränderungen bei den Produkt-Lumps der Fallstudie Stroh festgestellt werden.

Bei der Zusammensetzung der Gasfraktion ist bei beiden Fallstudien derselbe Trend zu erkennen. Die Ausbeute an Olefinen nimmt ab, wohingegen der Anteil der restlichen Gase zunimmt. Dieser Trend liegt bei Weizenstroh noch etwas ausgeprägter vor. Dementsprechend nimmt zwar der Anteil an Ethylen bei beiden Einsätzen zu, jedoch überwiegen die Rückgänge der Anteile von Propylen und den Butenen.

Die Konversion liegt bei beiden Einsätzen etwa auf gleich hohem Niveau, obwohl zwischen den Produkt-Lumps der Einsätze größere Unterschiede vorzufinden sind. Diesbezüglich findet die Konversionsabnahme bei Fallstudie Stroh mit 0,6 % in geringerem Ausmaß statt als bei Fallstudie Holz 1 mit 1,7 %.

Vergleich der FCC-Verarbeitung mit Pyrolyseölen von anderen Verfahren

Im Gegensatz zu den bekannten Pyrolyse-Verfahren wird beim bioCRACK-Prozess ein Fluid anstelle von festen Partikeln als Wärmeträgermedium eingesetzt. Daher ist die Prozesstemperatur auf den Siedebereichsanfang und die thermische Stabilität des Wärmeträgeröls beschränkt. Als Folge der geringeren Prozesstemperaturen entstehen ein höherer Anteil an festem Biochar und ein geringerer Anteil an flüssigem Pyrolyseöl. Dafür wird ein bestimmter Anteil der Biomasse direkt zu flüssigen Treibstoffen konvertiert, welche über einen weiteren Hydrierungsschritt zu Biotreibstoffen mit entsprechenden Spezifikationen aufgewertet werden können (Pucher et al., 2015). Daneben wird ein bestimmter Anteil der Biomasse direkt ins verwendete Wärmeträgeröl übertragen, was bei der vorliegenden Untersuchung evaluiert wird. Aufgrund der relativ großen Unterschiede des bioCRACK-Prozesses zu den anderen Verfahren hinsichtlich der Prozessparameter und Zusammensetzung der Pyrolyseöle kann daher nur ein oberflächlicher Vergleich aufgestellt werden.

Im Allgemeinen führt die Verarbeitung von reinen Pyrolyseölen im FCC-Prozess zu hohen Anteilen an Teer und Koks (Adjaye & Bakhshi, 1995). Deshalb wird bei aktuellen Forschungsarbeiten versucht, die Azidität bzw. den Sauerstoffgehalt des Pyrolyseöls über vorgelagerte Hydrierungsschritte zu verringern. Wenn auch schon gezeigt werden konnte, dass teilhydrierte Pyrolyseöle mit Anteilen von bis zu 20 % im FCC-Prozess zugemischt werden konnten, so ist die hierfür notwendige technische Umsetzung mit hohen Kosten verbunden. Darüber hinaus nimmt der Koksanteil trotz der vorgelagerten Hydrierung immer noch signifikant zu.

In einer Studie von Pinho et al. (2015) wurde die Zumischung von bis zu 20 % eines unbehandelten Pyrolyseöls untersucht und erfolgreich demonstriert. Bei dieser Untersuchung

konnte festgestellt werden, dass die Koksausbeute bei einem Anteil von 10 % Pyrolyseöl nur geringfügig zunimmt. Bei einem Anteil von 20 % Pyrolyseöl wurden jedoch ebenso signifikant höhere Koksausbeuten festgestellt. Im Unterschied zu anderen Studien wurde das Pyrolyseöl bei dieser FCC-Pilotanlage gesondert und bei niedrigerer Temperatur in den Riser eingespritzt.

Bielansky et al. (2011b) untersuchte in einer vorab durchgeführten Studie die Einsatzfähigkeit von Pyrolyserückständen, welche ebenso über eine Flüssigphasenpyrolyse und unter ähnlichen Bedingungen hinsichtlich des bioCRACK-Prozesses gewonnen wurden. Hierbei konnte aufgezeigt werden, dass der Einsatz von bis zu einem Anteil von 20 % an Pyrolyserückstand in VGO möglich ist. Jedoch wurde ebenso festgestellt, dass die Bildung von Koks bei höheren Mischungsanteilen (10-20 %) stark zunimmt.

Die untersuchten Wärmeträgeröle des bioCRACK-Prozesses stellen keine Pyrolyseöle im klassischen Sinn dar. Zum Einen ist der Anteil an biogenem Kohlenstoff, welcher im Wärmeträgeröl enthalten ist, mit ~2 % relativ gering im Vergleich zu den oben erwähnten Pyrolyseölen bzw. Pyrolyseölmischungen. Zum Anderen wäre der Durchsatz in einer klassischen Ö raffinerie aber auch weit höher als in einer Bioraffinerie. Der geringe Bio-Kohlenstoffanteil der Wärmeträgeröle des bioCRACK-Prozesses ist verknüpft mit einem sehr geringen Sauerstoffanteil. Aus diesem Grund sind die Wärmeträgeröle unpolar und somit mischbar mit den fossilen Einsätzen der Ö raffinerie. Folglich findet die Bildung von Koks nicht so ausgeprägt statt wie bei Pyrolyseölmischungen mit höheren Sauerstoffanteilen, was oberflächlich betrachtet im Einklang mit den angeführten, wissenschaftlichen Studien steht.

5.2.2.4 Schlussfolgerungen

Die durchgeführte Untersuchung zeigt auf, dass der Einsatz der bioCRACK-Wärmeträgeröle im FCC-Prozess möglich wäre. Im Allgemeinen liegen bei allen Fallstudien hohe Konversionsgrade vor. Aufgrund der vorgelagerten Pyrolyse nimmt die Konversion der Wärmeträgeröle zwar geringfügig ab, jedoch erscheint die Konversionsabnahme relativ gering, wenn man bedenkt, dass die Wärmeträgeröle während des Pyrolyseprozesses schon leicht vorgecrackt wurden.

Des Weiteren konnte dargelegt werden, dass sich die Charakteristik des Crackprozesses über einen zusätzlichen Hydrierungsschritt verbessern lässt. Hierbei wurde insbesondere festgestellt, dass über die vorgelagerte Hydrierung der Wärmeträgeröle die höchste Konversion zu erzielen ist. Aber auch im Fall einer nachgelagerten Hydrierung zeigen sich wesentliche Zuwächse hinsichtlich der Konversion. Darüber hinaus wird die Qualität der Gaszusammensetzung über den zusätzlichen Hydrierungsschritt günstig beeinflusst. Der Anteil der wertvollen Olefine steigert sich in beiden Fallstudien, wobei auch in diesem Vergleich die vorgelagerte Hydrierung zum besten Ergebnis führt.

Die Koksbildung findet in Übereinstimmung mit den durchgeführten Behandlungsschritten statt. Dabei zeigt sich, dass die Tendenz zur Koksbildung durch eine zusätzlich durchgeführte Hydrierung vermindert wird. Jedoch wird ebenso ersichtlich, dass die Tendenz zur Koksbildung unabhängig von diesen zusätzlichen Behandlungsschritten bei allen Fallstudien nach erfolgter Pyrolyse ansteigt. Allerdings ist die Zunahme der Koksausbeute relativ gering, wenn man berücksichtigt, dass die Wärmeträgeröle aus einem Pyrolyseprozess stammen und dabei auch schon leicht vorgecrackt wurden.

Die präsentierten Ergebnisse dieser Studie zeigen eine neue Möglichkeit für die parallele Verarbeitung von holzartiger Biomasse in einer klassischen Ö raffinerie auf. Ein weiterer wichtiger Schlüsselfaktor für die Realisierung dieses Konzepts ist in der verhältnismäßig einfachen und unkomplizierten Aufarbeitung der Biomasse zu finden, wodurch das Verfahren wirtschaftlich attraktiv wird. Darüber hinaus können die schon vorhandenen Einrichtungen der Raffinerie mitverwendet werden.

6. Durchgeführte Untersuchungen mit Pilotanlage B

Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen beschäftigen sich mit der Inbetriebnahme der neu konstruierten Pilotanlage B, welche speziell für die Verwendung von schweren Einsätzen ausgelegt ist. Für diesen Zweck werden in einem ersten Schritt Gasverteilungsmessungen durchgeführt. In einer weiteren Untersuchung wird die Regelung des C/O-Verhältnisses anhand von Umlaufratenmessungen analysiert und optimiert. Abschließend wird eine Feed- und Katalysator-Vergleichsstudie präsentiert, welche begleitend zur Optimierung des C/O-Verhältnisses ausgeführt wurde. Dabei soll einerseits die Funktionalität der Pilotanlage demonstriert und andererseits die Prozesscharakteristik verschiedenartiger Feeds und Katalysatoren dargestellt und verglichen werden.

6.1 Gasverteilungsmessungen

6.1.1 Experimenteller Hintergrund

Die Gasverteilungsmessungen dienen vor allem zur Sicherstellung der effektiven Gastrennung zwischen Riser und Regenerator. Hierfür werden die einzelnen Parameter über den jeweiligen Betriebsbereich derart variiert, dass die Gasverteilung für den typischen Arbeitsbereich der FCC-Pilotanlage erstellt werden kann.

Die eintretenden Volumenströme der Fluidisierungen können die FCC-Anlage entweder über das Regeneratorabgas oder das Produktgas verlassen, wobei die Auf- bzw. Verteilung der einzelnen Fluidisierungen von Interesse ist. In diesem Zusammenhang nehmen die Riser- und die Regeneratorleckage einen hohen Stellenwert ein. Sie werden folgendermaßen definiert:

$$\beta_{Reg} = \frac{\dot{V}_{Reg \rightarrow \text{Produktgas}}}{\dot{V}_{Reg}} \quad (6.1)$$

$$\beta_{Ris} = \frac{\dot{V}_{Ris \rightarrow \text{Abgas}}}{\dot{V}_{Ris}} \quad (6.2)$$

Dabei beschreibt die Regeneratorleckage jenen Anteil des Regeneratorvolumenstroms, der in den Produktgasbereich strömt. Umgekehrt beschreibt die Riserleckage jenen Anteil des Riservolumenstroms, der in den Abgasbereich strömt. Beide Leckagen sollten für eine vernünftige und sichere Betriebsweise der FCC-Anlage möglichst gering sein. Eine hohe Regeneratorleckage würde zur Folge haben, dass vermehrt Sauerstoff in den Produktgasbereich eindringt und die in diesem Bereich vorhandenen Kohlenwasserstoffe verbrennt. Im Gegensatz dazu führt eine hohe Riserleckage zu höheren „Koksausbeuten“, da die Produktgase im Regenerator mitverbrannt werden.

Für die quantitative Bestimmung der Gasverteilungen bzw. Leckagen wird die CO₂-Spurgasmethode verwendet. Hierfür wird jeweils eine Fluidisierung mit CO₂ beaufschlagt und die CO₂-Konzentration im Produktgas bzw. Abgas mittels Messgerät bestimmt. Dieser Vorgang wird für jede Fluidisierung durchgeführt. Anhand der erhaltenen Messwerte lassen sich dann die Verteilungsfaktoren für jede Fluidisierung iterativ berechnen. Da auch

Strömungen höherer Ordnung auftreten, müssen bestimmte Vereinfachungen eingeführt werden. Eine detaillierte Darstellung hierzu findet sich bei Reichhold (1996).

Für die Berechnung der Leckagen ist die Kenntnis der Abgas- und Produktgasvolumenströme notwendig, welche sich aus den Verteilungsfaktoren der restlichen Fluidisierungen ergeben. Die Verteilungsfaktoren α_i werden folgendermaßen definiert, wobei der Index i für die Boden-, Kühler- oder Siphonfluidisierung steht:

$$\alpha_i = \frac{\dot{V}_{i \rightarrow \text{Abgas}}}{\dot{V}_i} = \frac{c_{i,CO_2,Abgas} * \dot{V}_{Abgas}}{c_{i,CO_2,Abgas} * \dot{V}_{Abgas} + c_{i,CO_2,Produktgas} * \dot{V}_{Produktgas}} \quad (6.3)$$

Die Riser- bzw. Regeneratorleckage lässt sich dann wie folgt berechnen:

$$\beta_{Reg} = \frac{c_{Reg,CO_2,Produktgas} * \dot{V}_{Produktgas}}{c_{Reg,CO_2,Abgas} * \dot{V}_{Abgas} + c_{Reg,CO_2,Produktgas} * \dot{V}_{Produktgas}} \quad (6.4)$$

$$\beta_{Ris} = \frac{c_{Ris,CO_2,Abgas} * \dot{V}_{Abgas}}{c_{Ris,CO_2,Abgas} * \dot{V}_{Abgas} + c_{Ris,CO_2,Produktgas} * \dot{V}_{Produktgas}} \quad (6.5)$$

Die Produkt- bzw. Abgasvolumenströme können nun iterativ berechnet werden, wobei sie sich aus der Summe der Verteilungsströme zusammensetzen:

$$\dot{V}_{Abgas} = (1 - \beta_{Reg}) * \dot{V}_{Reg} + \beta_{Ris} * \dot{V}_{Ris} + \alpha_{Siphon} * \dot{V}_{Siphon} + \alpha_{Kühler} * \dot{V}_{Kühler} + \alpha_{Boden} * \dot{V}_{Boden} \quad (6.6)$$

$$\dot{V}_{Produktgas} = \beta_{Reg} * \dot{V}_{Reg} + (1 - \beta_{Ris}) * \dot{V}_{Ris} + (1 - \alpha_{Siphon}) * \dot{V}_{Siphon} + (1 - \alpha_{Kühler}) * \dot{V}_{Kühler} + (1 - \alpha_{Boden}) * \dot{V}_{Boden} \quad (6.7)$$

Die Gasverteilungsmessungen müssen bei Betriebstemperatur durchgeführt werden, damit die Adsorption des eingesetzten CO₂ möglichst gering gehalten wird. In Tabelle 19 sind die für diesen Zweck verwendeten Temperatureinstellungen angegeben.

Tabelle 19: Temperatureinstellung für die Gasverteilungsmessungen

Feedvorwärmung	300 °C
Regenerator	600 °C
Freeboard	650 °C

In Tabelle 20 sind die variierten Parameter sowie deren zugehörige Betriebspunkte angegeben. Die hervorgehobenen Betriebspunkte stellen die Basiseinstellung der Gasverteilungsmessung dar. Bei Variation eines Parameters werden für die verbleibenden Parameter diese Betriebspunkte angewendet. Die freie Querschnittsfläche wird durch den stufenlos verstellbaren Kegel eingestellt.

Tabelle 20: Betriebspunkte für die Gasverteilungsmessungen

Parameter	Betriebspunkte				
Riserfluidisierung [NI/min]	5	10	15	-	-
Bodenfluidisierung [NI/min]	1	3	6	-	-
Siphonfluidisierung [NI/min]	5	10	15	-	-
Regeneratorfluidisierung [NI/min]	10	30	50	-	-
Kühlerfluidisierung [NI/min]	2	5	8	-	-
Freie Querschnittsfläche [cm ²]	0,00	0,34	0,50	0,81	3,35
Feed-Einleitrohrlänge [cm]	15,0	17,5	20,0	34,5	52,0

6.1.2 Versuchsergebnisse

Die Riser- und die Regeneratorleckage weisen sehr geringe Werte auf, weshalb sie gesondert auf der Primärachse aufgetragen sind und als unterbrochene Linie dargestellt werden. Dementsprechend werden die Gasverteilungen der restlichen Fluidisierungen auf der Sekundärachse aufgetragen und als durchgezogene Linie dargestellt.

6.1.2.1 Variation des Riservolumenstroms

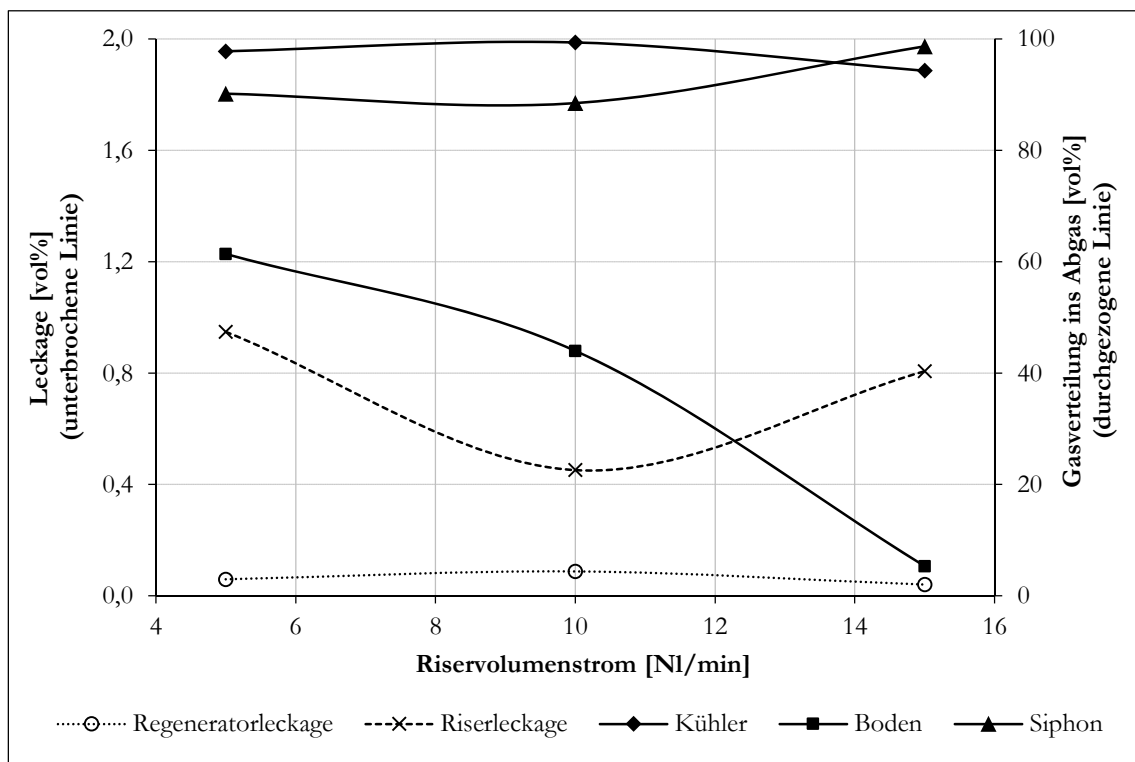


Abbildung 61: Gasverteilung bei Variation des Riservolumenstroms

In Abbildung 61 sind die Ergebnisse der Gasverteilungsmessung bei Variation des Riservolumenstroms dargestellt. Die Regeneratorleckage ist über den gesamten Variationsbereich äußerst gering und daher vernachlässigbar. Die Riserleckage weist bei einem Riservolumenstrom von 10 NI/min ein Minimum auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei geringerer Leerrohrgeschwindigkeit im Riser ein bestimmter Anteil des Gases über den Bodenbereich in den Regenerator herausströmt. Demgegenüber weist die Riserleckage bei höheren Riservolumenströmen ebenso höhere Werte auf. Hierbei steigt auch der Katalysatorumlauf an, wodurch mehr Produktgas in den Poren des Katalysators über den Siphon in den Regenerator mitgerissen wird.

Die Verteilung des Bodenvolumenstroms nimmt bei höheren Riservolumenströmen ab, was auf die erhöhte Druckdifferenz zwischen Einzugs- und Bodenbereich zurückzuführen ist. Folglich wird ein größerer Anteil des Bodenvolumenstroms in den Riser eingezogen.

Die Zunahme des Katalysatorumlaufs beeinflusst in geringer Ausprägung auch die Kühler- und Siphonvolumenströme. Die Verteilung des Kühlerstroms nimmt ab, da größere Anteile dieses Fluidisierungsgases in den Poren des Katalysators über den Riser eingezogen

werden. Darüber hinaus wird bei höheren Umlaufraten ein größerer Anteil des Bodenvolumenstroms, welcher auch einen Strip-Effekt ausübt, in den Riser eingezogen. Demgegenüber nimmt die Verteilung des Siphonvolumenstroms leicht zu, was auf die größere Menge an Katalysator im Rückföhrbereich zurückzuführen ist. Als Folge davon erhöht sich der Druckverlust in diesem Bereich, was dazu führt, dass größere Anteile des Siphonvolumenstroms die Anlage über den Abgabebereich verlassen.

6.1.2.2 Variation der Riser-Querschnittsfläche

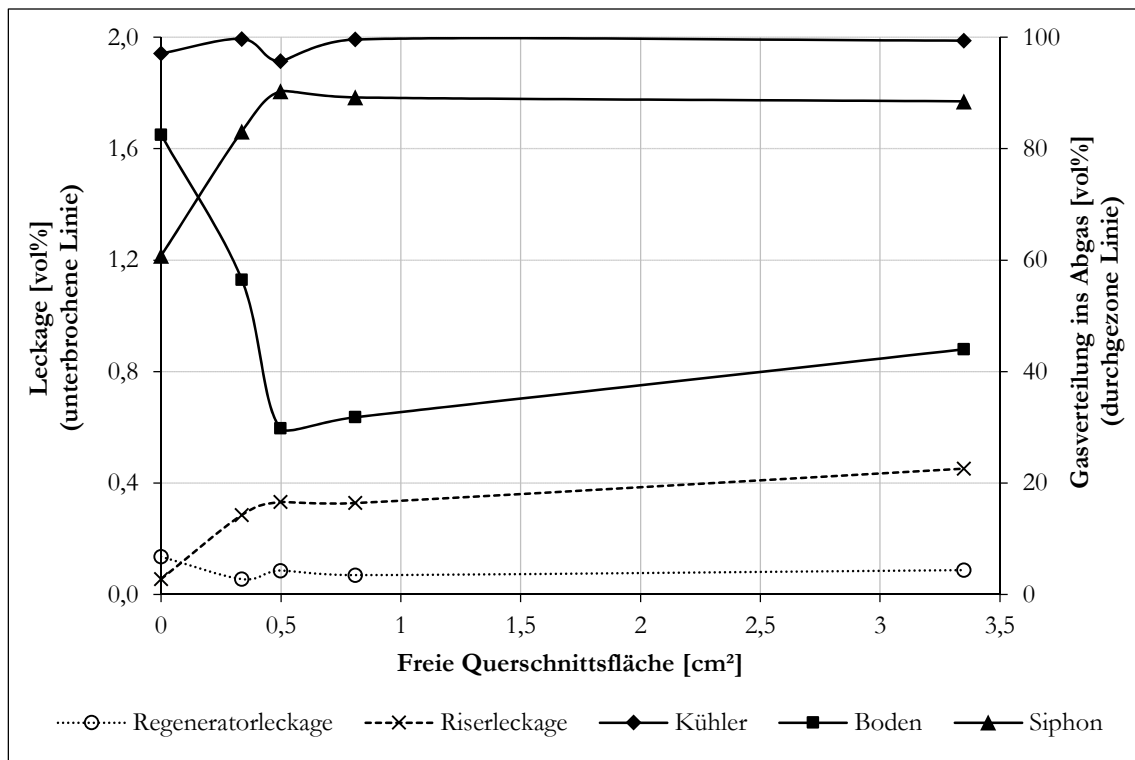


Abbildung 62: Gasverteilung bei Variation der Querschnittsfläche

In Abbildung 62 sind die Ergebnisse der Gasverteilungsmessung bei Variation der freien Querschnittsfläche am Riser-Eintritt dargestellt. Die Vergrößerung der freien Querschnittsfläche bewirkt eine Erhöhung des Katalysatorumlaufs (siehe Kapitel 6.2.2.1). Die Regeneratorleakage ist äußerst gering und daher vernachlässigbar. Die Riserleakage nimmt mit größer werdender Querschnittsfläche leicht zu, was auf den erhöhten Katalysatorumlauf zurückzuführen ist. Folglich wird mehr Produktgas über den Siphon in den Regenerator überführt.

Der Katalysatorumlauf wirkt sich auch auf die Verteilung des Siphonvolumenstroms aus. Bei höheren Umlaufraten ist der Füllstand im Siphon höher, wodurch ein größerer Anteil des Siphonvolumenstroms über den Regenerator entweicht.

Die Verteilung des Bodenvolumenstroms nimmt bis zu einer freien Querschnittsfläche von 0,5 cm² ab und steigt danach wieder leicht an. Dies rührt daher, dass bei sehr geringen freien Querschnittsflächen der Bodenvolumenstrom ins Abgas entweichen muss. Sobald die freie Querschnittsfläche größer wird, nimmt auch die Sogwirkung zu und zieht den

Bodenvolumenstrom zu größeren Anteilen in den Riser. Ab einer freien Querschnittsfläche von $0,5 \text{ cm}^2$ nimmt der Katalysatorumlauf nicht mehr so stark zu, wodurch die Einzugs geschwindigkeit des Katalysators geringer wird. Dadurch wird tendenziell etwas weniger Fluidisierungsgas vom Boden in den Riser einge zogen, was zu einem leichten Anstieg der Bodenverteilung führt.

6.1.2.3 Variation der Feed-Einleitrohrlänge

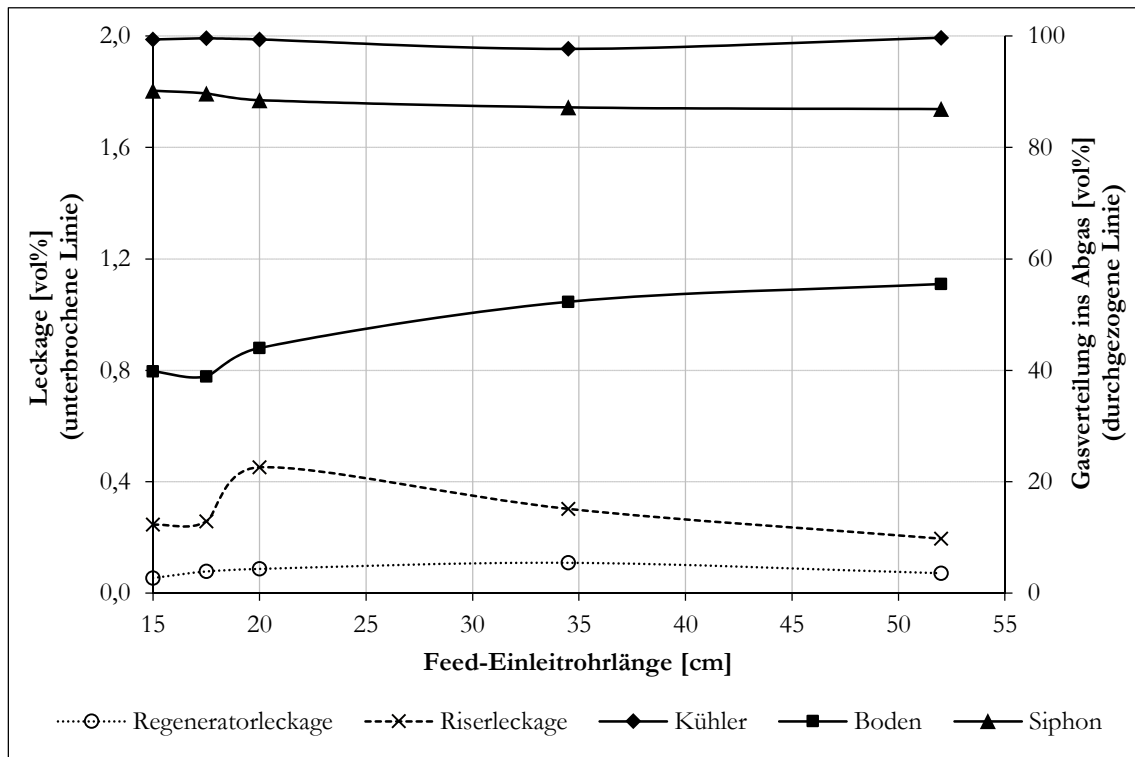


Abbildung 63: Gasverteilung bei Variation der Feed-Einleitrohrlänge

In Abbildung 63 sind die Ergebnisse der Gasverteilungsmessung bei Variation der Feed-Einleitrohrlänge dargestellt. Die Regeneratorleckage ist auch bei dieser Versuchsreihe äußerst gering und vernachlässigbar. Die Riserleckage folgt dem Verlauf der Umlauf rate, da diese mit länger werdendem Feed-Einleitrohr abnimmt (siehe Kapitel 6.2.2.3).

Die Verteilung des Bodenvolumenstroms nimmt mit länger werdendem Feed-Einleitrohr etwas zu. Dies ist auf die Vergrößerung des Abstands zum Riser-Eintritt zurückzuführen, wodurch sich die Sogwirkung in den Riser hinein etwas vermindert.

Die Verteilung des Siphon- bzw. Kühler volumensstroms bleibt nahezu über den gesamten Variationsbereich konstant.

6.1.2.4 Variation des Bodenvolumenstroms

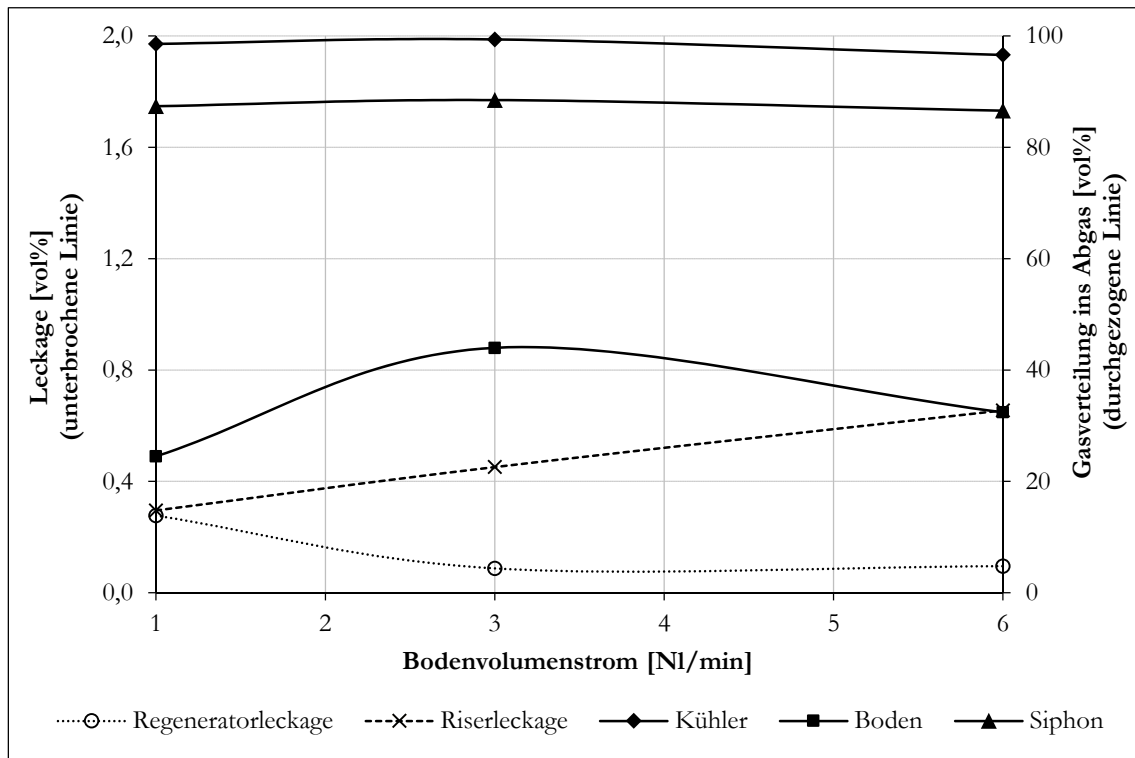


Abbildung 64: Gasverteilung bei Variation des Bodenvolumenstroms

In Abbildung 64 sind die Ergebnisse der Gasverteilungsmessung bei Variation des Bodenvolumenstroms dargestellt. Eine Erhöhung des Bodenvolumenstroms erleichtert den Katalysatoreinzug, wodurch die Umlaufzeit zunimmt. Die Regeneratorleckage ist auch bei dieser Variation äußerst gering. Sie nimmt im Bereich von 1-3 Nl/min etwas ab. Dies begründet sich durch den stärker werdenden Strip-Effekt bei höheren Bodenvolumenströmen. Die Riserleckage nimmt mit steigendem Bodenvolumenstrom linear zu, was auch in diesem Fall auf den steigenden Katalysatorumlauf zurückzuführen ist.

Die Verteilung des Bodenvolumenstroms weist bei 3 Nl/min ein Maximum auf. Bei sehr geringen Volumenströmen können dessen Anteile leicht in den Riser eingesaugt werden. Mit steigendem Bodenvolumenstrom entweicht dann ein größer werdender Anteil des Fluidisierungsgases in den Regenerator, bis die Wirkung des Katalysatoreinzugs maßgeblich wird. Aufgrund des höheren Katalysatorumlaufs nimmt die Verteilung des Bodenvolumenstroms wiederum ab.

Die Verteilung des Siphon- bzw. Kühlerstroms bleibt über den gesamten Variationsbereich annähernd konstant.

6.1.2.5 Variation des Siphonvolumenstroms

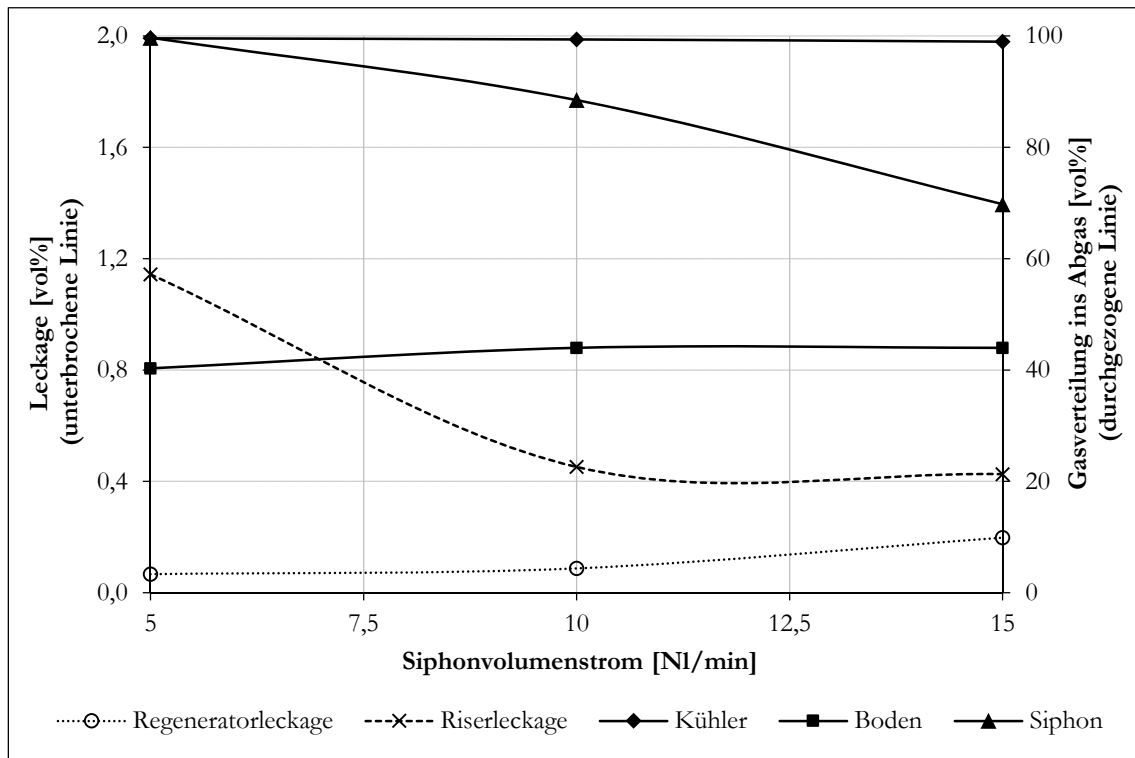


Abbildung 65: Gasverteilung bei Variation des Siphonvolumenstroms

In Abbildung 65 sind die Ergebnisse der Gasverteilungsmessung bei Variation des Siphonvolumenstroms dargestellt. Die Regeneratorleckage ist auch bei dieser Variation äußerst gering und vernachlässigbar. Die Riserleckage nimmt bis zu einem Siphonvolumenstrom von 10 NI/min ab und bleibt danach konstant. Bei einer Erhöhung des Siphonvolumenstroms verbessert sich der Strip-Effekt im Siphon, wodurch die in den Zwischenräumen des Katalysators mitgerissenen Produktgase besser zurückgedrängt werden. Jedoch ist die maximale Wirkung des Strip-Effekts ab einem Siphonvolumenstrom von 10 NI/min erreicht, weshalb die Riserleckage danach konstant bleibt.

Die Verteilung des Siphonvolumenstroms fällt mit der Zunahme des Siphonvolumenstroms ab. Bei geringen Volumenströmen strömt der Großteil des Fluidisierungsgases über den Abgasbereich aus der FCC-Anlage. Mit steigendem Volumenstrom nimmt dann der Anteil, der über den Produktgasbereich entweicht, zu.

Die Verteilung des Boden- bzw. Kühlerstroms bleibt über den gesamten Variationsbereich konstant.

6.1.2.6 Variation des Regeneratorvolumenstroms

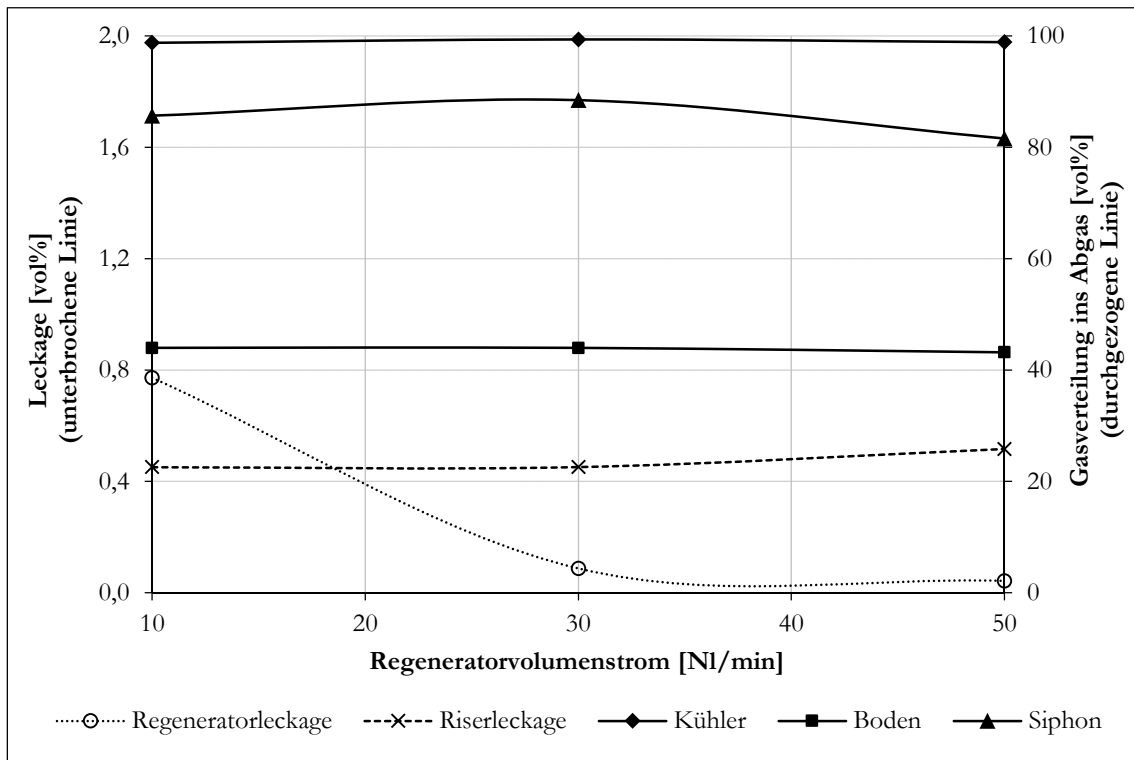


Abbildung 66: Gasverteilung bei Variation des Regeneratorvolumenstroms

In Abbildung 66 sind die Ergebnisse der Gasverteilungsmessung bei Variation des Regeneratorvolumenstroms dargestellt. Die Variation des Regeneratorvolumenstroms übt keinen Einfluss auf die Umlaufzeit aus, weshalb alle Verteilungen mit Ausnahme der Regeneratorleakage konstant bleiben. Aufgrund der konstanten Umlaufzeit wird bei allen Variationspunkten dieselbe Gasmenge des Regenerators in den Riser mitgerissen. Aufgrund der gegebenen Definition der Regeneratorleakage nimmt diese daher ab.

6.1.2.7 Variation des Kühlerstroms

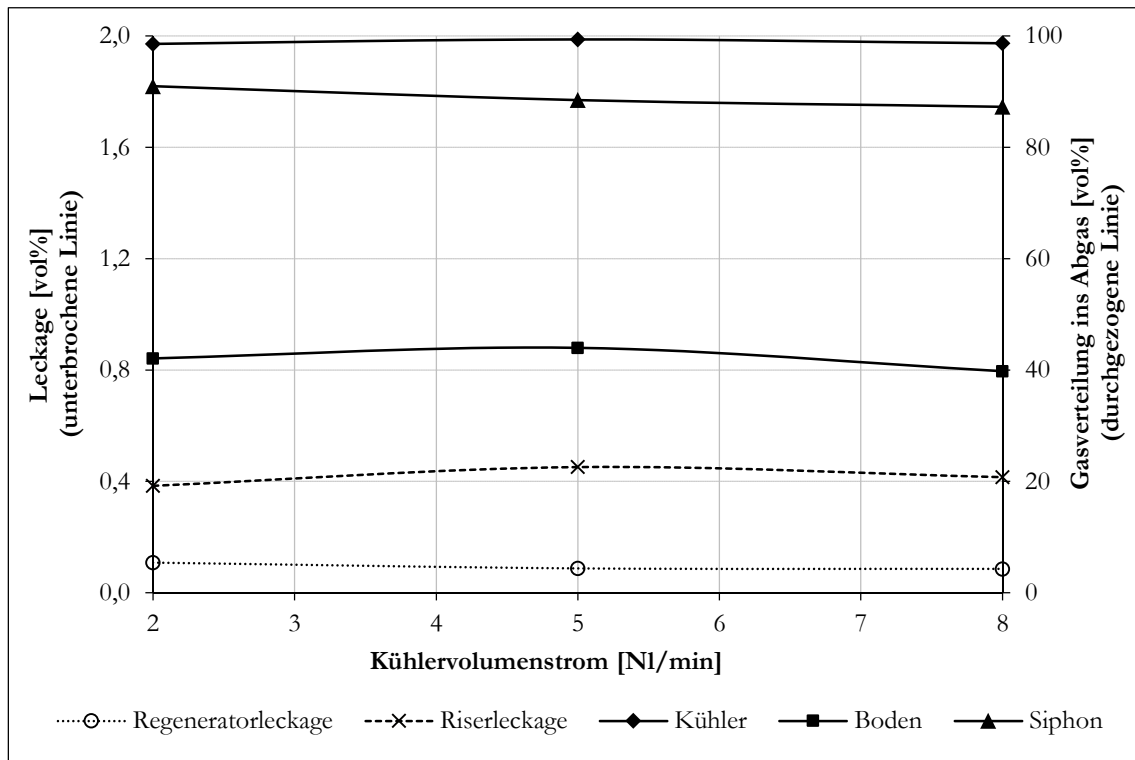


Abbildung 67: Gasverteilung bei Variation des Kühlerstroms

In Abbildung 67 sind die Ergebnisse der Gasverteilungsmessung bei Variation des Kühlerstroms dargestellt. Der Kühlerstrom übt ebenfalls keinen Einfluss auf die Katalysatorumlaufzeit aus, weshalb sämtliche Kurven konstant bleiben.

6.1.3 Schlussfolgerungen

Die durchgeführten Gasverteilungsmessungen bei Pilotanlage B zeigen auf, dass die Gastrenneffizienz zwischen dem Reaktionsbereich und dem Regenerationsbereich über einen großen Betriebsbereich hinweg hervorragend ist. Grundsätzlich ist dabei festzustellen, dass die Riser- bzw. Regeneratorleckage bevorzugt in Richtung des Katalysatorumlaufs stattfindet.

Die Regeneratorleckage weist bei allen Variationen sehr geringe Werte auf. Dies ist vor allem auf den zusätzlichen Strip-Effekt des Kühler- und Bodenvolumenstroms zurückzuführen. Die Riserleckage liegt bei allen Variationen unter 1 % und weist somit ebenso sehr geringe Werte auf. Die Riserleckage wird dabei von der Umlaufzeit beeinflusst. Bei höheren Umlaufzeiten nimmt die Riserleckage zu, wobei über die zusätzliche Erhöhung des Siphonvolumenstroms dem bis zu einem gewissen Grad entgegengewirkt werden kann.

6.2 Optimierung der Katalysator-Umlaufratenregelung

6.2.1 Experimenteller Hintergrund

Industrielle FCC-Anlagen werden typischerweise bei einem C/O-Verhältnis von 4-12 betrieben, wobei die zugeführte Katalysatormenge über ein Schieberventil geregelt wird. Diesbezüglich wurden bei Pilotanlage B von Beginn an erhöhte Umlaufraten festgestellt, wodurch das C/O-Verhältnis auf bis zu 60 anstieg. Die Erhöhung des Katalysatorumlaufs ist dabei vor allem auf die vergrößerte Geometrie der Pilotanlage zurückzuführen. Die Wirbelschicht ist bei Pilotanlage B aufgrund des zusätzlich eingebauten Kühlers wesentlich höher als bei Pilotanlage A. Als Folge davon liegen höhere Wirbelschichtdrücke im Bodenbereich vor, was dazu führt, dass wesentlich mehr Katalysator eingezogen wird.

Zur Lösung dieses Problems wurde von Bielansky ein beweglicher Kegel, über den die freie Querschnittsfläche des Riser-Eintritts verkleinert werden kann, vorgeschlagen. In Abbildung 68 ist die Konstruktionszeichnung dieses Kegels dargestellt, der im Folgenden als Variante A bezeichnet wird.

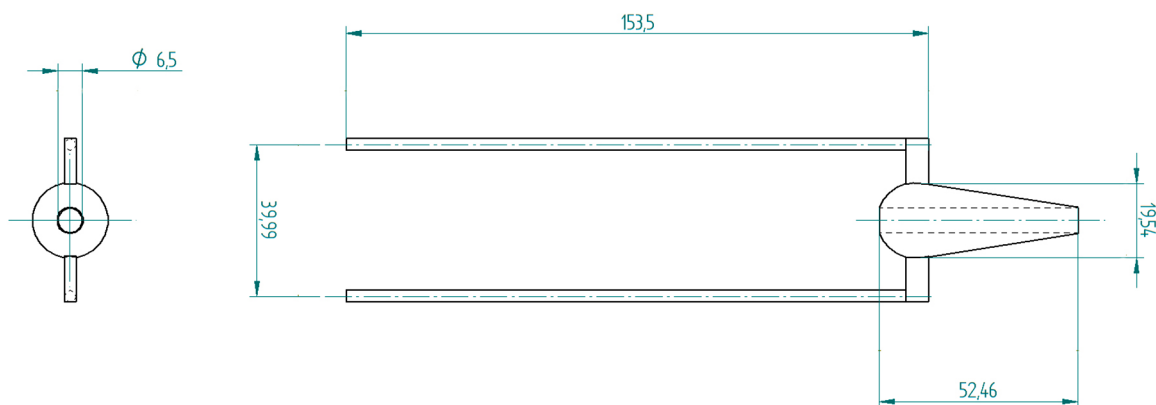


Abbildung 68: Kegel A von Bielansky (2012), Maße in [mm]

Kegel A weist einen Durchmesser von 19,5 mm auf und lässt daher im geschlossenen Zustand einen Ringspalt von 1 mm offen, was einer freien Querschnittsfläche von 64,4 mm² entspricht. Bei den ersten Versuchen wurde festgestellt, dass die Regelung des Katalysatorumlaufs nur in sehr geringen Grenzen möglich ist. Darüber hinaus wurde erkannt, dass die Umlaufrate nur in vollständig geschlossenem Zustand des Kegels effektiv vermindert werden kann. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde von Bielansky eine zweite, verbesserte Version des verschiebbaren Kegels vorgeschlagen. Dieser Kegel wird im Folgenden als Variante B bezeichnet und ist in Abbildung 69 dargestellt.

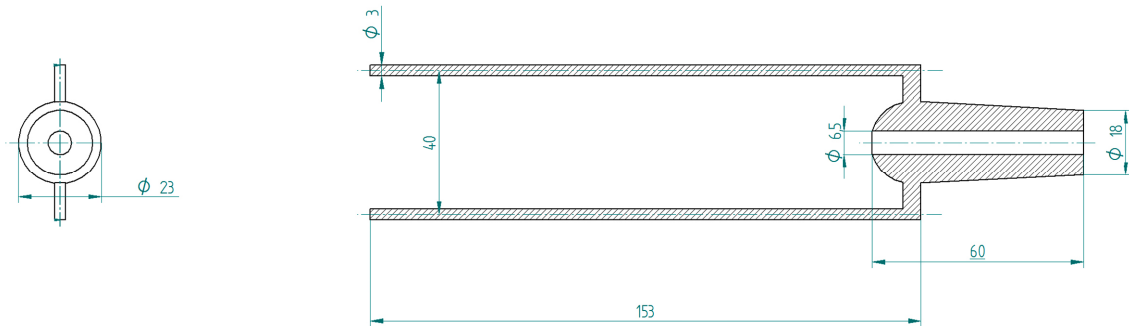


Abbildung 69: Kegel B von Bielansky (2012), Maße in [mm]

Bei Kegel B wurde der äußere Durchmesser von 19,5 mm auf 23 mm vergrößert. Des Weiteren wurde die Länge des Kegels von 54,5 mm auf 60 mm erhöht, weshalb er auch im offenen Zustand noch in den Riser hineinragt. Die Steigung des Kegels B ist flacher als jene von Kegel A, wodurch sich die Regelbarkeit des Katalysatorumlaufs verbessern sollte.

An dieser Stelle wurden die von Bielansky durchgeführten Untersuchungen fortgeführt. Hierfür sollte in einem ersten Schritt die Betriebsfähigkeit von Kegel B anhand von fluidmechanischen Untersuchungen beurteilt werden. Im Verlauf dieser Untersuchungen konnte zwar eine Verminderung des Katalysatorumlaufs festgestellt werden, jedoch wird das Umlaufverhalten durch die Geometrie des Kegels negativ beeinflusst und weist starke Schwankungen diesbezüglich auf. Deshalb wurde basierend auf den Erkenntnissen der Kegelvarianten A und B ein neuer, modifizierter Kegel C konstruiert. Im Anschluss daran wurde der Arbeitsbereich von Kegel C anhand von Parametervariationen ermittelt und optimiert.

6.2.2 Umlaufratenmessungen mit Kegel B

Die Umlaufrate ist von einer Vielzahl an Parametern abhängig. Aus diesem Grund werden zur Ermittlung des Arbeitsbereichs der FCC-Pilotanlage Kennlinienfelder erstellt, bei denen sämtliche abhängige Parameter variiert werden. Hierfür wird der von Bielansky konstruierte Kegel B eingesetzt. Für die korrekte Bestimmung der Umlaufrate muss die FCC-Anlage auf Betriebstemperatur gebracht werden, damit die Eigenschaften des Fluidisierungsgases ungefähr mit jenen des realen Anlagenbetriebs übereinstimmen. In Tabelle 21 sind die eingestellten Temperaturen sowie die Füllmenge an Katalysator angegeben.

Tabelle 21: Betriebseinstellung für die Umlaufratenmessungen

Feedvorwärmung	300 °C
Regenerator	600 °C
Freeboard	650 °C
Katalysatormasse	64 kg

In Tabelle 22 sind die Betriebspunkte sämtlicher Variationen dokumentiert. Die fett gedruckten Zahlenwerte stellen die Standardeinstellung der FCC-Pilotanlage dar, bei der jeder nicht-variierte Parameter betrieben wird. Bei allen Versuchsreihen wird Luft als Fluidisierungsgas eingesetzt.

Tabelle 22: Betriebspunkte für die Umlaufratenmessungen

Parameter	Betriebspunkte									
Riserfluidisierung [NI/min]	5	10	15	20	25	-	-	-	-	-
Bodenfluidisierung [NI/min]	0	1	2	3	4,5	6	7,5	10	-	-
Siphonfluidisierung [NI/min]	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Regeneratorfluidisierung [NI/min]	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Kühlerfluidisierung [NI/min]	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Freie Querschnittsfläche [mm ²]	0	17	34	50	66	81	96	111	335	-
Feed-Einleitrohlänge [cm]	15,0	17,5	20,0	34,5	52,0	-	-	-	-	-

Die einzelnen Messreihen wurden unterschiedlich oft wiederholt und weisen mitunter einen hohen Schwankungsbereich auf. Aus diesem Grund sind die jeweiligen Standardabweichungen bei jedem Datenpunkt zusätzlich angegeben.

6.2.2.1 Variationen des Riservolumenstroms und der freien Querschnittsfläche

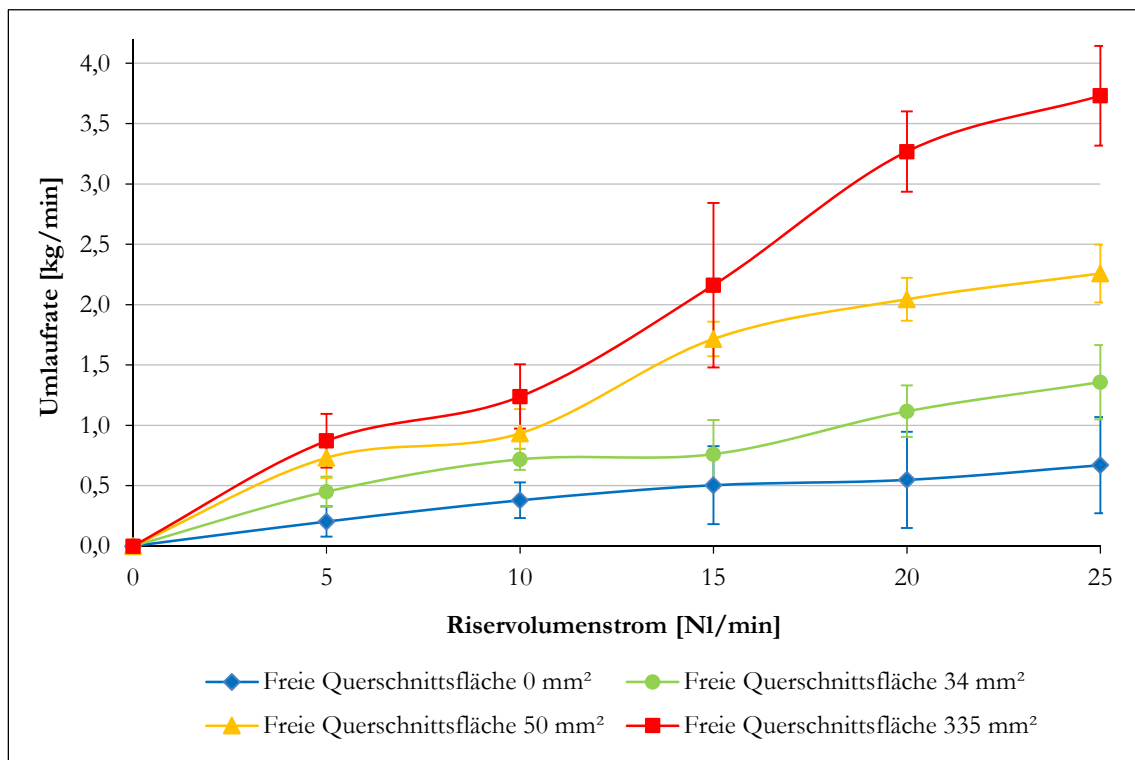


Abbildung 70: Umlaufraten bei Variation des Riservolumenstroms und der freien Querschnittsfläche

In Abbildung 70 ist der Einfluss des Riservolumenstroms bei vier verschiedenen Kegelstellungen dargestellt. Bei einem Riservolumenstrom von 0 Nl/min ist kein Umlauf möglich. Beim ersten Messpunkt mit 5 Nl/min ist die Schwebegeschwindigkeit der Katalysatorpartikel bereits überschritten, wodurch ein Umlauf zustande kommt. Mit steigendem Riservolumenstrom nimmt die Umlaufrate zu. Dies ist einerseits auf den schnelleren Transport der Partikel ans Ende des Risers und andererseits auf die größere Druckdifferenz bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten zurückzuführen. Die Steigung der Kurven nimmt mit größer werdender freier Querschnittsfläche zu. Folglich zeigt sich, dass der Einfluss der freien Querschnittsfläche mit höherem Riservolumenstrom zunimmt.

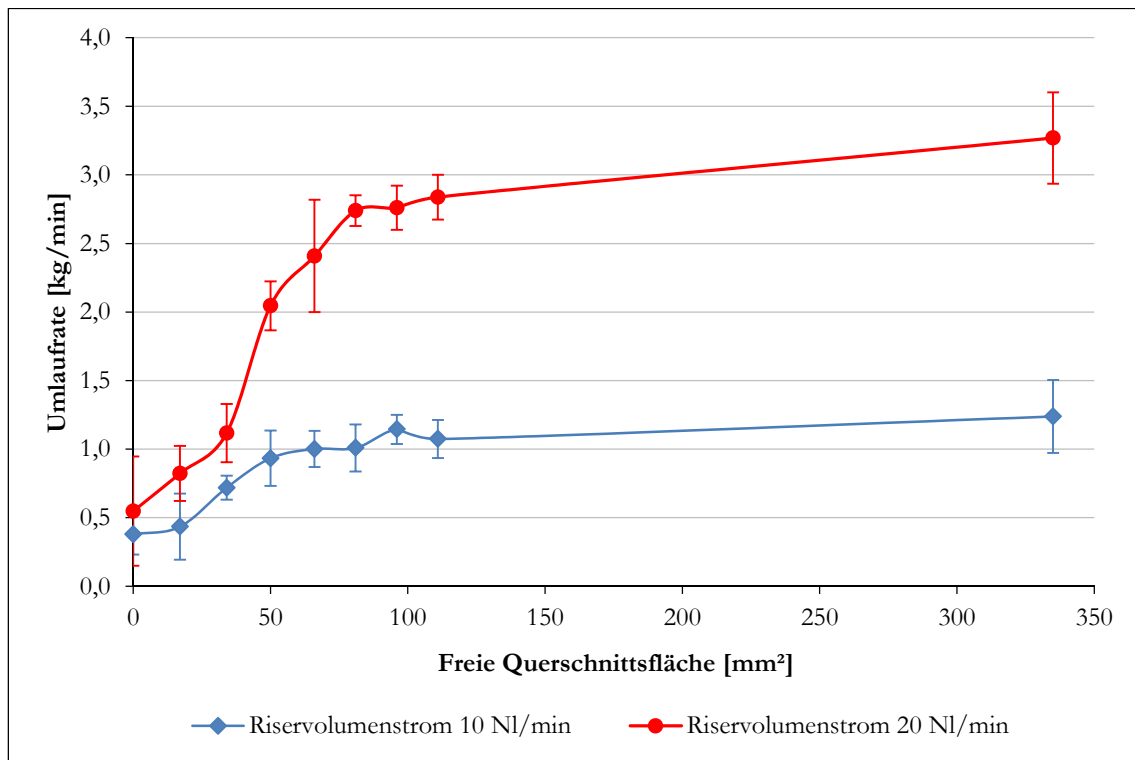


Abbildung 71: Umlaufrate bei Variation der freien Querschnittsfläche und des Riservolumenstroms

In Abbildung 71 ist die Umlaufrate gegen die freie Querschnittsfläche bei zwei verschiedenen Riservolumenströmen aufgetragen. Für eine genauere Darstellung des Sachverhalts wurden feinere Abstufungen hinsichtlich der freien Querschnittsfläche gewählt. Hierbei wird sichtbar, dass der Einfluss der freien Querschnittsfläche erst unter 70 mm^2 zu einer deutlichen Abnahme des Umlaufs führt. Jedoch wurde in praktischen Versuchen festgestellt, dass bei einer freien Querschnittsfläche von unter 70 mm^2 ein instationäres Umlaufverhalten vorliegt. Bei noch kleineren freien Querschnittsflächen brach der Umlauf mitunter komplett zusammen. Es wird vermutet, dass der steile Verlauf des Kegels und die hohe Brückenbildungsneigung des Katalysators den instationären Einzug des Katalysators begünstigen.

Der vorhandene Umlauf bei komplett verschlossenem Riser-Eintritt (0 mm^2) beruht auf zwei Bohrungen, welche ca. 41 mm über dem Riser-Rohranfang liegen. Über diese Bohrungen werden die zur Ermittlung der Riser-Eintrittstemperatur benötigten Thermolemente geführt. Aufgrund von geringen Spalten rund um diese Thermolemente kommt trotz verschlossenem Riser-Eintritt ein Umlauf zustande.

6.2.2.2 Variationen des Bodenvolumenstroms und der freien Querschnittsfläche

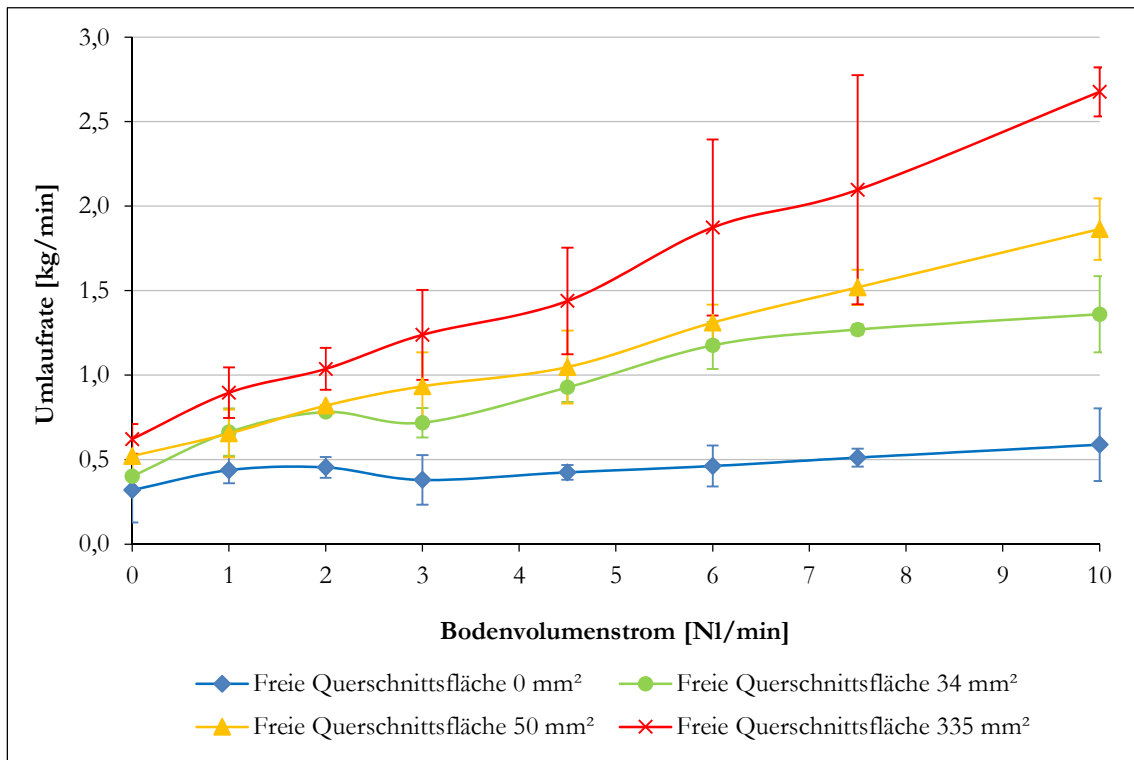


Abbildung 72: Umlaufrate bei Variation des Bodenvolumenstroms und der freien Querschnittsfläche

In Abbildung 72 ist das Verhalten der Umlaufrate bei Variation des Bodenvolumenstroms und der freien Querschnittsfläche dargestellt. Eine Erhöhung des Bodenvolumenstroms unterstützt den Katalysatoreinzug in den Riser, wodurch die Umlaufrate ansteigt. Dabei strömt mehr Fluidisierungsgas in den Riser und stellt zugleich ein höheres Angebot an Katalysatorpartikeln zur Verfügung. Das Verhältnis zwischen Umlaufrate und Bodenvolumenstrom ist nahezu linear. Durch die Vergrößerung der freien Querschnittsfläche wird ein größerer Anteil des Bodenvolumenstroms in den Riser eingezogen (siehe Kapitel 6.1.2.2), was ebenfalls zu einer Erhöhung der Umlaufrate führt. In gleichem Maße wie bei der vorigen Versuchsreihe wurde auch hier ein instationäres Umlaufverhalten bei den reduzierten, freien Querschnittsflächen festgestellt.

Bei zu geringem Bodenvolumenstrom besteht die Gefahr, dass der Katalysatorumlauf instationär wird. Der Einzugsbereich befindet sich dann im Übergang zwischen Festbett und Wirbelschicht, wodurch bestimmte Zonen rund um den Riser-Eintritt unzureichend fluidisiert sind. Dies führt in weiterer Folge zu einer Behinderung des Katalysatortransports. Demgegenüber kann aber auch ein zu hoher Bodenvolumenstrom zu einem instationären Verhalten der Umlaufrate führen. Dieses Phänomen tritt insbesondere bei sehr geringen, freien Querschnittsflächen auf, wodurch ein gewisser Partikelmangel rund um den Einzugsbereich entsteht. Bei den nachfolgend dargestellten Umlaufratenmessungen mit dem modifizierten Kegel C wird dieses Phänomen nochmals näher untersucht.

6.2.2.3 Variationen der Feed-Einleitrohrlänge und des Riservolumenstroms

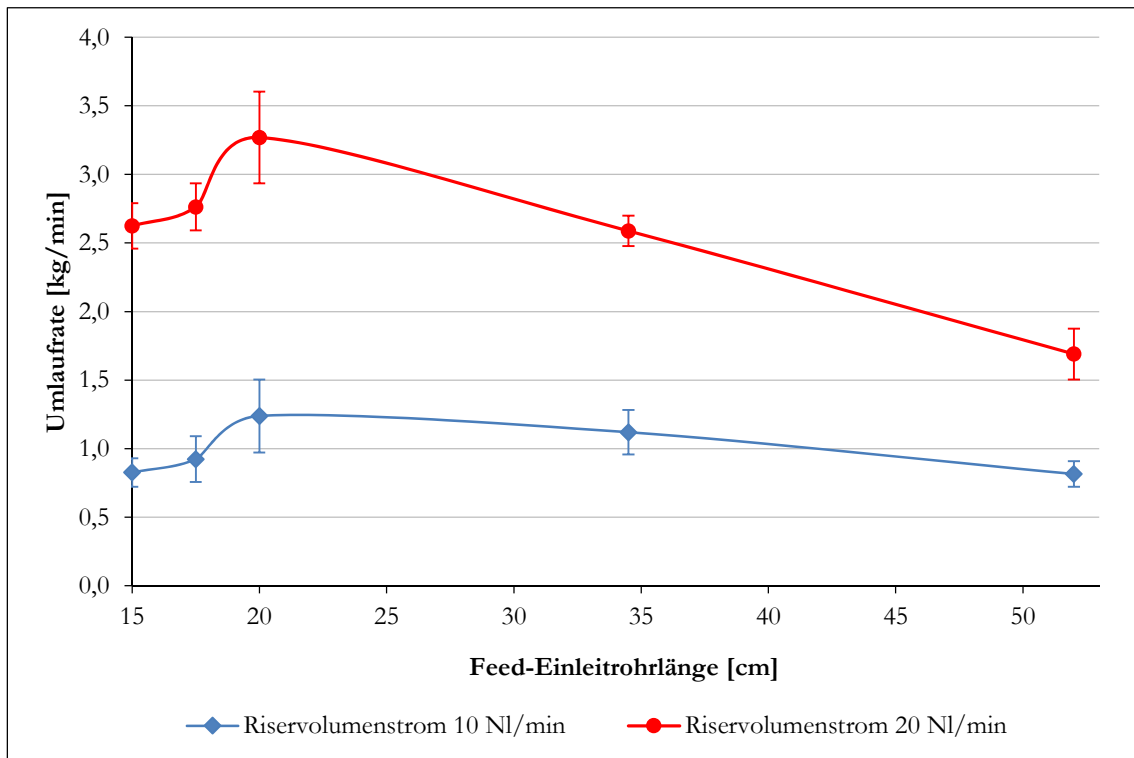


Abbildung 73: Umlaufrate bei Variation der Feed-Einleitrohrlänge und des Riservolumenstroms

In Abbildung 73 ist der Verlauf der Umlaufrate bei Variation der Feed-Einleitrohrlänge und des Riservolumenstroms dargestellt. Über die Länge des Feed-Einleitrohres lassen sich die Abstände Δh_1 und Δh_2 verändern (siehe Kapitel 4.1.2.2), was ebenfalls einen Einfluss auf die Umlaufrate ausübt. Bei einer Feed-Einleitrohrlänge von 20 cm liegt ein Maximum im Verlauf der Umlaufrate vor. Dies ist auf die vorhandenen Spalten der Thermoelemente zurückzuführen, welche sich bei dieser Länge des Feed-Einleitrohres auf ungefähr gleicher Höhe befinden. Aufgrund der hohen Austrittsgeschwindigkeit des Riservolumenstroms entsteht eine Druckabsenkung in diesem Bereich, wodurch die Brückenbildung rund um die Spalten erschwert wird. Folglich liegt ein höheres Angebot für den Katalysatorumlauf vor. Dieser Einfluss ist vor allem rund um den Bereich dieser Spalten beobachtbar. Daher nimmt die Umlaufrate bei kürzeren Feed-Einleitrohrlängen wieder ab.

Der dargestellte Verlauf der Umlaufrate lässt ebenso erkennen, dass der Einfluss der Feed-Einleitrohrlänge bei höheren Riservolumenströmen zunimmt. Dabei sind unterschiedliche Steigungen ab einer Einleitrohrlänge von 20 cm wahrzunehmen, die sich auf den verbesserten Katalysatoreinzug bei höheren Riservolumenströmen begründen.

6.2.3 Modifizierter Kegel C

In Anbetracht der mangelhaften Regelungsmöglichkeit der Umlaufrate (siehe Kapitel 6.2.2) wurde die von Bielansky vorgeschlagene Kegelgeometrie modifiziert und weiterentwickelt. Der modifizierte Kegel C ist in Abbildung 74 dargestellt. Der neu gestaltete Kegel verfügt nun über zwei unterschiedliche Steigungen. Dabei wurde die Kegelspitze mit einem etwas stumpferen Winkel versehen. Dies soll einerseits das Einführen in den Riser erleichtern und andererseits die Brückenbildung des Katalysators unterbinden. Der hintere Abschnitt des Kegels wurde im Gegensatz zum Kegel B von Bielansky spitzer ausgeführt, wodurch eine effizientere Einstellung des Katalysatorumlaufs möglich werden soll. Zudem wurde der Durchmesser des Führungsgestänges für eine bessere Bedienbarkeit während des Anlagenbetriebs verdoppelt.

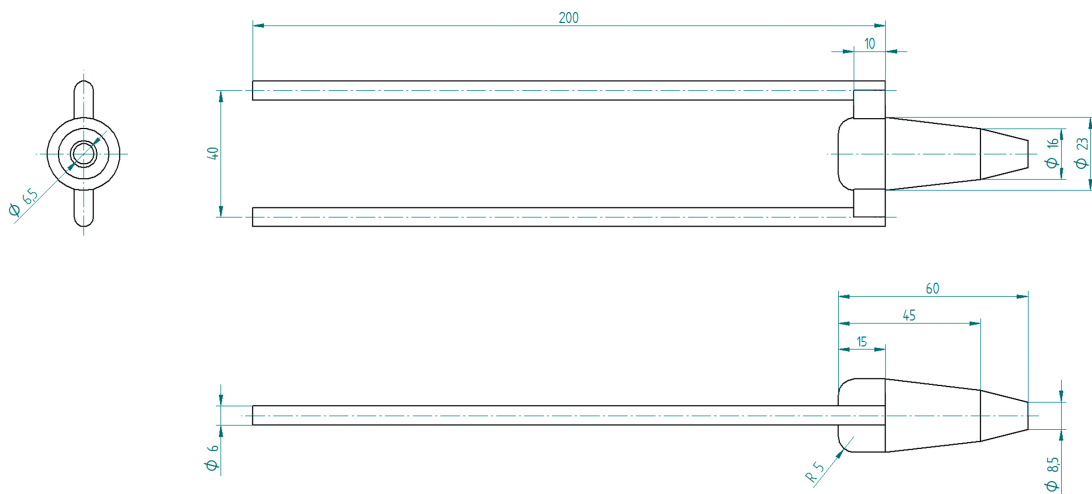


Abbildung 74: Modifizierter Kegel C, Maße in [mm]

Der maximale Verschiebeweg des modifizierten Kegels beträgt 25 mm und ist in vier gleich große Bereiche unterteilt. Hierfür wurden Markierungen mit den Kegelstellungen 1-5 am Führungsgestänge angebracht. In Abbildung 75 sind die dazugehörigen freien Querschnittsflächen grafisch abgebildet. In Kegelstellung 0 befindet sich der Kegel außerhalb des Risers und stellt somit die maximale freie Querschnittsfläche von 335 cm² für den Katalysatoreinzug zur Verfügung. Bei Kegelstellung 5 ist das Riser-Rohr komplett verschlossen. Für eine genauere Einstellungsmöglichkeit während des Anlagenbetriebs wurde der für die Umlaufrate besonders relevante Kegelstellungsbereich 3-4 nochmals unterteilt.

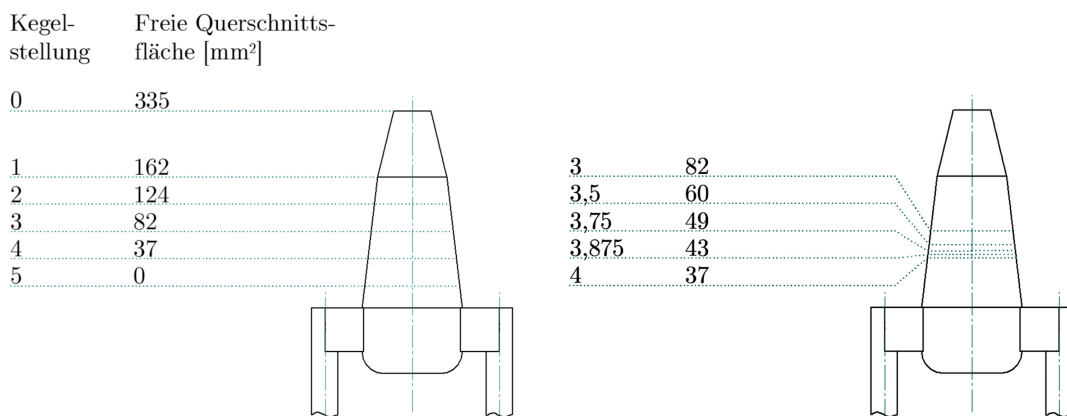


Abbildung 75: Kegelstellung und freie Riser-Querschnittsfläche

6.2.4 Umlaufratenmessungen mit modifiziertem Kegel C

6.2.4.1 Variation der Katalysatorfüllmenge

Vorab wurde der Einfluss der sich in der FCC-Pilotanlage befindlichen Katalysatormasse bezüglich des Umlaufverhaltens näher untersucht. Dabei sollte festgestellt werden, bei welcher Katalysatormasse ein möglichst stationäres Umlaufverhalten bei zugleich möglichst geringem Umlauf zu erzielen ist. Diese Versuchsreihe musste bei Raumtemperatur durchgeführt werden, da die Katalysatorentnahme bei temperierter Anlage gefährlich und daher nur schwer möglich ist. Aus diesem Grund wurden die Betriebseinstellungen hinsichtlich der Fluidisierungen angepasst, um ein möglichst realistisches Abbild bei hoher Anlagenbelastung zu simulieren. Die Fluidisierungen wurde dabei in einem Maß erhöht, dass tendenziell höhere Umlaufraten zu erzielen sind. In Tabelle 23 sind die hierzu verwendeten Betriebspunkte angegeben. Der Kegel C befindet sich bei dieser Versuchsreihe in Stellung 0 und gibt somit den kompletten Riser-Querschnitt für den Katalysatoreinzug frei. Die Länge des Feed-Einleitrohres ist bei dieser und allen nachfolgenden Versuchsreihen auf 34,5 cm festgesetzt. Die Katalysatormasse wurde beginnend bei 72 kg Füllmenge in Schritten zu 5 kg reduziert.

Tabelle 23: Betriebseinstellung für die Variation der Katalysatormasse

Feedvorwärmung	20 °C
Regenerator	20 °C
Freeboard	20 °C
Riservolumenstrom	25 NI/min
Bodenvolumenstrom	9 NI/min
Regeneratorvolumenstrom	100 NI/min
Kühlervolumenstrom	10 NI/min
Siphonvolumenstrom	20 NI/min

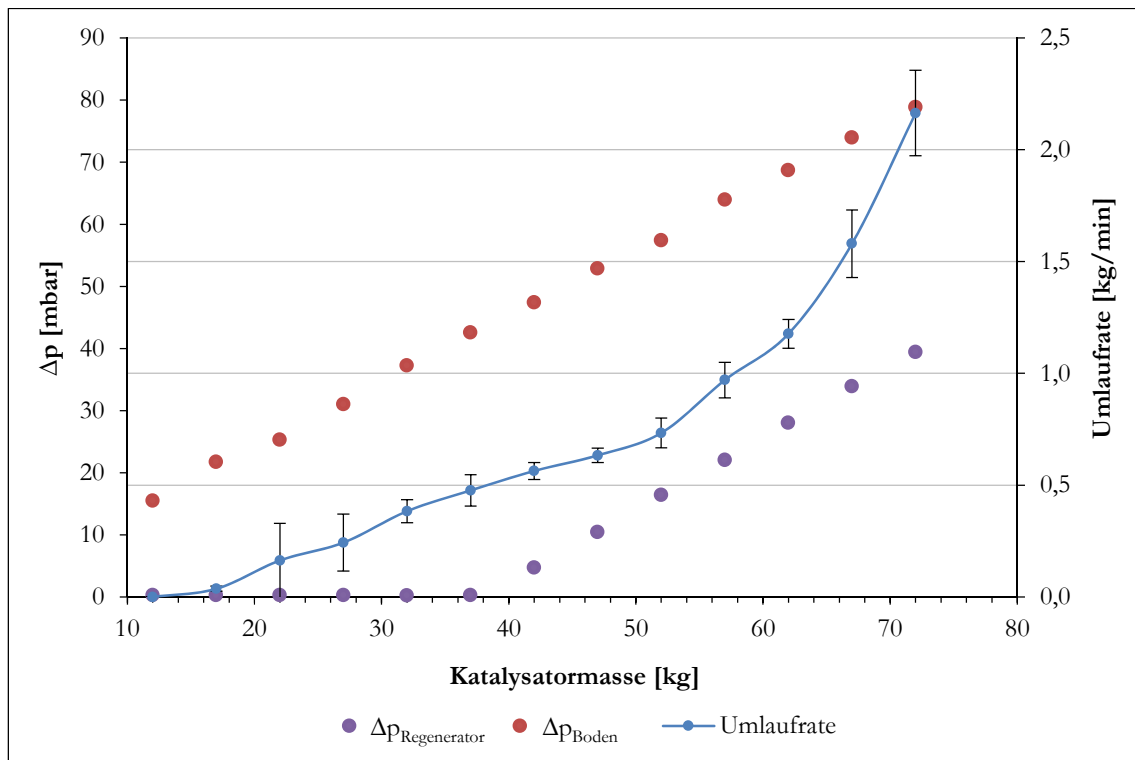


Abbildung 76: Variation der Katalysatormasse

In Abbildung 76 ist der Verlauf der Umlaufrate bei Variation der Katalysatormasse dargestellt. Aufgrund des sinkenden Drucks der Wirbelschicht nimmt die Umlaufrate mit geringer werdender Katalysatormasse ab. Bei einer Masse von 17 kg befindet sich der Füllstand des Katalysators schon unterhalb des Feed-Einleitrohres, weshalb kein Umlauf mehr zustande kommt. Besonders auffallend ist die Verteilung der resultierenden Standardabweichungen. So zeigt die Versuchsreihe im Bereich von 40-50 kg Katalysatormasse sehr geringe Standardabweichungen auf, was auf ein sehr konstantes Umlaufverhalten hindeutet. Daher wird der Standardpunkt für die FCC-Pilotanlage auf 49 kg Katalysatormasse festgelegt.

Es ist ebenso ersichtlich, dass sowohl die Reduktion der Katalysatormasse als auch die resultierenden Drücke einen linearen Zusammenhang ergeben, was ein Charakteristikum für eine Wirbelschicht darstellt. Ab einer Füllmenge von 37 kg befindet sich die Wirbelschicht schon unterhalb der Druckmessdose des Regenerators. Daher wurde ab diesem Punkt der Bodendruck für die Umlaufratenbestimmung herangezogen.

Die gemessenen Datenpunkte zeigen bis 55 kg Katalysatormasse ein nahezu lineares Verhalten bezüglich der Umlaufrate. Bei höheren Füllmengen nehmen die resultierenden Umlaufraten progressiv zu. Dies lässt sich aller Wahrscheinlichkeit nach auf die Gasverteilung der Bodenfluidisierung zurückführen. Mit steigender Katalysatormasse nimmt der Bodendruck zu, wodurch ein größerer Anteil des Bodenvolumenstroms in den Riser eingezogen wird. Dadurch verbessert sich wiederum der Katalysatoreinzug, was einen zusätzlichen Anstieg der Umlaufrate bewirkt.

6.2.4.2 Variation der freien Querschnittsfläche und des Riservolumenstroms

Zur Ermittlung des neuen Betriebsbereichs wurden einige Versuchsreihen unter Einsatz des modifizierten Kegels C durchgeführt. Dabei wurden bestimmte Parameter sowie die Kegelstellung in zweckmäßigen Grenzen hinsichtlich des realen Anlagenbetriebs variiert. In Tabelle 24 ist die hierfür festgelegte Betriebseinstellung aufgelistet.

**Tabelle 24: Betriebseinstellung für die Umlauf-
ratenmessung mit Kegel C**

Feedvorwärmung	300 °C
Regenerator	630 °C
Freeboard	700 °C
Katalysatormasse	49 kg
Bodenvolumenstrom	3 NI/min
Regeneratorvolumenstrom	50 NI/min
Kühlervolumenstrom	5 NI/min
Siphonvolumenstrom	12 NI/min

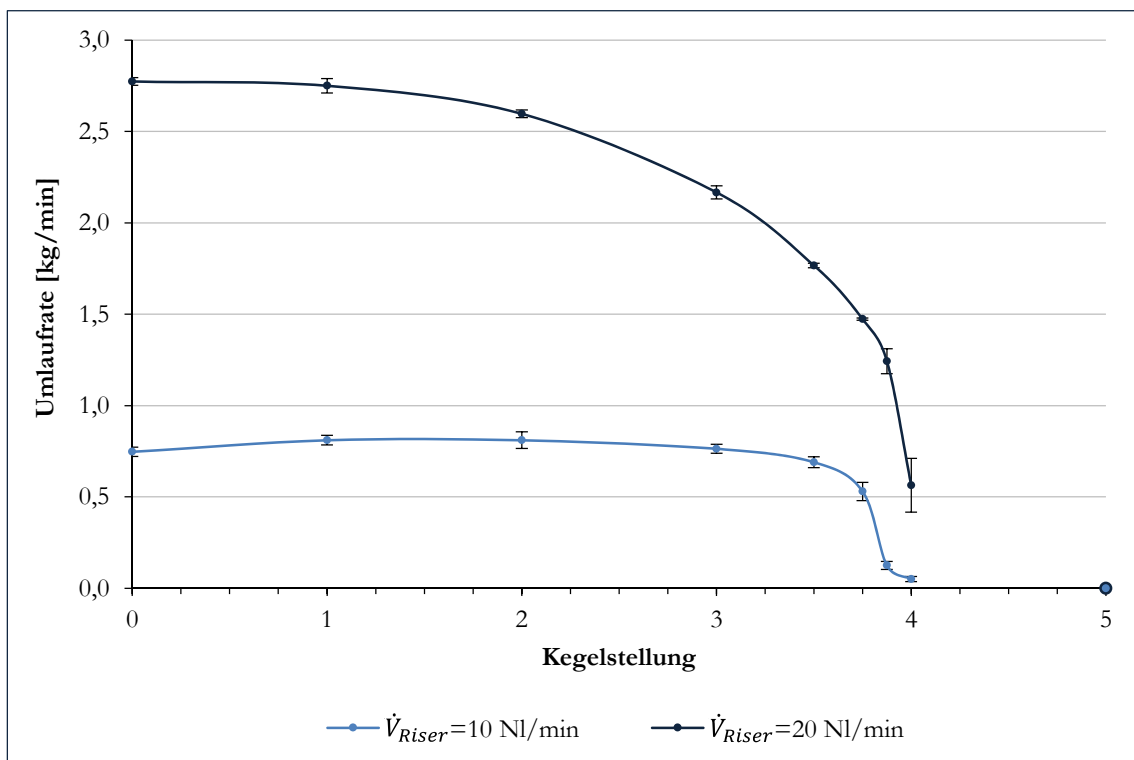


Abbildung 77: Umlaufrate bei Variation der Kegelstellung

In Abbildung 77 ist der Verlauf der Umlaufrate bei Variation der Kegelstellung dargestellt. Diese Versuchsreihe wurde für die Riservolumenströme von 10 NI/min und 20 NI/min durchgeführt, was in etwa der typischen Bandbreite im realen Anlagenbetrieb entspricht. Dabei wird ersichtlich, dass der Einfluss des modifizierten Kegels vor allem im Bereich 3-4 der Kegelstellung zu einer signifikanten Verminderung der Umlaufrate führt. Beim höheren Riservolumenstrom von 20 NI/min tritt die Verminderung schon bei Kegelstellung 2 ein. Ab

Kegelstellung 4 lässt sich kein vernünftiger, stationärer Umlauf mehr messen. Im direkten Vergleich zu den Umlaufzeitenmessungen mit dem Kegel von Bielansky zeigt sich, dass der Schwankungsbereich der einzelnen Messpunkte wesentlich geringer geworden ist (siehe Abbildung 70).

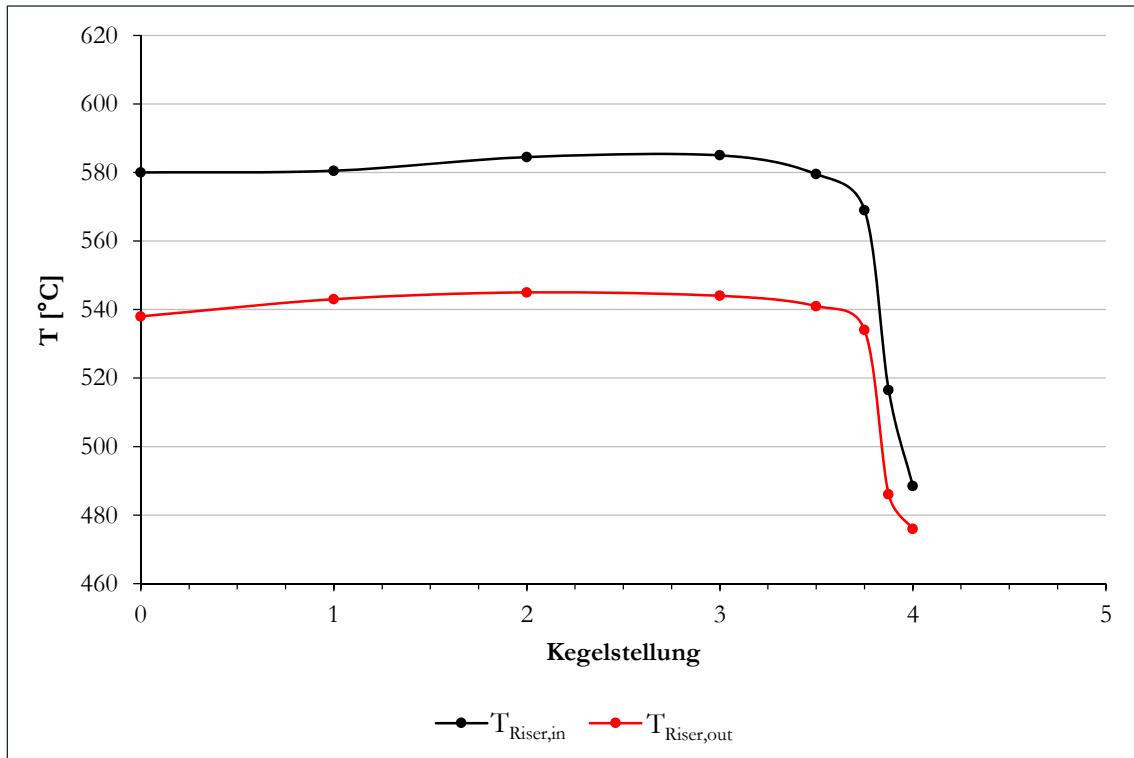


Abbildung 78: Temperaturverhalten bei Variation der Kegelstellung ($\dot{V}_{Riser} = 10 \text{ Nl/min}$)

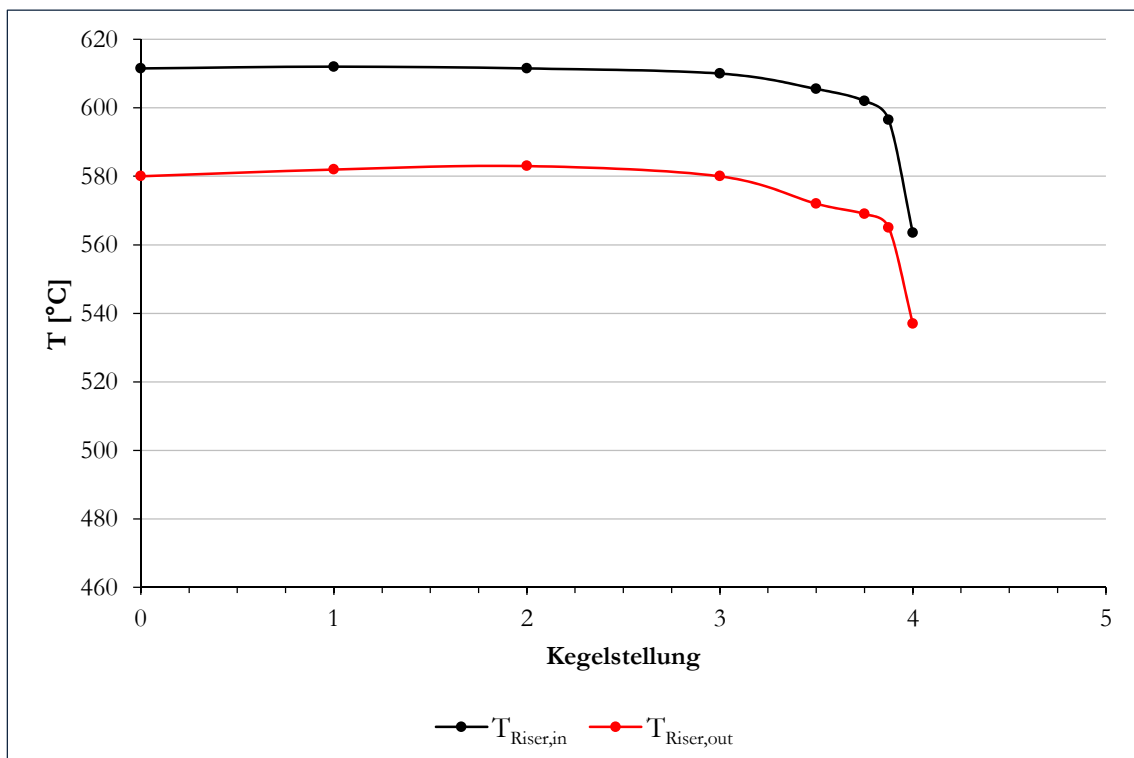



Abbildung 79: Temperaturverhalten bei Variation der Kegelstellung ($\dot{V}_{Riser} = 20 \text{ Nl/min}$)

In Abbildung 78 und Abbildung 79 sind die dazugehörigen Temperaturprofile der Umlaufratenmessungen von Abbildung 77 dargestellt. Im Bereich 3,75-4 der Kegelstellung nehmen die Temperaturen des Riser-Eintritts sowie des Riser-Austritts signifikant ab. Dieser Temperaturabfall entsteht aufgrund des geringeren Umlaufs, wodurch sich die Verweilzeit des Katalysators im Kühler- bzw. Bodenbereich erhöht und die Wärmeverluste an die Umgebung zunehmen. Aus demselben Grund liegt das Temperaturniveau der Versuchsreihe mit einem Riservolumenstrom von 10 NI/min etwas tiefer als bei der Versuchsreihe mit 20 NI/min. Die Temperaturspreizung zwischen der Riser-Eintritts- und Riser-Austrittstemperatur ist auf die Positionierung der Thermoelemente zurückzuführen. Die Thermoelemente am Riser-Eintritt messen die Temperatur des aufsteigenden, heißen Katalysator-Wanderbetts. Demgegenüber messen die Thermoelemente am Riser-Austritt hauptsächlich die Temperatur des austretenden Gasstroms.

6.2.4.3 Variation der freien Querschnittsfläche, des Boden- und Riservolumenstroms

Bei den folgenden Versuchsreihen wurden Variationen der wichtigsten Betriebsparameter bezüglich der Umlaufrate durchgeführt. Die daraus gewonnenen Ergebnisse wurden dann in einem 3D-Balkendiagramm zusammengefasst. Zusätzlich wurden die einzelnen Messpunkte aufgrund ihres Bestimmtheitsmaßes und ihrer Betriebscharakteristik bewertet. Die Bewertung erfolgte anhand einer Farbskalierung. Dabei wurde ein besonderes Augenmerk auf die Konstanz der verschiedenen Parameter gelegt. In Tabelle 25 ist die Definition der Betriebscharakteristik dargestellt. Sämtliche Messpunkte in den Farben Grün bis mittleres Orange weisen eine sehr gute bis brauchbare Betriebscharakteristik auf, wohingegen die in dunklem Orange bis Rot dargestellten Messpunkte sich nicht für den Anlagenbetrieb eignen. Die rot dargestellten Messpunkte ohne ausgewiesene Zahlenangabe weisen ein sehr willkürliches Umlaufverhalten bzw. keinen Umlauf auf.

Tabelle 25: Definition der Betriebscharakteristik

			
Katalysatoreinzug, Risertemperatur	Stationär	Leicht schwankend	Stark schwankend
Eignung für den Versuchsbetrieb	Geeignet	Geeignet	Nicht Geeignet

Alle Versuche wurden unter den angegebenen Betriebseinstellungen von Tabelle 24 durchgeführt, wobei zusätzliche Betriebspunkte für den Bodenvolumenstrom im Bereich von 1-5 NI/min ermittelt wurden.

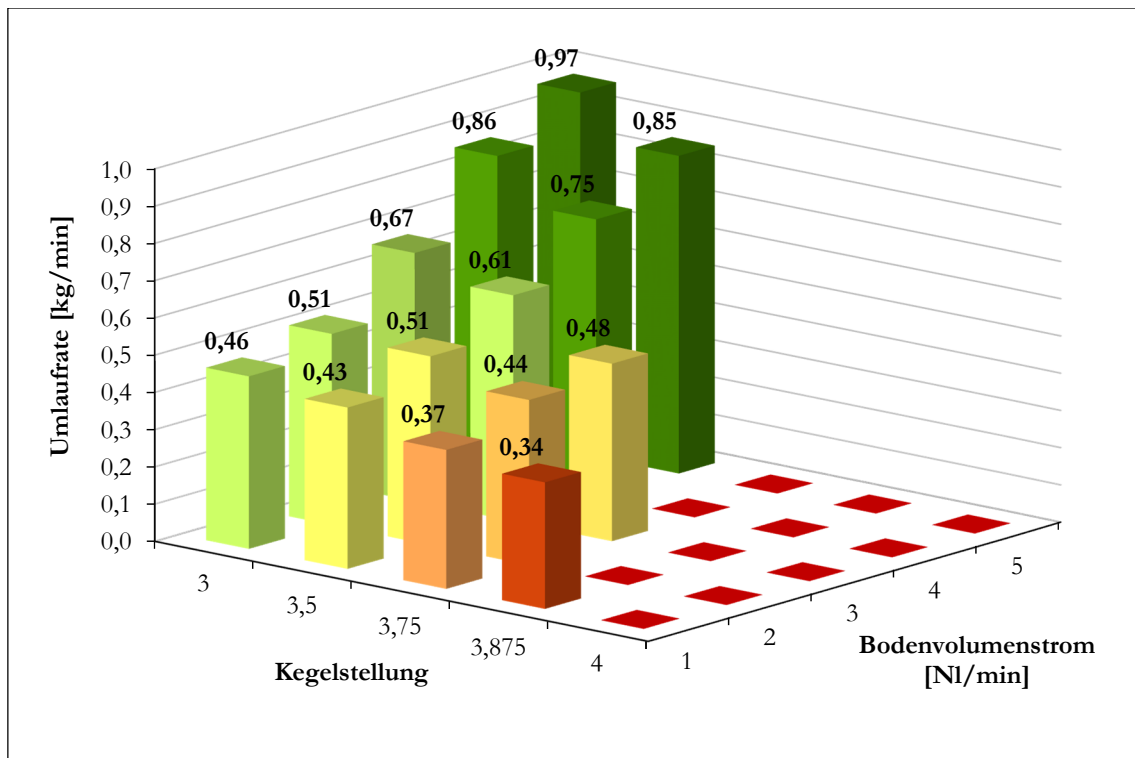


Abbildung 80: Umlaufrate bei Variation der Kegestellung und des Bodenvolumenstroms ($\dot{V}_{Riser}=10$ NI/min)

In Abbildung 80 sind die Versuchsergebnisse für einen Riservolumenstrom von 10 NI/min zusammengefasst. Erwartungsgemäß nehmen die Umlaufraten mit steigender Kegestellung, gleichbedeutend mit der Verringerung der freien Querschnittsfläche, ab. Ferner zeigt sich, dass die Umlaufraten mit steigendem Bodenvolumenstrom zunehmen.

Die bestmögliche Betriebscharakteristik ist bei geringerer Kegestellung und höherem Bodenvolumenstrom erzielbar. Demgegenüber nimmt die Eignung der Betriebscharakteristik bei höheren Kegestellungen und geringeren Bodenvolumenströmen ab. Diese Erkenntnis befindet sich in Einklang mit den durchgeführten Untersuchungen von Kapitel 6.2.2. Außerdem kann beobachtet werden, dass der Umlauf bei einer Kegestellung von 3,75 und 3,875 trotz weiterer Zunahme des Bodenvolumenstroms nicht oder nur äußerst instationär zustande kommt. Dieses Phänomen deutet höchstwahrscheinlich auf ein Überangebot an Fluidisierungsgas am Riser-Eintritt hin, wodurch sich größere Gasblasen in der Wirbelschicht bilden. Dabei nimmt die Porosität in der Partikelschüttung des Bodenbereichs zu, was dazu führt, dass sich das Partikelangebot rund um den Einzugsbereich verringert und der Katalysator nur noch ungleichmäßig eingezogen werden kann.

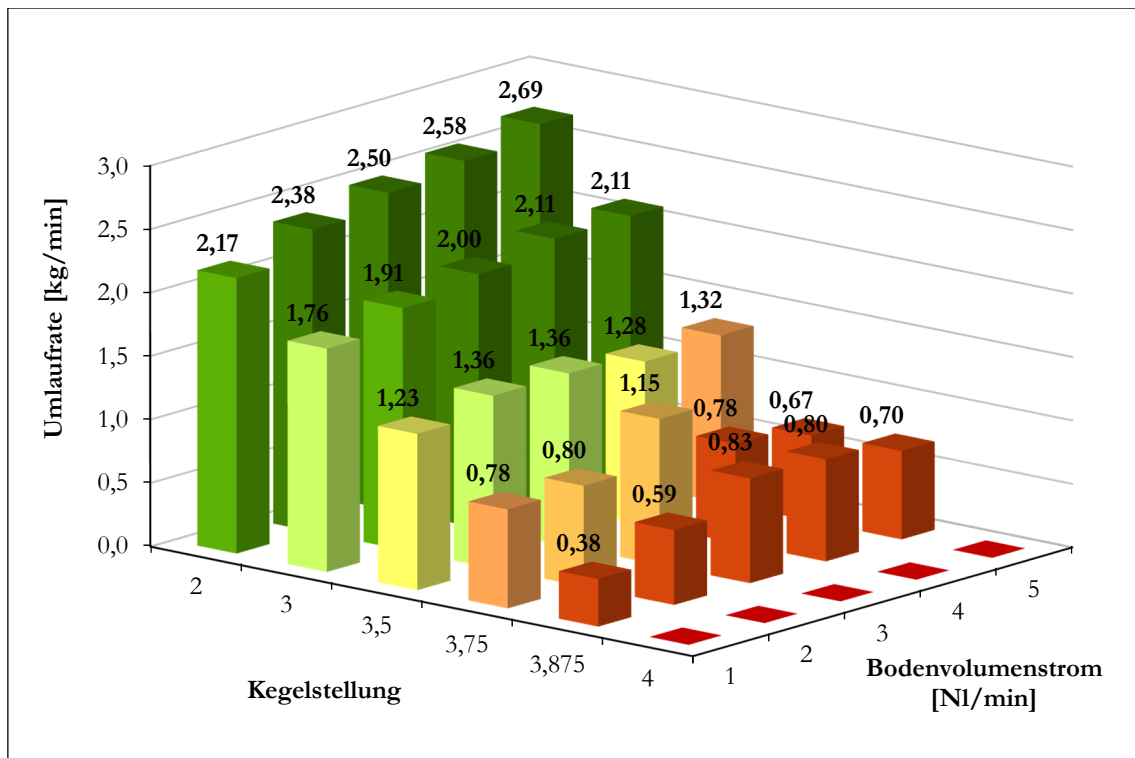


Abbildung 81: Umlaufrate bei Variation der Kegelstellung und des Bodenvolumenstroms ($\dot{V}_{Riser}=20$ Nl/min)

In Abbildung 81 sind die Versuchsergebnisse für einen Riservolumenstrom von 20 Nl/min zusammengefasst. Bei dieser Versuchsreihe wurde der Arbeitsbereich um Kegelstellung 2 erweitert, da auch bei dieser Kegelstellung schon ein signifikanter Einfluss auf die Umlaufrate vorliegt. Aufgrund des höheren Riservolumenstroms nehmen die Umlaufraten zu, wodurch sich der Arbeitsbereich hinsichtlich der freien Querschnittsfläche vergrößert. Daher können auch bei einer Kegelstellung von 3,875 noch messbare Umlaufraten erzielt werden.

Im direkten Vergleich zu den Versuchsergebnissen von Abbildung 80 bestätigt sich die zuvor getätigte Annahme bezüglich des Partikelmangels rund um den Einzugsbereich des Risers. So kann bei bestimmten Betriebspunkten dieser Versuchsreihe noch ein messbarer Umlauf erzielt werden, welcher jedoch relativ großen Schwankungen unterliegt und somit für den Anlagenbetrieb ungeeignet erscheint. Dies trifft vor allem auf die Betriebspunkte ab einer Kegelstellung von 3,75 zu.

6.2.5 Schlussfolgerungen

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen auf, dass eine zweckmäßige Verminderung des Katalysatorumlaufs bei zugleich stabilen Betriebsverhältnissen realisierbar ist. Hierfür stehen mehreren Möglichkeiten, die je nach erforderlicher Betriebsweise der FCC-Anlage einzeln oder kombiniert eingesetzt werden müssen, zur Verfügung.

Die Umlaufratenmessungen mit Kegel B von Bielansky deuten darauf hin, dass sich die flache Steigung des Kegels negativ auf das Umlaufverhalten auswirkt. Aufgrund des sehr geringen Abstands zwischen dem Kegel und der Riser-Rohrwand steigt die Tendenz zur Brückenbildung des Katalysators an. Folglich nimmt die Konstanz des Umlaufverhaltens bei freien Querschnittsflächen unterhalb einer Größe von 70 mm^2 drastisch ab. Der neu konstruierte, modifizierte Kegel C weist diesbezüglich wesentlich verbesserte Eigenschaften auf, wenngleich auch bei diesem Kegel kein ausreichend stationärer Umlauf bis zu einer freien Querschnittsfläche von 50 mm^2 vorliegt. Jedoch zeigen die durchgeführten Untersuchungen auf, dass über die zusätzliche Anpassung der restlichen Betriebsparameter durchaus stationäre Umlaufraten von etwa $0,4 \text{ kg/min}$ erzielbar sind. Somit lässt sich bei einer Feed-Rate von $2,4 \text{ kg/h}$ das C/O-Verhältnis auf 10 einstellen, was hinsichtlich des typischen Versuchsbetriebs ausreichend sein sollte.

Außer mit dem verschiebbaren Kegel, der eine unabhängige Möglichkeit zur Regelung des C/O-Verhältnisses darstellt, kann die Umlaufrate auch durch andere Betriebsparameter beeinflusst werden. In diesem Zusammenhang ist die mögliche Variation des Bodenvolumenstroms, der Katalysator-Füllmenge und der Feed-Einleitrohrlänge besonders hervorzuheben.

6.3 Feed- und Katalysator-Vergleichsstudie

6.3.1 Experimenteller Hintergrund

Parallel zu den Untersuchungen bezüglich des Katalysatorumlaufs wurde eine Feed- und Katalysator-Vergleichsstudie erstellt. Hierfür wurden drei verschiedene Katalysatoren (e-Space, ProtAgon, Nektor) sowie das hydrierte Vakuumgasöl und der unhydrierte Feed eingesetzt. Dabei soll der Einfluss der Risertemperatur und des C/O-Verhältnisses durch Anwendung der in Kapitel 6.2 vorgestellten Methoden zur Regelung des Katalysatorumlaufs näher betrachtet werden. Speziell für den schweren, unhydrierten Feed wurden noch zusätzliche Versuchsreihen durchgeführt, bei welchen auch der Einfluss der Verweilzeit untersucht wurde. Anhand der gewonnenen Ergebnisse soll dann die Prozesscharakteristik hinsichtlich der variierten Prozessgrößen ergründet werden. Darüber hinaus soll die Funktionalität von Pilotanlage B durch die realen Feed-Versuche überprüft und dargelegt werden.

6.3.2 Crackversuche mit e-Space

6.3.2.1 Variation der Risertemperatur

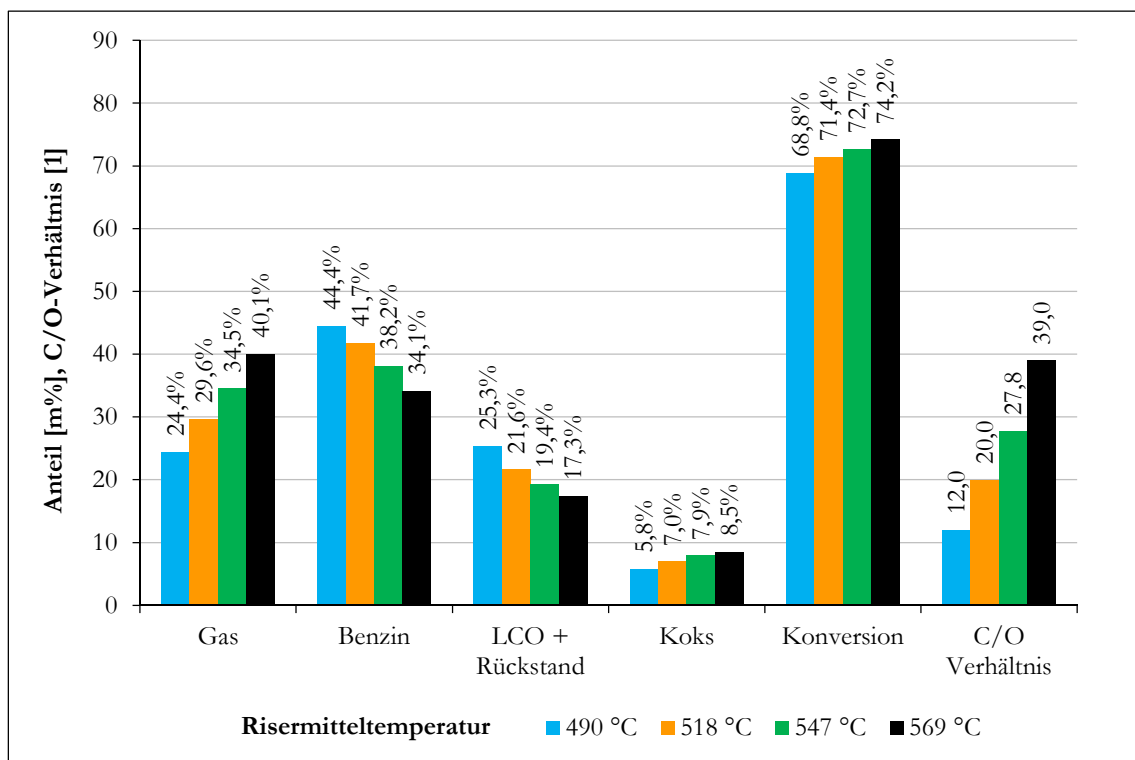


Abbildung 82: Gesamtkonversion bei Variation der Risertemperatur (hydr. VGO mit 2,4 kg/h, e-Space)

In Abbildung 82 ist die Gesamtkonversion der Versuchsreihe mit e-Space bei Variation der Risertemperatur von 490 °C bis 569 °C abgebildet. Bei dieser Versuchsreihe wurden keine Maßnahmen zur Regelung des Katalysatorumlaufs getroffen, weshalb das C/O-Verhältnis mit steigender Risertemperatur zunimmt. Dies ist vor allem auf die Zunahme des Gas-Lumps zurückzuführen. Aufgrund der höheren Risertemperaturen wird der hydrierte Feed schärfer gecrackt, wodurch die Anzahl der Moleküle zunimmt und somit auch die Riser-

Leerrohrgeschwindigkeit ansteigt. Daher steigt das C/O-Verhältnis nahezu linear und gekoppelt mit der Ausbeute an Crackgas von 12 auf 39 an.

Der Crackgas-Lump nimmt signifikant von 24,4 % auf 40,1 % um 15,7 % im untersuchten Bereich zu. Der überwiegende Anteil dieser Zunahme ist auf das erhöhte Temperaturniveau zurückzuführen, wodurch sich die Kinetik des Crackprozesses ebenso steigert. Ein geringerer Anteil dieser Zunahme beruht auf dem zusätzlich gestiegenen C/O-Verhältnis, was durch die nachfolgend dargestellte C/O-Variation auch untermauert werden kann.

Demgegenüber nehmen die Anteile an Benzin und LCO + Rückstand zulasten des Gasanteils ab. Dabei verringert sich der Benzin-Lump von 44,4 % auf 34,1 % um 10,3 % und der LCO + Rückstand-Lump von 25,3 % auf 17,3 % um 8,0 %. In diesem Zusammenhang ist eine kontinuierliche Abnahme des Benzin-Lumps festzustellen, was darauf hindeutet, dass das Benzin-Maximum schon bei einer Risertemperatur von 490 °C überschritten ist.

Die Koksausbeute nimmt mit steigender Risertemperatur zu und erhöht sich von 5,8 % auf 8,5 %. In ähnlicher Weise wie bei der zuvor beschriebenen Verschiebung des Gas-Lumps nehmen die Risertemperatur und das C/O-Verhältnis gleichzeitig Einfluss auf die Bildung von Koks. Einerseits nimmt der Koksanteil aufgrund des gestiegenen Gas-Lumps zu, da der höhere Anteil an kleinen Kohlenwasserstoff-Molekülen zu einem generell höheren Wasserstoff-Defizit führt. Andererseits nimmt der Koksanteil bei höheren C/O-Verhältnissen ebenso zu, da aufgrund der gestiegenen Anzahl an Katalysatorporen mehr anhaftende und kondensierte Kohlenwasserstoffe in den Regenerator verschleppt werden. Darüber hinaus wird aufgrund der größeren Anzahl an aktiven Zentren auch tendenziell mehr katalytischer Koks gebildet.

Die Konversion nimmt im untersuchten Bereich von 68,8 % auf 74,2 % um 5,4 % zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein bedeutender Anteil von LCO + Rückstand zu Benzin weitergecrackt wird.

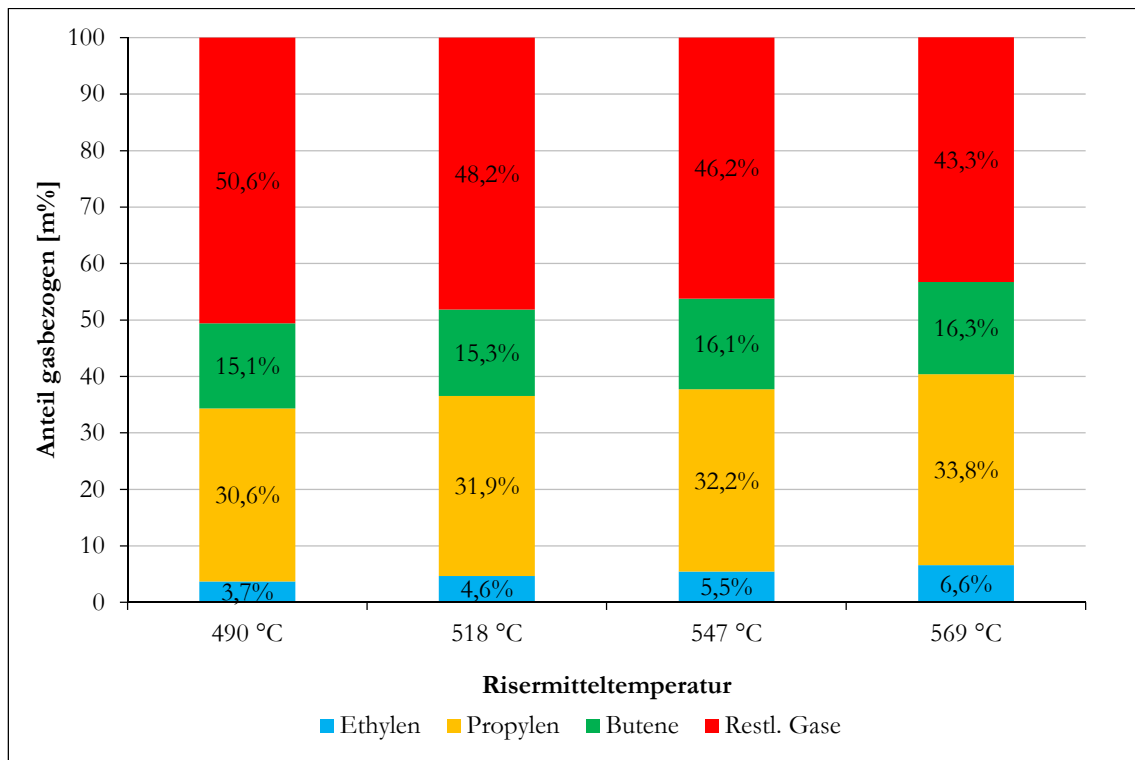


Abbildung 83: Gaszusammensetzung bei Variation der Risertemperatur (hydr. VGO mit 2,4 kg/h, e-Space)

In Abbildung 83 ist die gasbezogene Gaszusammensetzung der durchgeführten Versuchsreihe mit e-Space bei Variation der Risertemperatur dargestellt. Dabei kann festgestellt werden, dass sich mit steigender Risertemperatur die Quantität wie auch die Qualität des Gas-Lumps verbessern. So nehmen die Anteile der einzelnen Olefine stetig und gleichmäßig über den Variationsbereich zu. Diesbezüglich weisen Propylen (+3,2 %) und Ethylen (+2,9 %) den größten Anstieg auf. Dagegen nimmt der Anteil der Butene nur um 1,2 % zu. Als Folge der steigenden Risertemperatur nimmt der Anteil der restlichen Gase von 50,6 % auf 43,3 % um 7,3 % ab. Diese relativ deutliche Abnahme lässt sich vor allem auf die ausgeprägte Abnahme des Isobutan-Anteils zurückführen. Bei höheren Temperaturen nimmt die Tendenz für Isomerisierungen ab, wohingegen die Tendenz zu vermehrten Spaltreaktionen zunimmt.

6.3.2.2 Variation des C/O-Verhältnisses

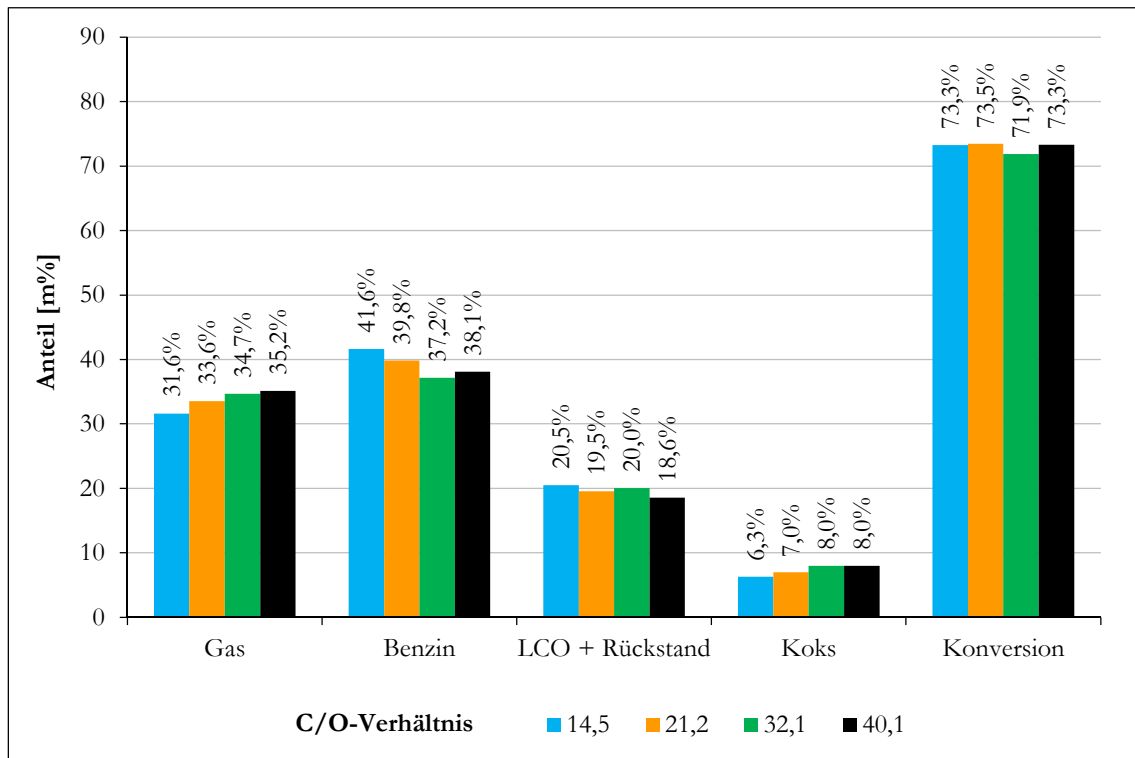


Abbildung 84: Gesamtkonversion bei Variation des C/O-Verhältnisses (hydr. VGO mit 2,4 kg/h, $T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, e-Space)

In Abbildung 84 ist die Gesamtkonversion der Versuchsreihe mit e-Space bei Variation des C/O-Verhältnisses abgebildet. Diese Versuchsreihe wurde bei einer Risertemperatur von 550 °C durchgeführt. Die Einstellung des C/O-Verhältnisses erfolgte über die Anpassung der Bodenfluidisierung und der freien Querschnittsfläche, wobei ein Bereich von 14,5-40,1 untersucht wurde.

Im direkten Vergleich zur Variation der Risertemperatur zeigt sich, dass der Einfluss des C/O-Verhältnisses von geringerer Relevanz ist. Hierbei nimmt der Gas-Lump von 31,6 % auf 35,2 % um 3,6 % zu. Diese Zunahme begründet sich auf der erhöhten Anzahl an aktiven Zentren, wodurch die spaltbaren Kohlenwasserstoffe schärfer gecrackt werden können. Folglich nimmt der Anteil an Benzin und LCO + Rückstand ab. Diesbezüglich ist der Rückgang des Benzin-Lumps um 3,5 % etwas stärker ausgeprägt als jener des LCO + Rückstand-Lumps, welcher um 1,9 % abnimmt. Beim C/O-Verhältnis von 32,1 ist eine geringe Abweichung vom generellen Trend erkennbar, die jedoch auf eine unübliche größere Schwankung der Messwerte zurückzuführen ist.

Der Koksanteil nimmt mit steigendem C/O-Verhältnis von 6,3 % auf 8,0 % um 1,7 % zu. Aufgrund der signifikanten Koks Zunahme wird deutlich, dass das C/O-Verhältnis den größeren Einfluss auf die zum Teil vermeintliche Koksausbeute ausübt als die Risertemperatur.

Die Konversion liegt im untersuchten Bereich auf nahezu konstantem Niveau.

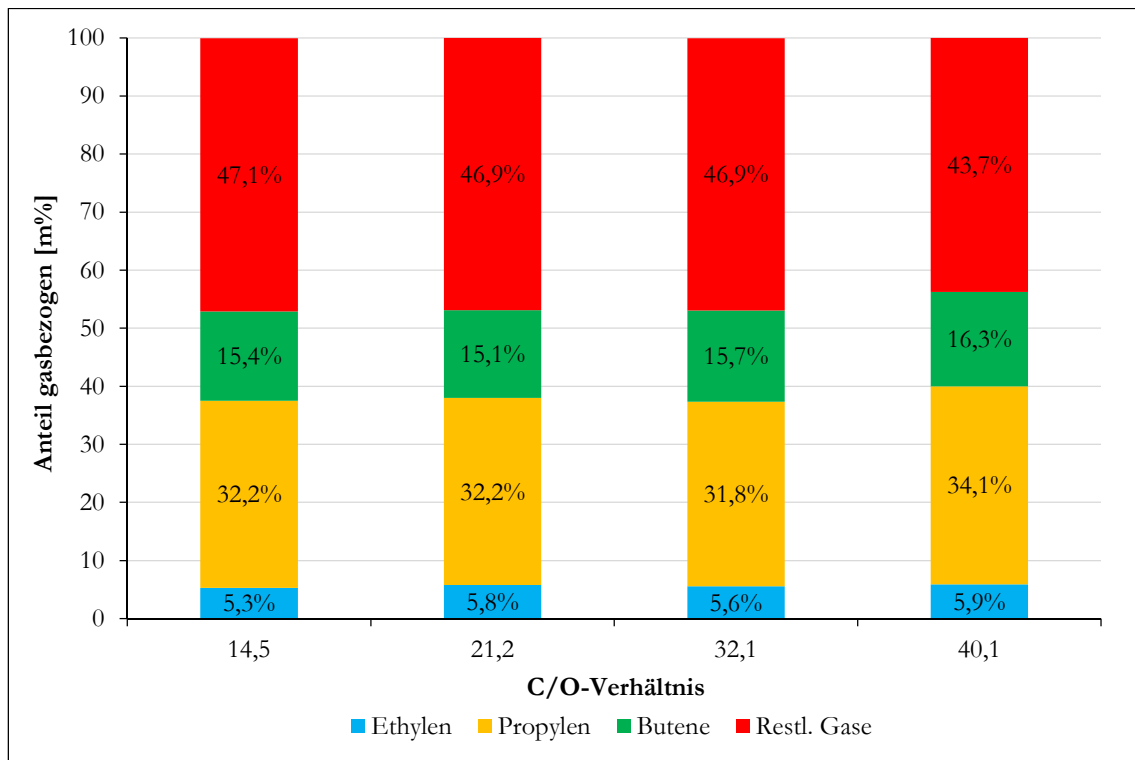


Abbildung 85: Gaszusammensetzung bei Variation des C/O-Verhältnisses (hydr. VGO mit 2,4 kg/h, $T_{\text{Riser}}=550$ °C, e-Space)

In Abbildung 85 ist die gasbezogene Gaszusammensetzung der durchgeführten Versuchsreihe mit e-Space bei Variation des C/O-Verhältnisses dargestellt. Der Gas-Lump nimmt im untersuchten Bereich um 3,6 % feedbezogen zu. Dabei zeigen sich für die ersten drei Messpunkte praktisch nur geringfügige Veränderungen. Lediglich beim C/O-Verhältnis von 40,1 kann ein leichter Zuwachs bei den Olefinen, insbesondere beim Propylen (~2,0 %), erkannt werden. Daraus kann geschlossen werden, dass durch den überproportionalen Einsatz an Katalysator keine wesentlichen Verbesserungen hinsichtlich des gasförmigen Produktspektrums zu erwarten sind.

6.3.3 Crackversuche mit ProtAgon

6.3.3.1 Variation der Risertemperatur

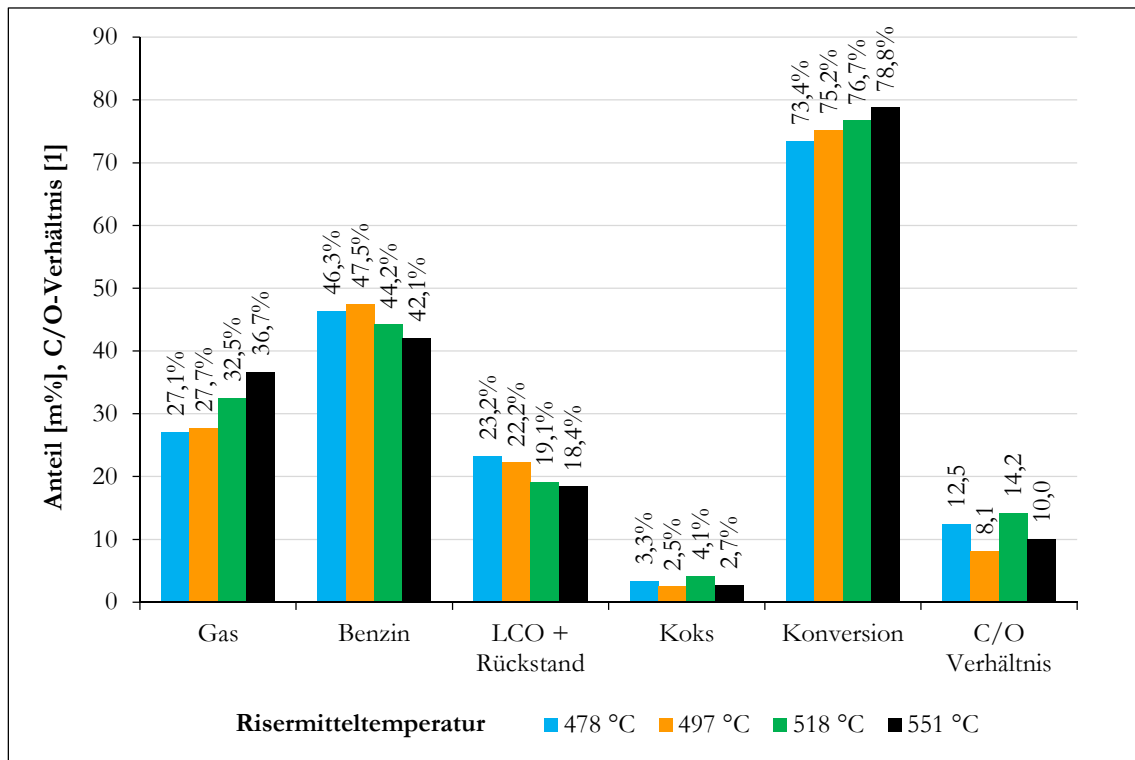


Abbildung 86: Gesamtkonversion bei Variation der Risertemperatur (hydr. VGO mit 2,4 kg/h, ProtAgon)

In Abbildung 86 ist die Gesamtkonversion der Versuchsreihe mit ProtAgon bei Variation der Risertemperatur von 478 °C bis 551 °C abgebildet. Bei dieser Versuchsreihe wurde das C/O-Verhältnis durch Verwendung von Kegel B reguliert. Daher liegen die C/O-Verhältnisse im Bereich von 8,1-14,2 und somit auf ungefähr gleich hohem Niveau vor.

Der Anteil an Crackgas nimmt von 27,1 % auf 36,7 % um 9,6 % zu. Bei einer Risertemperatur von 497 °C wird das Benzin-Maximum mit einem Anteil von 47,5 % erreicht. Aus diesem Grund ist auch die Zunahme des Gas-Lumps bei dieser Temperatur geringer als es der generelle Trend vorgibt. Nachdem das Benzin-Maximum erreicht ist, nimmt der Benzin-Lump mit steigender Risertemperatur von 47,5 % auf 42,1 % um 5,4 % ab. Die Ausbeute an LCO + Rückstand nimmt im Verlauf des untersuchten Bereichs stetig ab, und zwar von 23,2 % auf 18,4 %. Die Bildung von Koks ist einem gewissen Schwankungsbereich unterworfen und liegt im Bereich von 2,5-4,1 %. Hierbei kann beobachtet werden, dass die Koksausbeute und die entsprechenden C/O-Verhältnisse in Korrespondenz zueinander stehen. Dies ist auf die konstant betriebene Siphonfluidisierung zurückzuführen. Bei höheren C/O-Verhältnissen werden größere Anteile des Produktgases, die in den Poren des Katalysators anhaften, über den Siphon in den Regenerator verschleppt. Dieser Effekt tritt bei der vorliegenden Versuchsreihe besonders ausgeprägt auf, da die Ausbeuten an Koks generell sehr gering sind. Daraus lässt sich ableiten, dass der Einfluss des C/O-Kokes gegenüber dem katalytischen Koks in diesem Szenario überwiegt.

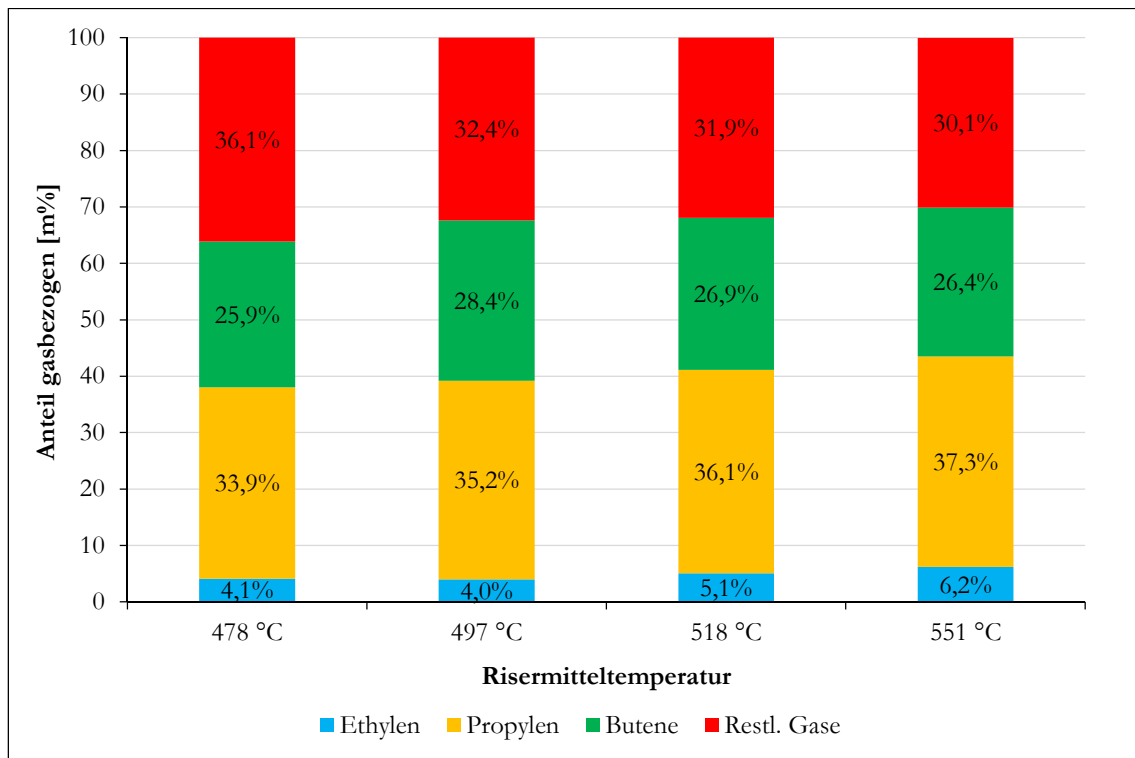


Abbildung 87: Gaszusammensetzung bei Variation der Risertemperatur (hydr. VGO mit 2,4 kg/h, ProtAgon)

In Abbildung 87 ist die gasbezogene Gaszusammensetzung der durchgeführten Versuchsreihe mit ProtAgon bei Variation der Risertemperatur dargestellt. Der Gas-Lump nimmt im untersuchten Bereich um 9,6 % feedbezogen zu. Gleichzeitig dazu verbessert sich auch die Qualität des Crackgases hinsichtlich der Bildung von Olefinen. Hierbei verzeichnen Propylen (+3,4 %) und Ethylen (+2,1 %) den größten Anstieg. Der Anteil an Butenen nimmt mit steigender Risertemperatur zwar ebenso zu, unterliegt jedoch keinem stetigen Trend. So ist bei einer Risertemperatur von 497 °C der höchste Anteil an Butenen (28,4 %) vorzufinden. Entsprechend der Zuwächse an Olefinen nimmt der Anteil der restlichen Gase von 36,1 % auf 30,1 % um 6,0 % gasbezogen ab.

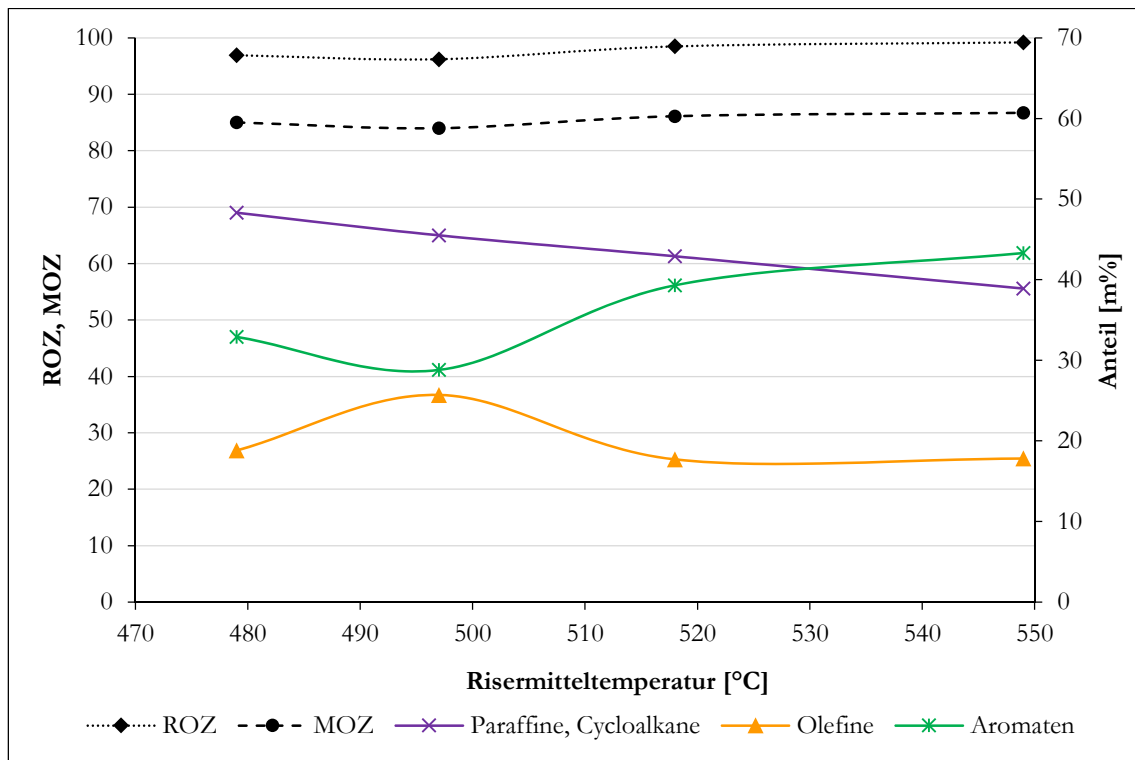


Abbildung 88: Zusammensetzung und Oktanzahlen der Benzinfraktion bei Variation der Risertemperatur (hydr. VGO mit 2,4 kg/h, ProtAgon)

In Abbildung 88 ist das Ergebnis der Benzinanalyse der vorliegenden Versuchsreihe dargestellt. Der Anteil der Paraffine und Cycloalkane nimmt im untersuchten Bereich linear ab. Demgegenüber weisen die Anteile der Olefine und der Aromaten bei einer Risertemperatur von 497 °C ein Maximum bzw. Minimum auf. Dabei zeigt sich, dass aufgrund des vorliegenden Benzin-Maximums bei diesem Messpunkt der Anteil der Olefine stark zunimmt. Folglich wird der Anteil der Aromaten etwas abgeschwächt. Im weiteren Verlauf nimmt der Anteil der Aromaten zu, wohingegen der Anteil der Olefine sich wieder auf das Ausgangsniveau zurück fällt. Die ROZ und die MOZ nehmen mit steigender Risertemperatur geringfügig zu. Einzig beim Benzin-Maximum weisen beide Oktanzahlen einen geringen Rückgang auf, der auf den erhöhten Anteil der Olefine zurückzuführen ist.

6.3.3.2 Variation des C/O-Verhältnisses

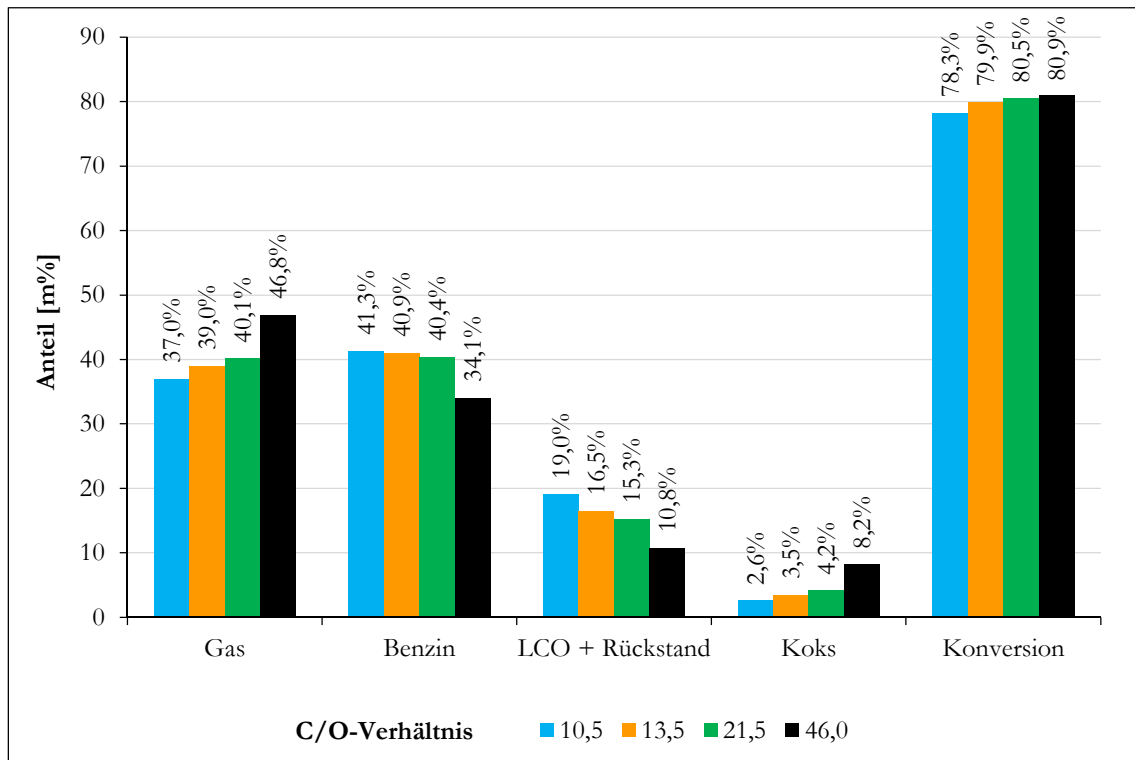


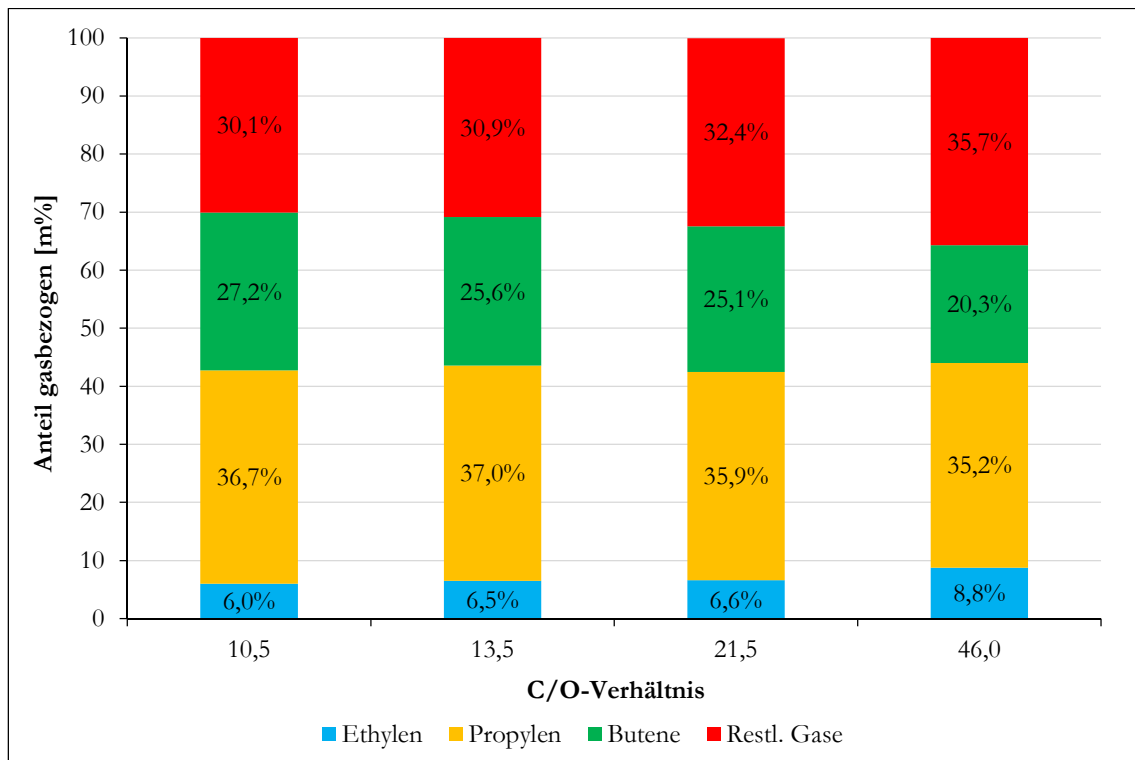
Abbildung 89: Gesamtkonversion bei Variation des C/O-Verhältnisses (hydr. VGO mit 2,4 kg/h, $T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, ProtAgon)

In Abbildung 89 ist die Gesamtkonversion der Versuchsreihe mit ProtAgon bei Variation des C/O-Verhältnisses abgebildet. Hierfür wurde das C/O-Verhältnis durch Verwendung von Kegel B und Variation der Bodenfluidisierung im Bereich von 10,5-46,0 eingestellt. Die Risertemperatur wurde auf 550 °C eingestellt.

Der Gas-Lump nimmt im untersuchten Bereich von 37,0 % auf 46,8 % um 9,8 % zu, wobei die stärkste Zunahme bei einem C/O-Verhältnis von 46,0 stattfindet. Demgegenüber weist der Benzin-Lump eine spiegelbildliche Tendenz auf. Er nimmt von 41,3 % auf 34,1 % um 7,2 % ab, wobei die stärkste Abnahme ebenso bei einem C/O-Verhältnis von 46,0 auftritt.

In ähnlicher Art und Weise zeichnen sich die Verschiebungen bei den Fraktionen LCO + Rückstand und Koks ab, da auch in diesem Fall die stärkste Veränderung beim höchsten C/O-Verhältnis vorzufinden ist. Der Anteil an LCO + Rückstand nimmt mit steigendem C/O-Verhältnis von 19,0 % auf 10,8 % um 8,2 % ab. Im Vergleich dazu nimmt der Anteil an Koks von 2,6 % auf 8,2 % um 5,6 % zu. Es ist anzunehmen, dass aufgrund des höheren C/O-Verhältnisses ein größerer Anteil der Fraktion LCO + Rückstand in den Regenerator verschleppt wird.

Die Konversion nimmt im untersuchten Bereich geringfügig zu. Sie steigt von 78,3 % auf 80,9 % um 2,6 % an.



**Abbildung 90: Gaszusammensetzung bei Variation des C/O-Verhältnisses
(hydr. VGO mit 2,4 kg/h, $T_{\text{Riser}}=550$ °C, ProtAgon)**

In Abbildung 90 ist die gasbezogene Gaszusammensetzung der durchgeführten Versuchsreihe mit ProtAgon bei Variation des C/O-Verhältnisses dargestellt. Bei dieser Versuchsreihe nimmt der Anteil der restlichen Gase mit steigendem C/O-Verhältnis von 30,1 % auf 35,7 % um 5,6 % zu. Dabei nehmen die Anteile von Propylen (-1,5 %) und den Butenen (-6,9 %) ab, wohingegen der Anteil von Ethylen (+2,8 %) zunimmt. Die größte Veränderung ist in Analogie zu den Ergebnissen der Gesamtkonversion bei einem C/O-Verhältnis von 46,0 wahrzunehmen. Der feedbezogene Anteil des Crackgases nimmt bei diesem Messpunkt besonders ausgeprägt zu, wobei sich die Qualität des Crackgases auffallend verschlechtert.

6.3.4 Crackversuche mit Nektor

6.3.4.1 Variation der Risertemperatur

6.3.4.1.1 Feed-Rate 2,45 kg/h

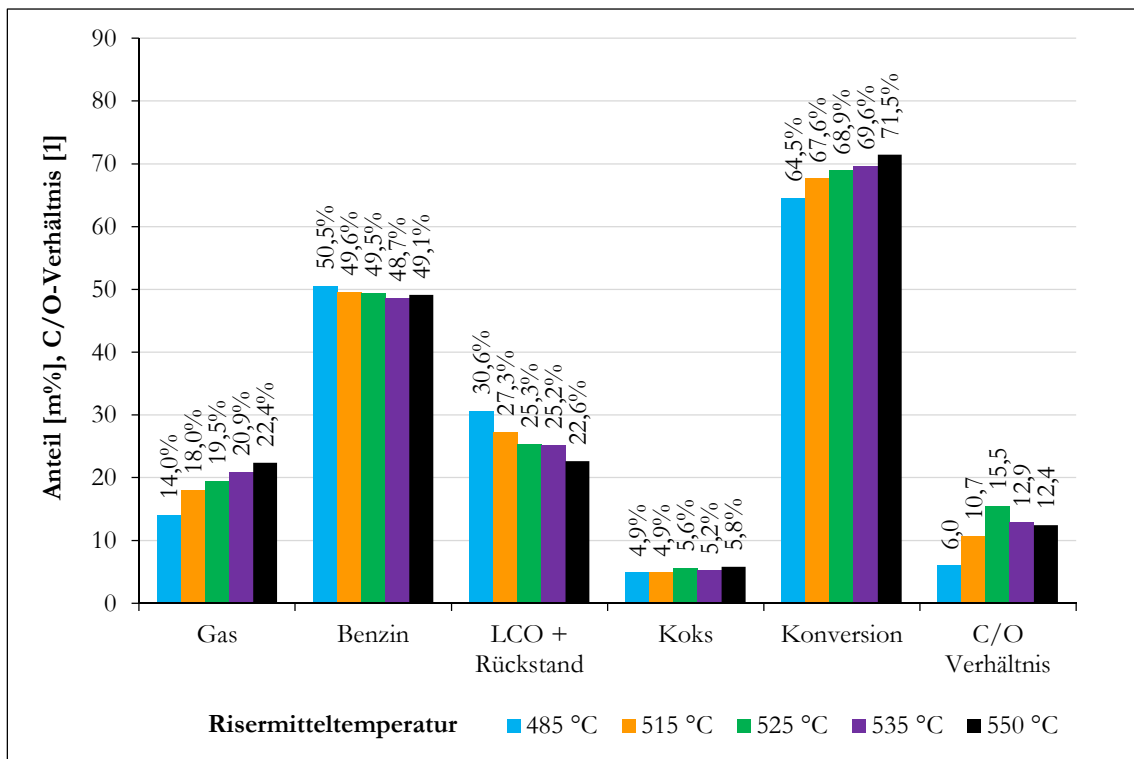


Abbildung 91: Gesamtkonversion bei Variation der Risertemperatur (unhydr. Feed mit 2,45 kg/h, Nektor)

In Abbildung 91 ist die Gesamtkonversion der Versuchsreihe mit Nektor bei Variation der Risertemperatur und einer Feed-Rate von 2,45 kg/h abgebildet. Das C/O-Verhältnis wurde bei dieser Versuchsreihe durch Verwendung von Kegel B (515-535 °C) und Kegel C (485 °C, 550 °C) sowie über die Anpassung der Bodenfluidisierung eingestellt. Das sehr geringe C/O-Verhältnis von 6,0 bei 485 °C resultiert aus der relativ geringen Bildung an Crackgas, welche aufgrund des verwendeten Katalysators und Feeds entsteht.

Der Anteil an Crackgas nimmt mit steigender Risertemperatur von 14,0 % auf 22,4 % um 8,4 % zu. Im Vergleich dazu nehmen die Anteile an Benzin (-1,4 %) und LCO + Rückstand (-8,0 %) ab. In diesem Zusammenhang fällt auf, dass der Benzin-Lump bei 535 °C ein Minimum aufweist. Dies ist auf die vermehrte Bildung an Crackgas zurückzuführen. Mit steigender Risertemperatur wird ein immer größer werdender Anteil von LCO + Rückstand zu Benzin gecrackt, welcher dann wiederum zu einem bestimmten Anteil zu Crackgas weitergecrackt wird. Diese Tendenz nimmt ab einer Risertemperatur von 535 °C wieder ab, wodurch der Benzin-Lump wieder ansteigt. Die Koksausbeute liegt im Bereich von 4,9-5,8 % und weist eine geringfügige Zunahme mit steigender Risertemperatur auf. Die Konversion steigt von 64,5 % auf 71,5 % um 7,0 % an, was auf den relativ starken Rückgang von LCO + Rückstand zurückzuführen ist.

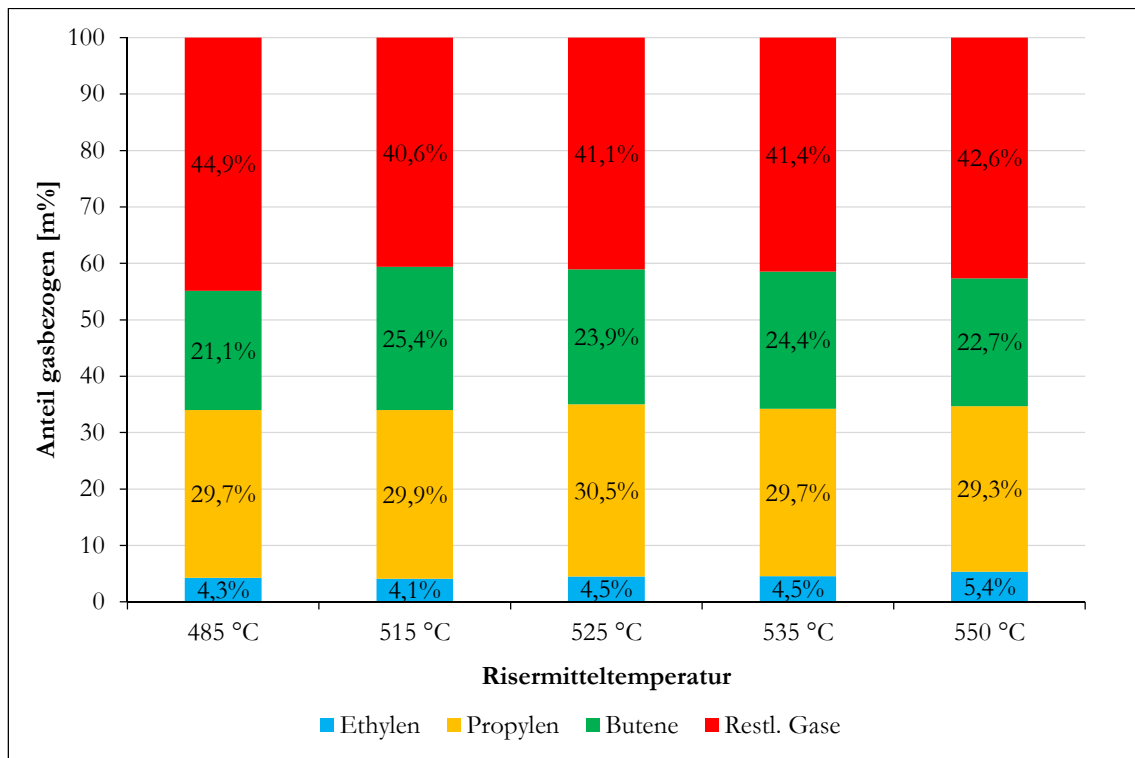


Abbildung 92: Gaszusammensetzung bei Variation der Risertemperatur (unhydr. Feed mit 2,45 kg/h, Nektor)

In Abbildung 92 ist die gasbezogene Gaszusammensetzung der durchgeführten Versuchsreihe mit Nektor bei Variation der Risertemperatur und einer Feed-Rate von 2,45 kg/h dargestellt. Hierbei nimmt der Gas-Lump im untersuchten Bereich um 8,4 % feedbezogen zu. Im Generellen verändert sich die Zusammensetzung des Crackgases nur marginal und kann daher als annähernd konstant betrachtet werden. Die einzig nennenswerte Abweichung tritt bei einer Risertemperatur von 485 °C auf. Bei diesem Betriebspunkt ist der Anteil der restlichen Gase zulasten der Butene etwas erhöht.

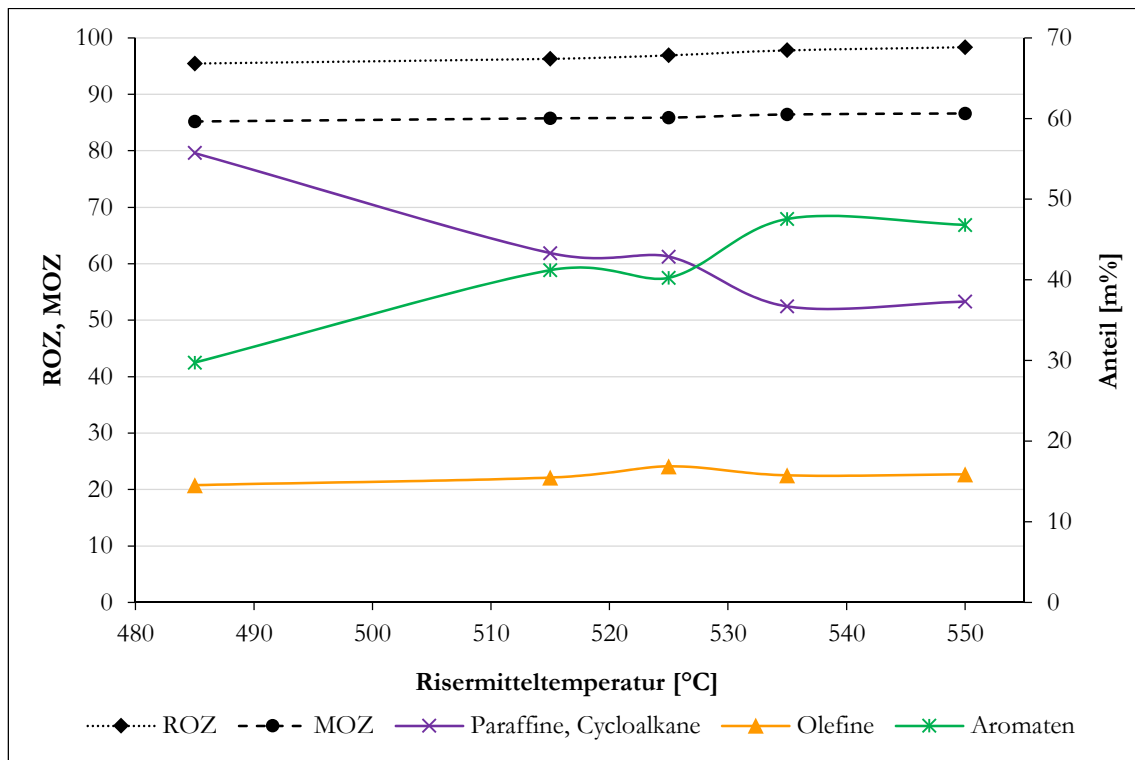


Abbildung 93: Zusammensetzung und Oktanzahlen der Benzinfraktion bei Variation der Risertemperatur (unhydr. Feed mit 2,45 kg/h, Nektor)

In Abbildung 93 ist das Ergebnis der Benzinanalyse der vorliegenden Versuchsreihe dargestellt. Der Anteil der Olefine verändert sich nur sehr geringfügig mit steigender Risertemperatur und kann daher als nahezu konstant betrachtet werden. Erwartungsgemäß nimmt der Anteil an Paraffinen und Cycloalkanen mit höherer Reaktionstemperatur ab, wobei der Anteil im Bereich von 515-525 °C konstant ist. Diesbezüglich weist der Anteil der Aromaten ein exakt spiegelbildliches Verhalten auf und nimmt zu. Folglich steigen auch die Oktanzahlen mit steigender Risertemperatur stetig an.

6.3.4.1.2 Feed-Rate 3,70 kg/h

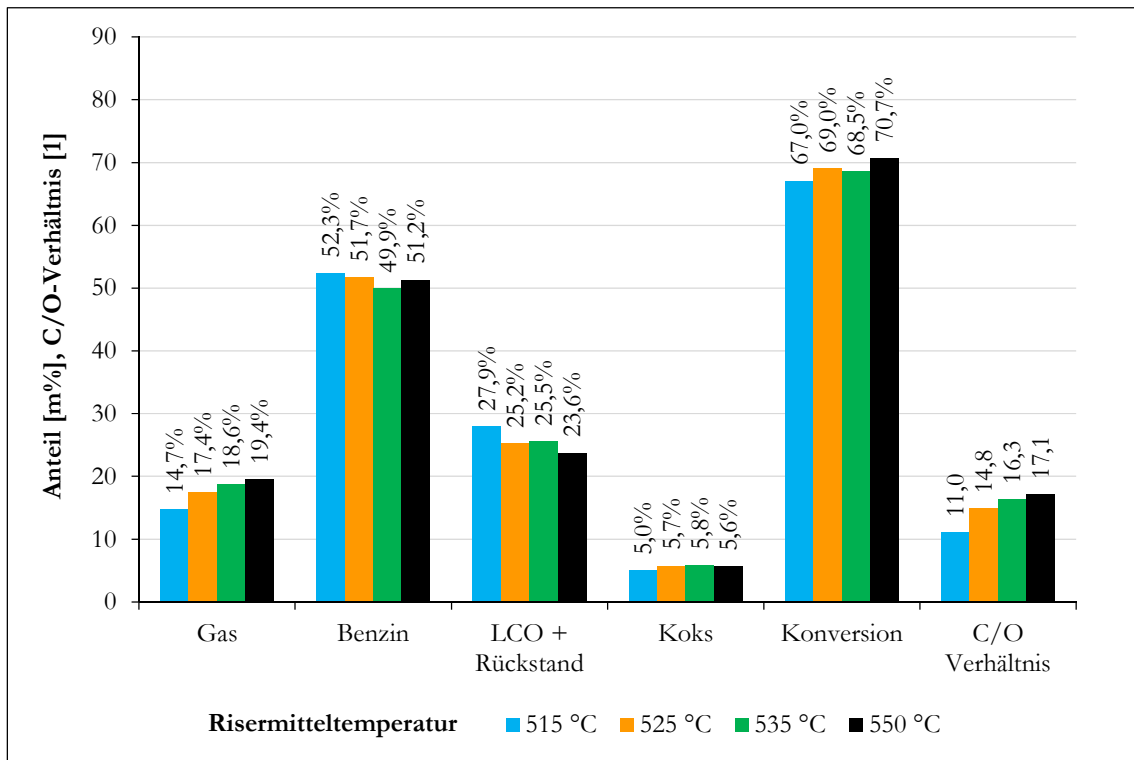
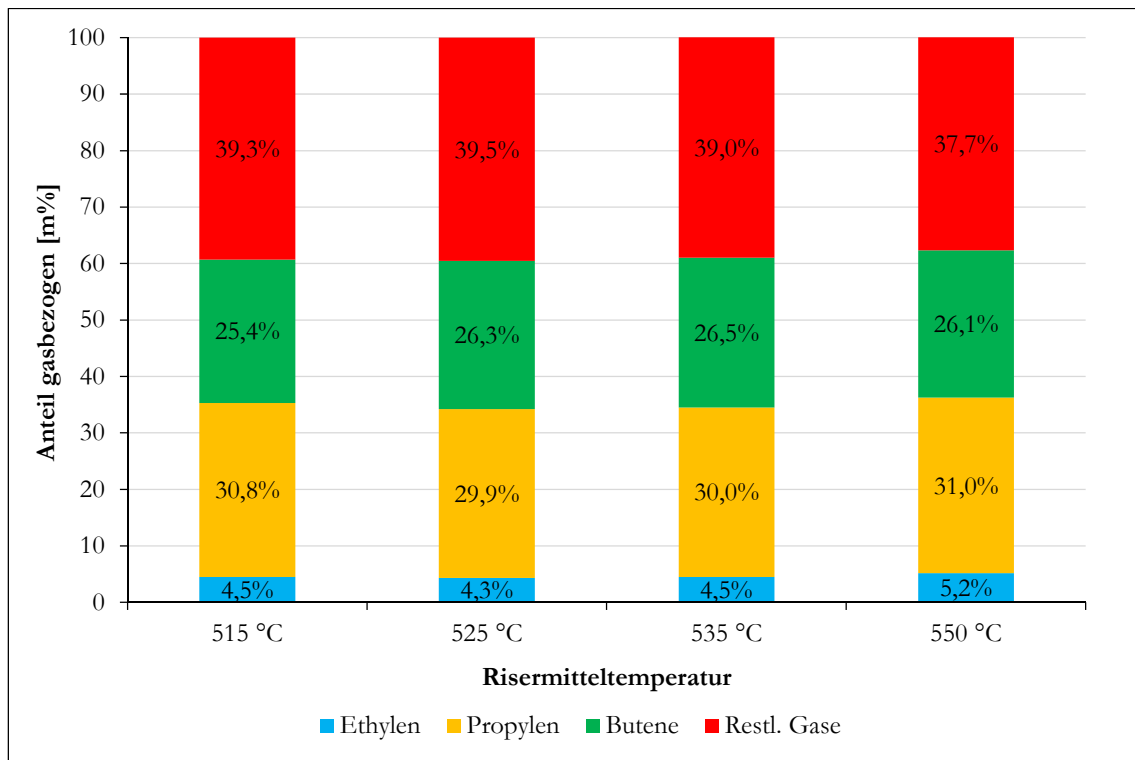


Abbildung 94: Gesamtkonversion bei Variation der Risertemperatur (unhydr. Feed mit 3,70 kg/h, Nektor)

In Abbildung 94 ist die Gesamtkonversion der Versuchsreihe mit Nektor bei Variation der Risertemperatur und einer Feed-Rate von 3,70 kg/h abgebildet. Das C/O-Verhältnis wurde bei dieser Versuchsreihe durch Verwendung von Kegel C und Anpassung der Bodenfluidisierung eingestellt.

Die Tendenzen dieser Versuchsreihe stimmen mit jenen bei einer Feed-Rate von 2,45 kg/h exakt überein. Die Gasanteil nimmt mit steigender Risertemperatur von 14,7 % auf 19,4 % um 4,7 % zu. Demgegenüber nehmen die Anteile an Benzin (-1,1 %) und LCO + Rückstand (-4,3 %) ab. In Analogie zu voriger Versuchsreihe liegt auch in diesem Fall bei 535 °C ein Minimum beim Benzinanteil vor. Die Bildung von Koks bewegt sich im Bereich von 5,0-5,8 % und kann als konstant erachtet werden. Die Konversion steigt von 67,0 % auf 70,7 % um 3,7 % an, was auf den Rückgang von LCO + Rückstand zurückzuführen ist.



**Abbildung 95: Gaszusammensetzung bei Variation der Risertemperatur
(unhydr. Feed mit 3,70 kg/h, Nektor)**

In Abbildung 95 ist die gasbezogene Gaszusammensetzung der durchgeführten Versuchsreihe mit Nektor bei Variation der Risertemperatur und einer Feed-Rate von 3,70 kg/h dargestellt. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen, bei denen dieselbe Variation mit einer Feed-Rate von 2,45 kg/h durchgeführt wurde, sind nur minimale Schwankungen bei der Gaszusammensetzung erkennbar.

6.3.4.2 Variation des C/O-Verhältnisses

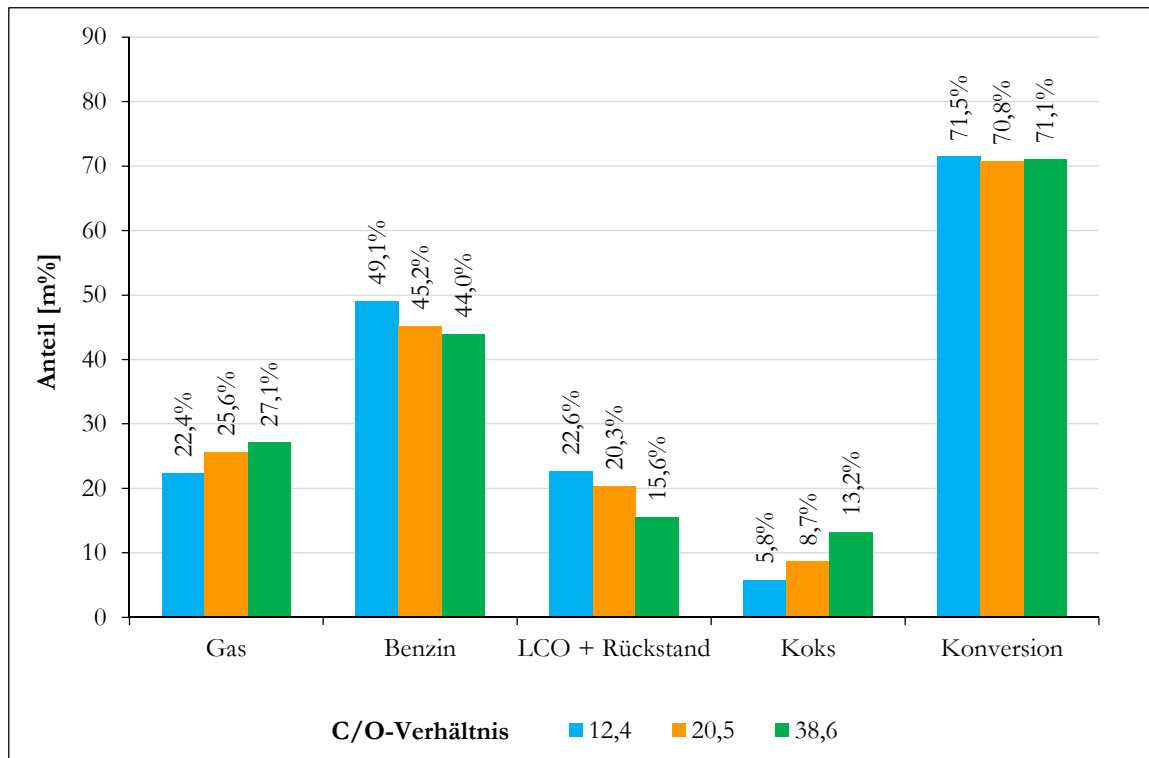


Abbildung 96: Gesamtkonversion bei Variation des C/O-Verhältnisses (unhydr. Feed mit 2,45 kg/h, $T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, Nektor)

In Abbildung 96 ist die Gesamtkonversion der Versuchsreihe mit Nektor bei Variation des C/O-Verhältnisses abgebildet. Die Risertemperatur wurde bei dieser Versuchsreihe auf 550 °C eingeregelt. Das C/O-Verhältnis wurde durch Verwendung von Kegel C und Anpassung der Bodenfluidisierung sowie der Katalysator-Füllmenge in einen Bereich von 12,4-38,6 variiert.

Der Gas-Lump nimmt im untersuchten Bereich von 22,4 auf 27,1 um 4,7 % zu. Im Gegensatz dazu nimmt der Benzin-Lump von 49,1 % auf 44,0 % um 5,1 % ab. Aufgrund des höheren Angebots an aktiven Zentren wird der Feed intensiver gecrackt, jedoch führt dies nicht zu einer Steigerung der Konversion. Diese bleibt über die ganze Variation hinweg konstant bei ca. 71 %.

Noch größer fallen die Veränderungen bei den Anteilen von LCO + Rückstand und Koks aus. Die Ausbeute an LCO + Rückstand fällt von 22,6 % auf 15,6 % um 7,0 % ab, wohingegen die Ausbeute an Koks von 5,8 % auf 13,2 % um 7,4 % relativ stark ansteigt. Über den Vergleich mit den Ergebnissen der Risertemperaturvariation wird ersichtlich, dass die Koks Zunahme vorwiegend durch die Verschleppung von LCO + Rückstand in den Regenerator zustande kommt.

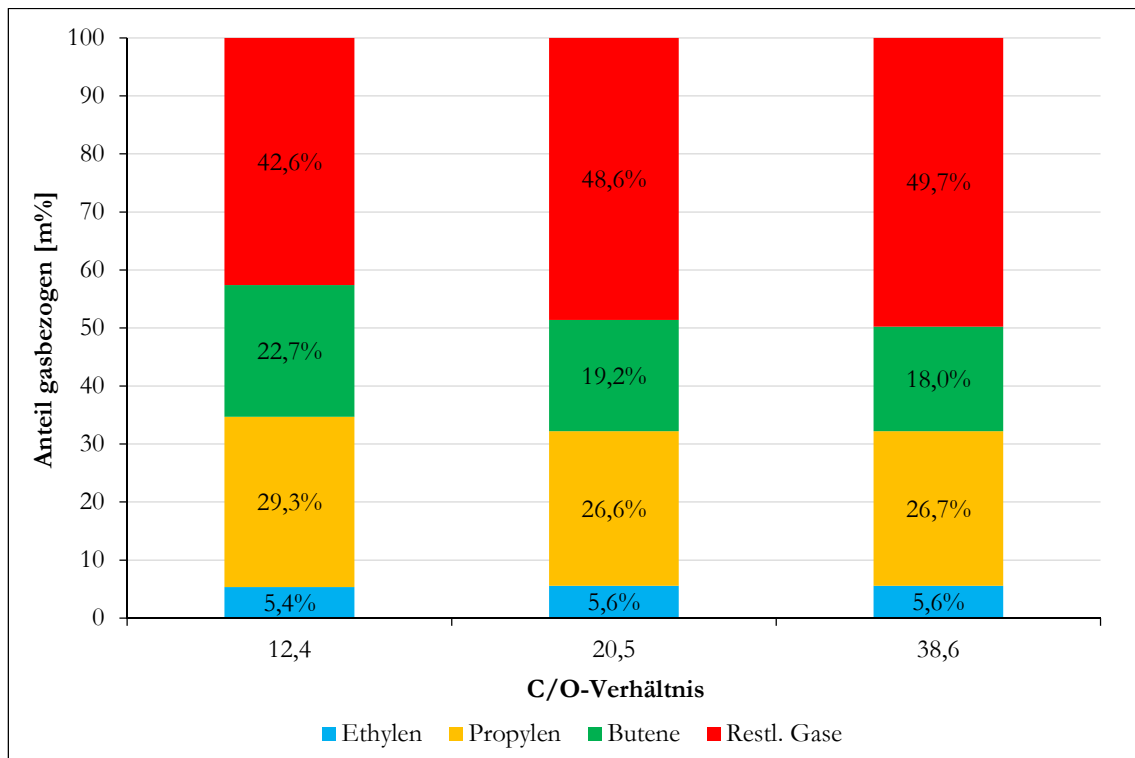


Abbildung 97: Gaszusammensetzung bei Variation des C/O-Verhältnisses (unhydr. Feed mit 2,45 kg/h, $T_{\text{Riser}}=550$ °C, Nektor)

In Abbildung 97 ist die gasbezogene Gaszusammensetzung der durchgeführten Versuchsreihe mit Nektor bei Variation des C/O-Verhältnisses dargestellt. Der Gas-Lump nimmt im Verlauf der C/O-Variation um 4,7 % feedbezogen zu. Im Gegenzug dazu nehmen die Anteile von Propylen und den Butenen im Crackgas jedoch ab. So nimmt der Anteil der restlichen Gase von 42,6 % auf 49,7 % um 7,1 % zu. Als Folge davon nehmen vor allem die Anteile von Propylen (-2,6 %) und die der Butene (-4,7 %) ab. Die Ausbeute an Ethylen bleibt über den beobachteten Bereich hinweg nahezu konstant.

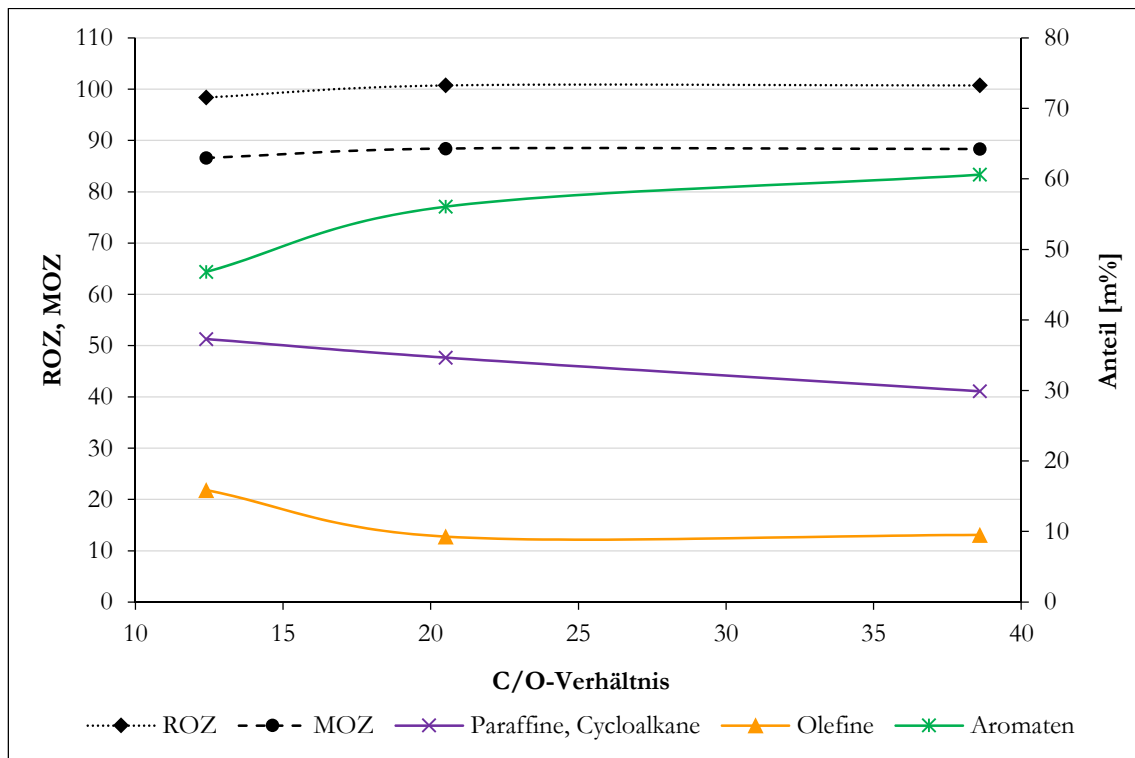


Abbildung 98: Zusammensetzung und Oktanzahlen der Benzinfraktion bei Variation des C/O-Verhältnisses (unhydr. Feed mit 2,45 kg/h, $T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, Nektor)

In Abbildung 98 ist das Ergebnis der Benzinanalyse von der vorliegenden Versuchsreihe dargestellt. Der Anteil der Paraffine und Cycloalkane nimmt mit steigendem C/O-Verhältnis ab. Gleichzeitig nimmt auch der Anteil der Olefine ab, wobei dieser dann im Bereich von 20,5-38,6 auf konstantem Niveau bleibt. Im Gegensatz dazu steigt der Anteil der Aromaten stetig an, weshalb auch bei den Oktanzahlen eine Zunahme wahrgenommen werden kann. Generell betrachtet weisen beide Oktanzahlen aufgrund des hohen Aromatenanteils hervorragende Werte auf.

6.3.4.3 Variation der Feed-Rate

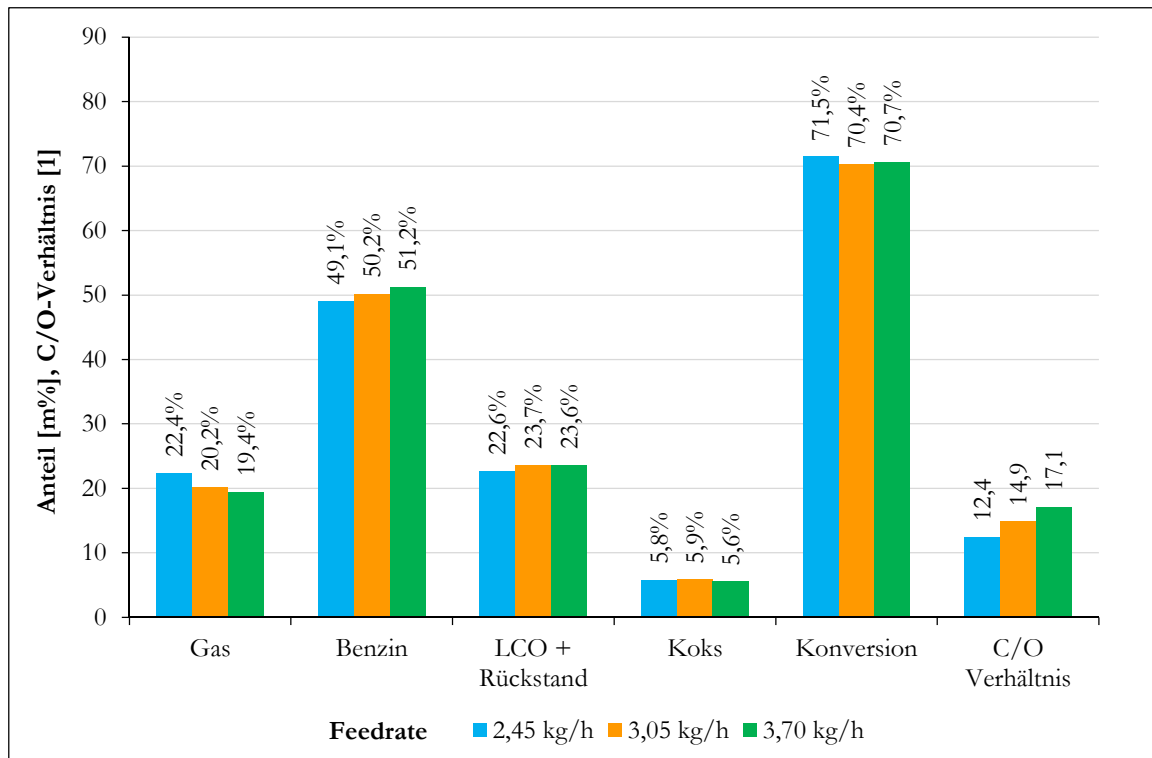


Abbildung 99: Gesamtkonversion bei Variation der Feed-Rate (unhydr. Feed, $T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, Nektor)

In Abbildung 99 ist die Gesamtkonversion der Versuchsreihe mit Nektor bei Variation der Feed-Rate abgebildet. Die Risertemperatur wurde bei dieser Versuchsreihe auf 550 °C eingeregelt. Es wurde versucht das C/O-Verhältnis durch Verwendung von Kegel C und Anpassung der Bodenfluidisierung möglichst konstant zu halten. Jedoch nimmt der Riservolumenstrom aufgrund der gesteigerten Feed-Rate signifikant zu, weshalb das C/O-Verhältnis trotz aller Maßnahmen von 12,4 auf 17,1 ansteigt.

Generell betrachtet sind keine großartigen Verschiebungen bei den einzelnen Produkt-Lumps erkennbar. Die größte Veränderung kann beim Gas-Lump wahrgenommen werden, welcher von 22,4 % auf 19,4 % um 3,0 % abnimmt. Dies steht im Widerspruch zu den Erkenntnissen der zuvor beschriebenen C/O-Variation, bei welcher der Gas-Lump mit steigendem C/O-Verhältnis zugenommen hat. Somit wird deutlich, dass der Einfluss der Verweilzeitverkürzung unter den gegebenen Bedingungen dieser Versuchsreihe überwiegt.

Infolge des verminderten Gas-Lumps nimmt der Benzin-Lump von 49,1 % auf 51,2 % um 2,1 % zu. Die Produktfraktionen LCO + Rückstand und Koks unterliegen eher geringen Schwankungen und können als konstant angesehen werden. Aufgrund der sich kompensierenden Gas- bzw. Benzinausbeute verbleibt die Konversion auf stabilem Niveau.

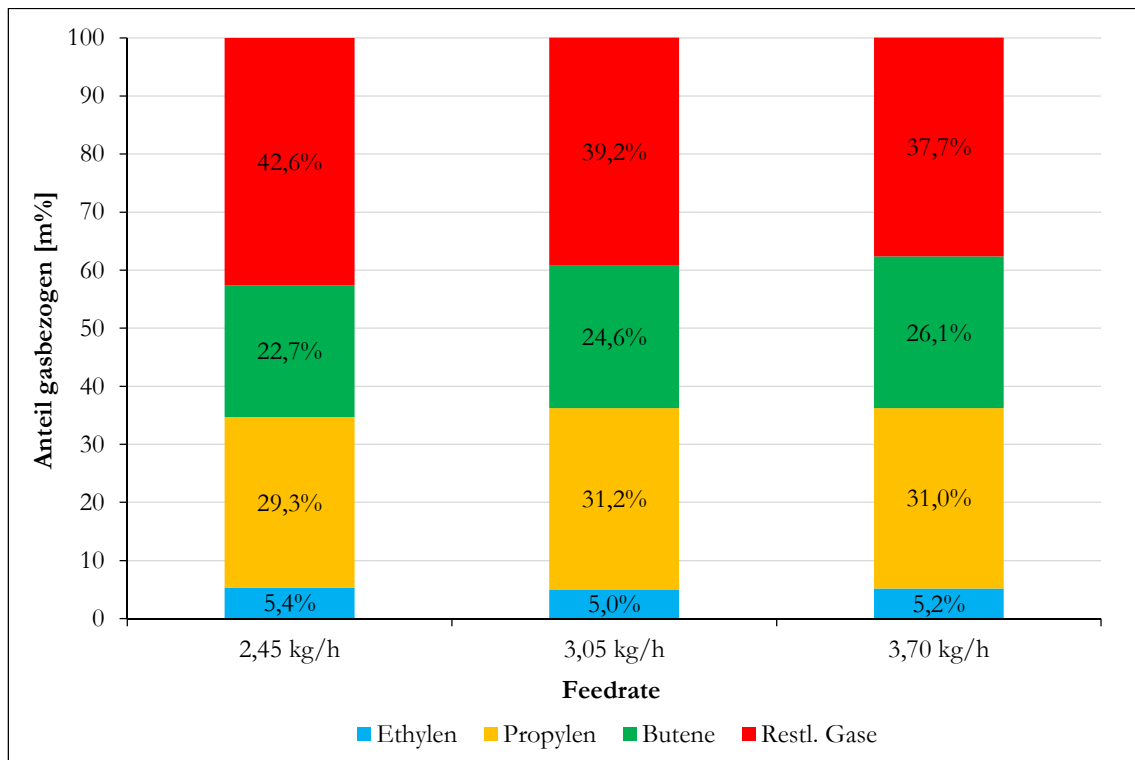


Abbildung 100: Gaszusammensetzung bei Variation der Feed-Rate (unhydr. Feed, $T_{Riser}=550\text{ °C}$, Nektor)

In Abbildung 100 ist die gasbezogene Gaszusammensetzung der durchgeführten Versuchsreihe mit Nektor bei Variation der Feed-Rate dargestellt. Der Gas-Lump nimmt im Verlauf der Variation um 3,0 % feedbezogen ab. Im Gegenzug dazu verbessert sich die Qualität des Produktgases etwas. Diesbezüglich können vor allem größere Zuwächse bei den Butenen (+3,4 %) beobachtet werden. Aber auch der Anteil an Propylen (+1,7 %) steigert sich in entsprechender Weise, wohingegen der Anteil an Ethylen (-0,2 %) stagniert bzw. leicht rückläufig ist. Somit nimmt der Anteil der restlichen Gase von 42,6 % auf 37,7 % um 4,9 % ab.

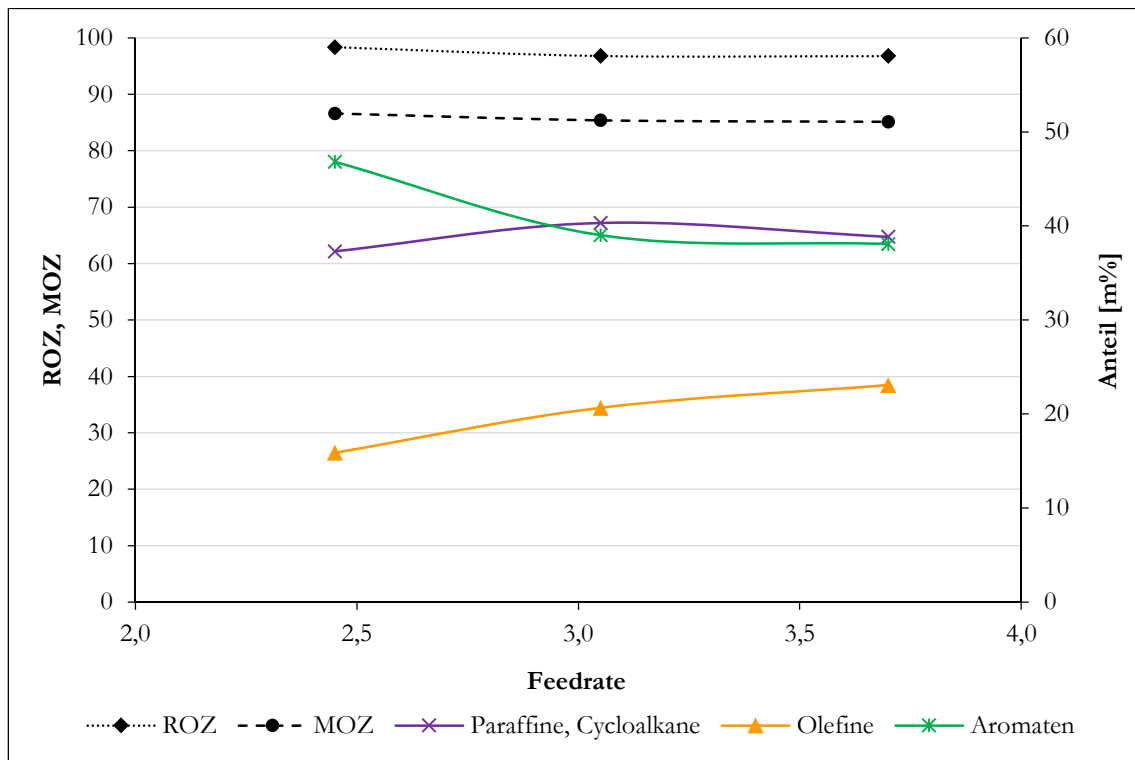


Abbildung 101: Zusammensetzung und Oktanzahlen der Benzinfraktion bei Variation der Feed-Rate (unhydr. Feed, $T_{Riser}=550\text{ °C}$, Nektor)

In Abbildung 101 ist das Ergebnis der Benzinanalyse von der vorliegenden Versuchsreihe dargestellt. Der Anteil der Paraffine und Cycloalkane unterliegt nur geringen Schwankungen und weist einen nahezu konstanten Verlauf auf. Demgegenüber sind für die Anteile der Olefine und Aromaten etwas größere Verschiebungen erkennbar. Der Anteil der Olefine nimmt mit der Verkürzung der Verweilzeit zu, wohingegen der Anteil der Aromaten abnimmt. Aus diesem Grund fallen auch die Oktanzahlen im Verlauf der Variation geringfügig ab, da der Anteil der Aromaten einen wesentlichen Einfluss diesbezüglich ausübt.

6.3.5 Schlussfolgerungen

Generelle Betriebsfähigkeit:

Die durchgeführten Versuchsreihen konnten sehr zufriedenstellend abgeschlossen werden. Dabei konnten die verfügbaren Möglichkeiten zur Regelung des Katalysatorumlaufs in unterschiedlichen, realistischen Szenarien effektiv eingesetzt werden. Die vorliegenden Versuchsergebnisse zeigen auf, dass die Reproduzier- sowie Vergleichbarkeit durch die angepasste Einstellung des C/O-Verhältnisses signifikant besser wird. Wenngleich sich das C/O-Verhältnis innerhalb einer Versuchsreihe nicht immer punktgenau einstellen lässt, so befindet es sich dennoch innerhalb eines akzeptablen Bereichs. Diesbezüglich sollte ebenfalls berücksichtigt werden, dass das C/O-Verhältnis auch bei industriellen Großanlagen immer einer gewissen Schwankungsbreite unterliegt. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die untersuchte Pilotanlage B uneingeschränkt einsatzfähig und funktional ist. Darüber hinaus konnte der schwere, unhydrierte Feed problemlos in der speziell hierfür ausgelegten Pilotanlage B verarbeitet werden.

Variation der Risertemperatur:

Über die Steigerung der Risertemperatur wird dem Crackprozess mehr Energie zugeführt, wodurch die Raten der ablaufenden Reaktionen zunehmen. Dies macht sich in erster Linie bei der Gasausbeute bemerkbar, die bei allen durchgeführten Versuchsreihen mit steigender Risertemperatur zunimmt. Aufgrund der vermehrten Bildung an Crackgas nehmen die flüssigen Produktanteile ab. Dabei ist festzustellen, dass sich der Anteil an LCO + Rückstand stetig verringert. Demgegenüber nimmt der Anteil an Benzin zwar ebenso ab, durchläuft aber je nach Ausdehnung des untersuchten Bereichs ein Minimum oder Maximum. Ein Benzin-Minimum (siehe Nektor-Versuchsreihe) tritt auf, wenn die Konversion von LCO + Rückstand zu Benzin in geringerem Ausmaß stattfindet als jene von Benzin zu Gas. Im Vergleich dazu ergibt sich ein Benzin-Maximum (siehe ProtAgon-Versuchsreihe), wenn die Konversion von Benzin zu Gas in geringerem Ausmaß stattfindet als jene von LCO + Rückstand zu Benzin. Die Bildung von Koks wird durch die steigende Risertemperatur nur geringfügig beeinflusst und bleibt somit nahezu konstant, wobei diese Aussage nur bei konstanten C/O-Verhältnissen ihre Gültigkeit beibehält. Aufgrund der ausgeprägten Zunahme der Gasausbeute nimmt die Konversion mit steigender Risertemperatur immer zu.

Die Qualität der Gasfraktion verbessert sich bei den eingesetzten Katalysatoren mit zusätzlichem Anteil an ZSM-5-Zeolith (e-Space & ProtAgon). Im Regelfall nehmen dabei die Anteile aller Olefine zu, wohingegen der Anteil der restlichen Gase zurückgedrängt wird. Diesbezüglich können bei der Versuchsreihe mit Nektor nur marginale Unterschiede in der Gaszusammensetzung wahrgenommen werden, was aller Wahrscheinlichkeit nach auf den nicht vorhandenen Anteil an ZSM-5-Zeolith zurückzuführen ist.

Die Qualität der Benzinfraktion nimmt mit steigender Risertemperatur ebenso zu. Hierbei kann festgestellt werden, dass die Oktanzahlen hauptsächlich wegen des höheren Aromatenanteils zunehmen. Durch die Steigerung der Risertemperatur wird ein größerer Anteil des relativ aromatischen LCO zu Benzin konvertiert, wodurch der Aromatenanteil in der Benzinfraktion zunimmt.

Variation des C/O-Verhältnisses:

Über die Erhöhung des C/O-Verhältnisses wird die katalytisch aktive Oberfläche im Crackprozess erhöht, wodurch die Kohlenwasserstoff-Moleküle intensiver gecrackt werden. Aus diesem Grund nimmt auch die Gasausbeute bei allen Versuchsreihen zu, wohingegen die Benzinausbeute durchwegs rückläufig ist. In vergleichbarer Weise gilt dies auch für die Produktfraktionen LCO + Rückstand und Koks. Der Anteil an LCO + Rückstand nimmt bei allen Versuchsreihen ab, während der Koksanteil besonders ausgeprägt zunimmt. Die Zunahme des Koksanteils kommt dabei vornehmlich über den erhöhten Katalysatorumlauf zustande, wodurch eine größere Anzahl an Kohlenwasserstoff-Molekülen adsorbiert und in den Regenerator verschleppt wird. Die Konversion kann über die Erhöhung des C/O-Verhältnisses geringfügig gesteigert werden.

Die Qualität der Gasfraktion weist ein differenziertes Bild beim direkten Vergleich der einzelnen Versuchsreihen auf. So nimmt die Ausbeute an Olefinen im Crackgas bei der Versuchsreihe mit e-Space etwas zu, während sie bei den Versuchsreihen mit ProtAgon und Nektor deutlich abnimmt. Die ursächlichen Einflüsse hierzu können anhand der vorliegenden Versuchsergebnisse nicht ergründet werden.

Die Qualität der Benzinfraktion wurde nur bei der Versuchsreihe mit Nektor bestimmt. Mit steigendem C/O-Verhältnis verbessert sich die Qualität der Benzinfraktion in Hinblick auf die Oktanzahlen, was auf den gesteigerten Aromatenanteil zurückzuführen ist.

Variation der Feed-Rate:

Über die Erhöhung der Feed-Rate kann die Verweilzeit im Riser und somit die Kontaktzeit der Kohlenwasserstoffe und des Katalysators verkürzt werden. Die Feed-Raten-Variation wurde nur für die Versuchsreihe mit Nektor durchgeführt. Mit Verkürzung der Verweilzeit nimmt die Intensität des Crackprozesses ab, was sich durch die Verringerung des Gas-Lumps bemerkbar macht. Gleichzeitig nimmt der Benzin-Lump in entsprechender Ausprägung zu. Bei den Produktfraktionen LCO + Rückstand und Koks sind keine nennenswerten Veränderungen erkennbar. Dies gilt ebenso für die Konversion, welche im untersuchten Bereich praktisch konstant ist.

Die Qualität der Gasfraktion ist bei kürzeren Kontaktzeiten geringfügig besser. Hierbei nimmt vor allem der Anteil an Butenen zu.

Die Qualität der Benzinfraktion ist bei kürzeren Kontaktzeiten hinsichtlich der Oktanzahlen geringfügig schlechter. Diesbezüglich kann beobachtet werden, dass der Anteil an Aromaten abnimmt und der Anteil an Olefinen zunimmt.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Ein Blick auf die derzeitige Situation am Weltenergiemarkt zeigt die Notwendigkeit auf Lösungen zu finden, welche die Verfügbarkeit der erforderlichen Energiemenge auch in Zukunft sicherstellen sollen. Einerseits soll die Abhängigkeit von den fossilen Energieträgern vermindert werden, um dem fortschreitenden Klimawandel entgegen zu wirken und die noch vorhandenen Rohöl-Reserven auch für zukünftige Generationen zu erhalten. Andererseits sind die sich in der Entwicklung befindlichen Technologien zur Bereitstellung von nachhaltigen Energiequellen noch zu wenig ausgereift und aufgrund der derzeitigen Marktsituation zumeist unwirtschaftlich. Aus diesem Grund sollten ebenso Bestrebungen zur Effizienzsteigerung hinsichtlich der Raffinierung von Rohölen unternommen werden, was jedoch durch die immer schlechter werdende Qualität der Rohöle zusätzlich erschwert wird. Der FCC- bzw. RFCC-Prozess bietet sich in diesem Zusammenhang als ein innovatives und wandlungsfähiges Konvertierungs-Verfahren an, durch das Produkte mit hoher Wertschöpfung auf eine wirtschaftliche Art und Weise generiert werden können.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden durch die Verwendung der FCC-Pilotanlagen A und B verschiedenartige Untersuchungen zur katalytischen Konversion von Einsatzstoffen biogenen und fossilen Ursprungs, die aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung einen schwereren Charakter aufweisen, durchgeführt. Darüber hinaus wurde die Betriebscharakteristik der neu konstruierten Pilotanlage B, welche insbesondere für die Verarbeitung von schweren Einsatzstoffen konzipiert wurde, evaluiert und durch anschließend durchgeführte Modifikationen optimiert. Die vordergründige Motivation bei allen durchgeführten Untersuchungen lag dabei in der Optimierung der Charakteristik des zugrunde liegenden Crackprozesses, wobei das qualitative und quantitative Produktspektrum hierfür maßgeblich war.

Vorab sollen die Ergebnisse jener Studien dargelegt werden, welche durch den Einsatz von Pilotanlage A erzielt wurden.

Eine der durchgeführten Untersuchungen beschäftigte sich mit der Wiederverwendung eines gebrauchten FCC-Katalysators. Hierfür wurde der ausgeschiedene Katalysator mit dem Handelsnamen ProtAgon eines FCC-Prozesses mit hohem Konversionsgrad und hoher Olefin-Selektivität in einem RFCC-Prozess, bei welchem ein unhydrierter Feed zusammen mit dem Katalysator mit dem Handelsnamen Nektor verarbeitet wird, zugemischt. Dabei sollte festgestellt werden, ob sich die Aktivität und Selektivität des ProtAgon-Katalysators schon insoweit verringert hat, sodass sich das Produktspektrum des RFCC-Prozesses nicht wesentlich verändert. Jedoch zeigen die Ergebnisse der Mischungsvariation schon bei geringerer Zumischung einen erheblichen Einfluss auf das Produktspektrum auf. Der Anteil an ZSM-5-Zeolith des ProtAgon-Katalysators, welcher im Nektor-Katalysator nicht zugegen ist, führt nach wie vor zu einer ausgeprägten Steigerung des Gas- sowie Olefinanteils. Bei einem Mischungsanteil von 30 % ProtAgon-Katalysator wird der katalytische Effekt des ZSM-5-Zeolithen schon sehr deutlich sichtbar. Die Konversion nimmt bei höheren Mischungsanteilen des ProtAgon-Katalysators nur geringfügig zu. Dies zeigt auf, dass der ProtAgon-Katalysator zwar dazu imstande ist die Qualität der gebildeten Produkte zu verbessern, zugleich jedoch

aber keinen nennenswerten Einfluss auf die Konversion selbst ausübt. Die Bildung von Koks ist bei höheren Mischungsanteilen des Nektor-Katalysators geringer ausgeprägt, da dieser als typischer RFCC-Katalysator eine niedrigere Koks-Selektivität aufweist. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Wiederverwendung des ProtAgon-Katalysators unter den gegebenen Umständen nicht zweckmäßig erscheint. Grundsätzlich betrachtet stellt die Zumischung von gebrauchten Katalysatoren dennoch eine weitere, wirtschaftliche Option zur Optimierung des Crackprozesses dar. Hierzu müssten jedoch noch zusätzliche Untersuchungen hinsichtlich der Prozessführung und der Langzeitstabilität des eingesetzten Katalysators durchgeführt werden.

In einem weiteren Themenkomplex wurde der Einsatz von Pyrolyserückständen im FCC-Prozess näher untersucht. Für diesen Zweck wurde die holzartige Biomasse einer Flüssigphasenpyrolyse durch Einsatz eines Wärmeträgeröles unterzogen, welches dem typischen Siedebereich eines FCC-Einsatzes entspricht. Der im Wärmeträgeröl enthaltene biogene Kohlenstoffanteil soll dann in weiterer Folge über den FCC-Prozess zu Bio-Kraftstoffen der zweiten Generation umgewandelt werden können. Dabei wurden Referenzversuche mit dem unbehandelten und mit dem behandelten Wärmeträgeröl durchgeführt und anhand der gewonnenen Produktspektren miteinander verglichen.

Bei der ersten Studie wurde reines Lignin in hocharomatischem GSO pyrolysiert und der daraus gewonnene Pyrolyserückstand katalytisch aufgearbeitet. Die aromatische Struktur des Lignins sollte sich gemäß des chemischen Prinzips „Gleiches löst sich in Gleichem“ gut im eingesetzten Wärmeträgeröl lösen können. Jedoch führte eben dieser aromatische Charakter zu einer ausgeprägten Koksbildung im FCC-Prozess. Dabei konnten schon bei den unbehandelten Wärmeträgerölen grobe Prozessschwierigkeiten festgestellt werden. Der untersuchte Pyrolyserückstand führte in kürzester Zeit zu einer vollständigen Verkokung der FCC-Anlage. Die äußerst stabilen, aromatischen Strukturen können unter den gegebenen Bedingungen nicht gecrackt werden und polymerisieren daher bevorzugt zu Koks.

Bei der zweiten Studie wurde Fichtenholz bzw. Weizenstroh in VGO mithilfe des bioCRACK-Prozesses pyrolysiert und der daraus gewonnene Pyrolyserückstand katalytisch aufgearbeitet. Zusätzlich dazu wurde der Einfluss einer vor- bzw. nachgelagerten Hydrierung der Wärmeträgeröle, welche aus der Versuchsreihe mit Fichtenholz entstammen, untersucht. Bei allen Fallstudien ist der Konversionsgrad im direkten Vergleich zu den unbehandelten Wärmeträgerölen nur geringfügig erniedrigt. Weiters konnte beobachtet werden, dass über die zusätzliche Hydrierung der Wärmeträgeröle der höchste Konversionsgrad und die höchste Gasqualität zu erzielen ist. Gleichwohl ist die Tendenz zur Koksbildung bei allen untersuchten Fallstudien nur geringfügig höher, wobei jedoch ebenso deutlich wurde, dass diese nicht im Zusammenhang mit den vorgelagerten Behandlungsschritten steht. Die vorliegenden Versuchsergebnisse zeigen auf, dass die parallele Verarbeitung von holzartiger Biomasse in einer klassischen Ö raffinerie möglich wäre. Aufgrund des relativ geringen Sauerstoffanteils im Wärmeträgeröl können hohe Konversionsgrade im FCC-Prozess erzielt werden. Im Vergleich zu anderen Pyrolyseverfahren stellt die verhältnismäßig einfache Aufarbeitung der Biomasse im bioCRACK-Prozess einen wesentlichen ökonomischen Vorteil dar. Darüber hinaus können die schon vorhandenen Einrichtungen der Raffinerie mitverwendet werden.

Abschließend sollen die Ergebnisse der Inbetriebnahme von Pilotanlage B präsentiert werden.

Die vorab durchgeführten Gasverteilungsmessungen legten dar, dass die Gastrenneffizienz zwischen dem Reaktions- und Regenerationsbereich über einen weiten Betriebsbereich hinweg hervorragend ist. Die Riser- bzw. Regeneratorleckage findet dabei bevorzugt in Richtung des Katalysatorumlaufs statt. Die Regeneratorleckage zeigt für die verschiedenen Betriebspunkte sehr geringe Werte auf, was vor allem auf den zusätzlichen Strip-Effekt des Kühler- und Bodenvolumenstroms zurückzuführen ist. Die Riserleckage weist ebenso sehr geringe Werte für den untersuchten Bereich auf. Aufgrund der Verschleppung von Produktgas, welches in den Katalysatorporen anhaftet, nimmt die Riserleckage bei höheren Umlaufraten zu. Über die zusätzliche Erhöhung des Siphonvolumenstroms kann diesem Umstand bis zu einem gewissen Grad entgegengewirkt werden.

In einer weiteren Untersuchung wurde die Betriebscharakteristik des zirkulierenden Wirbelbetts optimiert. Aufgrund der gegenüber Pilotanlage A vergrößerten Anlagengeometrie wies die Pilotanlage B sehr hohe Katalysator-Umlaufraten auf, weshalb zahlreiche Versuchsreihen zur Ermittlung des optimalen Betriebsbereichs durchgeführt wurden. Auf Basis dieser Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass die bisher verwendeten Kegeldesigns zur Regelung der Umlaufrate bei bestimmten Betriebspunkten hohe Schwankungsbreiten aufwiesen. Aus diesem Grund wurde ein weiterer Kegel konstruiert, welcher die Eigenschaften der vorangegangenen Kegeldesigns verbessern sollte. Durch diese Modifikation und durch Variation anderer Betriebsparameter konnte das Katalysator-Regelsystem derart optimiert werden, sodass das C/O-Verhältnis der neu konstruierten Pilotanlage nun in einem weiten Betriebsbereich stationär einstellbar ist.

Bei der begleitend durchgeführten Feed- und Katalysatorstudie konnten die Möglichkeiten zur Regelung des Katalysatorumlaufs effektiv eingesetzt werden. Aufgrund der optimierten Betriebscharakteristik konnte die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse wesentlich erhöht werden. Darüber hinaus belegen die vorliegenden Versuchsergebnisse auch die uneingeschränkte Einsatzfähigkeit von Pilotanlage B. Die Variationen von Risertemperatur, C/O-Verhältnis und Feed-Rate konnten wesentliche Merkmale des katalytischen Konversionsprozesses zutage bringen. So konnte dargelegt werden, dass die Tendenz zur Koksbildung nur geringfügig von der Risertemperatur abhängig ist. Demgegenüber wird bei höheren C/O-Verhältnissen wesentlich mehr Koks gebildet, was jedoch vor allem auf den erhöhten Katalysator-Umlauf zurückzuführen ist. Der ausgewiesene Koksanteil ist diesbezüglich eigentlich nur scheinbar erhöht, da eine größere Menge an FCC-Produkten über die gestiegene Anzahl an Katalysatorporen als C/O-Koks in den Regenerator verschleppt wird. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass mit steigendem C/O-Verhältnis der Anteil des Crackgases zunimmt. Aufgrund der höheren Koksausbeute und der geringeren Benzinausbeute nimmt die Konversion jedoch nur geringfügig zu. Die Qualität der Produktgase kann dadurch ebenso nicht gesteigert werden. Bei der Verarbeitung von schweren Einsätzen kann sich die Erhöhung des C/O-Verhältnisses dennoch positiv auswirken, da der schwer verdampfbare Feed hierdurch wesentlich effektiver in die Gasphase überführt werden kann.

Die dargestellten Untersuchungsergebnisse dieser Dissertation zeigen auf, dass die Verarbeitung von schweren Einsätzen im FCC- bzw. RFCC-Prozess nach wie vor über ein hohes Potenzial verfügt. Die zukünftige Optimierung des katalytischen Konversionsprozesses wird dabei vor allem von zwei Kernkriterien begleitet. Einerseits ist die konstruktive Auslegung der FCC-Anlage maßgeblich für eine effiziente Prozessführung. Andererseits ermöglicht die stetige Weiterentwicklung der Katalysatoren die Verarbeitung von fossilen sowie biogenen Einsätzen mit hoher Komplexität. Darüber hinaus kann die Einsatzfähigkeit des Feeds über angepasste Vorbehandlungsschritte (Hydrierung, thermische Vorbehandlung) noch zusätzlich verbessert werden. Auf Basis dieser Faktenlage kann konstatiert werden, dass der FCC-Prozess auch zukünftig einen bedeutenden Beitrag für die Gewinnung von nachhaltigen sowie ressourcenschonend produzierten Energieträgern erbringen kann.

8. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
A/P	Aromaten/Paraffine
API	American Petroleum Institute
B/D	Barrels per day
BCH	Biochar
BCO	bioCRACK-Öl
BM	Biomasse
BP	British Petroleum
C/O	Catalyst/Oil
CCR	Conradson Carbon Residue
CHP	Combined Heat and Power
CREY	Calcined Rare Earth Y-Zeolite
DAO	Deasphalted oil
DIN	Deutsche Industrie Norm
EHI	Effective hydrogen index
EIA	Energy Information Administration
EN	Europäische Norm
FCC	Fluidized Catalytic Cracking
FID	Flammenionisationsdetektor
FT-IR	Fourier Transform-Infrarotspektrometer
GC	Gas Chromatograph
GSO	Geklärtetes Sumpföl
H/C	Hydrogen/Carbon
HCO	Heavy Cycle Oil
HDS	Hydrodesulfurierung
HOC	Heavy Oil Cracker
H-US-Y	Hydrogen - Ultra Stable - Y-Zeolite
IEA	International Energy Agency
IFP	Institut français du pétrole
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
ISO	International Organization for Standardization
LCO	Light Cycle Oil
LF	Liquid fuels
LPG	Liquefied Petroleum Gas
LR	Long Residue
MAT	Micro Activity Test
MD	Middle distillates
MOZ	Motor Oktan Zahl
MTBE	Methyl-tert-butylether
NDIR	Nichtdispersiver Infrarotsensor

Abkürzung	Bedeutung
PYO	Pyrolyseöl
R2R	Riser to Regenerator
RCC	Reduced Crude oil Conversion
RE-H-Y	Rare Earth - Hydrogen - Y-Zeolite
RE-USY	Rare Earth - Ultra Stable Y-Zeolite
RFCC	Resid Fluidized Catalytic Cracking
ROZ	Research Oktan Zahl
SG	Specific gravity
SimDest	Simulierte Destillation
TCC	Thermoform Catalytic Cracking
TOL	Trägeröl
UCS	Unit Cell Size
UOP	Universal Oil Products
UOP-K	K-Faktor (auch Watson K)
VGO	Vakuum Gasöl
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WWT	Waste water treatment
Z/M	Zeolith/Matrix
ZSM	Zeolite Socony Mobile

9. Symbolverzeichnis

Zeichen	Einheit	Bedeutung
a_0	Å	Größe der Elementarzelle
\dot{m}	kg/h	Massenstrom
ρ	kg/m ³	Dichte
ρ_0	kg/m ³	Dichte von Wasser (1 atm, 15,5 °C)
$d_{15,5\text{ °C}}$	1	relative Dichte
°API	1	relative Dichte von Rohöl
T	K	Temperatur in Kelvin
T_b	K	gewichtete Siedetemperatur in Kelvin
H/C _{eff}	1	effektiver Wasserstoffindex
ΔCoke	m%	Koksanteil auf C/O-Verhältnis bezogen
Koksausbeute	m%	absoluter Koksanteil
C/O	1	Katalysator/Öl-Verhältnis
p	mbar	Druck des Wirbelbetts
Δp	mbar	Differenzdruck
Δp_{max}	mbar	Druckverlust
Δt	s	Zeit der Unterbrechung
t	s	Zeit
V_{Ges}	m ³	Gesamtvolumen
A	m ²	Querschnittsfläche des Regenerators
ρ_p	kg/m ³	Dichte des Partikels
ρ_g	kg/m ³	Dichte des Gases
ε	1	Porosität
H	m	Betthöhe der Wirbelschicht
g	m/s ²	Erdbeschleunigung
m_p	kg	Masse der Partikel
β_{Reg}	1	Regeneratorleckage
β_{Ris}	1	Riserleckage
\dot{V}_{Ris}	Nl/min	Riservolumenstrom
\dot{V}_{Reg}	Nl/min	Regeneratorvolumenstrom
c	1	Konzentration (Volumsanteil)
$\alpha_{\text{Kühler}}$	1	Verteilungsfaktor des Kühlers
α_{Boden}	1	Verteilungsfaktor des Bodens
α_{Siphon}	1	Verteilungsfaktor des Siphons
Δh_1	m	Abstand Regeneratorbett zu Feed-Einleitrohrende
Δh_2	m	Abstand Feed-Einleitrohrende zu Riser-Eintritt
Δh_3	m	Abstand Riser-Eintritt zu Bodenplatte

10. Literaturverzeichnis

ACS, *The Houdry Process*. ACS Office of Public Outreach, Washington, (1996).

Adjaye, J.D. & Bakhshi, N.N., *Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil*. In: Part I: Conversion over various catalysts, *Fuel Process. Technol.* 45 (3), S. 161-83, (1995). DOI: 10.1016/0378-3820(95)00034-5.

Alkemade, U. & Paloumbis, S., *Novel FCC catalyst systems for resid processing*. *Studies in Surface Science and Catalysis Volume 100*, S. 339-54, (1996). ISBN: 978-0-444-82381-6. DOI: 10.1016/S0167-2991(96)80034-6.

Bhaskara Rao, B.K., *Modern Petroleum Refining Processes 5th Edition*. Oxford & IBH Publishing Company, New Delhi, (2013). ISBN: 8120417151.

Bielansky, P., *Alternative feedstocks in fluid catalytic cracking*. Dissertation, TU Wien, (2012).

Bielansky, P., Reichhold, A. & Schönberger, C., *Catalytic cracking of rapeseed oil to high octane gasoline and olefins*. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 49 (8), S. 873-80, (2010). ISBN: 0255-2701. DOI: 10.1016/j.cep.2010.04.012.

Bielansky, P., Weinert, A., Schönberger, C. & Reichhold, A., *Catalytic conversion of vegetable oils in a continuous FCC pilot plant*. In: *Fuel Processing Technology* 92 (12), S. 2305-11, (2011a). ISBN: 0378-3820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.07.021.

Bielansky, P., Reichhold, A. & Weinert, A., *Production of gasoline and gaseous olefins: catalytic co-cracking of pyrolysis oil residue*. In: *Proceedings of the Tenth Int. Conference on Circulating Fluidized Beds and Fluidization Technology*, S. 233-40, (2011b).

Boock, L.T. & Petti, T.F., *Catalyst Design for Resid Cracking Operation: Benefits of Metal Tolerance Technologies*. In: *Studies in Surface Science and Catalysis* 134, Elsevier Science B.V., Amsterdam, S. 201-08, (2001). ISBN: 978-0-444-50475-3.

BP p.l.c., *BP Energy Outlook 2016: Outlook to 2035*. London (UK), (2016).

Cejka, J., Corma, A. & Zones, S., *Zeolites and Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, (2010). ISBN: 978-3-527-32514-6.

Ceric, E., *Crude oil, processes and products*. IBC, Sarajevo, (2012). ISBN: 978-9958-9173-4-9.

DIN EN ISO 5163, *Mineralölerzeugnisse – Bestimmung der Klopfestigkeit von Otto- und Flugkraftstoffen – Motor-Verfahren (ISO 5163:2014)*. DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), Berlin, (2014).

DIN EN ISO 5164, *Mineralölerzeugnisse – Bestimmung der Klopfestigkeit von Ottokraftstoffen – Research-Verfahren (ISO 5164:2014)*. DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), Berlin, (2014).

- Doronin, V.P., Potapenko, O.V., Lipin, P.V. & Sorokina, T.P., *Catalytic cracking of vegetable oils and vacuum gas oil*. In: Fuel 106, S. 757-65, (2013). ISBN: 0016-2361.
DOI: 10.1016/j.fuel.2012.11.027.
- Dupain, X., Costa, D.J., Schaverien, C.J., Makkee, M. & Moulijn, J.A., *Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions*. In: Applied Catalysis B: Environmental 72, S. 44-61, (2007). ISBN: 0926-3373. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.10.005.
- EIA, *International Energy Outlook 2013 with Projections to 2040*. URL: <http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484%282013%29.pdf>, Washington, DC, (2013).
- EU, *RICHTLINIE 2009/30/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES*. Amtsblatt der Europäischen Union L 140/88, (5.6.2009).
- Fahim, M.A., Alsahhaf, T.A. & Elkilani, A., *Fundamentals of Petroleum Refining 1st Edition*. Elsevier, Amsterdam, (2010). ISBN: 978-0-444-52785-1.
- Feiner, R., Pucher, H. & Schwaiger, N., *Verflüssigung von Biomasse*. In: CEET Konkret 2014, TU-Graz, Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, (2014).
- Furimsky, E., *Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 169*. Elsevier, Amsterdam, S. 305-33, (2007). ISBN: 978-0-444-53084-4.
- Gary, J.H. & Handwerk, G.E., *Petroleum Refining: Technology and Economics Fourth Edition*. Marcel Dekker, New York, (2001). ISBN: 0-8247-0482-7.
- Grace, *Nektor-ULCC Catalyst Family*. W.R. Grace & Co.-Conn., (2014a).
- Grace, *Protagon Catalyst Family*. W.R. Grace & Co.-Conn., (2014b).
- Haag, W.O., Rodewald, P.G. & Weisz, P.B., *Conversion of biological material to liquid fuels*. US Patent 4,300,009, (1981).
- Hofbauer, H., *Intern zirkulierende Wirbelschichten - Grundlagen und Anwendungen*. Habilitation, TU Wien, (1993).
- Huber, G.W. & Corma, A., *Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. , Weinheim, (2007).
DOI: 10.1002/anie.200604504.
- IEA, *World Energy Outlook 2013*. IEA PUBLICATION, (2013).
- Ino, T. & Al-Khattaf, S., *Effect of unit cell size on the activity and coke selectivity of FCC catalysts*. Elsevier, Applied Catalysis A: General 142, S. 5-17, (1996). ISBN: 0926-860X.
- IPCC, *Summary for policymakers. In: Climate Change 2014: Impacts, Adaptation, and Vulnerability*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, USA, S. 1-32, (2014).
- Jones, D.S.J. & Pujado, P.R., *Handbook of Petroleum Processing*. Springer, Dordrecht, (2006). ISBN: 1-4020-2819-9.

- Kaltschmitt, M., Hartmann, H. & Hofbauer, H., *Energie aus Biomasse*. Springer, Heidelberg, (2009). ISBN: 978-3-540-85094-6. DOI: 10.1007/978-3-540-85095-3.
- Khouw, F.H.H., Tonks, G.V., Szetch, K.W., Van Els, A.C.C. & Van Hattem, A., *Akzo Cat. Symp. FCC.*, Scheveningen, S. 23-42, (1991).
- Lehmann, G.H., *Erdölsplaltung*. Hüthig & Dreyer, (1958).
- Leprince, P., *Petroleum Refining 3 Conversion Processes*. Editions Technip, Paris, (2001). ISBN: 2-7108-0779-3.
- Magee, J.S. & Mitchell, M.M., *Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology*. Elsevier Science Publishers B.V., Netherlands, (1993). ISBN: 0-444-89037-8.
- Marcilly, C.R. & Bonifay, R.R., *Catalytic cracking of resid feedstocks*. The Arabian Journal for Science and Engineering, Volume 21, Nummer 48, (1996).
- Meyers, R.A., *Handbook of Petroleum Refining Processes Third Edition*. McGraw-Hill Education, New York, (2004). ISBN: 9780071391092.
- Mollenhauer, K. & Tschöke, H., *Handbuch Dieselmotoren*. Springer-Verlag, Berlin, (2007). ISBN: 978-3-540-41237-7.
- Nguyen, T. & Skripek, M., *Hydrocarbon Technology International*. Sterling Publ. Ltd, London, S. 33-43, (1993).
- Oasmaa, A. & Peacocke, C., *A guide to physical property characterization of biomass derived fast pyrolysis liquids*. VTT, (2001). ISBN: 951-38-5878-2.
- O'Conner, P., *Catalytic Cracking: The future of an Evolving Process*. In: Fluid Catalytic Cracking VII: Materials, Methods and Process Innovations, Elsevier, Amsterdam, S. 227-51, (2007).
- O'Connor, P., Verlaan, J.P.J. & Yanik, S.J., *Challenges, catalyst technology and catalytic solutions in resid FCC*. Catalysis Today, Volume 43, Issues 3–4, Elsevier, S. 305-13, (1998). DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00159-X.
- O'Connor, P. & Yanik, S.J., *Resid FCC Operating Regimes and Catalyst Selection*. In: Catalysts in Petroleum Refining and Petrochemical Industries 1995, Elsevier Science B.V., S. 323-37, (1996).
- Pandey, A., Bhaskar, T., Stöcker, M. & Sukumaran, R., *Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass*. Elsevier, S. 355-81, (2015). ISBN: 978-0-444-63289-0.
- Pinho, A.R., Almeida, M.B.B., Mendes, F.L., Ximenes, V.L. & Casavechia, L.C., *Co-processing raw bio-oil and gasoil in an FCC-Unit*. In: Fuel Process. Technol. 131, S. 159-66, (2015). DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.11.008.
- Pucher, H., Schwaiger, N., Feiner, R., Ellmaier, L., Pucher, P., Chernev, B.S. & Siebenhofer, M., *Biofuels from liquid phase pyrolysis oil: a two-step hydrodeoxygenation (HDO) process*. In: Green Chem. 17, S. 1291-98, (2015). DOI: 10.1039/c4gc01741b.

- Raseev, S., *Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining*. Marcel Dekker, New York, (2003). ISBN: 0-8247-0952-7.
- Reichhold, A., *Entwicklung von Reaktions/Regenerationssystemen für Adsorptions/Desorptionsprozesse und für katalytisches Cracken auf der Basis von intern zirkulierenden Wirbelschichten*. Dissertation, TU Wien, (1996).
- Riazi, M.R., *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. ASTM International, West Conshohocken, (2005). ISBN: 0-8031-3361-8.
- Riediger, B., *Die Verarbeitung des Erdöles*. Springer-Verlag, Berlin, (1971). ISBN: 3-540-05241-0.
- Ritzberger, J., Pucher, P., Schwaiger, N. & Siebenhofer, M., *The bioCRACK process - a refinery integrated biomass-to-liquid concept to produce diesel from biogenic feedstock*. In: Chem. Eng. Trans. 39, S. 1189-94, (2014). DOI: 10.3303/CET1439199.
- Sadeghbeigi, R., *Fluid Catalytic Cracking Handbook 2nd Edition*. Gulf Publishing Company, Houston, Texas, (2000). ISBN: 0-88415-289-8.
- Sadeghbeigi, R., *Fluid Catalytic Cracking Handbook (Third Edition)*. Butterworth-Heinemann, Waltham, USA, (2012). ISBN: 978-0-12-386965-4. DOI: 10.1016/B978-0-12-386965-4.00034-3.
- Scherzer, J., *Octane Enhancing Zeolitic FCC Catalysts*. Marcel Dekker, Inc., New York, (1990). ISBN: 0-8247-8399-9.
- Schwaiger, N., Feiner, R., Pucher, H., Ellmaier, L., Ritzberger, J., Treusch, K., Pucher, P. & Siebenhofer, M., *BiomassPyrolysisRefinery - Herstellung von nachhaltigen Treibstoffen*. In: Chem. Ing. Tech. 2015, 87, No. 6, WILEY-VCH Verlag, S. 803-09, (2015a). DOI: 10.1002/cite.201400099.
- Schwaiger, N., Elliott, D.C., Ritzberger, J., Wang, H., Pucher, P. & Siebenhofer, M., *Hydrocarbon liquid production via the bioCRACK process and catalytic hydroprocessing of the product oil*. In: Green Chem. 17, S. 2487-94, (2015b). DOI: 10.1039/c4gc02344g.
- Schwaiger, N., Feiner, R., Zahel, K., Pieber, A., Witek, V., Pucher, P., Ahn, E., Wilhelm, P., Chernev, B., Schröttner, H. & Siebenhofer, M., *Liquid and Solid Products from Liquid-Phase Pyrolysis of Softwood*. In: Bioenerg. Res. 4, S. 294-302, (2011). DOI: 10.1007/s12155-011-9132-8.
- Schwaiger, N., Witek, V., Feiner, R., Pucher, H., Zahel, K., Pieber, A., Pucher, P., Ahn, E., Chernev, B., Schroettner, H., Wilhelm, P. & Siebenhofer, M., *Formation of liquid and solid products from liquid phase pyrolysis*. In: Bioresource Technology 124, S. 90-94, (2012). DOI: 10.1016/j.biortech.2012.07.115.
- Seidel, P., *Schweres Erdöl - ein alternativer Rohstoff zur Erzeugung von Treibstoffen*. expert verlag, Renningen - Malmsheim, (1994). ISBN: 3-8169-0871-3.

- Sims, R.E.H., Mabee, W., Saddler, J.N. & Taylor, M.J., *An overview of second generation biofuel technologies*. In: *Bioresour. Technol.* 101, S. 1570-80, (2010). DOI: 10.1016/j.biortech.2009.11.046.
- Sorda, G., Banse, M. & Kemfert, C., *An overview of biofuel policies across the world*. In: *Energy Policy* 38, S. 6977-88, (2010). DOI: 10.1016/j.enpol.2010.06.066.
- Speight, J.G., *The Chemistry and Technology of Petroleum 4th Edition*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, (2006). ISBN: 0-8493-9067-2.
- Speight, J.G., *Enhanced Recovery Methods for Heavy Oil and Tar Sands*. Gulf Publishing Company, Houston, Texas, (2009). ISBN: 1-933762-25-X. DOI: 10.1016/B978-1-933762-25-8.50001-8.
- Speight, J.G. & Özüm, B., *Petroleum Refining Processes*. Marcel Dekker, Inc., New York, (2002). ISBN: 0-8247-0599-8.
- Strasburger, E., Noll, F., Schenk, H. & Schimper, A.F.W., *Lehrbuch der Pflanzenwissenschaften*. Springer-Verlag, Berlin, (2014). ISBN: 978-3-642-54434-7. DOI: 10.1007/978-3-642-54435-4.
- Van den Eynde, A.-L., Knaepkens, T. & Melin, M., *Nektor-ULCC case study at Total Antwerp*. URL: https://grace.com/catalysts-and-fuels/en-us/Documents/Nektor_Article.pdf, abgerufen am 4.4.2016, (2012).
- W.R. Grace & Company, *FCC Technology Workshop*, Worms, (2010).
- Wear, C.C., *Catalagram 106: Coke Selectivity Fundamentals*. W. R. Grace & Co.-Conn., Columbia, (2009).
- Weinert, A., *Durchführung von Crackversuchen an einer Technikumsanlage im Rahmen der Entwicklung eines FCC-Konzepts mit Aspekten der Nachhaltigkeit*. Dissertation, TU Wien, (2013).
- Weinert, A., Reichhold, A., Bielansky, P., Schönberger, C. & Schumi, B., *Bio-Gasoline from Jatropha-Oil*. In: *Proceedings of the Tenth Int. Conference on Circulating Fluidized Beds and Fluidization Technology*, Sunriver, Oregon, USA: ECI, New York, S. 201-08, (2011). ISBN: 978-1-4507-7082-5.
- Wilson, J.W., *Fluid Catalytic Cracking Technology and Operation*. Pennwell Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, (1997). ISBN: 0-87814-710-1.
- Wormsbecher, R., Cheng, W.-C. & Wallenstein, D., *Catalagram 108: Role of the Rare Earth Elements in Fluid Catalytic Cracking*. W. R. Grace & Co.-Conn., Columbia, (2010).

11. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Chronologische Entwicklung der Rohölqualität (Ceric, 2012).....	2
Abbildung 2: Kapazität der weltweit installierten RFCC-Anlagen (Jones & Pujado, 2006)	3
Abbildung 3: Erste katalytische Crackanlage bei Marcus Hook (Pennsylvania, USA) anno 1938 (ACS, 1996).....	5
Abbildung 4: Schema des Houdry-Prozesses anno 1936 (Bhaskara Rao, 2013)	6
Abbildung 5: Der Airlift Thermofor-Catalytic-Cracking-Prozess anno 1943 (Raseev, 2003) ...	7
Abbildung 6: Der Houdriflow-Prozess anno 1947 (Lehmann, 1958).....	8
Abbildung 7: Schema der Modell I FCC-Anlage anno 1942 (Magee & Mitchell, 1993)	9
Abbildung 8: Schema einer modernen Raffinerie (Fahim et al., 2010)	11
Abbildung 9: Fließschema eines FCC-Prozesses in Anlehnung an (Fahim et al., 2010)	12
Abbildung 10: Carbokationen.....	17
Abbildung 11: Schema der Produktbildung (Fahim et al., 2010).....	21
Abbildung 12: Struktur eines Y-Zeoliths (Fahim et al., 2010)	31
Abbildung 13: Schematische Struktur des ZSM-5-Zeoliths (Scherzer, 1990).....	31
Abbildung 14: UCS vs. Si/Al-Verhältnis (Jones & Pujado, 2006).....	33
Abbildung 15: Effekt der UCS auf das Crackverhalten (Jones & Pujado, 2006)	34
Abbildung 16: Produktselektivität bei Variation des Z/M-Verhältnisses (W.R. Grace & Company, 2010)	34
Abbildung 17: Formselektivität (Scherzer, 1990).....	35
Abbildung 18: Optimale Konversion (Speight, 2006).....	39
Abbildung 19: Verlauf der Produktbildung (Cejka et al., 2010).....	39
Abbildung 20: FCC-Anlagen von Kellogg (Leprince, 2001)	42
Abbildung 21: Inneres und äußeres Kat-Kühlsystem (Marcilly & Bonifay, 1996).....	43
Abbildung 22: Shell LR-FCC (Marcilly & Bonifay, 1996)	43
Abbildung 23: Ashland-UOP RCC-Anlage (Gary & Handwerk, 2001)	44
Abbildung 24: IFP-Stone & Webster R2R-Prozess (Leprince, 2001).....	46
Abbildung 25: Anilin.....	49
Abbildung 26: Rückstandsfraktionen 370+ °C - Eigenschaften im Verhältnis zur Prozessfähigkeit (Khouw et al., 1991)	52
Abbildung 27: Zusammensetzung von trockener Pflanzensubstanz in Anlehnung an (Kaltschmitt et al., 2009)	54
Abbildung 28: Architektur der Poren bei einem RFCC-Katalysator (Cejka et al., 2010).....	58
Abbildung 29: Relative Aktivität der verschiedenen Porengrößen (Marcilly & Bonifay, 1996)	58
Abbildung 30: Einfluss des Z/M-Verhältnisses auf Delta-Coke (Furimsky, 2007)	60
Abbildung 31: Effekt von Delta-Coke (Wear, 2009).....	61
Abbildung 32: Effekt der Feed-Qualität auf Delta-Coke (Furimsky, 2007).....	63
Abbildung 33: Pilotanlage A	65
Abbildung 34: Fließschema von Pilotanlage A	68
Abbildung 35: Pilotanlage B.....	70
Abbildung 36: R&I-Fließschema von Pilotanlage B.....	71

Abbildung 37: Charakterisierung des Einzugsbereichs	72
Abbildung 38: Siedeverlauf des hydrierten Vakuumgasöls.....	76
Abbildung 39: Siedeverlauf des unhydrierten Feeds.....	78
Abbildung 40: Konstitutionsschema von Lignin, (Strasburger et al., 2014)	79
Abbildung 41: Schema des bioCRACK-Prozesses (Ritzberger et al., 2014)	80
Abbildung 42: Massenbilanz des biogenen Kohlenstoffs von Fichtenholz bei 375 ° (Ritzberger et al., 2014).....	81
Abbildung 43: Veränderung des Regeneratordrucks während der Umlaufratenmessung	89
Abbildung 44: Gesamtkonversion bei unterschiedlichen Mischungen von Nektor und ProtAgon, $T_{Riser}=535\text{ °C}$	92
Abbildung 45: Gaszusammensetzung (feedbezogen) bei unterschiedlichen Mischungen von Nektor und ProtAgon, $T_{Riser}=535\text{ °C}$	93
Abbildung 46: Gaszusammensetzung (gasbezogen) bei unterschiedlichen Mischungen von Nektor und ProtAgon, $T_{Riser}=535\text{ °C}$	94
Abbildung 47: Gesamtkonversion von Lignin in GSO ($T_{Riser}=550\text{ °C}$, e-Space)	98
Abbildung 48: Gaszusammensetzung von Lignin in GSO ($T_{Riser}=550\text{ °C}$, e-Space)	100
Abbildung 49: Gesamtkonversion bei Variation des C/O-Verhältnisses von GSO/VGO 50 % ($T_{Riser}=550\text{ °C}$, e-Space).....	101
Abbildung 50: Gaszusammensetzung bei Variation des C/O-Verhältnisses von GSO/VGO 50 % ($T_{Riser}=550\text{ °C}$, e-Space).....	102
Abbildung 51: Gesamtkonversion von Holz 1 ($T_{Riser}=550\text{ °C}$, ProtAgon).....	105
Abbildung 52: Gaszusammensetzung von Holz 1 ($T_{Riser}=550\text{ °C}$, ProtAgon).....	106
Abbildung 53: Gesamtkonversion von Holz 2 ($T_{Riser}=550\text{ °C}$, ProtAgon).....	107
Abbildung 54: Gaszusammensetzung von Holz 2 ($T_{Riser}=550\text{ °C}$, ProtAgon).....	108
Abbildung 55: Gesamtkonversion von Holz 3 ($T_{Riser}=550\text{ °C}$, ProtAgon).....	109
Abbildung 56: Gaszusammensetzung von Holz 3 ($T_{Riser}=550\text{ °C}$, ProtAgon).....	110
Abbildung 57: Gesamtkonversion von Stroh ($T_{Riser}=550\text{ °C}$, ProtAgon).....	111
Abbildung 58: Gaszusammensetzung von Stroh ($T_{Riser}=550\text{ °C}$, ProtAgon).....	112
Abbildung 59: Vergleich der Konversion ($T_{Riser}=550\text{ °C}$, ProtAgon)	113
Abbildung 60: Vergleich der Koksausbeute ($T_{Riser}=550\text{ °C}$, ProtAgon)	114
Abbildung 61: Gasverteilung bei Variation des Riservolumenstroms	121
Abbildung 62: Gasverteilung bei Variation der Querschnittsfläche.....	122
Abbildung 63: Gasverteilung bei Variation der Feed-Einleitrohlänge	123
Abbildung 64: Gasverteilung bei Variation des Bodenvolumenstroms.....	124
Abbildung 65: Gasverteilung bei Variation des Siphonvolumenstroms.....	125
Abbildung 66: Gasverteilung bei Variation des Regeneratorvolumenstroms	126
Abbildung 67: Gasverteilung bei Variation des Kühlerstroms.....	127
Abbildung 68: Kegel A von Bielansky (2012), Maße in [mm].....	128
Abbildung 69: Kegel B von Bielansky (2012), Maße in [mm].....	129
Abbildung 70: Umlaufraten bei Variation des Riservolumenstroms und der freien Querschnittsfläche.....	131
Abbildung 71: Umlaufrate bei Variation der freien Querschnittsfläche und des Riservolumenstroms	132

Abbildung 72: Umlaufrate bei Variation des Bodenvolumenstroms und der freien Querschnittsfläche.....	133
Abbildung 73: Umlaufrate bei Variation der Feed-Einleitrohrlänge und des Riservolumenstroms	134
Abbildung 74: Modifizierter Kegel C, Maße in [mm]	135
Abbildung 75: Kegelstellung und freie Riser-Querschnittsfläche.....	135
Abbildung 76: Variation der Katalysatormasse	137
Abbildung 77: Umlaufrate bei Variation der Kegelstellung.....	138
Abbildung 78: Temperaturverhalten bei Variation der Kegelstellung ($V_{Riser}=10$ NI/min)....	139
Abbildung 79: Temperaturverhalten bei Variation der Kegelstellung ($V_{Riser}=20$ NI/min)....	139
Abbildung 80: Umlaufrate bei Variation der Kegelstellung und des Bodenvolumenstroms ($V_{Riser}=10$ NI/min)	141
Abbildung 81: Umlaufrate bei Variation der Kegelstellung und des Bodenvolumenstroms ($V_{Riser}=20$ NI/min)	142
Abbildung 82: Gesamtkonversion bei Variation der Risertemperatur (hydr. VGO mit 2,4 kg/h, e-Space)	144
Abbildung 83: Gaszusammensetzung bei Variation der Risertemperatur (hydr. VGO mit 2,4 kg/h, e-Space)	146
Abbildung 84: Gesamtkonversion bei Variation des C/O-Verhältnisses (hydr. VGO mit 2,4 kg/h, $T_{Riser}=550$ °C, e-Space)	147
Abbildung 85: Gaszusammensetzung bei Variation des C/O-Verhältnisses (hydr. VGO mit 2,4 kg/h, $T_{Riser}=550$ °C, e-Space)	148
Abbildung 86: Gesamtkonversion bei Variation der Risertemperatur (hydr. VGO mit 2,4 kg/h, ProtAgon).....	149
Abbildung 87: Gaszusammensetzung bei Variation der Risertemperatur (hydr. VGO mit 2,4 kg/h, ProtAgon).....	150
Abbildung 88: Zusammensetzung und Oktanzahlen der Benzinfraktion bei Variation der Risertemperatur (hydr. VGO mit 2,4 kg/h, ProtAgon).....	151
Abbildung 89: Gesamtkonversion bei Variation des C/O-Verhältnisses (hydr. VGO mit 2,4 kg/h, $T_{Riser}=550$ °C, ProtAgon)	152
Abbildung 90: Gaszusammensetzung bei Variation des C/O-Verhältnisses (hydr. VGO mit 2,4 kg/h, $T_{Riser}=550$ °C, ProtAgon)	153
Abbildung 91: Gesamtkonversion bei Variation der Risertemperatur (unhydr. Feed mit 2,45 kg/h, Nektor).....	154
Abbildung 92: Gaszusammensetzung bei Variation der Risertemperatur (unhydr. Feed mit 2,45 kg/h, Nektor).....	155
Abbildung 93: Zusammensetzung und Oktanzahlen der Benzinfraktion bei Variation der Risertemperatur (unhydr. Feed mit 2,45 kg/h, Nektor).....	156
Abbildung 94: Gesamtkonversion bei Variation der Risertemperatur (unhydr. Feed mit 3,70 kg/h, Nektor).....	157
Abbildung 95: Gaszusammensetzung bei Variation der Risertemperatur (unhydr. Feed mit 3,70 kg/h, Nektor).....	158

Abbildung 96: Gesamtkonversion bei Variation des C/O-Verhältnisses (unhydr. Feed mit 2,45 kg/h, $T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, Nektor).....	159
Abbildung 97: Gaszusammensetzung bei Variation des C/O-Verhältnisses (unhydr. Feed mit 2,45 kg/h, $T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, Nektor).....	160
Abbildung 98: Zusammensetzung und Oktanzahlen der Benzinfraktion bei Variation des C/O-Verhältnisses (unhydr. Feed mit 2,45 kg/h, $T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, Nektor).....	161
Abbildung 99: Gesamtkonversion bei Variation der Feed-Rate (unhydr. Feed, $T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, Nektor)	162
Abbildung 100: Gaszusammensetzung bei Variation der Feed-Rate (unhydr. Feed, $T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, Nektor)	163
Abbildung 101: Zusammensetzung und Oktanzahlen der Benzinfraktion bei Variation der Feed-Rate (unhydr. Feed, $T_{\text{Riser}}=550\text{ °C}$, Nektor)	164

12. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eingesetzte Rohölqualität in den europäischen Raffinerien (Ceric, 2012)	2
Tabelle 2: Einfluss der Hydrierung auf das FCC-Produktspektrum (Nguyen & Skripek, 1993)	25
Tabelle 3: Produkt-Lumps	26
Tabelle 4: Klassifizierung von schweren Einsätzen in Anlehnung an (Furimsky, 2007)	51
Tabelle 5: Vergleich von typischen Pyrolyseölen aus Holz (Huber & Corma, 2007)	55
Tabelle 6: Delta-Coke beim FCC- und RFCC-Prozess (Wear, 2009)	63
Tabelle 7: Kenndaten von Pilotanlage A	67
Tabelle 8: Kenndaten von Pilotanlage B	69
Tabelle 9: Parameter von ProtAgon im Gleichgewichtszustand (OMV-Analyse)	74
Tabelle 10: Parameter von Nektor im Gleichgewichtszustand (OMV-Analyse)	75
Tabelle 11: Spezifikationen des hydrierten Vakuumgasöls (OMV-Analyse)	77
Tabelle 12: Spezifikationen des unhydrierten Feeds (OMV-Analyse)	78
Tabelle 13: Elementare Zusammensetzung der bioCRACK Produkte (Feiner et al., 2014) ...	82
Tabelle 14: Prozessbedingung bei den einzelnen Fallstudien	83
Tabelle 15: Eigenschaften der untersuchten bioCRACK-Fallstudien	83
Tabelle 16: Konfiguration Gas-GC	86
Tabelle 17: Konfiguration SimDest-GC	87
Tabelle 18: Lump-Modell	88
Tabelle 19: Temperatureinstellung für die Gasverteilungsmessungen	119
Tabelle 20: Betriebspunkte für die Gasverteilungsmessungen	120
Tabelle 21: Betriebseinstellung für die Umlaufratenmessungen	130
Tabelle 22: Betriebspunkte für die Umlaufratenmessungen	130
Tabelle 23: Betriebseinstellung für die Variation der Katalysatormasse	136
Tabelle 24: Betriebseinstellung für die Umlaufratenmessung mit dem modifizierten Kegel C	138
Tabelle 25: Definition der Betriebscharakteristik	140

Appendix A: Publikationen

Publikation I

M. Berchtold, A. Reichhold, J. Fimberger

"Start-up of an Advanced FCC Pilot Plant with Internally Circulating Fluidized Bed"

Vortrag und Poster: CFB-11 - 11th International Conference on Fluidized Bed Technology, Beijing, China, 14.05.2014 - 17.05.2014

in: Proceedings of the 11th International Conference on Fluidized Bed Technology, (2014), S. 233-238, ISBN: 978-7-122-20169-0

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

Mark Berchtold^{1*}, Alexander Reichhold¹, 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. Leakage between regenerator and riser reactor was determined and satisfactory results were obtained. Due to the high importance of the C/O-ratio 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. 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 gasoil (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 (Reichhold et al., 2002), and results with different catalysts and feedstocks were very encouraging (Bielansky et al., 2011). 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).

One of the main objectives was to increase the regenerator capacity since this was the limiting part in the old pilot plant. A higher combustion capacity allows the increase of through put and the processing of heavier feedstocks which tend to increased coke formation. To increase flexibility of the riser temperature, a cooling device was implemented below the regenerator. Due to the arrangement of the internal CFB design a strong heat coupling between the riser and the regenerator system can be observed. This cooling device decouples riser and regenerator thermally. Since the catalyst-to-oil-ratio (C/O-ratio) has a big influence on the cracking reactions, a special cone system was installed to regulate the catalyst flow into the riser. With this configuration, the catalyst circulation rate can be influenced during operation by a variation of the cross sectional inlet area of the riser. Additionally, two catalyst sampling points were added. Sampling probes from regenerated and coke-loaded catalyst can be withdrawn through this system. The implementation of a programmable logic controller ensures a proper monitoring of the whole process.

The objective of the present work was to validate the operability of the advanced pilot plant. First of all, leakage between regenerator and riser reactor was determined by tracer gas measurements. Due to the high importance of the C/O-ratio the impact of different factors on the circulation rate was evaluated. A variation of the cross sectional inlet area of the riser by a cone has proven to be effective. The influence of the riser superficial velocity on the circulation rate was investigated for three different riser inlet areas. Finally, test runs with hydro treated VGO and equilibrium catalyst were carried out at standard operating condition. To demonstrate the effectiveness of the installed cone the C/O-ratio was varied between 10 and 50 during operation.

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.

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.

Gas leakages between reaction and regeneration zone were identified by tracer gas measurements at standard operating condition. Therefore, carbon dioxide was used as a tracer gas. Each of the five areas (riser, regenerator, cooler, bottom, siphon) was individually fluidized by carbon dioxide while the remaining ones were fluidized by nitrogen. In each case carbon dioxide content was detected by a gas analyzer in product and flue gas. By means

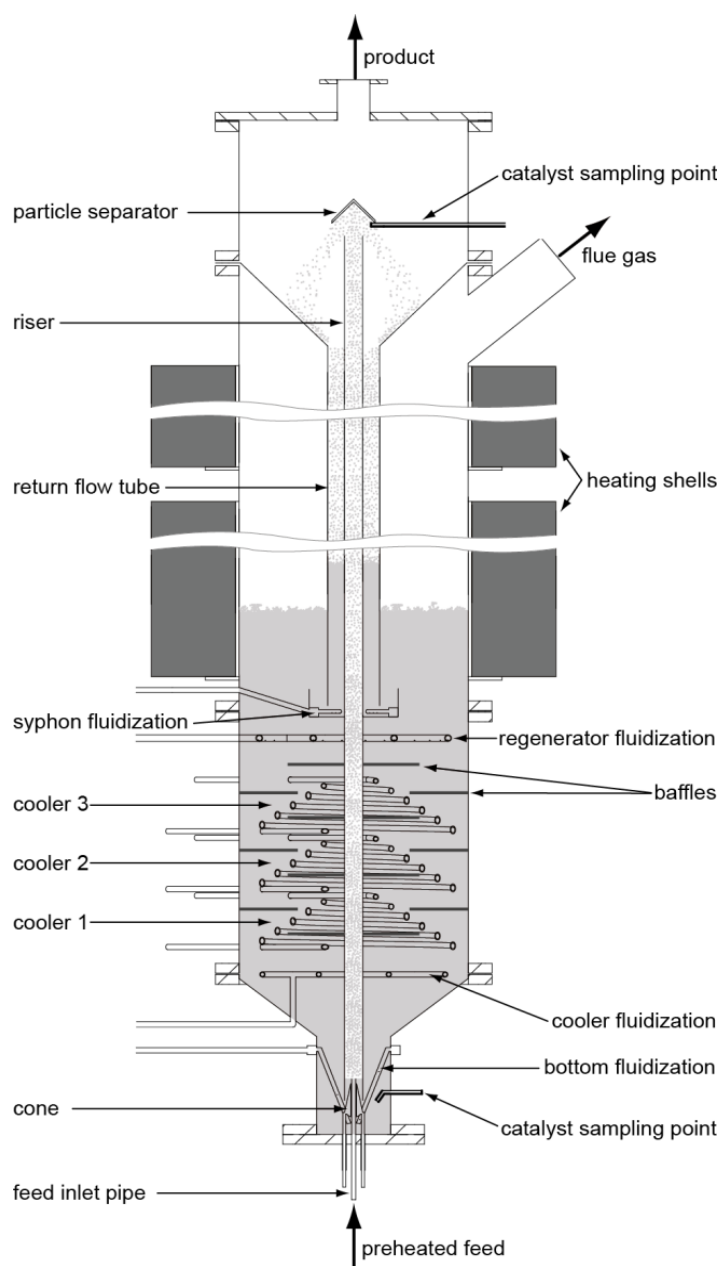


Fig. 1. Advanced FCC pilot plant

of a mass-balance over the pilot plant the gas distribution between reaction and regeneration zone can be calculated.

Standard operating condition was defined according to the large scale FCC plant at OMV refinery in order to obtain a comparable product distribution (see Table 1).

Table 1: Benchmark data

Height	3.2 m	Riser temperature	
Riser length	2.505 m	- standard operating condition	550°C
Riser diameter	0.0215 m	- possible range	400-700°C
Regenerator diameter	0.33 m	Regenerator temperature	
Catalyst	commercial E-Cat	- standard operating condition	680°C
	shape selective zeolite	- possible range	550-800°C
Catalyst mass	40-65 kg	Feed rate	2-8 kg/h
Catalyst spectrum	20-200 μm	Riser residence time	~ 1 s
Pressure	ambient	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-zeolite 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 Lump-model is used to characterize all upcoming products (Table 2). The gas fraction consists of carbon dioxide (usually below 0.1 vol%) 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: Lump-model

Fraction	Lump	Composition, Boiling range	Analysis method
Gas fraction	Crack gas	C ₁ -C ₄	GC
	CO ₂		GC
Liquid fraction	Gasoline	<215°C	GC (SimDist)
	LCO	215-350°C	GC (SimDist)
	Residue	>350°C	GC (SimDist)
Solid fraction	Coke		Gas analyzer (flue gas)

The gaseous product is analyzed by a GC with two columns and detectors. Gaseous hydrocarbons are determined by a capillary column and a flame ionization detector while nitrogen and carbon dioxide are determined via a capillary column and a thermal conductivity detector. The liquid organic phase is analyzed by the means of a simulated distillation (SimDist) which is a GC with capillary column and a flame ionization detector. It must be noted that the C₅ and C₆ hydrocarbons cannot be condensed completely. A certain amount is determined in the gaseous phase and is attributed to the gasoline lump.

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

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

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

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

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 pressure gradient and the geometry of the regenerator the circulation rate can be calculated as shown in Eqs. (3) and (4):

$$A_{\text{regenerator}} * \Delta p_{\text{regenerator}} \approx \dot{m}_{\text{catalyst}} * g \quad (3)$$

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

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

First, leakage between regenerator and riser reactor was determined by tracer gas measurements at standard operating condition (see Fig. 2).

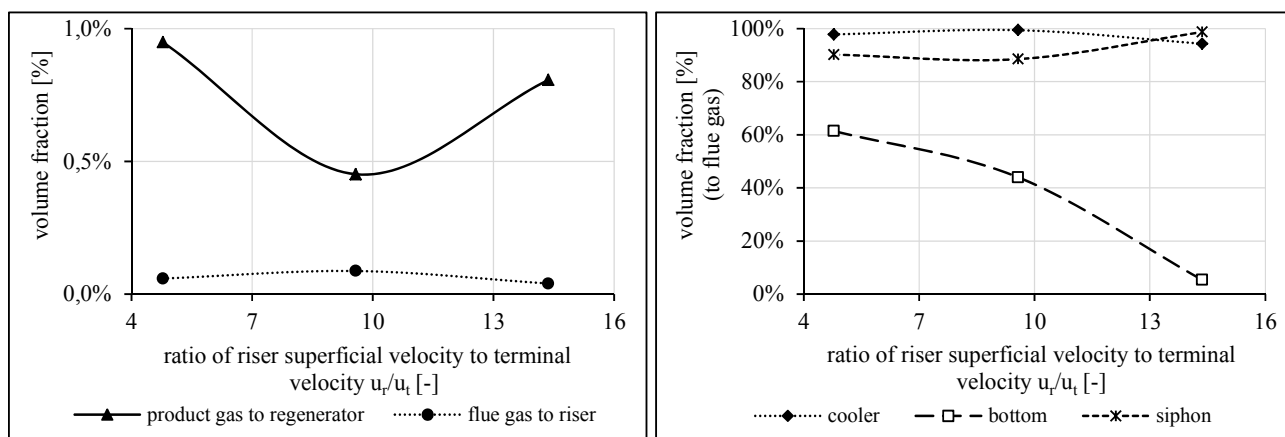


Fig. 2. (a) Leakage between riser and regenerator, (b) Distribution of auxiliary fluidization gases

Fig. 2a shows the leakage 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 below 1 % over the entire variation and also very low. Fig. 2b depicts the volume fraction of each auxiliary fluidization gas which exits the pilot plant through the flue gas. 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 volume fraction 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.

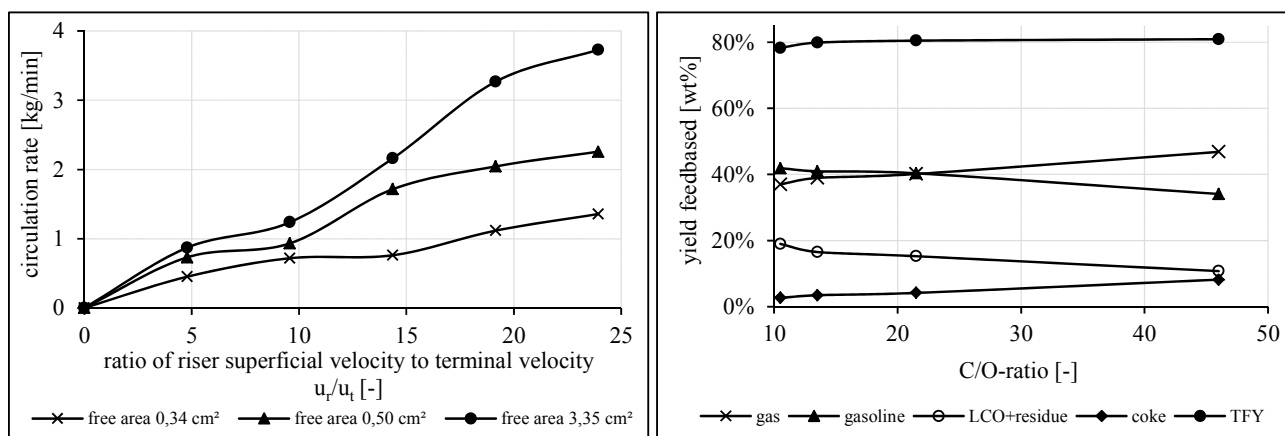


Fig. 3. (a) Circulation rate depending on riser velocity and cross sectional area, (b) Influence of C/O-ratio on yields

The influence of the riser superficial velocity on the circulation rate was determined for three different cross sectional areas (see Fig. 3a). Thereby the free cross sectional area of the riser inlet 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. 3b depicts the main product lumps as a function of the C/O-ratio. All experiments were conducted with hydro treated VGO at standard operating condition. Three analyses of liquid and gaseous products were done and the results averaged. The feed rate was set to 2.5 kg/h. The TFY (crack gas + gasoline) is slightly increased for higher C/O-

ratios. The amount of liquid products decreases at higher C/O-ratios whereas the amount of gaseous products increases simultaneously. As a result of this the yield of olefins is also increased which is appreciated. The combined LCO+residue lump decreases nearly to the same extent as the gasoline lump. Due to the rising C/O-ratio formation of short chained hydrocarbons is more pronounced. In accordance with the increased formation of crack gas the coke yield is increased too.

CONCLUSIONS

The advanced 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 of the riser superficial velocity. These tracer gas measurements show that there will be no serious negative influence on the product quality and no security problems (explosion) will occur during operation. The impact of different factors on the circulation rate was evaluated. A variation of the cross sectional inlet area of the riser by a cone has proven to be effective. With this newly installed cone the circulation rate can be influenced individually for each feedstock. A big advantage of this technology compared to other mentioned options is that the circulation rate can be adjusted during operation. 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 TFY. The gas and the coke lumps increased both significantly; however, the gasoline and LCO+residue lumps decreased. As a result of the increased gas lump the yield of olefins is also increased. Based on these results the advanced plant can be used for testing different feedstocks and catalysts. Due to the high flexibility concerning process parameters the operating conditions of the advanced pilot plant can be adjusted similar to industrial plants when processing bio-feedstocks. An interesting way in the future would be co-processing of bio-feedstocks in existing FCC plants. Thereby much lower investments are required compared to other technologies.

NOTATIONS

m	mass flow, kg/h	g	gravimetric constant m/s ²	FCC	fluid catalytic cracking
m	mass, kg	u _r	riser superficial velocity, m/s	VGO	vacuum gasoil
A	area, m ²	u _t	terminal velocity, m/s	LCO	light cycle oil
p	pressure, Pa	GC	gas chromatograph	CFB	circulating fluidized bed
t	time, s	SimDist	simulated distillation	TFY	total fuel yield

REFERENCES

- Bielansky, P. 2012. Alternative Feedstocks in Fluid Catalytic Cracking, PhD Thesis, Institute for Chemical Engineering, Vienna University of Technology.
- Bielansky, P., Weinert, A., Schönberger, C., Reichhold, A. 2011. Gasoline and gaseous hydrocarbons from fatty acids via catalytic cracking, in: Biomass Conversion and Biorefinery, Vol. 2-1, 53-61.
- 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., 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.
- 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., Strauss, T., Ramakrishnan, C. 2002. Oils from biological sources as possible feedstocks for FCC-Processes, in: 7th International Conference on Circulating Fluidized Beds, Proceedings, Niagara Falls, Canada, 913-920.

Publikation II

M. Berchtold, J. Fimberger, A. Reichhold, P. Pucher

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

in: Fuel Processing Technology, 142 (2016), S. 92-99; ISSN: 0378-3820



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 lignocellulosic 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

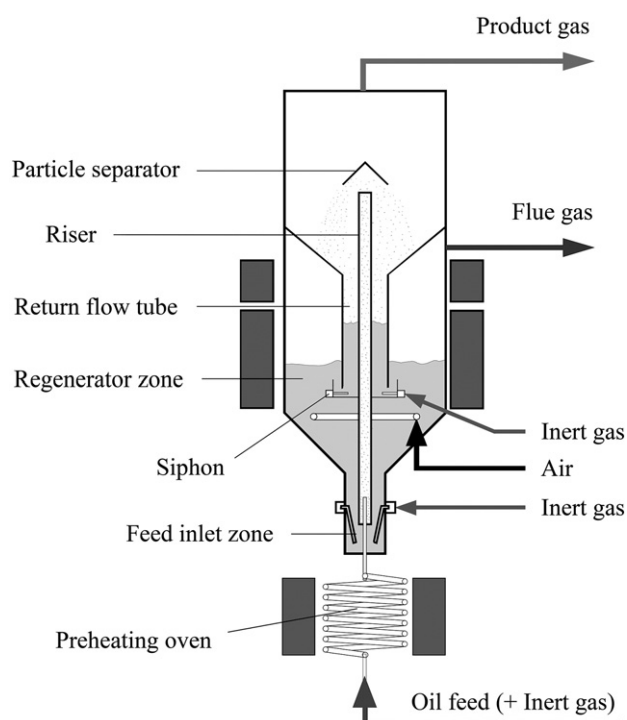


Fig. 1. FCC pilot plant scheme.

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 Nl/min
Fluidization siphon	8 Nl/min
Fluidization regenerator	29 Nl/min
Flue gas oxygen	1–2 vol.%

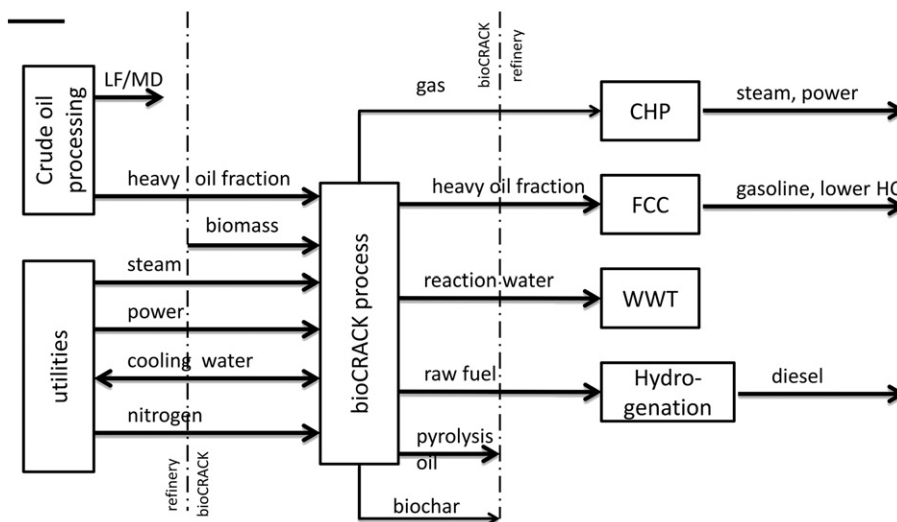


Fig. 2. Scheme of the bioCRACK process [7].

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

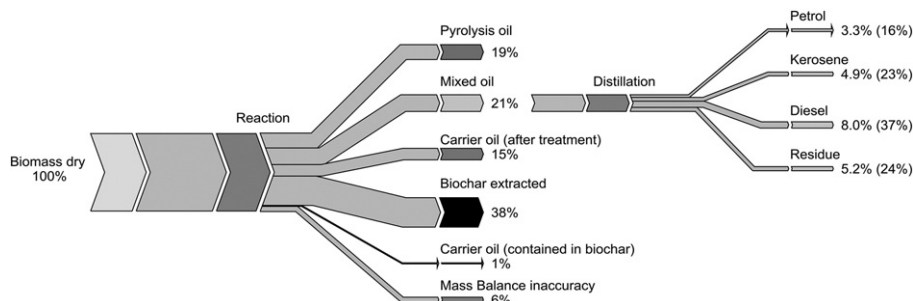


Fig. 3. Bio-carbon mass balance of spruce wood at 375 °C [7].

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

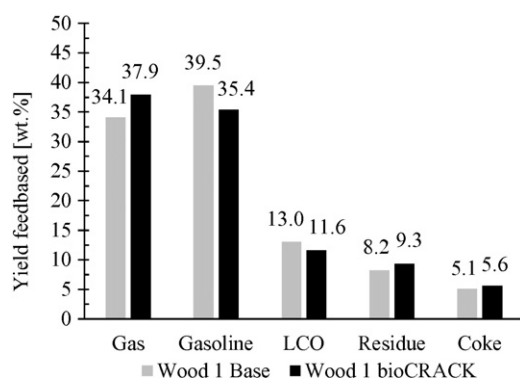


Fig. 4. Product yields of Wood 1.

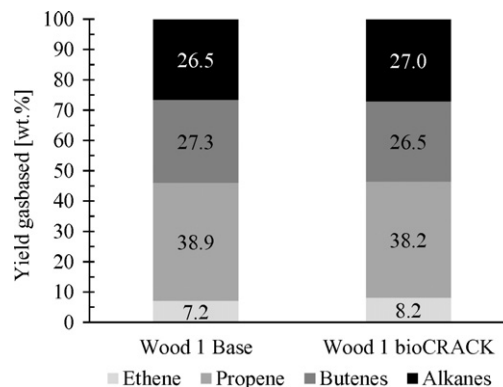


Fig. 5. Gas composition of Wood 1.

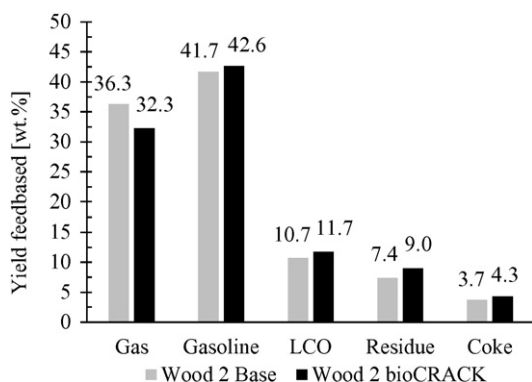


Fig. 6. Product yields of Wood 2 (post-hydrated).

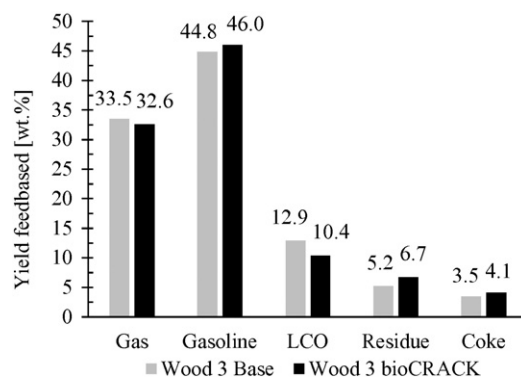


Fig. 8. Product yields of Wood 3 (pre-hydrated).

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

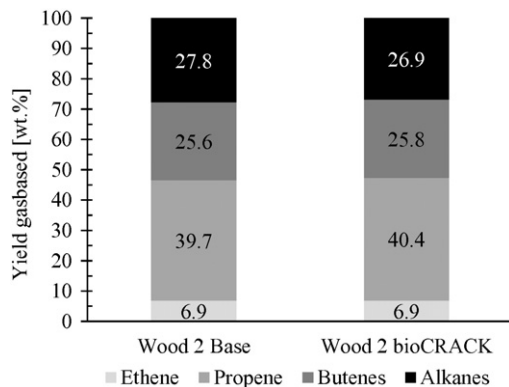


Fig. 7. Gas composition of Wood 2.

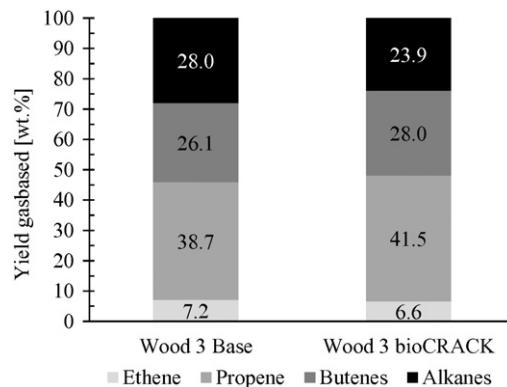


Fig. 9. Gas composition of Wood 3.

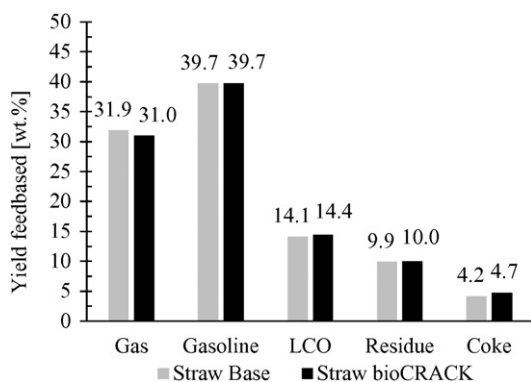


Fig. 10. Product yields of Straw.

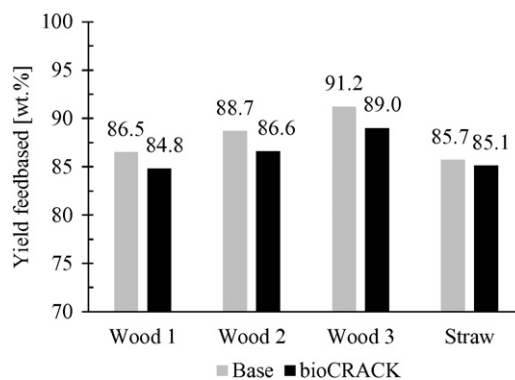


Fig. 12. Total fuel yields.

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.

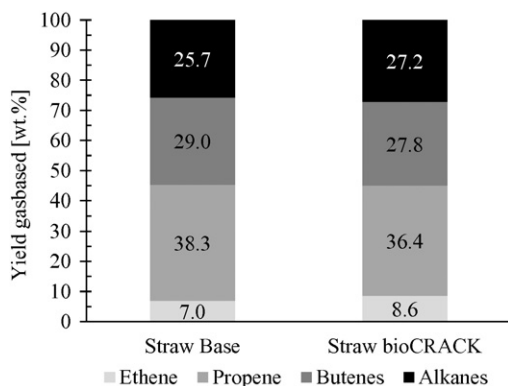


Fig. 11. Gas composition of Straw.

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.org2013.
- [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 III

J. Fimberger, M. Berchtold, A. Reichhold

"Improved Fully Continuous FCC Pilot Plant for Conversion of Biomass"

Poster: 22nd European Biomass Conference and Exhibition, Hamburg, Deutschland,
23.06.2014-26.06.2014

in: Proceedings of the 22nd European Biomass Conference and Exhibition, (2014),
Paper-Nr. 3CV.2.43, S. 1192-1197, ISBN: 978-88-89407-52-3

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.

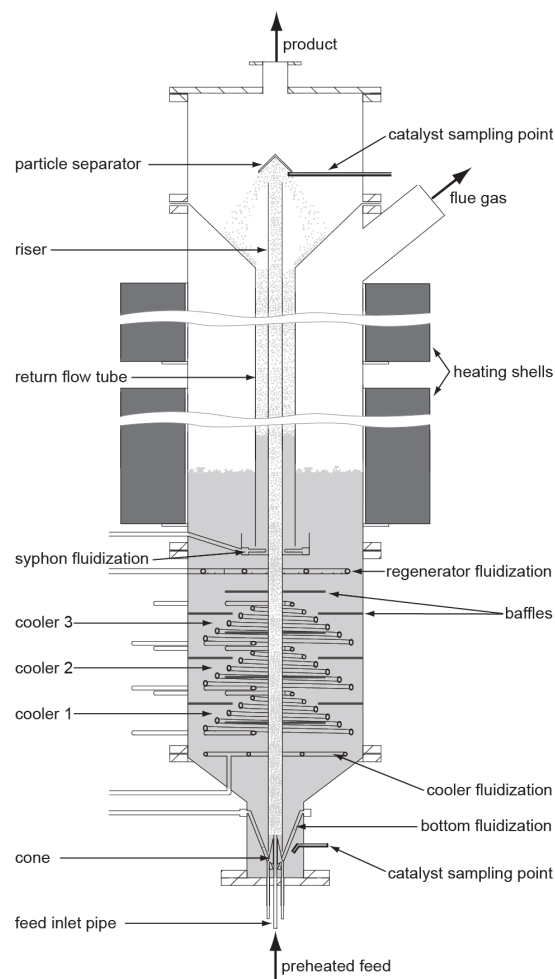


Figure 1: Scheme of the improved FCC pilot plant

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:

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

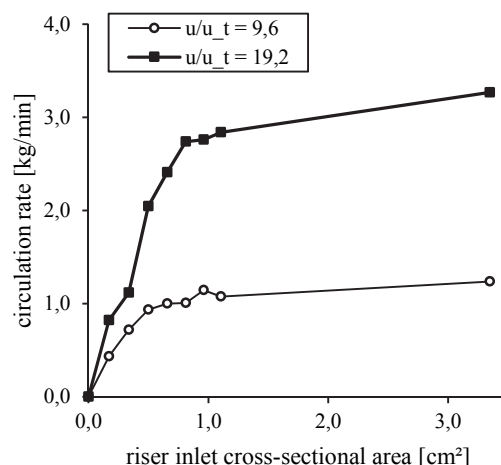
The circulation rate can be determined during operation. This can be done by switching off the syphon fluidization for a defined period of time. The catalyst circulation is interrupted and catalyst accumulates in the return flow tube. The bed height (mass of catalyst) in the regenerator decreases, what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

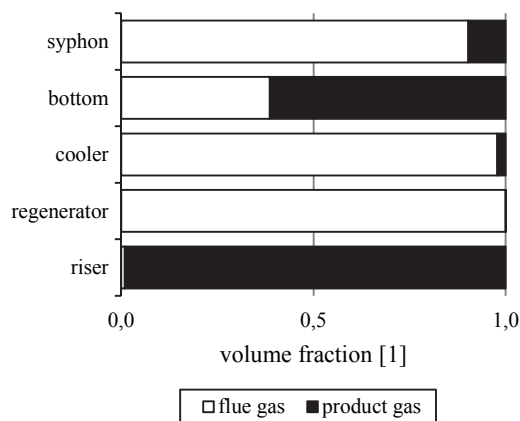
During the startup of the new pilot plant numerous experiments were conducted to test and confirm the specified objectives.

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

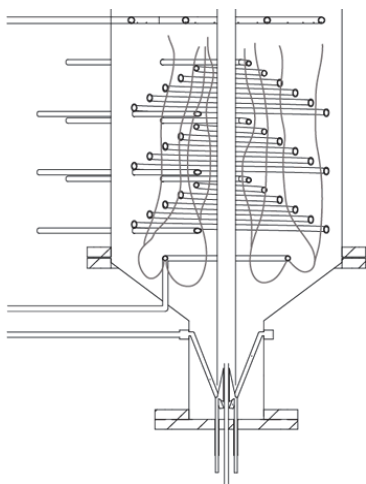


Figure 4: Original setup of the catalyst cooler with estimated streamlines of cooler fluidization gas

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

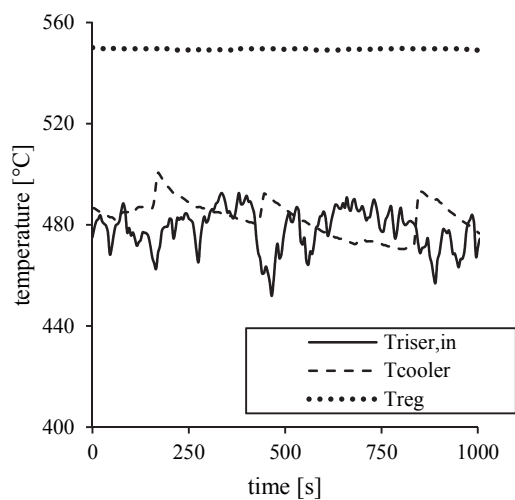


Figure 5: Fluctuations of riser inlet temperature during operation with cooler (original setup)

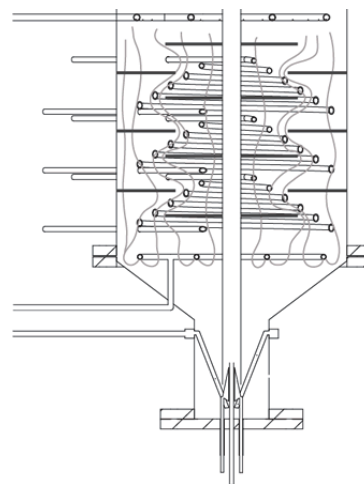


Figure 6: Catalyst cooler after modifications with estimated streamlines of cooler fluidization gas

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.

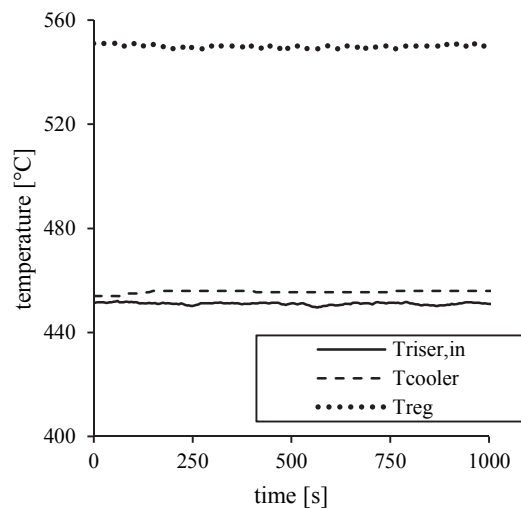


Figure 7: Fluctuations of the riser inlet temperature during operation with cooler after modifications

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.

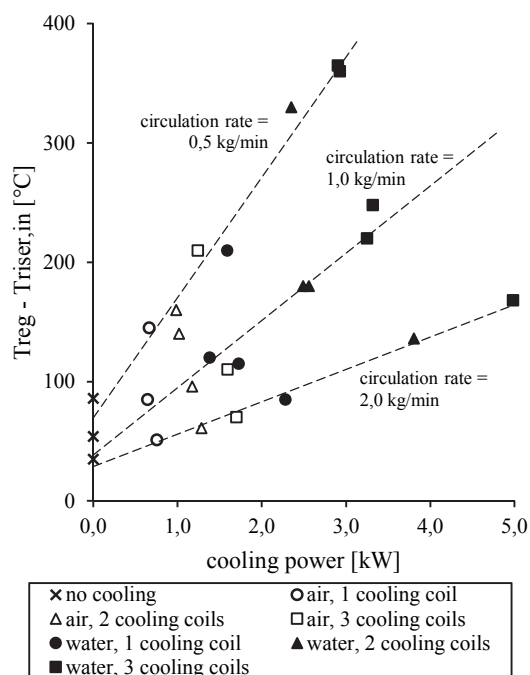


Figure 8: Impact of measured cooling power on the temperature difference between regenerator and riser

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.

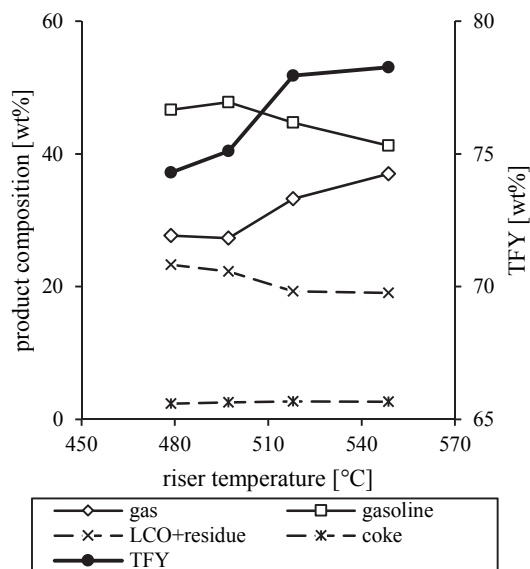


Figure 9: Product lumps and TFY

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 IV

J. Fimberger, M. Berchtold, A. Reichhold

"Vegetable Oils to Fuels: Catalytic Cracking under Mild Conditions"

Poster: EUBCE 2015 - 23rd European Biomass Conference & Exhibition, Wien, Österreich,
01.06.2015 - 04.06.2015

in: EUBCE 2015, (2015), Paper-Nr. 3DV.2.13, S. 1316-1321, ISBN: 978-88-89407-516

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.

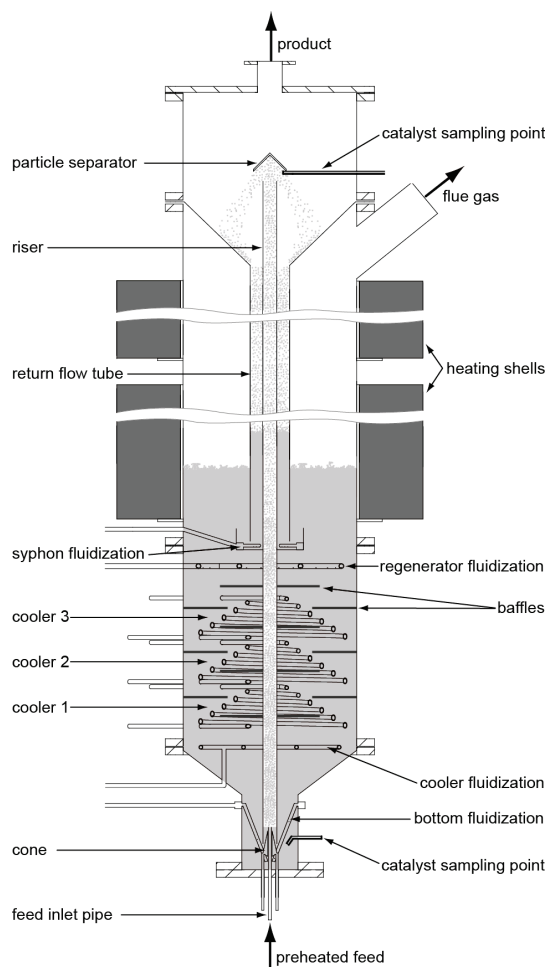


Figure 1: Scheme of the FCC pilot plant

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.

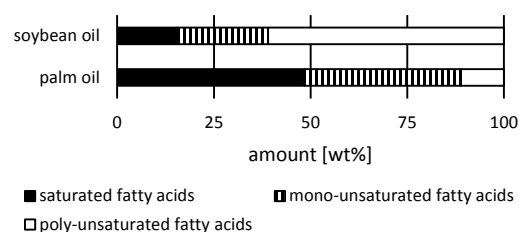


Figure 2: Mean composition of fatty acid chains in triglycerides for applied vegetable oils [10]

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

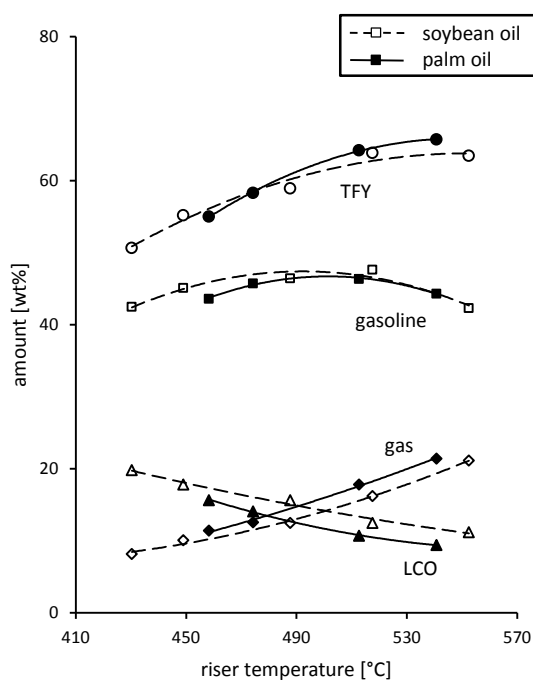


Figure 3: TFY, gas, gasoline and LCO lumps for catalytic cracking of soybean oil and palm oil (2.5kg/h, various riser temperatures)

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

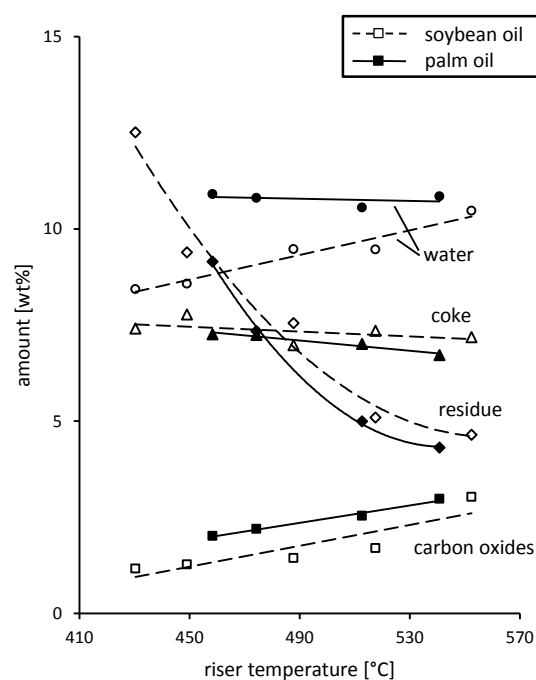


Figure 4: Residue, water, coke and carbon oxides lumps for catalytic cracking of soybean oil and palm oil (2.5kg/h, various riser temperatures)

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,

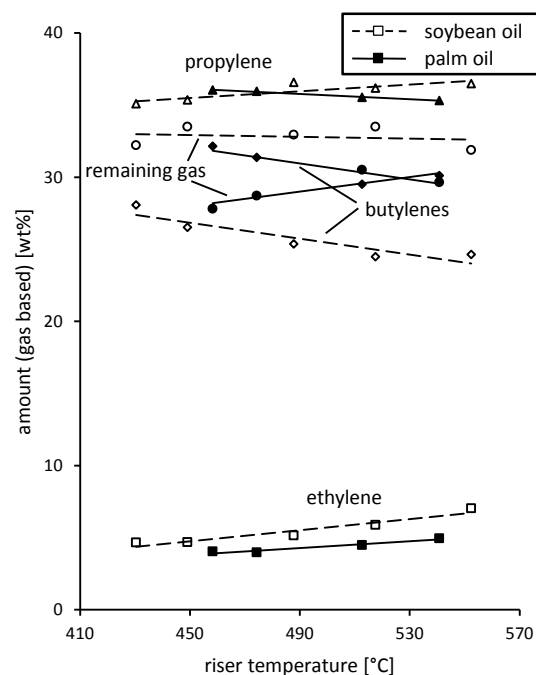


Figure 5: Composition of formed gas (2.5kg/h, various riser temperatures)

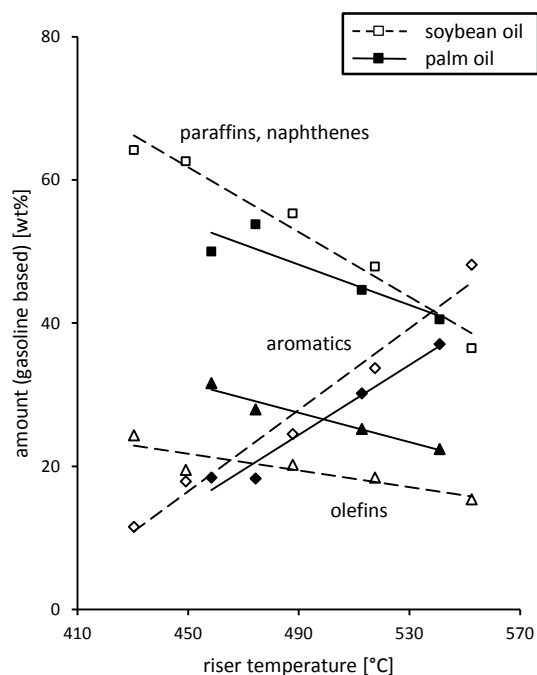


Figure 6: Composition of formed gasoline (2.5kg/h, various riser temperatures)

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

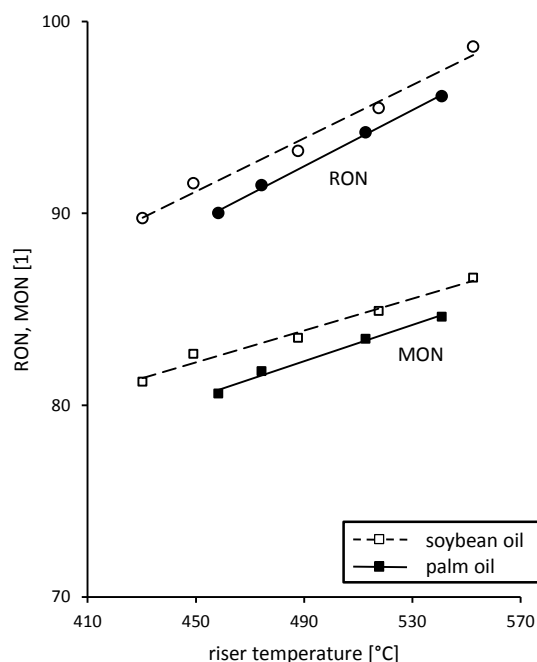


Figure 7: Octane numbers of gasoline calculated by IROX2000 (2.5kg/h, various riser temperatures)

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 milder 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

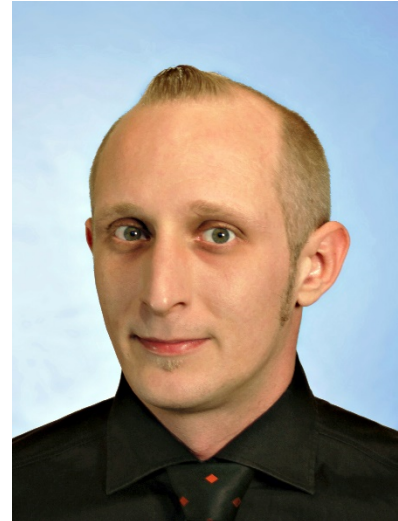
6 REFERENCES

- [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

Appendix B: Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name: Dipl.-Ing. Mark Berchtold
Adresse: Johnstraße 44/18, 1150 Wien
Nationalität: Österreich
Familienstand: ledig
Geburtsdatum: 31.05.1981
Geburtsort: Feldkirch
E-Mail: mark.berchtold@chello.at



Ausbildung

seit 02/2012:

Doktoratsstudium der technischen Wissenschaften
Technische Universität Wien

Ausbildungsschwerpunkt: Raffinerie- und Wirbelschichttechnik

- Anlagen- und Prozessoptimierung von FCC-Pilotanlagen
- Erforschung von biogenen und schweren Einsätzen
- Katalysatorstudien

Dissertation:

Optimierung der Prozesscharakteristik einer FCC-Pilotanlage zur katalytischen Konversion von schweren Einsätzen
(Betreuer: Dr. Hermann Hofbauer)

10/2003 – 02/2012:

Diplomstudium Verfahrenstechnik
Technische Universität Wien

Ausbildungsschwerpunkt: Chemieingenieurwesen

- Auslegung und Simulation verfahrenstechnischer Anlagen
- Auslegung und Simulation von Energieanlagen
- Brennstoff- und Energietechnologie

Diplomarbeit:

Katalytisches Cracken von depolymerisierten Kunststoffabfällen in einer FCC-Anlage
(Betreuer: Dr. Hermann Hofbauer)

10/2000 – 09/2003:

Diplomstudium Chemie
Universität Konstanz (ohne Abschluss)

08/1999 – 04/2000:

Präsenzdienst
Standsschützen-Kaserne Innsbruck

09/1995 – 07/1999:

BORG Götzis (naturwissenschaftlicher Zweig)
Vertiefungsschwerpunkte in Chemie und Informatik

Beruflicher Werdegang (Auswahl)

- seit 06/2016: **JBV-Indurest, 2320 Mannswörth, Abteilung Verfahrenstechnik**
Vollzeitbeschäftigung: Abteilungsleiter Verfahrenstechnik
Projektentwicklung, Auslegung von verfahrenstechnischen Anlagen
- 02/2012 – 10/2015: **TU Wien, 1040 Wien, Abteilung Raffinerie- und Wirbelschichttechnik**
Vollzeitbeschäftigung: Projektassistent
Projektentwicklung, Prozessweiterentwicklung, Studentenbetreuung, internationale Konferenztätigkeiten, Betreuung der Summer School
- 10/2011 – 02/2012: **TU Wien, 1040 Wien, Institut für Verfahrenstechnik**
Geringfügige Beschäftigung: Labortutor
- 10/2005 – 01/2007: **BSX Bader und Schmolzer GmbH, 1030 Wien, Presseabteilung**
Geringfügige Beschäftigung: Büromitarbeiter
Allgemeine Bürotätigkeiten, Telefondienst, Kundenbetreuung, Vorbereitung von Pressekonferenzen, Koordination von Promotionen
- 12/1996 – 02/2004: **Schiverein Götzis, 6840 Götzis**
Teilzeitbeschäftigung: Kinderschullehrer
- 10/1996 – 11/2003: **Sparkasse der Stadt Feldkirch, 6800 Feldkirch**
Geringfügige Beschäftigung (mit Unterbrechungen): Mitarbeiter
Allgemeine Bürotätigkeiten, Organisation, Schaltertätigkeit

Persönliche Fähigkeiten und Kompetenzen

- Muttersprache:** Deutsch
- Fremdsprachenkenntnisse:** Englisch (sehr gute Kenntnisse)
- Computerkenntnisse:**
- Generell sehr gute Kenntnisse
 - MS Office (sehr gute Kenntnisse)
 - CAD (gute Kenntnisse)
 - Aspen Plus (Grundkenntnisse)
 - IPSEpro (Grundkenntnisse)
- Führerschein:** Klasse A und B
- Persönliche Interessen:**
- Analoge und digitale Fotografie
 - Youngtimer-Restoration
 - Antike Nähmaschinensammlung
 - Schi- und Kanufahren
 - Kochen und Reisen



Wien, September 2016