

**TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN**

Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Deaktivierung eines Zeolith-Katalysators durch thermische Degradierung und Steamen

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs
am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften E166

unter der Leitung von

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

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Technische Chemie

von

Michael Hartmann Bsc

Michael-Piel-Str. 31

D-53229 Bonn

Matr.Nr.: 1328241/066.473

Wien,
am:

Unterschrift:

Danksagung

Mit dieser Diplomarbeit endet mein Studium der Verfahrenstechnik, auf das ich immer gerne zurückblicken werde. Durch das Studium lernte ich verschiedene Städte kennen, traf interessante Menschen und gewann sehr gute Freunde, die mich auf dem Weg durch mein Studium begleiteten.

Meinen Dank an Herrn Ass.Prof. Dipl.Ing. Dr.techn. Alexander Reichhold, der es mir ermöglichte diese Diplomarbeit im Bereich der Raffinerietechnik zu verwirklichen. Durch seine fachliche Kompetenz und die gemeinsamen, nicht immer technischen, ausgedehnten Diskussionen, war er eine große Hilfe und Inspiration.

Weiterer Dank gilt den beiden Dissertanten Dipl. Ing. Josef Fimberger und Dipl. Ing. Matthias Swoboda, die mir stets beratend zur Seite standen und somit maßgeblich zu einem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ebenso ist hier mein Kollege Aleksandar Paunovic zu nennen, mit dem ich nicht nur zahlreiche Stunden im Technikum verbracht habe, sondern der mich darüber hinaus auch privat bereichert hat. Durch das insgesamt höchst freundliche und produktive Klima bin ich immer gerne ins Büro gefahren.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern Sabine und Ralf. Es ist vor allem ihrer bedingungslosen Unterstützung und dem Rückhalt den mir dies gab zu verdanken, dass ich das Studium nicht nur erfolgreich absolvieren, sondern auch in vollen Zügen genießen konnte.

Kurzfassung

In einer vollkontinuierlichen Pilot-FCC-Anlage werden auf der Suche nach alternativen Rohstoffen zur Herstellung von Biotreibstoffen Pflanzenöle gecrackt. Hierbei wird versucht eine möglichst hohe LCO-Ausbeute zu erreichen. Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Deaktivierung eines sich zu diesem Zwecke in der Entwicklung befindenden Katalysators geringer Aktivität der Firma Grace, der, entgegen der Angabe des Herstellers, überaus hohe Aktivität aufwies. Der Katalysator wurde in drei Stufen deaktiviert, wobei in der ersten Stufe durch thermische Degradation Matrix-Strukturen zerstört wurden und in den folgenden Stufen durch Steamen bei hohen Temperaturen dealuminiert wurde. Nach jeder Stufe wurden Vergleichsversuche mit identischen Parametern durchgeführt, um den Fortschritt der Deaktivierung festzustellen. Die Einteilung des Produktes in Lumps, eine genaue Analyse der Zusammensetzung des Gasprodukts und die Analyse des Benzins in Bezug auf Aromaten und Olefine wurde die Auswirkung der Deaktivierung quantifiziert.

Es konnte festgestellt werden, dass das Benzin- und LCO-Lump auf Kosten der Gasausbeute ansteigen und die Desoxygenierung des Feeds intensiviert wird. Im Produktgas erhöhte sich die Ausbeute von Propylen und Butylenen auf Kosten von langkettigen Alkanen. Diese Effekte ließen auf die verminderte Aktivität des Katalysators schließen.

Abstract

In order to find a renewable solution in the field of fuel production, a full continuous FCC-pilot-plant is used to crack vegetable oil. A high LCO-yield is targeted and for this reason a special catalyst from the company Grace is used. The present work deals with the deactivation of this supposedly inert catalyst which is still in development and showing highly active properties. Three steps were carried out to deactivate the catalyst. First treating it with heat (thermal degradation) followed by delumination through steaming with vaporized water at elevated temperature. After each step experiments with similar parameters were conducted to verify the ongoing deactivation. To quantify the deactivation, the product was categorized in Lumps, the gas product composition was analysed and the gasoline product quality determined.

It could be observed, that the gasoline- and LCO-lumps grow, while the gas-lump decreased. Furthermore the deoxygenation of the feed was intensified. The yield of Propylene and Butylene in the gaseous product was increasing whereas the production of alkanes dropped. Those effects proved the decreased activity of the catalyst.

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung.....	1
2	Grundlagen.....	2
2.1	Der FCC-Prozess	2
2.2	Katalytisches Cracken	6
2.2.1	Prozessparameter.....	11
2.2.2	Crack-Reaktionen	15
2.2.3	Alternativer Feed.....	18
2.2.4	Cracken von Bioölen.....	20
2.2.5	Alterung des Katalysators im Prozess	23
2.3	Der Katalysator.....	24
2.3.1	Funktion	24
2.3.2	Entwicklung.....	26
2.4	Silikate.....	28
2.5	Zeolithe.....	29
2.5.1	Aufbau der Zeolithe.....	32
2.5.2	Zeolithe im Katalysator	34
2.5.3	Synthese	35
2.5.4	Die Unit-Cell-Size.....	39
3	FCC-Technikumsanlage.....	41
3.1	Funktionsweise.....	41
3.1.1	Feed-Vorwärmung und –Zufuhr	43
3.1.2	Riser-Reaktor.....	44
3.1.3	Produktgas-Festofftrennung.....	45
3.1.4	Regenerator	45
3.1.5	Kühlerbereich.....	46
3.1.6	Fluidisierte Bereiche	46
3.1	Betrieb	47
3.2	Probennahme	48
3.3	Analyse.....	49
3.3.1	Lump-Model	49
3.3.2	Produktgas.....	50
3.3.3	Abgas.....	52

3.3.4	Flüssigproben	53
4	Experimentelle Untersuchungen	56
4.1	Einsatzstoffe	56
4.1.1	Feed.....	56
4.1.2	Bettmaterial.....	57
4.2	Deaktivierung des Grace Katalysators	60
4.2.1	Thermisch	60
4.2.2	Steamen.....	61
4.3	Versuchsergebnisse	63
4.3.1	Lumps	64
4.3.2	Benzin Zusammensetzung.....	67
4.3.3	Gas Zusammensetzung.....	67
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	70
6	Literaturverzeichnis	72

1 Aufgabenstellung

Rohöl ist ein essentieller Rohstoff für die Herstellung von Treibstoff. Dieses ist jedoch in seinem Vorkommen endlich und die Verbrennung von Treibstoff aus fossilen Rohstoffen schadet nachweislich dem Erdklima. Daher wird versucht aus nachwachsenden Rohstoffen einen umweltverträglichen Treibstoff zu gewinnen, der ähnliche Eigenschaften aufweist wie der klassisch gewonnene.

In einer vollkontinuierlichen Fluid-Catalytic-Cracking (FCC) Pilotanlage wurden langkettige Kohlenwasserstoffe aus Rapsöl unter Zuhilfenahme eines Katalysators in kurzkettige Kohlenwasserstoffe gecrackt. Fokus wurde auf die Optimierung des LCO-Lumps und die Ausbeute an technisch und wirtschaftlich wertvollen Gasen gelegt.

Zu Beginn dieser Arbeit stand eine Revision der Anlage an, da durch einen undichten Flansch im oberen Bereich der Anlage gasförmiges Produkt ausgetreten war und durch den Abbrand eine Dichtung zerstörte, welche ersetzt werden musste. Weiterhin entstand durch vorhergehende Arbeiten mit stark abrasivem Quarzsand ein Loch im Mantel des Kühlerteils der Anlage. Die betreffende Stelle wurde durch eine Auftragsschweißung geschlossen.

Ein neu entwickelter Katalysator der Firma Grace speziell zur Herstellung von Biotreibstoffen, sollte laut den Herstellerangaben geringe Aktivität besitzen und die LCO-Ausbeute maximieren. Die zu erwartenden Aktivität befindet sich zwischen einem stark aktiven Katalysator wie Nektor und einem Inertstoff wie Quarzsand. Da jedoch eine sehr hohe Aktivität des Katalysators festgestellt wurde (höher als bei Nektor), musste dieser deaktiviert werden. Hierfür wurden im Verlauf der Arbeit zwei Methoden angewandt. Zum einen die *thermische Degradation* und zum anderen die Behandlung mit Wasserdampf bei hohen Temperaturen (*Steamen*).

Nach jeder Anwendung einer Methode sollten Crack-Versuche mit vergleichbaren Prozess-Parametern durchgeführt werden, um die Auswirkung der Deaktivierung im Produktspektrum quantifizieren zu können. Die Produkte werden dabei durch das sogenannte Lump-Model charakterisiert. Neben der Analyse der Produkt-Lumps sollten außerdem die Flüssigphase und die Gasphase des Produkts analysiert werden um Aufschluss über die Auswirkung der Deaktivierung auf die Zusammensetzung und somit die Eigenschaften der Produkte zu erhalten.

2 Grundlagen

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen angeführt und beschrieben, auf denen der praktische Teil dieser Arbeit aufbaut.

2.1 Der FCC-Prozess

Einer der wichtigsten fossilen Rohstoffe der Erde ist Erdöl. Neben seiner Verwendung für Kunststoffe und Heizöle, wird aus Erdöl Treibstoff für Verbrennungsmotoren gewonnen. In seiner unbehandelten Form ist dieses jedoch für die Industrie unbrauchbar, so dass eine Vielzahl an chemischen und physikalischen Methoden angewendet werden um den Rohstoff verwertbar zu machen.

Mit der Implementierung der Fließbandfertigung in der Automobilindustrie durch Henry Ford 1913 wurde das Auto für die Breite der Gesellschaft erschwinglich und die Nachfrage nach Treibstoff stieg stark an. Die Raffinerien konnten mit diesem Anstieg nicht mithalten, da aus dem Rohöl nur ein Teil der Fraktionen als Treibstoff verwendet werden konnte. In einer Raffinerie wird dem Rohöl Wasser beigegeben, um Salze aus der Rohölphase zu lösen. Im Dekanter wird dann das Wasser vom Rohöl getrennt, welches im Weiteren atmosphärisch (atm.) destilliert wird. Das Rohöl wird dadurch in Fraktionen beziehungsweise Schnitte aufgeteilt, welche sich durch ihren Siedepunkt unterscheiden. Hochsiedende Anteile wie das Gas-Öl und der atm. Rückstand waren dabei nicht für die Treibstoffherstellung geeignet. Ebenfalls 1913 wurde begonnen, die schwer siedenden Fraktionen thermisch zu cracken. *Cracken* bedeutet langkettige Kohlenwasserstoffmoleküle in kurzkettige und somit für die Treibstoffherstellung brauchbare Moleküle zu spalten. Beim thermischen Cracken wird (thermische) Energie benutzt um die Kohlenstoffbrücken aufzubrechen. Die Moleküle werden durch hohe Temperaturen in starke Schwingung versetzt, so dass sie aufbrechen und stabilere Moleküle bilden. Der Mechanismus ist radikalischer Natur und findet meist an den Kettenenden der Kohlenwasserstoffe statt, so dass hauptsächlich C₁-C₂-Moleküle entstehen. Dieses Verfahren wurde Mitte der 1930er Jahre durch das *katalytische cracken* nahezu ersetzt. Als erstes fand Eugene Houdry heraus, dass die Anwesenheit des Tonminerals „Fuller's Erde“ die Spaltung der Kohlenwasserstoffe günstig beeinflusst [1]. Er führte das richtigerweise auf die Aluminiumsilicate, die im Ton vorhanden sind, zurück. Dieser Spaltungsmechanismus findet ionisch statt. Der

Unterschied im Produktspektrum der beiden verschiedenen Crack-Mechanismen ist in Abbildung 1 zu sehen. Deutlich wird, dass beim Katalytischen Cracken mehr C₃ bis C₅ Moleküle gebildet werden, während beim thermischen Cracken eher C₁ bis C₂ Moleküle und sehr viel längererkettige Moleküle mit C₇ und mehr Kohlenstoffatomen entstehen.

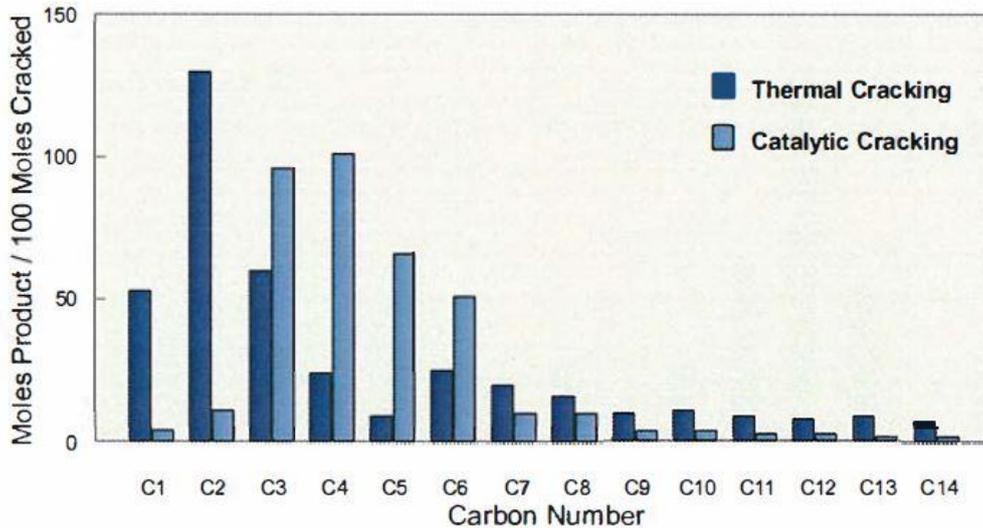


Abbildung 1 Vergleich Produktspektren thermisches vs. katalytisches Cracken [2]

Nachdem die Vorteile der Wirbelschichttechnik bekannt wurden, ging 1942 die erste *fluidised-catalytic-cracking-* (FCC-) Anlage in Betrieb.

Der klassische Feed einer modernen FCC-Anlage besteht aus hydrierten Vakuumgasöl (VGO) (Abbildung 2).

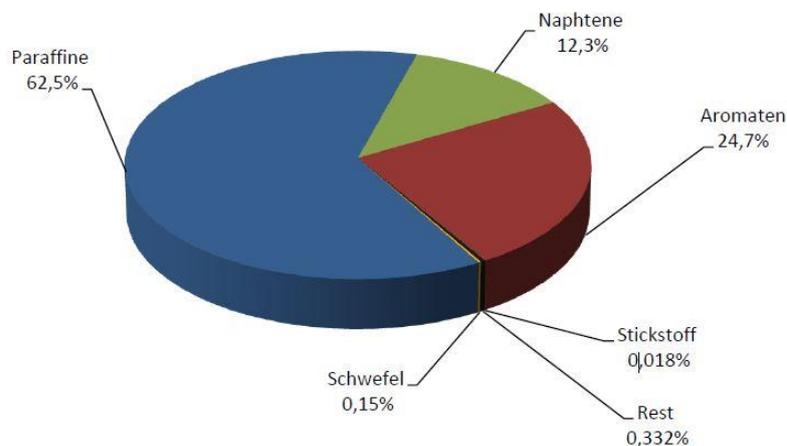


Abbildung 2 Zusammensetzung VGO [3]

Das VGO ist das Kopfprodukt einer der atm. Destillation in der Raffinerie nachgeschalteten Vakuumdestillation des Sumpfes. Der Siedebereich des VGOs ist ca. 340-540 °C bei atmosphärischem Druck [4] und besteht aus größtenteils n- und i-Paraffinen (geradkettige und verzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffe), Naphtenen (cyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe) und Aromaten. Dazu kommen noch kleine Anteile an Schwefel- und Stickstoffwasserstoffverbindungen, Carbon- und Fettsäuren und Verunreinigungen wie Metallsalze. Durch das Cracken des VGOs werden verschiedene Produkte hergestellt, die nach definierten Siedebereichen unterschieden werden. Diese Definition ist nicht genormt und kann je nach Bedarf angepasst werden. Eine beispielhafte Übersicht ist in Tabelle 1 gegeben:

Tabelle 1 Produktspektrum des FCC-Prozesses [5], [2]

Produkt	Abkürzung	Siedebereich [°C]	Ausbeute [m%]
Gas	-	<25	10-20
Benzin	-	26-215	56-60
Light Cycle Oil	LCO	216-350	} 20-30
Heavy Cicle Oil	HCO	351-500	
Sumpföl	GSO	>500	
Koks	-	-	5-10

Durch den FCC-Prozess und die damit einhergehende Spaltung der langen Kohlenwasserstoffketten verschieben sich die Anteile der Siedebereiche erheblich. Der Siedebereich des Produktes im Vergleich zum Ausgangsstoff ist anschaulich in Abbildung 3 dargestellt und macht deutlich welchem Zweck der FCC-Prozess dient.

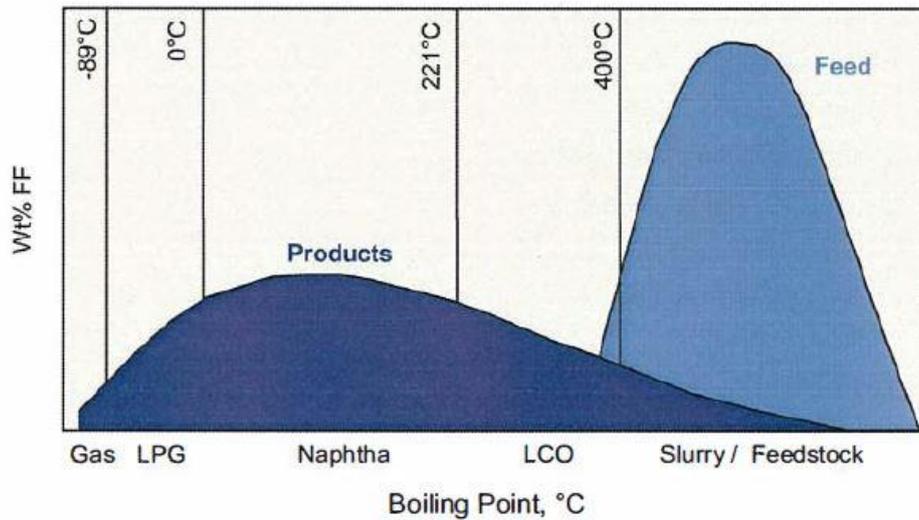


Abbildung 3 Siedebereich Verschiebung vom Feed zum Produkt [2]

In Abbildung 4 ist schließlich eine exemplarische Übersicht einer modernen Raffinerie gegeben.

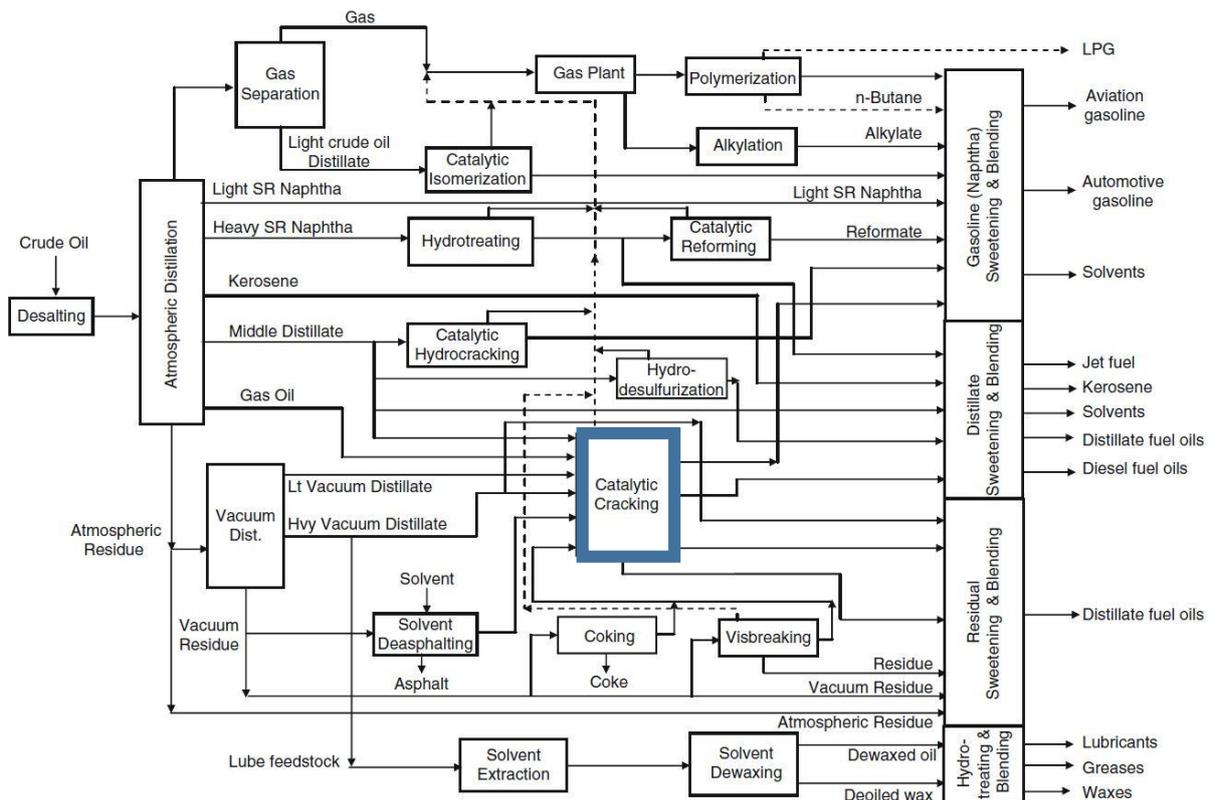


Abbildung 4 Schema einer modernen Raffinerie [6]

Dem katalytischen Cracken kommt, wie aus der obigen Abbildung zu entnehmen ist, eine Kernaufgabe in einer modernen Raffinerie zu. Es wandelt niedrigwertige Fraktionen die hauptsächlich aus dem Kopfprodukt der Vakuumdestillation kommen,

in hochwertige Fraktionen um und ist deshalb ein wichtiger Faktor in einer Raffinerie um diese wirtschaftlich betreiben zu können und die Versorgung an Treibstoff zu gewährleisten, die nur durch das Verfahren der Destillation (straight run) nicht möglich wäre.

2.2 Katalytisches Cracken

Die ersten Cracking-Anlagen waren sogenannte Festbett-Anlagen, bei denen das Rohöl durch ein Bett von starren, nicht bewegten Pellets geführt wurde. Durch die Reaktion wird am Katalysator Koks gebildet (hier sei auf Kapitel 2.2.2 verwiesen), der den Katalysator deaktiviert und dadurch die Ausbeute verringert. Eugene Houdry gelang ein Durchbruch mit der Erkenntnis, dass der Katalysator durch Luft (Sauerstoff) und Wärme vom Koks frei gebrannt werden kann. Diesen Prozess nannte er Regeneration [7]. In Abbildung 5 ist das Anlagenschema von Houdry dargestellt. Damit die Prozessführung kontinuierlich wird, werden mehrere Reaktoren parallel verwendet. Während in einigen die Crack-Reaktionen stattfinden, wird in den anderen der Katalysator regeneriert. Die Reaktion bei der Regeneration ist exotherm und die freiwerdende Energie wird zum Heizen des Crack-Reaktors benutzt.

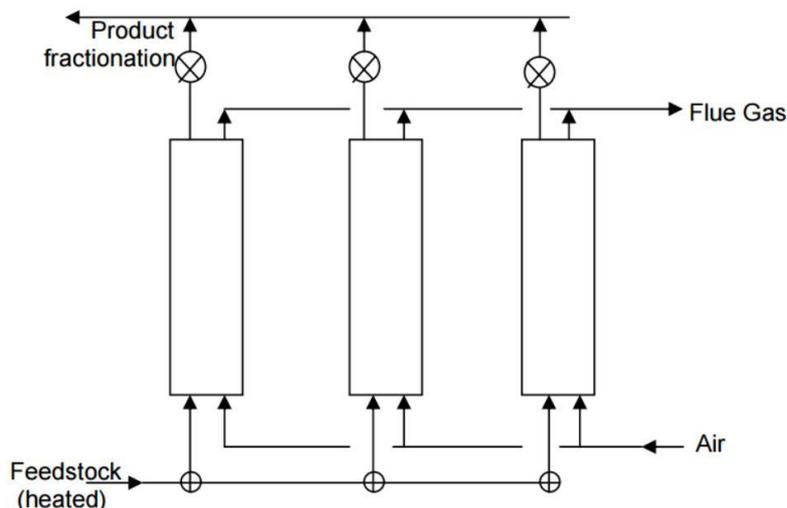


Abbildung 5 Houdry Prozess [7]

Die nächste Weiterentwicklung fand durch die Einführung des Thermofor-Catalytic-Cracking (TCC) statt. Hier wird durch ein Eimer-System regenerierter Katalysator in den oberen Teil des Crack-Reaktors befördert. Der Katalysator fällt dann auf Grund der Schwerkraft nach unten durch den Reaktor-Teil in

eine externe Regenerations-Unit. Von dort wird der Katalysator wieder durch das Eimer-System in den Crack-Reaktor befördert. Dies verbesserte die Ausbeute gegenüber dem Festbett um 15 % [7]. Das Prinzip des katalytischen Crackens hat sich seitdem nicht mehr geändert und wird in Abbildung 6 dargestellt.

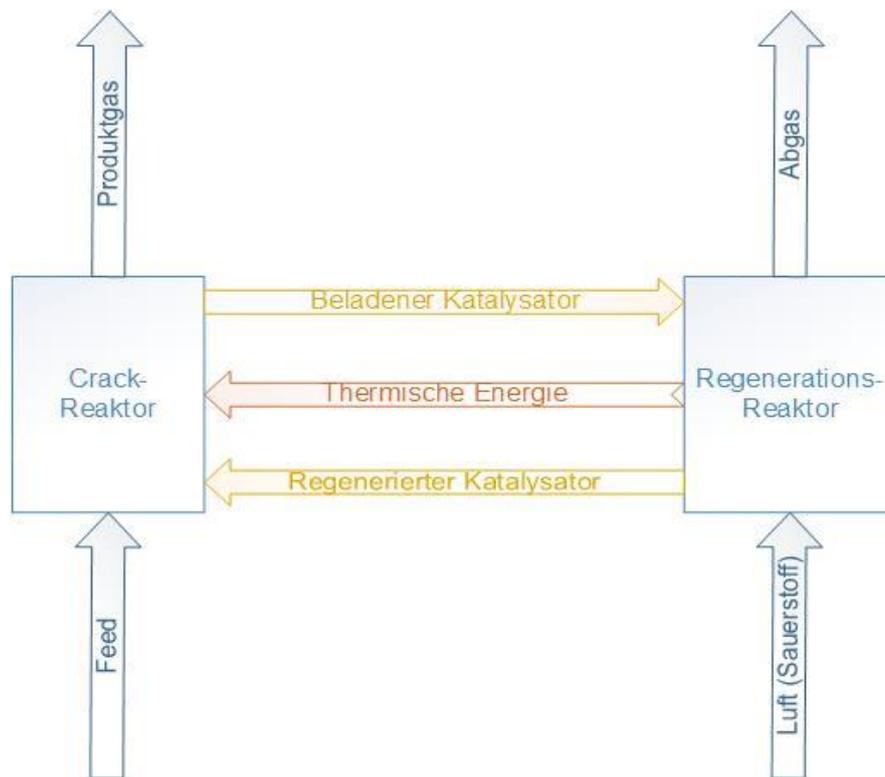


Abbildung 6 Verfahrensprinzip des katalytischen Crackens

Einen weiteren Entwicklungssprung machte das Verfahren mit der Entdeckung, dass sich unter bestimmten Umständen kleine Partikel wie bewegte Flüssigkeiten verhalten (Wirbelschicht). Gegenüber den großen Pellets im Festbett hatte dieses bewegte Bett, durch die kleinen Partikel und gute Durchmischung große Vorteile, wie sehr gute Wärmeübertragung und gute Diffusion der Feedmoleküle an die Aktiven-Zentren.

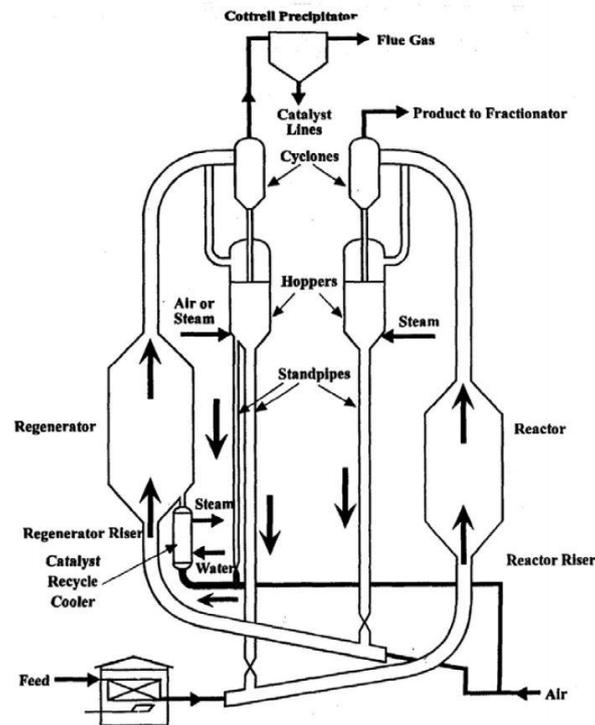


Abbildung 7 Upflow-Prinzip [7]

Die Einführung des *fluid-catalytic-cracking* (FCC) begann mit dem in Abbildung 7 dargestellten upflow-Prinzip. Durch die Zufuhr und das Verdampfen des Feeds wird der Katalysator oben aus dem Reaktor (daher: upflow) ausgetragen und in einem Zyklon vom Produktgas getrennt. Der Katalysator fließt sodann in sogenannten „Standrohren“ auf ein Level unterhalb des Regenerators. Die Partikel werden dann durch Luft fluidisiert und von unten in den Regenerator eingetragen. Nachdem der Katalysator aus dem Regenerator ausgetragen wurde, wird dieser wiederum an einem Zyklon abgeschieden und fällt zurück in ein Standrohr an dessen Auslass er wieder durch den verdampften Feed in den Reaktor eingetragen wird.

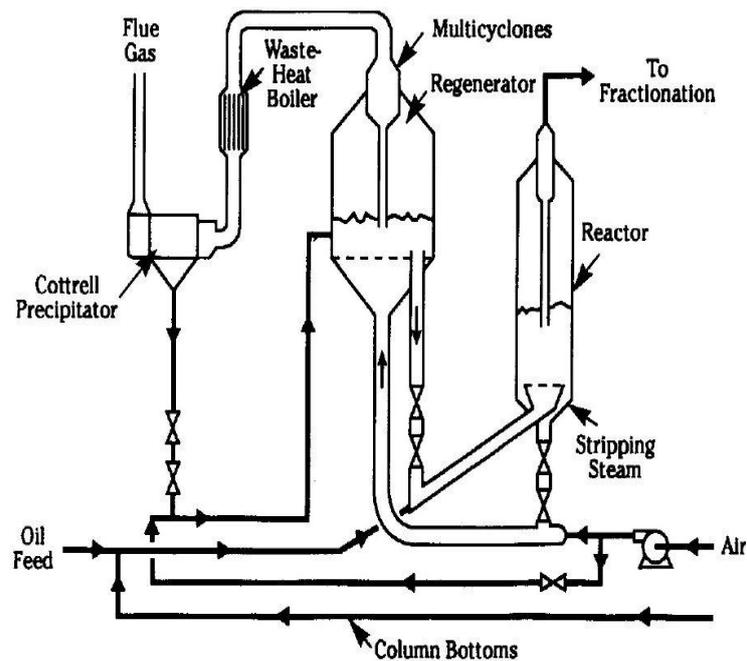


Abbildung 8 Downflow-Prinzip [7]

Dem upflow-Prinzip folgte das downflow-Prinzip (Abbildung 8). Der Katalysator wird im inneren des Reaktors vom Produktgas getrennt und fällt nach unten in ein mit Luft durchströmtes Rohr, welches zum Regenerator führt. Nach der Regeneration wird der Katalysator von der Luft getrennt und fällt nach unten aus dem Regenerator. Der Vorteil dieser Konstruktion liegt in der niedrigeren Bauweise, so dass die Pumpen weniger Energie zur Überwindung der geodätischen Höhe brauchen. Moderne FCC-Anlagen sind nach dem Side-by-Side-Prinzip, welches die Firma Universal-Oil-Products entwickelte, gebaut (Abbildung 9). Dieses Prinzip ist besonders auf große Anlagen ausgerichtet. Die Crackreaktion findet im Riser statt, in dem der Feed mit dem Katalysator in Berührung kommt. Durch das Verdampfen des Feeds entsteht eine Sogwirkung, durch den beständig Katalysator in das Riserrohr eingebracht wird. Als Riser wird das Rohr bezeichnet, in dem sich der Katalysator und der Feed mischen. Unter dem Reaktor befindet sich der Stripper von dem aus der abgetrennte Katalysator direkt in den Regenerator fließt. Durch die Verlagerung der Reaktion in den Riser, wurde es leichter, Prozessparameter wie die Reaktionstemperatur oder Verweilzeit im Betrieb zu beeinflussen.

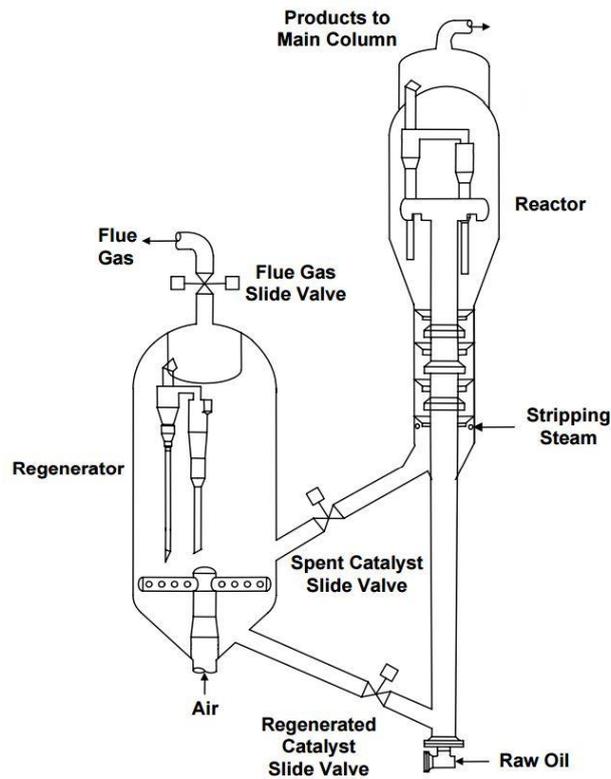


Abbildung 9 Side-by-Side-Prinzip [8]

Im Vergleich zum thermischen Cracken wird bei der katalytischen Spaltung eine höhere Oktanzahl erreicht. Eine höhere Oktanzahl reduziert das sogenannte „Klopfen“ in einem Motor. „Klopfen“ entsteht durch unkontrollierte bzw. Frühzündung des Treibstoff-Luftgemischs im Motor durch die durch Verdichtung entstehende Wärme im Kolben.

Durch den ionischen Mechanismus beim katalytischen Cracken wird die Bildung von Olefinen und aromatischen Molekülen begünstigt (siehe 2.2.2 Crack-Reaktionen), die zu einer erhöhten Oktanzahl führen. Im Gas-Anteil des Produktes steigen die Anteile von Ethylen und Propylen drastisch auf Kosten der Anteile von Methan und Ethan. Ethylen und Propylen sind wichtige Einsatzstoffe der Industrie und sind somit technisch und wirtschaftlich interessanter als Methan und Ethan. Insgesamt verschiebt sich das Produktspektrum vom Gasprodukt eher in den Flüssigproduktbereich (Abbildung 1). Ein weiterer Vorteil ist die einfachere Steuerung der Selektivität, durch die Wahl des Katalysators und Anpassung der Prozessparameter. Hier sei auf das nächste Unterkapitel verwiesen.

Ein Nachteil des katalytischen Crackens ist die Anfälligkeit des Katalysators gegenüber Schwefelverbindungen oder Metallen, welche diesen deaktivieren und

somit die Aktivität drastisch senken. Auch entsteht beim katalytischen Cracken eine gewisse Menge Koks, was ein kontinuierliches Freibrennen erfordert.

Das *Hydrocracking* ist eine Spezialform des katalytischen Crackens. Meistens wird hier schweres Vakuumgasöl unter sehr hohem Druck (bis zu 200 bar) in Wasserstoffatmosphäre gecrackt. Durch die Hydrierung wird weniger Koks gebildet, Crack-Produkte werden durch Sättigung der Doppelbindungen zwischen den Kohlenstoff Atomen stabilisiert und es wird Schwefel abgeschieden. Durch den Einsatz von Wasserstoff entstehen allerdings große Nachteile. So ist reiner Wasserstoff sehr teuer und macht, bedingt durch seine geringe Molekülgröße, den Einsatz von Spezialmaterialien nötig, da er in herkömmliche Stähle eindiffundiert und Versprödung verursacht.

2.2.1 Prozessparameter

Im Allgemeinen werden die Prozessparameter so eingestellt, dass ein möglichst hoher Konversionsgrad erreicht wird. Der Konversionsgrad ist die Masse der gebildeten Wertstoffe bezogen auf die eingesetzte Feed-Masse. Die genaue Definition kann sich von Fall zu Fall unterscheiden, je nachdem welches Produktspektrum als Wertstoff angesehen wird. Zur Definition des Konversionsgrades sei auf Kap. 3.3.1 verwiesen.

Druck

Dem Druck wird im Allgemeinen kein großer Einfluss auf den Konversionsgrad zugeschrieben. Gary et. Al. [9] schreiben, dass eine Erhöhung des Drucks zu einem höheren Koksanteil, einer erhöhten Sättigung aber einer niedrigeren Oktanzahl im Produkt führt. Üblicherweise wird im Reaktor mit ein Druck von 0.54-2 bar und im Regenerator mit 1-2 bar gefahren [9]. Der Druck im Regenerator sollte immer höher sein als im Reaktor, damit ein kontinuierlicher Fluss regenerierten Katalysators gewährleistet ist.

Vorwärmtemperatur und -behandlung des Feeds

Durch das Vorwärmen des Feeds wird auf der einen Seite sichergestellt, dass der eingesetzte Feed durch die Erniedrigung der Viskosität Pumpfähig bleibt. Auf der anderen Seite führt eine Erniedrigung der Feedtemperatur dazu, dass weniger Energie in das System eingetragen wird. Die Konversion und der Koksanteil werden in der Theorie geringer. In der Praxis jedoch führt eine niedrigere Feedeintrittstemperatur zu einer höheren Konversion, da, um die spezifizierte Temperatur im Riser zu halten, der Massenstrom des Katalysators erhöht werden muss. Dadurch wird die Konversion aber auch die Koksbildung erhöht. Da es bereits ab ca. 400 °C zu thermischen Crackreaktionen kommen kann, ist dies die höchst verwendbare Vorwärmtemperatur. Auch können Verdampfung und Kondensation im Vorwärmofen zu unerwünschten Ablagerungen führen, die durch niedrigere Eintrittstemperaturen vermieden werden können.

Benzin und Dieseltreibstoffe sollen einen geringen Schwefel und Stickstoffanteil haben. Wird nicht das Hydrocrackverfahren angewendet, bietet es sich an den Feed vorher mit Wasserstoff zu entschwefeln.

C/O-Verhältnis

Das *catalyst-to-oil*- (C/O-) Verhältnis ist der eingebrachte Katalysator Massenstrom in das Riserrohr bezogen auf den zugeführten Feedmassenstrom. Das C/O-Verhältnis hat einen sehr großen Einfluss auf den Konversionsgrad und das Produktspektrum. Mehr Katalysatormasse, bietet mehr Oberfläche an der die Crackreaktion stattfinden kann, so dass mehr Kohlenwasserstoffketten gespalten werden können. Durch eine Erhöhung des C/O-Verhältnisses steigen der Konversionsgrad und die Benzin-Ausbeute. Die Limitierung liegt hierbei im Regenerator, der den mit Koks belegten, deaktivierten Katalysator wieder freibrennt.

Das allgemein verwendete C/O-Verhältnis bei industriellen Großanlagen liegt bei 5 - 16 [9].

Riser-Mitteltemperatur

Die Einstellung der Riser-Mitteltemperatur (oder Reaktionstemperatur) findet in der Praxis durch die Regelung des Zuflusses an heißem Katalysator statt. Soll die Reaktionstemperatur erhöht werden, wird der Massenstrom des heißen Katalysators erhöht. Dadurch steigt die Temperatur im Riser und ebenfalls im Regenerator, da hier nun vermehrt heißer Katalysator zurückfließt. Durch die Erhöhung der Temperatur steigen der Konversionsgrad und die Oktanzahl, weshalb die Erhöhung ein attraktiver Weg ist, um eine Anlage wirtschaftlicher zu betreiben. Der steigende Koksanteil ist im Vergleich zu den genannten positiven Auswirkungen eher von geringerer Bedeutung. Der industriell genutzte Temperaturbereich liegt bei 475 – 510 °C [9].

Katalysator Erneuerung und Aktivität

Theoretisch ist ein unbenutzter Katalysator zu 100 % aktiv. Das heißt alle seine aktiven Zentren, die maßgeblich dazu beitragen, dass die Kohlenwasserstoffketten gespalten werden, sind frei. Durch die Beladung der Oberfläche mit Koks werden diese aktiven Zentren unzugänglich, jedoch im Regenerator wieder unter Sauerstoffatmosphäre freigebrannt. Durch den fortwährenden Gebrauch des Katalysators wird dieser „gealtert“. Je älter ein Katalysator ist, desto mehr aktive Zentren sind zerstört oder, durch zum Beispiel Nickel, irreversibel deaktiviert. Somit sinkt die Aktivität mit dem Alter und der Restkoksbeladung nach dem Regenerator. Eine geringere Aktivität bedeutet geringere Konversion und geringere Koks Bildung. Eine zu hohe Aktivität ist ebenfalls unerwünscht, da hier sehr viel Koks entsteht und gleichzeitig der Gas-Anteil sehr hoch ist. Die Katalysatoren werden vor dem Gebrauch in der Pilotanlage konditioniert um diese Extrema zu vermeiden und ersetzen als sogenannter Equilibrium-Katalysator (E-Kat.) bereits gealterten Katalysator im Prozess.

Rezirkulation

Ein bestimmter Teil des Produktes kann zurückgeführt werden, um eine weiteres Cracken zu ermöglichen. Dadurch kann der Koks und Gas Anteil drastisch erhöht werden [10].

Kontaktzeit Feed mit Katalysator

Maßgeblich ist hier die Verweilzeit des dampfförmigen Feeds im Riserrohr. Beträgt die Verweilzeit beim thermischen Cracken, je nach gewünschtem Produkt, mehrere Sekunden bis Minuten, kann durch die hohe Reaktionsrate des Katalysators beim katalytischen Cracken die Verweilzeit auf 0,1 - 5 Sekunden reduziert werden. Eine erhöhte Kontaktzeit hat eine höheren Gas- und Koksanteil zur Folge, weshalb eine gute Abtrennung des Katalysators vom Produktgas wichtig ist, um Folgereaktionen zu vermeiden.

Durch die durch kurze Verweilzeit resultierende kompakte Bauweise, entstehen geringere Investitionskosten und die Anlage ist leichter wirtschaftlich zu betreiben.

Ein Überblick der Auswirkungen bei Variation einiger der genannten Parameter ist in Abbildung 10 gegeben.

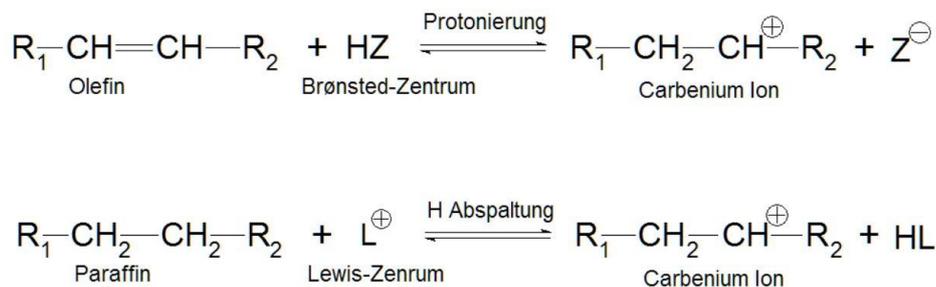
Adjusted Variable \ Affected Variable	Gasoline												
	Conversion	Gas Yield	LPG Yield	Octane	Olefin Content	Aromatic Content	LCO Aromatic Content	Coke Yield	Regenerator Temp	Catalyst/Oil	Catalyst Entrainment	Cyclone Efficiency	Req'd Stripping Steam Rate
Increased Combined Feed Temperature	↓							↓	↑	↓			↓
Increased Recycle Rate		↑						↑	↑	↑			↑
Increased Reactor Temperature	↑	↑	↑	↑	↑			↑	↑	↑			↑
Increased Reactor Pressure	↑								↑		↓	↓	↑
Increased Regenerator Pressure											↓	↓	
Increased Catalyst Circulation Rate at Constant Reactor Temperature (Increased Cat Cooler Duty)	↑	↓	↑		↓	↑	↑	↑	↓	↑			↑

Change in Affected Variable: ↑ – increases; ↓ – decreases

Abbildung 10 Einfluss der Prozessparameter [8]

2.2.2 Crack-Reaktionen

Durch das Auftreffen des Feeds auf die heiße Katalysatorpartikeloberfläche wird dieser verdampft und positiv geladene Moleküle, Carbokationen, entstehen. Als Carbokationen werden Carbeniumionen und Carboniumionen bezeichnet. Das Carboniumion (CH_5^+) entsteht durch das Hinzufügen eines Wasserstoffions (H^+) zu einem Paraffin. Das Wasserstoffion wird durch ein Brønsted-Säure-Zentrum bereitgestellt. Diese fünffache Verbindung ist allerdings nicht stabil und die Säure-Zentren sind im Allgemeinen nicht stark genug um viele Carboniumionen herzustellen. Daher finden nahezu alle Crackreaktionen durch Bildung des Carbeniumions statt. Ein Carbeniumion (R-CH_2^+) entsteht durch Hinzufügen einer positiven Ladung zu einem Olefin oder durch entfernen eines Wasserstoffatoms und zweier Elektronen von einem Paraffin. Hier fungiert wiederum das Brønsted-Zentrum als Protonenstifter und das Lewis-Zentrum als Elektronenempfänger:



Die Stabilität dieser entstandenen Carbokationen ist von der Art der Alkylgruppe die sich an der positiven Ladung befindet abhängig. Die relative Stabilität der verschiedenen Carbokationen ist in Abbildung 11 gegeben, wobei das tertiäre Ion das stabilste ist [11].

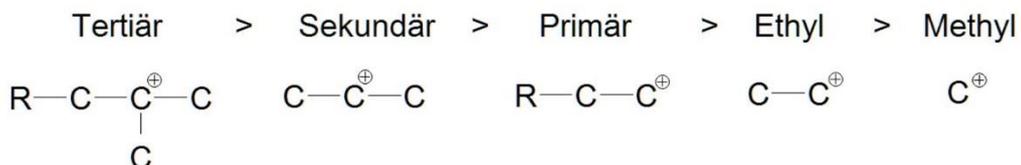


Abbildung 11 Relative Stabilität der Carbokationen [11]

Durch das entstandene Carbokation folgen nun verschiedene Reaktionen, die vom Typ und Stärke der Säure-Zentren abhängig sind. Die drei hauptsächlich stattfindenden Reaktionen sind

- 1) Cracking des C-C Verbundes
- 2) Isomerisierung
- 3) H-Transfer

Die katalytischen Reaktionen werden in zwei große Kategorien eingeteilt. Da eine Vielzahl an Folgereaktionen stattfinden, unterscheidet man das *primäre* Cracking vom *sekundären* Cracking, bei dem bereits gecrackte Produkte wiederholt gecrackt werden und Aufbaureaktionen stattfinden können. Dazu gehören vor allem die Olefine. Diese entstehen durch Cracken von Paraffinen und Naphtenen und werden durch sekundäres Cracking weiter umgewandelt.

Eine Übersicht der verschiedenen Reaktionspfade ist in Abbildung 12 gegeben.

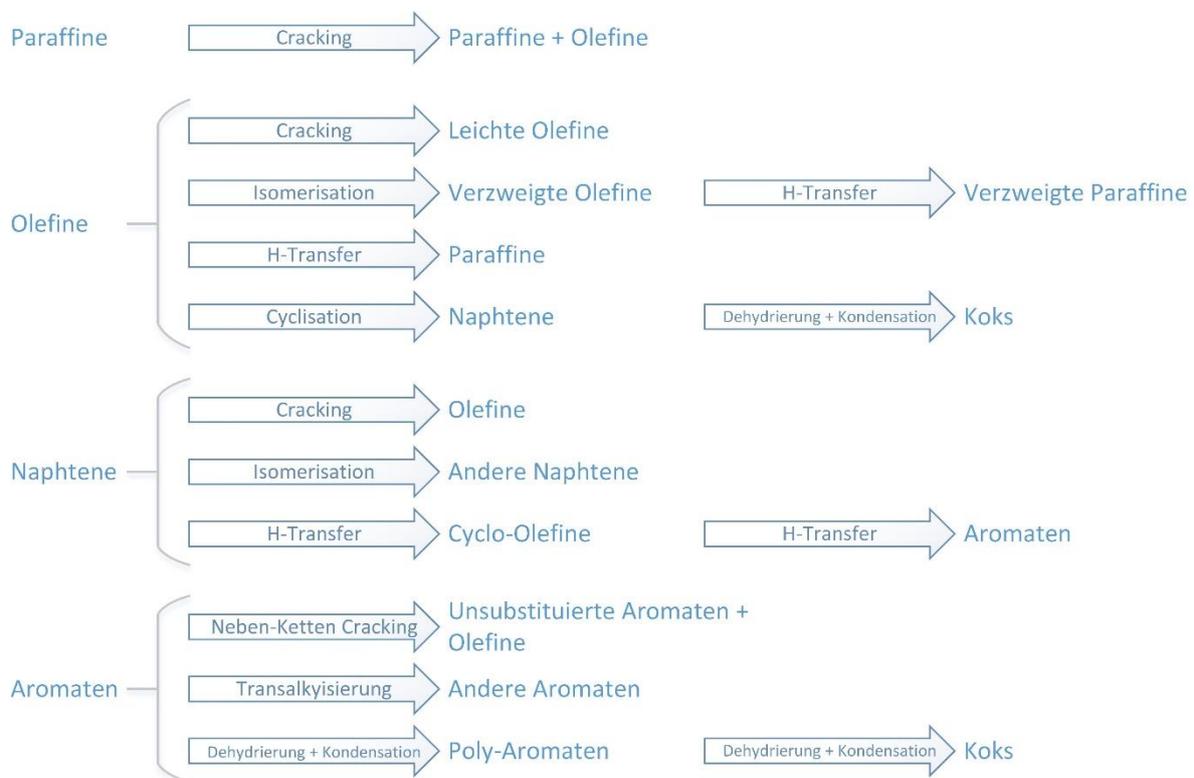
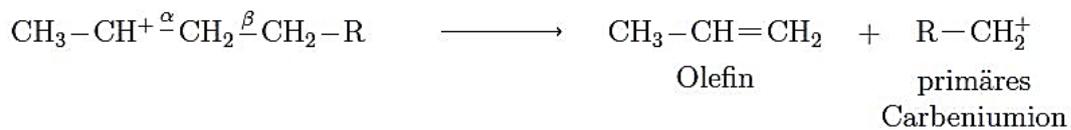


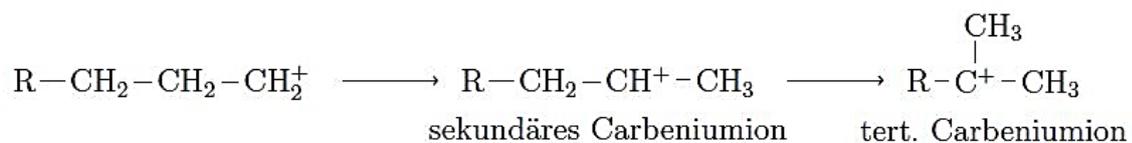
Abbildung 12 Übersicht einiger Reaktionspfade beim katalytischen Cracken [12]

Beim *Cracking des C-C Verbundes (primär)* wird die Verbindung zwei Kohlenstoffatome entfernt vom positiv geladenen Kohlenstoffatom gespalten. Dieser Vorgang wird auch β -Spaltung genannt und findet bevorzugt statt, da die benötigte Energie zum Aufspalten geringer ist, als an der α -Verbindung, welche sich nicht am Ende der Kohlenwasserstoffkette befindet, sondern neben der Fehlstelle des Moleküls. Die Kohlenwasserstoffkette diffundiert an ein Säure-Zentrum, an der durch eine von den zwei oben beschriebenen Möglichkeiten ein Carbeniumion geformt wird. Durch

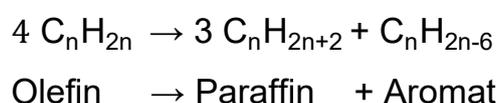
die Spaltung an der β -Stelle entstehen hier beispielhaft ein neues, primäres Carbeniumion und ein Olefin.



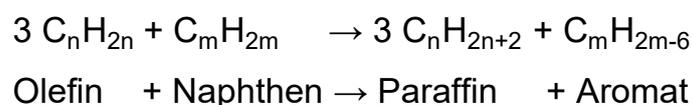
Die β -Spaltung ist mono-Molekular und wird aufgrund des endothermen Reaktionscharakters durch hohe Temperatur begünstigt. Das primäre Carbeniumion ist instabil und kann sich entweder durch *Isomerisierung (sekundär)* in eine stabilere Form begeben oder es wird erneut gespalten. Unstabile primäre oder sekundäre Ionen tendieren immer dazu, sich in die Form des nächst stabileren Ions, bis hin zum tertiären Ion zu begeben. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit der Bildung von verzweigten Kohlenwasserstoffen, die für eine höhere Oktanzahl in der Benzinfraktion verantwortlich sind [11].



Der *Wasserstofftransfer (H-Transfer) (sekundär)* ist eine weitere, im Gegensatz zur β -Spaltung, bimolekulare Folgereaktion, wobei ein Reaktant ein Olefin ist und somit der Anteil des selbigen im Produkt verringert wird [12]. Sind zwei Olefine an jeweils einer, nebeneinander liegenden aktiven Stelle adsorbiert, so kann eines zu einem Paraffin und das andere zu einem Cyclo-Olefin reagieren, welches durch den H-Transfer in weiterer Folge zu einem Aromaten wird.



Reagiert ein Olefin mit einem Naphthen fungiert dieses als H-Spender und sie reagieren zusammen zu Paraffinen und Aromaten.



Durch den H-Transfer werden Olefine also in Paraffine und Aromaten umgewandelt. Da Olefine sehr reaktiv sind wird ihr Anteil durch den H-Transfer verringert und somit

ein „übercracken“ verhindert [11]. Nachteil dieser sekundären Reaktion ist zum Beispiel ein höherer Aromaten-Gehalt im Benzin.

Das katalytische Cracken beginnt also immer mit dem gleichen Schritt der Carbokationbildung und geht dann in die verschiedenen Reaktionspfade.

Wie in Abbildung 12 zu sehen, führen einige Reaktionspfade zu Koks. Koks verstopft die Poren des Katalysators und verhindert so, dass die Kohlenwasserstoffketten an die aktiven Zentren gelangen. Koks deaktiviert den Katalysator. Jedoch wird Koks dadurch sinnvoll im Prozess genutzt, da das Freibrennen (regenerieren) des Katalysators von Koks exotherm verläuft und so Energie für die endotherme Crackreaktion bereitstellt. Der genaue Hergang der Koksentstehung ist noch nicht eindeutig geklärt [12], es wird jedoch angenommen, dass Dehydrierung und Kondensation von Aromaten einen Einfluss haben.

2.2.3 Alternativer Feed

Erdöl ist ein fossiler Rohstoff und somit nur in einer endlichen Menge verfügbar. Zwar verschieben technische Neuerungen in der Förderung und Erschließung neuer Ölfelder von Zeit zu Zeit den *peak oil* weiter in die Zukunft, jedoch ist dieser nicht vermeidbar. Als *peak oil* wird ein globales Ölfördermaximum bezeichnet, nachdem die Förderung irreversibel abnimmt, da keine weiteren Lagerstätten erschlossen werden können. Im Jahr 2014 wurden weltweit täglich ca. 88,67 Millionen Barrel Rohöl gefördert, 2,3 % mehr als im Vorjahr [13].

Wie in Abbildung 13 zu sehen, nimmt der Verbrauch von Rohöl im Verkehrssektor (Transport) den größten Anteil ein und wächst stetig. Lag dieser 1973 noch bei 45,4 % so verbrauchte der Verkehrssektor 2012 63,7 % des geförderten Rohöls [14].

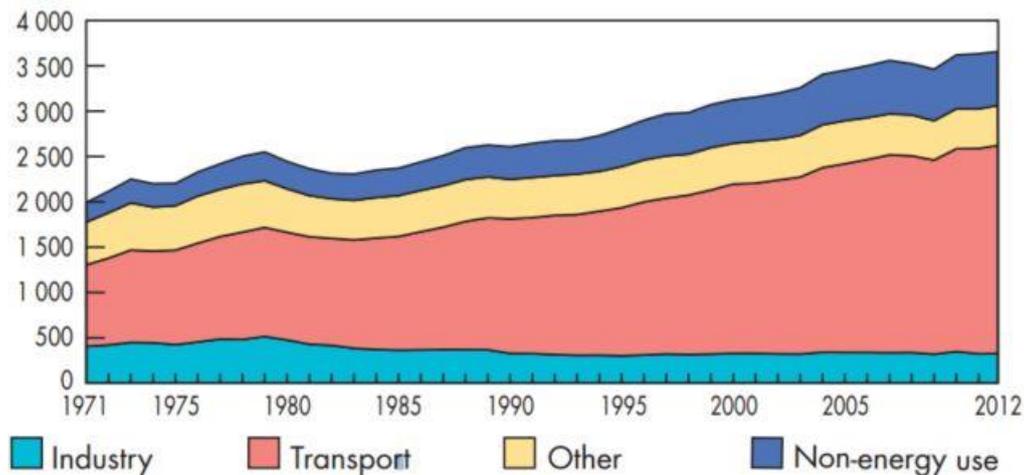


Abbildung 13 Rohöl Verbrauch nach Sektoren

Konventioneller Kraftstoff, gewonnen aus Rohöl, ist trotz fortschrittlicher Entwicklungen im Feld der Elektromobilität oder Wasserstoff als Triebstoff nicht zu ersetzen. Bei der Verbrennung werden Kohlenstoffe in die Atmosphäre gebracht, die seit vielen Millionen Jahren im Erdöl unter der Erdoberfläche gebunden waren. Dies hat einen nachhaltigen Einfluss auf den Kohlenstoffdioxidgehalt der Atmosphäre, der seit der Industrialisierung drastisch steigt und 2015 erstmals 400 ppm überschritten hat. CO₂ ist ein Treibhausgas ist und ihm wird somit ein großer Einfluss auf das Erdklima zugeschrieben. Mit dem Anstieg des CO₂ Gehalts wird zum Beispiel die Erwärmung der Erdoberfläche in Verbindung gebracht.

Um dem Anstieg des CO₂ in der Erd-Atmosphäre entgegen zu wirken, wird einerseits versucht die Verbrennung effizienter zu gestalten und andererseits fossile Ressourcen durch nachwachsende, CO₂ neutrale Rohstoffe zu ersetzen.

Als alternativer Feed, der aus Pflanzen gewonnen wird, eignen sich im besonderen Sojaöl, Palmöl, Sonnenblumenöl und Rapsöl. Die zurzeit herstellbaren Biokraftstoffe haben ungewollte Eigenschaften wie z.B. geringerer Energiegehalt und Lagerinstabilität. Daher werden bisher nur ca. 5 – 10 % Biokraftstoff dem Konventionellen beigemischt.

In dieser Arbeit wird Rapsöl als Feed verwendet. Dieses besteht hauptsächlich aus einfach ungesättigten Fettsäuren (Abbildung 14), das der paraffinischen Komponente des VGOs ähnelt.

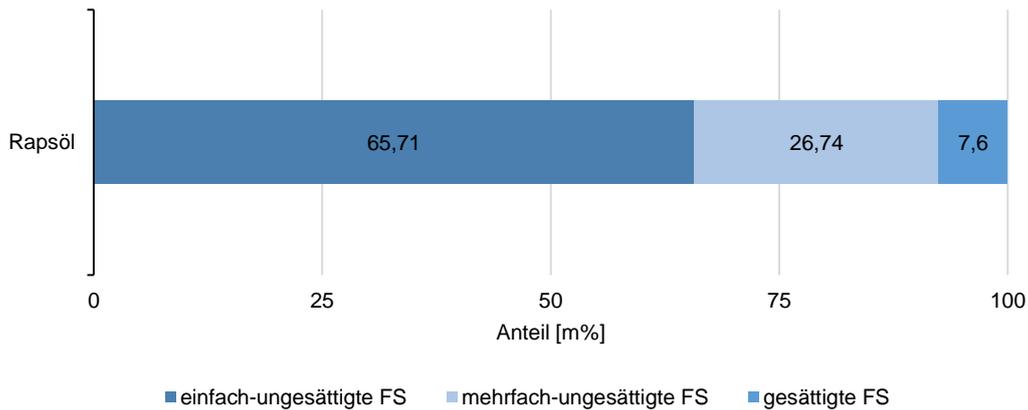


Abbildung 14 Zusammensetzung Rapsöl (Daten: Rapso®)

Die Fettsäuren im Rapsöl liegen meist in einer durch einen dreiwertigen Alkohol (Triglycerid) verbundenen Esterbindung vor. Ein Beispiel für ein Triglycerid, welches in Rapsöl vorkommen könnte, ist in Abbildung 15 dargestellt. Die Fettsäuren am Glycerin können variieren.

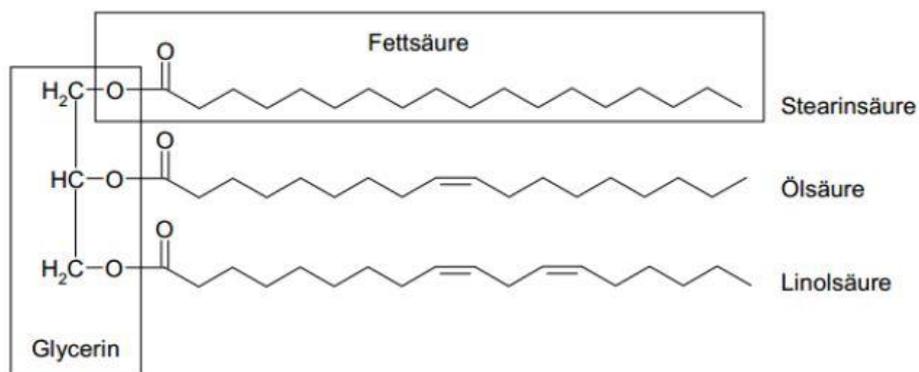


Abbildung 15 Beispiel Triglycerin in Rapsöl [15]

Im Unterschied zum VGO hat Rapsöl durch die Esterbindung einen Sauerstoffanteil von ca. 11 m% (VGO: 0 m%). Zusätzlich zu Aromaten und Alkanen kommen, im Gegensatz zum VGO, im Rapsöl auch Olefine vor.

2.2.4 Cracken von Bioölen

Da das Cracken von Bioölen noch ein relativ neues Gebiet ist, sind die Reaktionspfade Ableitungen, die auf Analysen des gewonnenen Produktes bestehen. Adjaye und Bakshi [16] beschäftigen sich in ihrer Arbeit mit Cracken eines aus Biomasse gewonnen Öls. Beim Biocracken spielen der gewählte Katalysator und der Feed einen

großen Einfluss. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass hauptsächlich die zwei in Abbildung 16 aufgezeigten Reaktionspfade stattfinden: Decarboxylierung und Deoxygenierung.

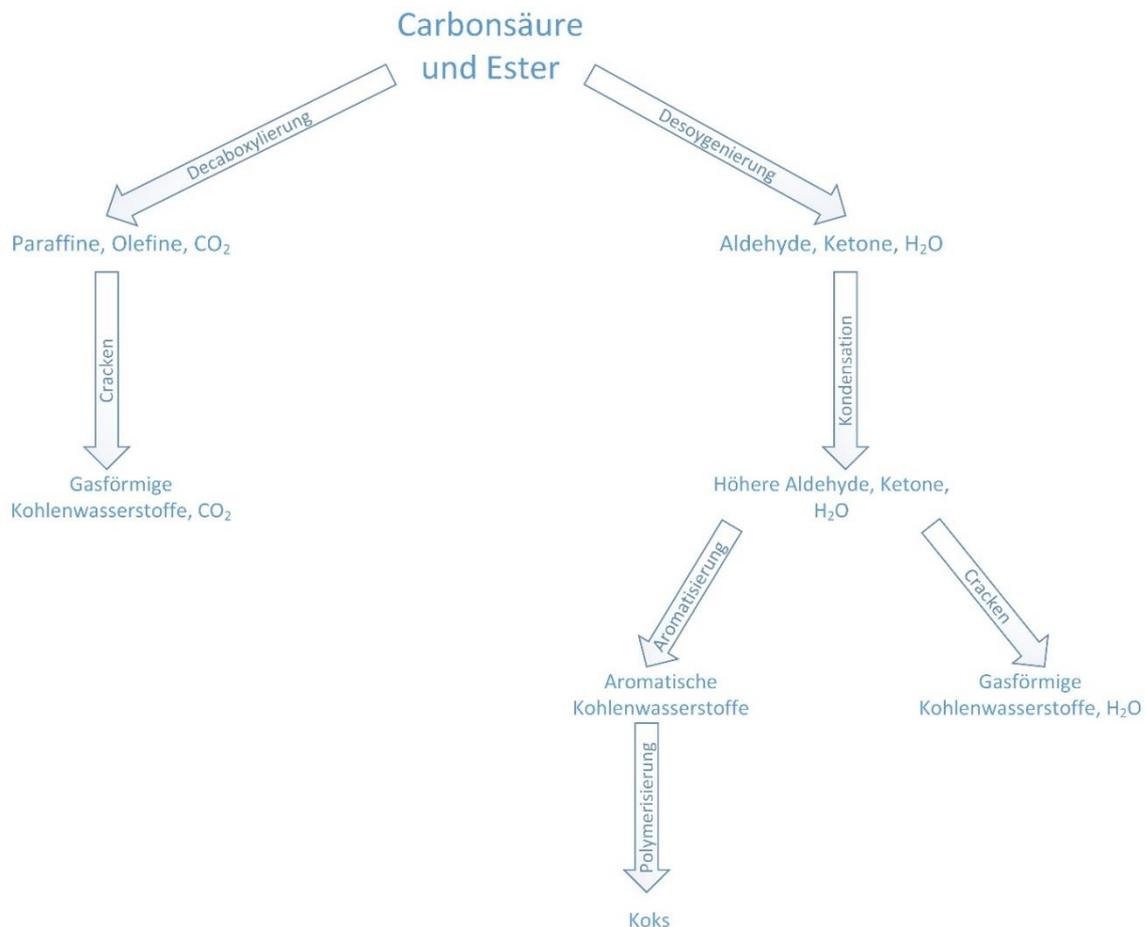


Abbildung 16 Reaktionspfade des katalytischen Cracken von Bioölen ([16])

Decarboxylierung

Bei der Decarboxylierung wird aus dem Carboxymolekül das CO_2 entfernt und es entstehen langkettige Paraffine und Olefine die durch weiteres Cracken in gasförmige Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden.

Deoxygenierung

Im zweiten Pfad wird anfänglich der Ester bzw. die Säure desoxygeniert wodurch langkettige Aldehyde, Ketone und vor allem Wasser entstehen. Die Sauerstoffatome aus dem Ester benötigen zur Bildung von Wasser Wasserstoff-Atome. Diese kommen

aus den Kohlenwasserstoffketten, so dass mehr Doppelbindungen und somit mehr Olefine gebildet werden. Durch die die folgende Aldolkondensationsreaktion werden Aldehyde und Ketone mit größeren Alkylgruppen gebildet. Diese Alkylgruppen liegen als Paraffine vor, können einerseits gecrackt werden und sind andererseits verantwortlich für Aromatisierungs-Reaktionen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Säure Bestandteile im Rapsöl größtenteils zu Koks, Gas, Wasser und aromatischen Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden.

2.2.5 Alterung des Katalysators im Prozess

Da beim katalytischen Cracken anspruchsvolle chemische und mechanische Bedingungen herrschen, kommt es zu einer Alterung bzw. irreversiblen Deaktivierung des Katalysators. Ein Katalysatorpartikel hat somit eine definierte Lebensdauer nach dessen Ablauf es durch ein frisches Partikel ausgetauscht werden muss. Im Allgemeinen werden fünf Mechanismen der Alterung unterschieden, die in Tabelle 2 mit dem dazugehörigen Mechanismus und Ursachen aufgeführt sind.

Tabelle 2 Alterungs-Prozesse im und am Katalysator (nach [17])

	Mechanismus	Ursachen
Vergiftung <i>Reversibel und Irreversibel</i>	Chemisorption (oder Reaktion) von Feed-Verunreinigungen oder Reaktionsprodukten an den Säure-Zentren, welche die Reaktion von Kohlenwasserstoffen verringern oder verhindern.	Schwefelbestandteile, Polyaromaten.
Fouling und Koksen <i>Durch Oxidierung Reversibel</i>	Ablagerung von schweren Verbindungen wie Feed Verunreinigungen oder Koks auf der aktiven Oberfläche.	Koks, schwere Feedbestandteile
Chemische und Strukturelle Veränderungen <i>Irreversibel</i>	Verkleinerung der Aktiven Oberfläche, durch z.B. Vergrößerung der Kristalle oder partiellen Strukturkollaps.	Nickel, Sinterungen, Zeolithstrukturkollaps durch Dealuminisierung
Mechanische Veränderung <i>Irreversibel</i>	Verlust von Katalysator Masse durch Erosion und Abreibung. Verringerung der Oberfläche durch Zerkleinerung.	Erosion im fluidisiertem Bett, Kollisionen von Partikeln miteinander oder mit Reaktorwänden
Leaching <i>Meist reversibel</i>	Verlust von Aktiven Komponenten durch z.B. Auflösung in Reaktionsmedium. Eher nicht beim FCC-Prozess zu finden.	Auflösung von Metallmolekülen aus dem Kristallgitter.

2.3 Der Katalysator

Eine moderne FCC-Anlage wird mit einem katalytischen Bettmaterial betrieben. Im folgenden Kapitel werden Funktion, Aufbau und Herstellung dieser Katalysatoren theoretisch aufgearbeitet. Weiter werden Effekte, die zur Deaktivierung des Katalysators führen, aufgeführt und beschrieben.

2.3.1 Funktion

Ein Katalysator ist ein Stoff, der eine chemische Reaktion beeinflusst, ohne selbst Reaktant oder Produkt zu sein. Hierbei kann dieser die Geschwindigkeit der Reaktion um das millionenfache beschleunigen, in bestimmten Fällen aber auch verlangsamen (negativer Katalysator).

Der Katalysator verringert die nötige Energie zur Komplexbildung die bei einer chemischen Reaktion zu Beginn stattfindet, beeinflusst jedoch nicht das thermodynamische Gleichgewicht. Das Energieniveau des Produktes ist also immer das gleiche egal ob ein Katalysator verwendet wurde oder nicht. Dies wird in Abbildung 17 ersichtlich. Die Reaktionswege befinden sich im Ausgangszustand auf einem identischen Energielevel. Im weiteren Verlauf wird deutlich, dass die benötigte Energie für die Reaktion unter Anwesenheit eines Katalysators deutlich geringer ist. Am Ende ist der Energiezustand des Reaktionsweges, wie oben schon erwähnt, wieder identisch.

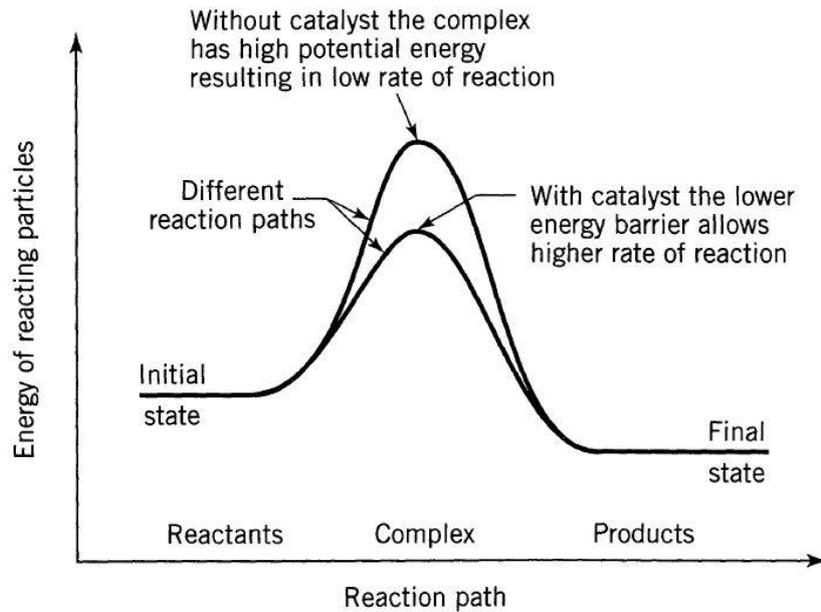


Abbildung 17 Beeinflussung eines Reaktionsweges durch Katalysator [18]

Drei Eigenschaften sind bei der Auswahl eines Katalysators hauptsächlich zu beachten: *Selektivität, Aktivität und Stabilität*.

Selektivität

Die Selektivität ist wichtiger Faktor in der Auswahl eines Katalysators. Bei einer chemischen Reaktion läuft in den seltensten Fällen nur eine Reaktion ab. Oft finden ungewünschte Neben-, Folge-, und Rückreaktionen statt. Ein Katalysator kann die Eigenschaft besitzen, von den ablaufenden Reaktionen nur Eine, im Optimalfall die, die zum gewünschten Produkt führt, zu beeinflussen. Es ist nicht immer klar, welche Art von Katalysator welche Reaktion in welcher Weise beeinflusst, so dass die richtige Wahl oft durch „trial and error“ herausgefunden werden muss [18].

Aktivität

Unter Aktivität eines Katalysators versteht man die, unter sonst gleichen Prozessbedingungen, Beschleunigung einer oder mehrerer chemischer Reaktionen in Gegenwart eines Katalysators gegenüber der nicht-katalytischen Reaktion [19]. Verschiedene Aktivitäts- und Vergleichsmaße können verwendet werden um die Aktivität eines Katalysators anzugeben. So kann zum Beispiel durch kinetische

Messungen die Reaktionsgeschwindigkeit als zeitliche Änderung der Stoffmenge eines Reaktanden gemessen werden, oder der Umsatz unter Verwendung verschiedener Katalysatoren bei sonst gleichen Prozessbedingungen als Vergleichswert. In der Raffinerie verwendet man heute fast ausschließlich das „Micro-Activity-Testing“ (MAT-) Verfahren. Hierbei wird eine geringe Menge Katalysator (ca. 4 g) in einem Festbett erhitzt und eine ebenfalls geringe Menge an erhitztem Feed (ca. 0.8 - 1.33 g) hinzugegeben [20]. Durch das gemessene Produktspektrum und eine anschließende Massenbilanz kann so die Aktivität bestimmt werden. Die Umfassende Analyse bei den heutigen MAT Verfahren ermöglicht außerdem die Evaluierung der Selektivität.

Stabilität

Die *Stabilität* des Katalysators beeinflusst die Lebenszeit in der der Katalysator, der durch chemische, thermische oder mechanische Einflüsse zerstört werden kann, technisch wirkungsvoll genutzt werden kann.

Weiterhin sollte ein FCC-Katalysator zu geringer Koksbildung neigen, eine hohe Makroporosität haben und gute fluidmechanische Eigenschaften für den Betrieb einer Wirbelschicht aufweisen.

2.3.2 Entwicklung

Im ersten etablierten Verfahren, welches ca. 1915 - 1918 Rohölfraktionen unter Hinzugabe eines Katalysators crackte, wurde Aluminiumchlorid (AlCl_3) verwendet. Diese Methode wurde jedoch wieder verworfen, da der Verbrauch an Aluminiumchlorid zu hoch war und der Rohstoff dafür zu teuer. Es folgte die Verwendung von aktivierten natürlichen Tonmineralien, bei der Montmorillonit den Anfang machte. Montmorillonit ist ein Schichtsilicat, welches durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure aktiviert wird. Durch das aktivieren vergrößert sich die spezifische Oberfläche und Porosität. Außerdem werden Erdalkalimetalle im Feed, welche bei einer Reaktion mit Schwefel die Aktivität des Katalysators deutlich mindern, entfernt [21]. Trotz aller Behandlung war die Stabilität des Montmorillonit nicht

zufriedenstellend und wurde bald durch auf das Aluminiumsilikat Kaolin basierende Katalysatoren ersetzt.

Die ersten Versuche zur Synthese von Katalysatoren wurden mit Silika gemacht. Reines Silika (SiO_2) hat keine katalytische Aktivität und wird erst durch einbringen von Aluminium Atomen in seine Struktur und die dadurch entstehend Säurezentren aktiv. Der Katalysator mit dieser Struktur ist also der erste synthetisch hergestellte. Durch eine stetige Erhöhung des Aluminiumanteils in diesem amorphen Aluminiumsilikat erreichte man einen höheren Benzinanteil im Produkt, allerdings auf Kosten einer niedrigeren Oktanzahl.

Die natürlichen und synthetischen amorphen Katalysatoren wurden dann von kristallinen Katalysatoren mit dem Typ Zeolith Y ausnahmslos verdrängt und werden im folgenden Kapitel näher betrachtet. Katalysatoren mit Zeolith Y haben eine höhere Benzinausbeute bei niedrigerem Koksgehalt und gleicher Konversion. In Tabelle 3 werden die Vorteile verdeutlicht. Der kristalline Katalysator ist nicht nur durch seine höhere Ausbeute dem amorphen überlegen, auch ist er physikalisch und chemisch stabiler und hat somit eine höhere Lebensdauer.

Tabelle 3 Vergleich von Amorphen- und Zeolithkatalysatoren (nach [9])

	Amorph	Zeolith
Koks, Gew. %	4	4
Konversion, Vol. %	55	65
C ₅ mit Benzin, Vol. %	38	51
C ₄ , Vol. %	7	6
C ₃ ohne Gasanteil, Gew. %	17	16

Zeolithische Katalysatoren werden heute noch kontinuierlich weiterentwickelt um sie beständiger und effektiver zu machen.

2.4 Silikate

Bevor auf die Zeolithe eingegangen werden kann, müssen allgemein die Silikate beschrieben werden.

Der Grundbaustein der *Silikate* besteht aus einem Silizium Atom, welches tetraedrisch von 4 Sauerstoff Atomen umgeben ist (Abbildung 18). Die Sauerstoff Atome berühren sich, so dass in der Mitte des Tetraeders nur eine kleine Lücke für das Silizium bleibt, die, aufgrund der geringeren Größe des Atoms, aber ausreicht.

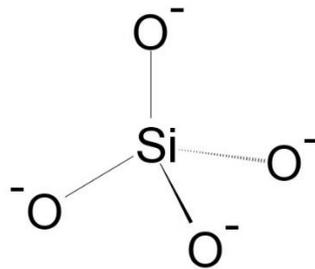


Abbildung 18 Isolierter Silikat-Tetraeder (Inselsilikat)

Die Summenformel dieses Inselsilikates ergibt sich also zu $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

Die Unterscheidung der einzelnen Silikatgruppen, in Abbildung 19 dargestellt, findet durch den Polymerisationsgrad und die Art der Verknüpfung zwischen den einzelnen Tetraedern statt, die ein oder alle Sauerstoffatome mit benachbarten Tetraedern teilen können. So teilen sich in der Klasse der Gruppensilikate jeweils zwei Tetraeder ein Sauerstoff Atom ($[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$), während in der Ringsilikat-Klasse zwei Sauerstoff Atome geteilt werden ($[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$).

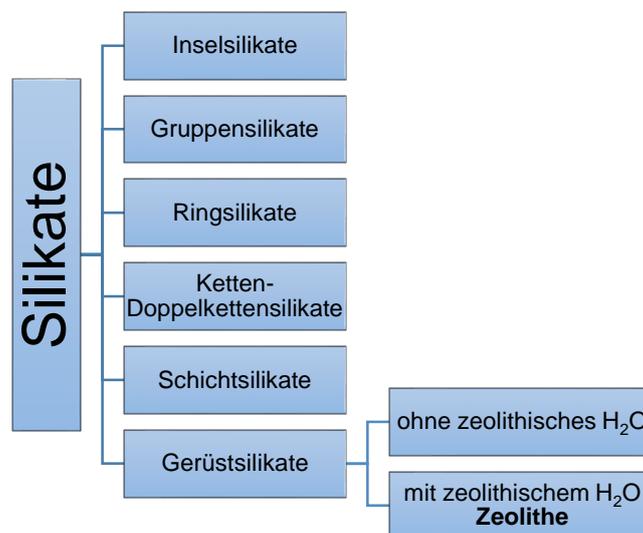


Abbildung 19 Eingliederung der Zeolithe in die Silikate

Bei den Gerüstsilikaten ist jeder Tetraeder über alle vier Sauerstoffatome mit benachbarten Tetraedern verknüpft. Dadurch werden jedem Silizium Atom nur vier halbe Sauerstoff Atome zugeordnet und ergibt somit die Formel SiO_2 für das dreidimensionale Gerüst. Diese Gerüstsilikate sind nur möglich, wenn ein Teil des Si^{4+} durch Al^{3+} substituiert wird. Die dadurch entstehende negative Ladung muss durch den Einbau von Kationen wie K^+ , Na^+ oder Ca^{2+} neutralisiert werden. Durch den Einbau von Al^{3+} in das Silikat Gerüst werden Alumosilikate gebildet. Das Verhältnis in dem Al^{3+} durch Si Atome ersetzt werden kann, kann nie 1:1 überschreiten, weshalb ein Übergang von Alumosilikaten zu Aluminaten nicht stattfinden kann [22].

Dies hängt mit der *Löwenstein-Regel* zusammen, die besagt, dass ein Gerüst ausschließlich bestehend aus AlO_4 -Tetraedern nicht vorkommen kann, da eine Verbindung von zwei Aluminium-Atomen über ein Sauerstoff Atom nicht stabil ist. In einem Gerüstsilikat kann deswegen maximal nur jedes zweite Si Atom durch Al ersetzt werden.

2.5 Zeolithe

Zeolithe sind natürlich vorkommende Silikat-Gerüstkristalle mit besonders weitmaschig angelegten Strukturen und großen Hohlräumen oder Kanälen [22], in denen sich Kationen und Wasser Moleküle befinden. Diese Wassermoleküle sind Namensgebend für die Zeolithe, da sie schon bei geringer Hitze aus dem Gerüst entweichen. Altgriechisch „zeo“ für „ich siede“ und „lithos“ für „Stein“ [23], weisen auf dieses Phänomen hin.

Natürliche Zeolithe sind technisch bzw. wirtschaftlich quasi nicht nutzbar, da sie sehr selten sind. Zeolithe wurden erst durch die Möglichkeit der synthetischen Herstellung für die Industrie und somit den FCC-Prozess interessant.

Durch das Einbauen der Al-Atome und die dadurch entstehenden negativen Ladungen um das Atom, werden die beiden für das Cracken wichtigen Brønsted- und Lewis-Säurezentren gebildet, an denen die Crack-Reaktionen stattfinden.

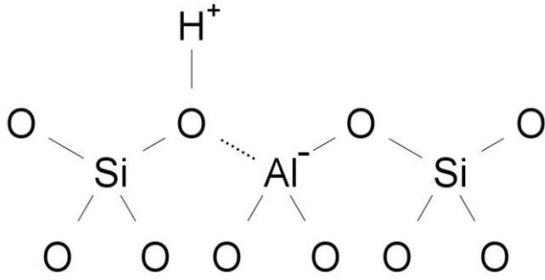


Abbildung 20 Brønsted-Säurezentrum

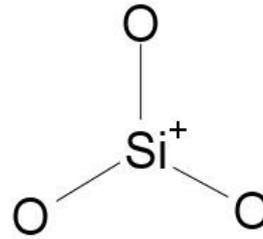


Abbildung 21 Lewis-Säurezentrum

Als *Brønsted-Säuren* werden Moleküle bezeichnet, die H^+ -Ionen (Protonen) abgeben können. Sie werden auch Protonendonatoren genannt.

Lewis-Säuren sind Elektronenpaarakzeptoren, das heißt sie können ein fremdes Elektronenpaar einlagern

Die wichtigsten Meilensteine in der Entwicklung der Zeolithe sind in Abbildung 22 zusammengefasst.

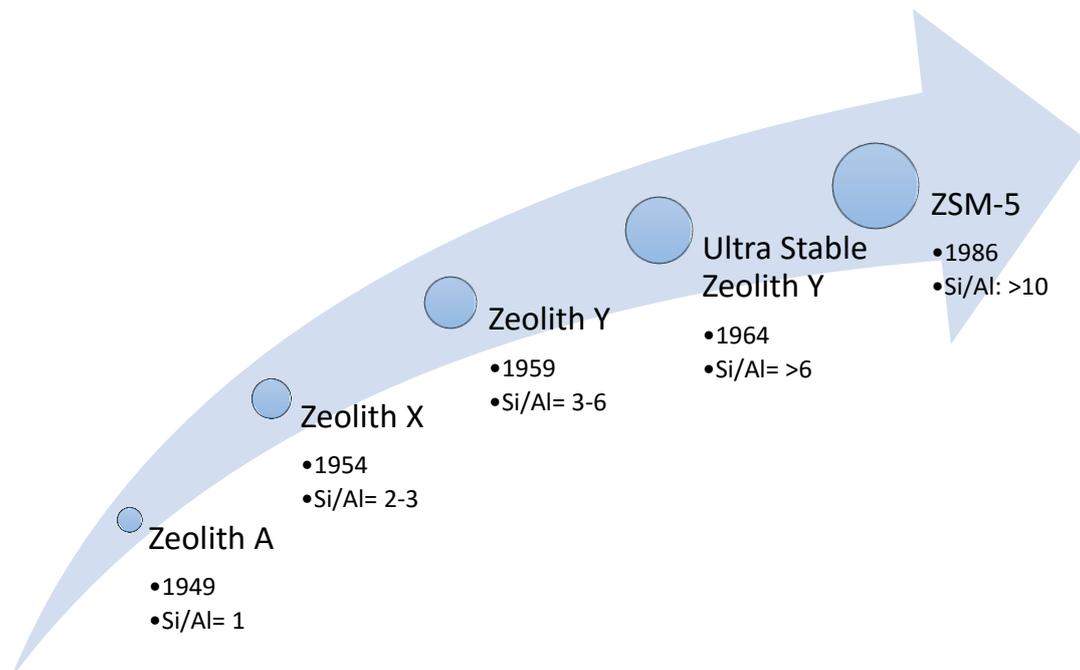


Abbildung 22 Chronologische Entwicklung der Zeolithe [7], [24], [12], [25]

Durch die konsequente Steigerung des Si/Al-Verhältnisses wurden die Widerstandsfähigkeit gegenüber Dealuminierung und die generelle Lebensdauer unter FCC Bedingungen erhöht. Zeolith A ist durch seinen geringes Si/Al Verhältnis und der schwachen Zeolith Struktur nicht für den Crack-Prozess geeignet und wird heutzutage zum Beispiel in der Waschmittelindustrie als Wasserenthärter oder als Schwermetallfänger in der Abwasserbehandlung verwendet. Zeolith X und Y sind

stabiler und brachten eine deutliche Verbesserung der Crackeigenschaften und Beständigkeit.

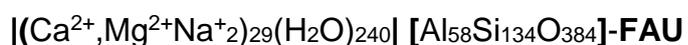
Wegen der vielen und schnell aufeinanderfolgenden Weiterentwicklungen in der Gruppe der Zeolithe, existiert zurzeit kein einheitliches System zur Nomenklatur, die Namen sind willkürliche Bezeichnungen des jeweiligen Entwicklers oder einer Firma, wohl aber Empfehlungen wie zum Beispiel durch die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Zum einen wird in der vorgeschlagenen Nomenklatur die chemische Zusammensetzung des Zeoliths berücksichtigt und zum anderen die Raumstruktur. Zeolithe bestehen neben den strukturgebenden Molekülen auch aus Fremdmolekülen, welche sich in den Zwischenräumen der Struktur befinden. Diese werden von der IUPAC als „Gast“ bezeichnet. Die strukturgebenden Moleküle werden dementsprechend „Wirt“ genannt.

Die IUPAC bezieht in die Nomenklatur außerdem den Framework Type Code (FTC), ein dreistelliger Buchstabencode, mit ein, der von der International Zeolite Association (IZA) vergeben wird. Die allgemeine Formel lautet:

[Gast Zusammensetzung][Wirt Zusammensetzung]{Wirt Struktur}{Poren Struktur}(Symmetrie) – FTC [26]

Die ersten beiden Terme beziehen sich dabei jeweils auf die chemische Zusammensetzung der Gastmoleküle und des Wirtmoleküls. Die folgenden zwei Terme geben Auskunft über die Wirts- und Porenstruktur. Die Symmetrie bezieht sich auf die eigentlich beobachtete Struktur des Materials und der letzte Term gibt die Raumstruktur mit Hilfe des FTC-Codes an. Dieser letzte Term gibt Aufschluss über die Wirts- und Porenstruktur des Zeoliths, so dass eine Angabe, wenn auf den jeweilig zutreffenden Zeolith passend, zur Vereinfachung der Formel sinnvoll ist. Für eine detaillierte Darstellung dieser Nomenklatur sei auf [26] verwiesen.

Die IZA-Datenbank gibt zur den dreistelligen Codes der Gitterstruktur ebenfalls die chemischen Bestandteile an und bezieht sich dabei auf den oben genannten Vorschlag zur Nomenklatur. Beispielhaft für einen Zeolithen X, welches eine faujasitische (FAU) Struktur hat, ergibt sich:



2.5.1 Aufbau der Zeolithe

Am häufigsten kommt in den Zeolithen die mikroporöse Struktur bestehend aus SiO_4 und AlO_4 Tetraedern vor, die, wie oben schon erwähnt, über alle vier Ecken mit anderen Tetraedern verbunden sind. Allgemein werden die Tetraeder, die entweder aus SiO_4 oder AlO_4 bestehen als TO_4 bezeichnet. Im inneren des TO_4 ist auch immer ein lose verbundenes Kation enthalten, das für das Ladungsgleichgewicht sorgt. Die IUPAC nennt diese kleinsten Bausteine bestehend aus TO_4 *basic building units* (BBU). Die BBU können sich auf verschiedene Weisen anordnen und ergeben so charakteristische *secondary-building-units* (SBU), die aus bis zu 16 BBU bestehen können [27]. Es wird davon ausgegangen, dass Zeolithe nur aus einem Typ SBU bestehen. Beobachtete Zeolithe in denen Kombinationen von mehreren SBU gefunden wurden, werden als Missbildung angesehen und nicht gelistet. Zurzeit sind 23 SBU bekannt, von denen ein Teil in Abbildung 23 dargestellt ist. Die Zahl unterhalb der jeweiligen Struktur gibt die Anzahl der TO_4 Moleküle an.

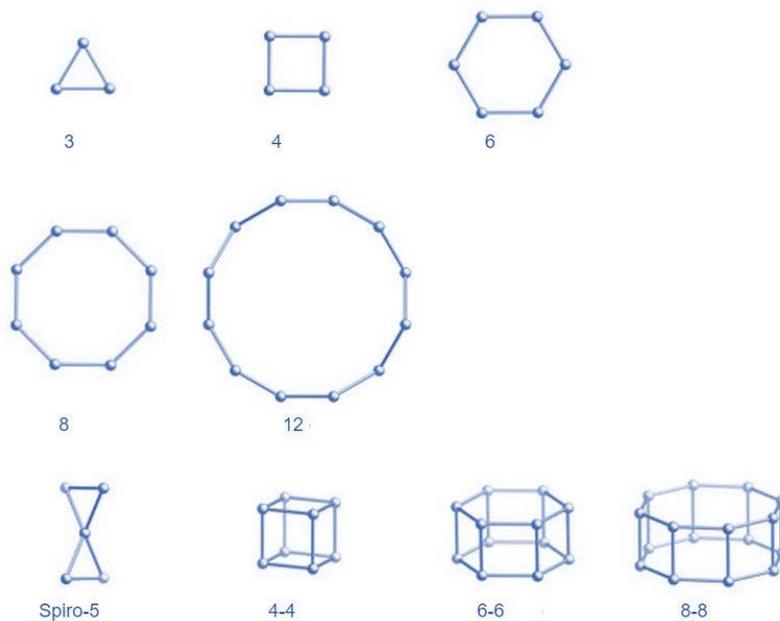


Abbildung 23 Auswahl von Secondary-Building-Units [27]

Ähnlich der SBU werden auch wiederkehrende Bausteine, die sich in verschiedenen Zeolithstrukturen wiederfinden klassifiziert und *composite-building-unites* (CBU) genannt. Im Unterscheid zu den SBU müssen diese keinen chiralen Charakter haben, können nicht zwangsläufig zum Bau einer vollständigen Zeolithstruktur verwendet werden und können aus mehr als 16 TO_4 Tetraeder bestehen (Abbildung 24). SBU

und CBU können identischen Aufbau sein. Zahlenmäßig sind weitaus mehr CBU definiert als SBU, da verschiedene SBU verbunden sein können und so CBU bilden.

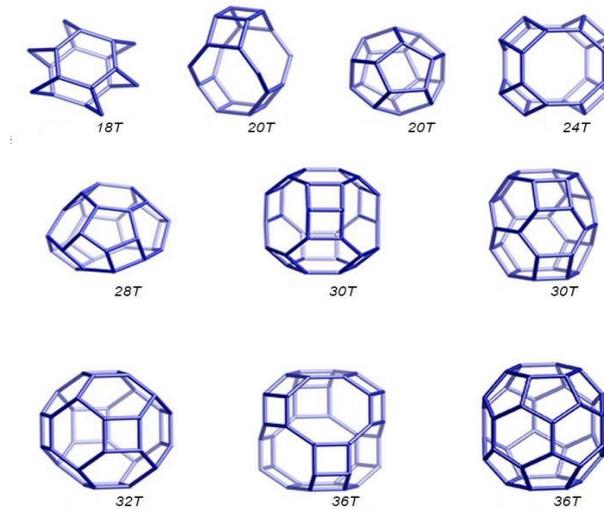


Abbildung 24 Auswahl von Composite-Building-Units [27]

Durch die Verbindung mehrerer SBU (bzw. CBU) entstehen dreidimensionale Gerüste, die von der IZA die oben genannten FTC-Codes zugeschrieben bekommen. Beispielhaft sind in Abbildung 25 der Aufbau von Zeolith A, X und Y gezeigt, beginnend bei dem Einzeltetraeder bis hin zur Zeolithstruktur. Wichtig ist anzumerken, dass der Weg nur exemplarisch ist. Zeolithe können auf verschiedenen Wegen (aus verschiedenen SBU) zusammengebaut werden.

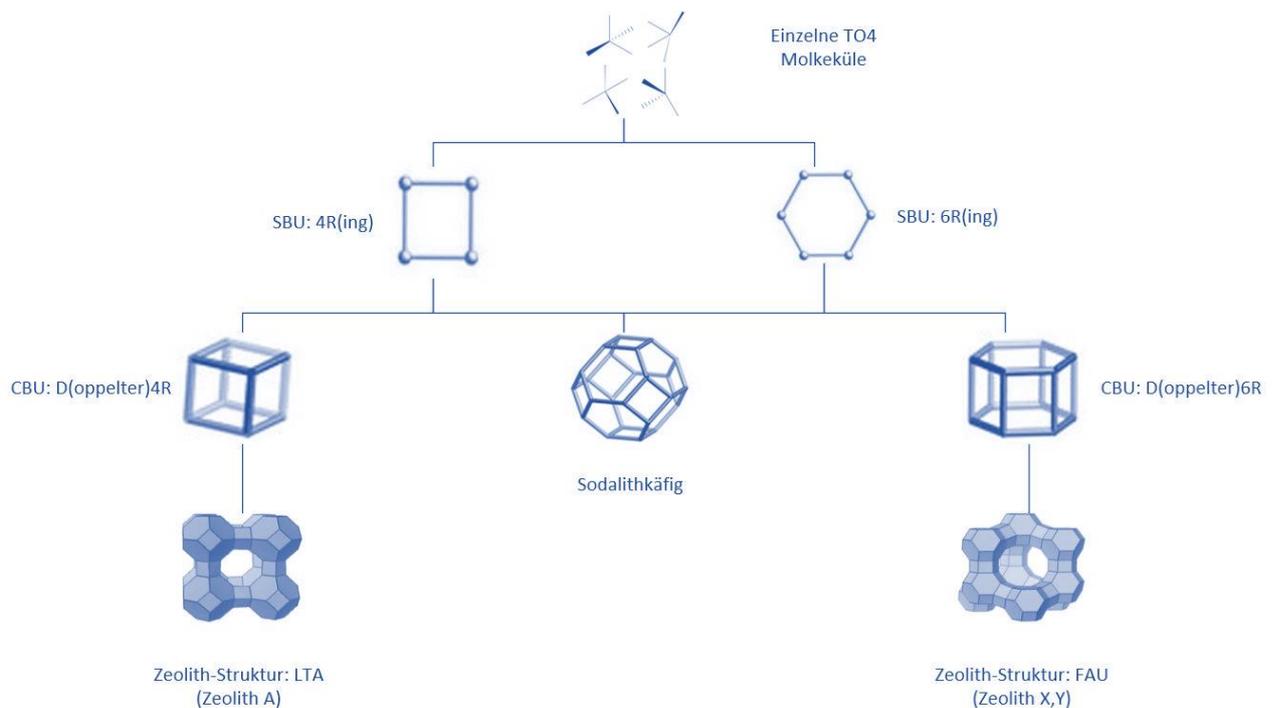


Abbildung 25 Exemplarische Entstehung Zeolith A,X und Y

Bei Zeolith A sind vier Sodalithkäfige durch D4R Strukturen verbunden und bilden so eine freie Fläche, die auch Pore genannt wird. Bei Zeolithen des Types FAU sind sechs Ringe vorhanden und die Pore wird größer. So kann durch einen Zeolith der A Struktur ein Molekül mit der Größe von 4,2 Å hindurch diffundieren und ein Molekül mit Durchmesser 11 Å einschließen. Durch die größere Pore bedingt kann durch die FAU Struktur ein größeres Molekül mit 7,4 Å Durchmesser diffundieren und ein 11,2 Å großes Molekül eingeschlossen werden [28]. Dieser Parameter ist also ein entscheidender Faktor bei der Auswahl eines Katalysators, da er das Produkt maßgeblich beeinflusst.

2.5.2 Zeolithe im Katalysator

Die Katalysator-Partikel bestehen aus einer formgebenden Matrix, in der die Zeolithe eingebunden sind. Die Matrix enthält Komponenten, die die einzelnen Zeolith Kristalle zusammen halten und den Verbund insgesamt widerstandsfähiger gegenüber mechanischen Einflüssen machen. Diese Komponenten in der Matrix werden als *Binder* bezeichnet. Die Diffusionseigenschaften beeinflussen die Selektivität und die Aktivität des Katalysators, da beispielsweise große Kohlenwasserstoffmoleküle durch eine kleine Porenstruktur der Matrix drin gehindert werden zum Zeolith zu diffundieren. Die Matrix kann außerdem dazu benutzt werden, die Aktivität des Katalysators zu senken und so ein Overcracking zu verhindern (ungewünscht starkes Cracken). Wichtig ist außerdem die Funktion des Wärmeleiters. Die Matrix sorgt für einen guten Wärmetransport während des Crack- und Regenerations-Prozesses und verhindert so strukturellen Schaden am Zeolith [12]. Neben den physikalischen Effekten einer Matrix, kann diese ebenso katalytische, also chemische, Eigenschaften aufweisen, indem z.B. amorphe Aluminosilicate eingebaut werden [12]. So können sehr große und verzweigte Kohlenwasserstoffketten, die unter normalen Umständen wegen ihrer Größe nicht zum Zeolith diffundieren könnten, schon an der Matrix vorgecrackt werden. Der Einfluss des Zeolith/Matrix-Verhältnisses ist in Abbildung 26 abgebildet. Durch ein hohes Verhältnis, also einem geringen Matrixanteil, überwiegen die zeolithischen Crack-Reaktion und die Benzin Ausbeute steigt. Für jeden Katalysator muss also ein spezifisches Verhältnis gefunden werden, das den jeweiligen Anforderungen genügt.

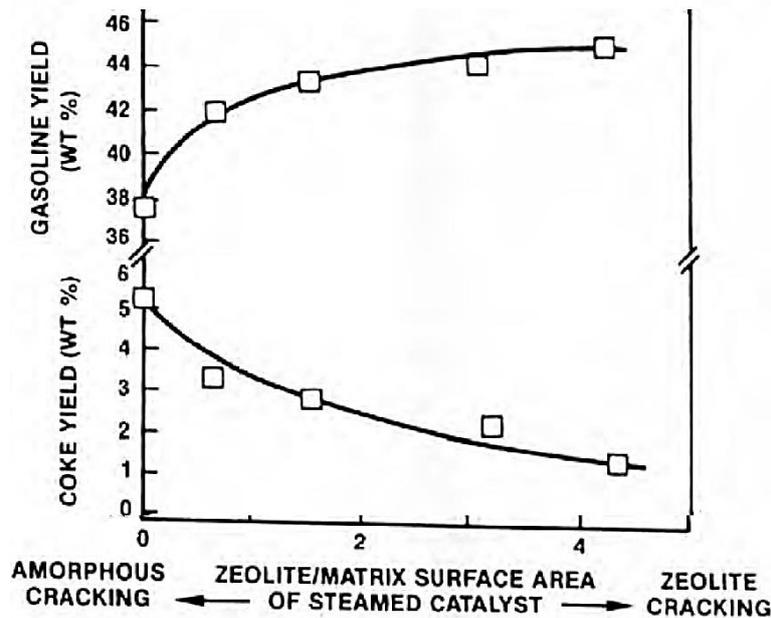


Abbildung 26 Zeolith/Matrix Verhältnis und dessen Auswirkung auf Koks- und Benzinausbeute [12]

Filler oder *Binder* sind Lückenfüller und einerseits für die Struktur und die Form des gesamten Katalysatorpartikels zuständig. Andererseits dienen sie als „Verdünnung“ und senken so die Aktivität der Matrix. Meist werden hier Kaoline verwendet.

Additive können in die Matrix eingebaut werden um dem Katalysator gewünschte Eigenschaften zu geben, wie zum Beispiel der SO_x und NO_x Entfernung aus dem Feed, Oktanzahlerhöhung oder verbesserte Fluidisierungseigenschaften [29]. ZSM-5, ein Zeolith der Struktur MFI, wird heute ebenfalls als Additiv eingebaut, da es durch seine besondere Poren Beschaffenheit und Kanalstruktur die Olefin- und Propylenausbeute stark begünstigt.

2.5.3 Synthese

Schon vor der Verwendung der Zeolithe im Raffinerie Prozess waren diese natürlich vorkommenden Strukturen bekannt für ihre einzigartigen physikalischen Eigenschaften. Von 1845 - 1937 versuchten sich Wissenschaftler an der synthetischen Herstellung von Zeolithen, erbrachten aber keine nachweislichen Erfolge. Im Jahre 1948 gelang es Professor Barrer Zeolithe ausschließlich mit einer synthetischen Suspension aus Natriumaluminat ($NaAlO_2$), einer Kieselsäure (enthält das für das Zeolith wichtige Silicium) und Natriumcarbonat, durch Kristallisation herzustellen [30].

Ungefähr 80 % der heute im FCC-Prozess verwendeten Katalysatoren werden noch durch diesen Mechanismus hergestellt [19]. Aluminium- und siliciumhaltige Stoffe werden bei einer Temperatur zwischen 70 - 300 °C in einer alkalischen Umgebung gelöst und dann 1 - 2 Tage ohne Rühren bei atmosphärischem Druck und ca. 100 °C kristallisiert (Abbildung 27 beispielhaft für Zeolith Y).

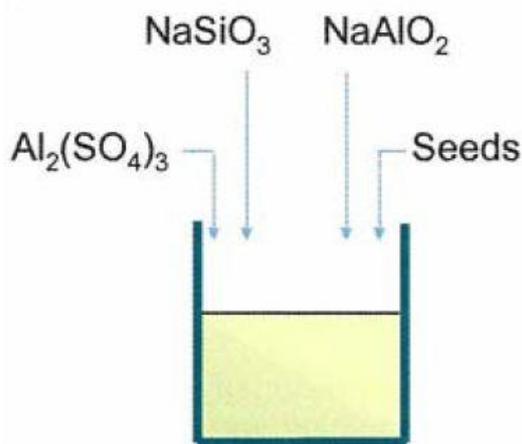


Abbildung 27 Edukte zur Kristallisation von Zeolith Y [2]

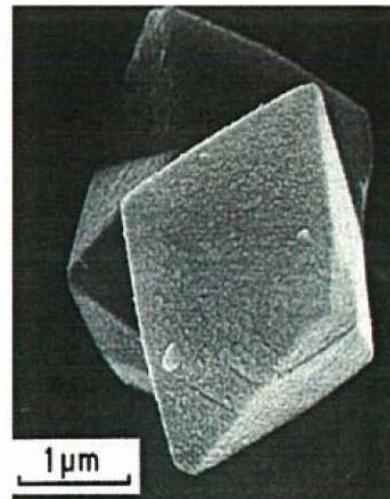


Abbildung 28 Zeolith Y Kristall [2]

Eine falsche Temperatur oder das Rühren des Reaktors während der Kristallisation haben eine große Auswirkung auf den sich formenden Zeolith und es kann zu verunreinigten oder missgebildeten und damit unbrauchbaren Zeolithen führen.

Da der Mechanismus keine klassische Kristallisation darstellt, in der es durch Sättigung und Überschreiten der Löslichkeitsgrenze zur Bildung von Kristallen kommt, sondern es sich eher um einen chemischen Prozess handelt bei dem sich die Aluminate und Silikate in einer Gitterstruktur anordnen, wird die Herstellung auch als Fällung bezeichnet.

Durch die Fällung entsteht ein amorpher oder kristalliner Feststoff, der durch weitere Modifikation stabil gemacht wird und die gewünschten Eigenschaften (z.B. Aktivität) bekommt. Es werden hauptsächlich zwei Methoden zur Modifikation verwendet: Der Ionenaustausch und die Dealuminierung.

Ionentausch

Nach der Kristallisation befinden sich Natriumkationen als Ladungsausgleich zu den Aluminiumionen im Zeolith. Diese Form wird Natriumform genannt und wird durch den Ionentausch in eine stabilere Form gebracht. Hinzu kommt, dass das Na^+ -Kation ein Gift für den Katalysator ist und so seine Aktivität senkt. Durch den Ionentausch werden außerdem Brønsted- und Lewissäurezentren gebildet und die Dichte beeinflusst [2]. Die Natriumkationen können entweder durch Seltenerdenmetalle (SE) oder Ammoniumionen (NH_4^+) ersetzt werden. Zu beachten ist hierbei, dass sich der pH-Wert im Bereich von 3,5 - 5,0 befinden muss, da so ein Ausfällen und Oxidieren bestimmter Seltenerden (wie Cer) verhindert wird [12]. Der pH-Wert hat also einen direkten Einfluss auf die Anzahl der getauschten Ionen.

Beim Ionentausch mit NH_4^+ wird zuerst das Na^+ -Ion ersetzt. Das ist unproblematisch, da die Na^+ -Ionen lose in den großen Käfigen sind. Durch Kalzinierung, wird das Ammoniumion dann entfernt und der Zeolith erhält Säure-Zentren (Abbildung 29):

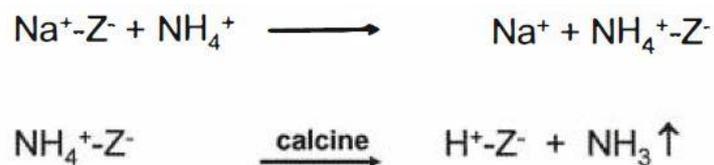


Abbildung 29 Ionentausch mit NH_4^+ Ionen [2]

Beim Ionentausch mit SE verdrängen diese die Natriumionen in die großen Poren im Zeolith, aus denen sie, wie oben beschrieben, leicht entfernt werden können. Der Anteil an SE im Zeolith variiert in der Praxis zwischen 0 % und 16 %, da er einen Einfluss auf Aktivität, Selektivität, Stabilität und Oktanzahl hat [12] und je nach Bedarf eingestellt wird.

Dealuminierung

Die Dealuminierung dient zum Einstellen des Si/Al-Verhältnisses im Zeolith. Wie in Kap. 2.5 beschrieben, beeinflusst die Anzahl an Aluminiumatomen im Zeolith die Reaktivität und Selektivität, da sie die Säure-Zentren bilden, an denen die katalytische Crackreaktion abläuft. Bei der Dealuminierung wird das Si/Al-Verhältnis also erhöht und somit die Reaktivität und Selektivität gesenkt, jedoch ist das ein wichtiger Schritt

zur Stabilisierung des Katalysators. Das übliche Verfahren ist die hydrothermale Modifikation, das sogenannte „Steamen“, mit Wasserdampf. In Abbildung 30 wird der erste Schritt dargestellt. Unter Anwesenheit des Wasserdampfes wird das Al-Atom aus der Zeolithstruktur entfernt und hinterlässt eine Fehlstelle. Das Al-Atom wird als Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$) abgeschieden.

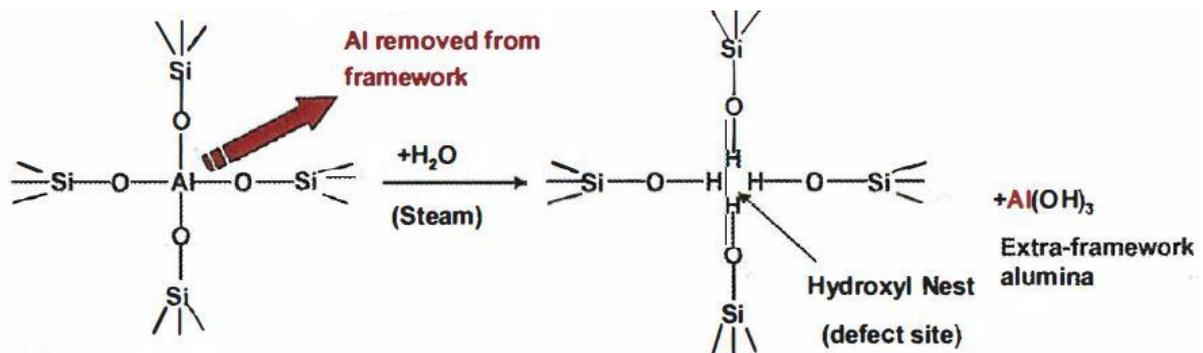


Abbildung 30 Entfernung des Al-Atoms [2]

Im Zweiten Schritt wird die Fehlstelle durch ein Si-Atom aus dem Zeolith selber ersetzt (Abbildung 31). Si-Atome sind frei im Zeolith vorhanden, da durch die hohe Temperatur (800 °C und höher) beim Steamen Sodalithkäfige zerstört werden und lose Si-Atome in der Zeolith-Struktur verbleiben.

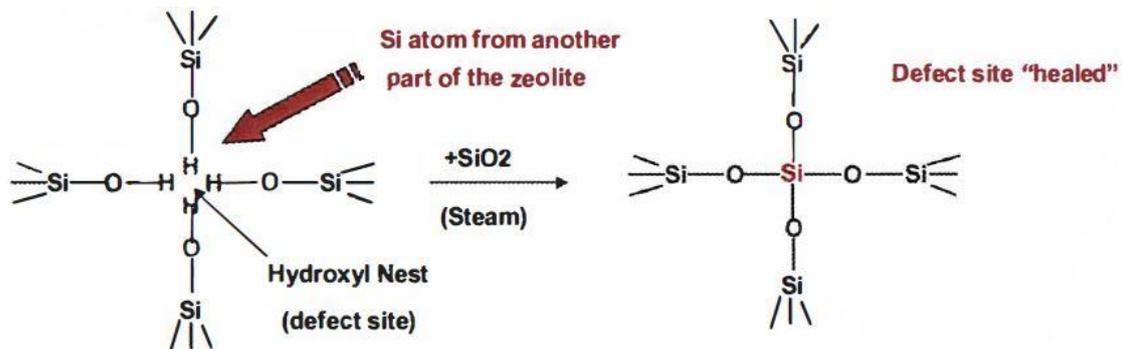


Abbildung 31 Einsetzen eines Si-Atoms in die Fehlstelle [2]

Die Dealuminierung ist für das Erreichen hoher Si/Al-Verhältnisse essentiell, da durch die Kristallisation nur ein maximales Si/Al-Verhältnis von 4,5 - 10 erreicht werden kann. Gesteamte Zeolithe hingegen können ein Verhältnis von 27 und weitaus höher aufweisen [12].

Abbildung 32 zeigt nun abschließend eine Übersicht durch welche physikalischen und chemischen Eigenschaften diese beeinflusst werden können.

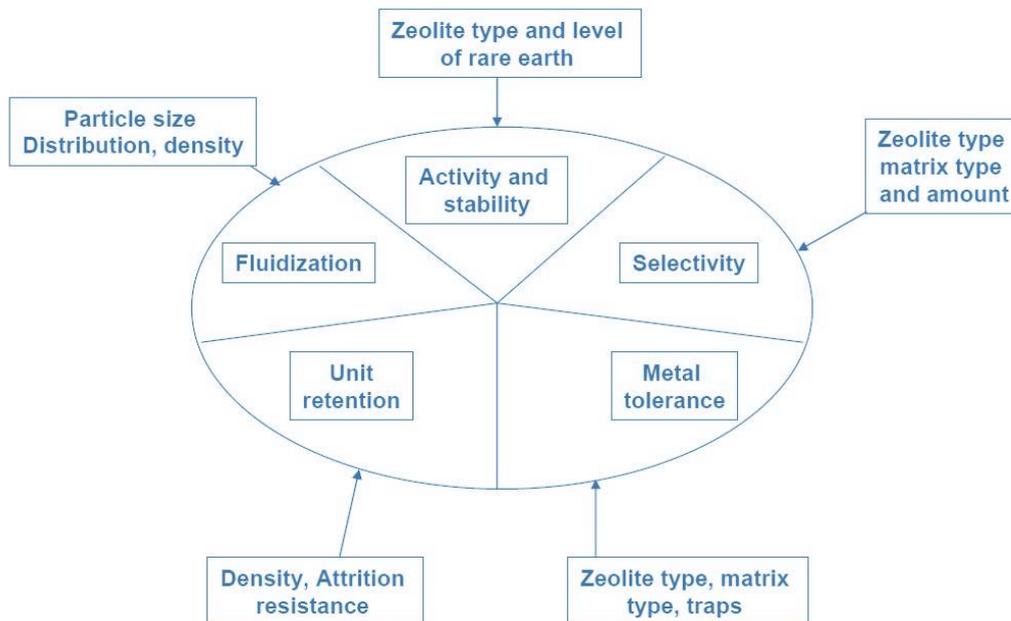


Abbildung 32 Übersicht der Funktionen eines Katalysators [8]

2.5.4 Die Unit-Cell-Size

Die Unit-Cell-Size (UCS) oder Einheitszelle bezeichnet Kristalleinheiten, die eine komplette Struktur des sich wiederholendes Musters im Zeolithkristall besitzt. Durch parallele Aneinanderreihung dieser Unit-Cells wird der Zeolith in seiner dreidimensionalen Struktur aufgebaut. Die Größe dieser Einheitszelle beeinflusst die Größe der Poren, welche sich wiederum maßgeblich auf das entstehende Produktspektrum auswirken. Die Größe der UCS kann zum Beispiel durch den Anteil Seltenerden im Zeolith beeinflusst werden (Abbildung 33). Ein höherer Anteil an Seltenerden bewirkt also größere UCS.

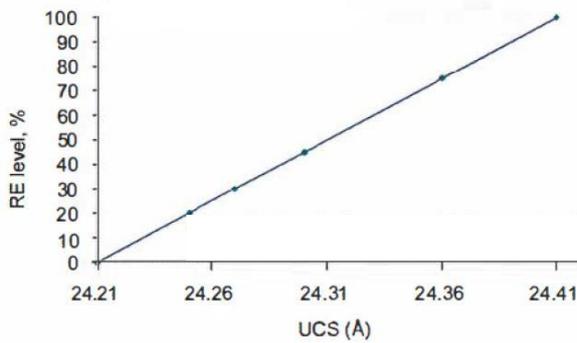


Abbildung 33 UCS Größe in Abhängigkeit des m% Anteil Seltenerden [2]

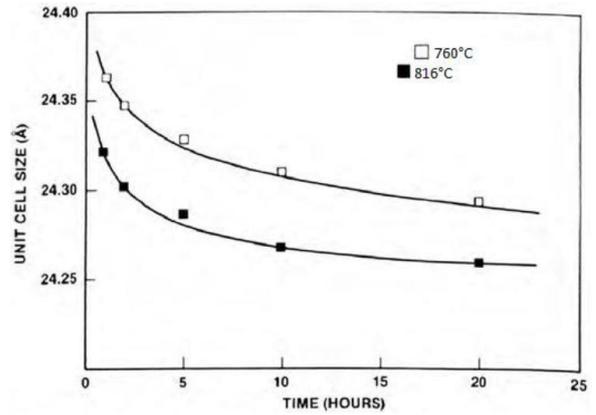


Abbildung 34 Verringerung der UCS durch Steamen mit Wasserdampf [12]

Durch das Steamen eines Zeoliths werden Sodalithkäfige in den UCS zerstört. Eine Charakteristik des Steamens ist also eine Verkleinerung der UCS (Abbildung 34).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch eine Verkleinerung der UCS die Anzahl der Säure-Zentren abnimmt aber die Stärke der selbigen zunimmt. Dies wirkt sich beim Cracking in einer geringeren Benzinausbeute mit höherer Oktanzahl aus. Dafür nimmt die Gasselektivität zu und es werden mehr Olefine gebildet [2].

3 FCC-Technikumsanlage

Im Technikum der technischen Universität Wien errichtete Bielansky [31] im Jahr 2010 am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften eine vollkontinuierliche katalytische FCC-Anlage, die eine Weiterentwicklung einer bereits in den 1990er Jahren im Technikum installierten FCC-Anlage von Reichhold ist. Die Versuchsanlage von Bielansky wurde seit der Inbetriebnahme nicht wesentlich Umgebaut, was eine gute Vergleichbarkeit der erzielten Versuchsergebnisse zur Folge hat.

Die technischen Daten der Anlage sind in Tabelle 4 dargestellt:

Tabelle 4 Kenndaten der Versuchsanlage

Gesamthöhe	2,9 m
Riserrohr Länge	2,505 m
Riser Durchmesser	0,0215 m
Riser Verweilzeit	~1,1 s
Regenerator Durchmesser	0,33 m
Katalysatormasse	51-65 kg
Feedrate	>2 kg/h
Kühler	3 Kühlschlangen mit jeweils Luft/Wasser
C/O-Verhältnis	~15-60
Risertemperatur	450-650 °C
Regeneratortemperatur	500-800 °C
Betriebsdruck	Atmosphärisch

3.1 Funktionsweise

In Abbildung 35 ist in einem Blockdiagramm schematisch das Verfahren der Versuchsanlage dargestellt. Deutlich zu sehen ist der Kreislauf der Katalysatorpartikel, welche zwischen Riser-Reaktor und Regenerator zirkulieren. Der Feed wird durch einen Röhrenofen vorgewärmt und gelangt zusammen mit einer optionalen Stützfluidisierung in den Riser-Reaktor wo er auf den heißen Katalysator trifft. Dort wird der flüssige Feed schlagartig verdampft und Crackreaktionen finden statt. Im Partikelabscheider wird das gasförmige Produkt vom Katalysator getrennt und verlässt

den Kopf der Anlage über eine Produktgasleitung, durch die es zur Probenname und anschließender Verbrennung mittels eine Fackel gelangt.

Der beladene Katalysator fällt über einen Ringspalt zurück in den Regenerator, in welchem er durch Abbrand vom Koks befreit wird. Der Ringspalt fundiert als Gassperre, so dass kein Produktgas in die sauerstoffhaltige Atmosphäre des Regenerators gelangen kann. Im Produktentnahmebereich wird das Produkt durch Kondensatfallen in eine Flüssig- und eine Gasfraktion aufgeteilt.

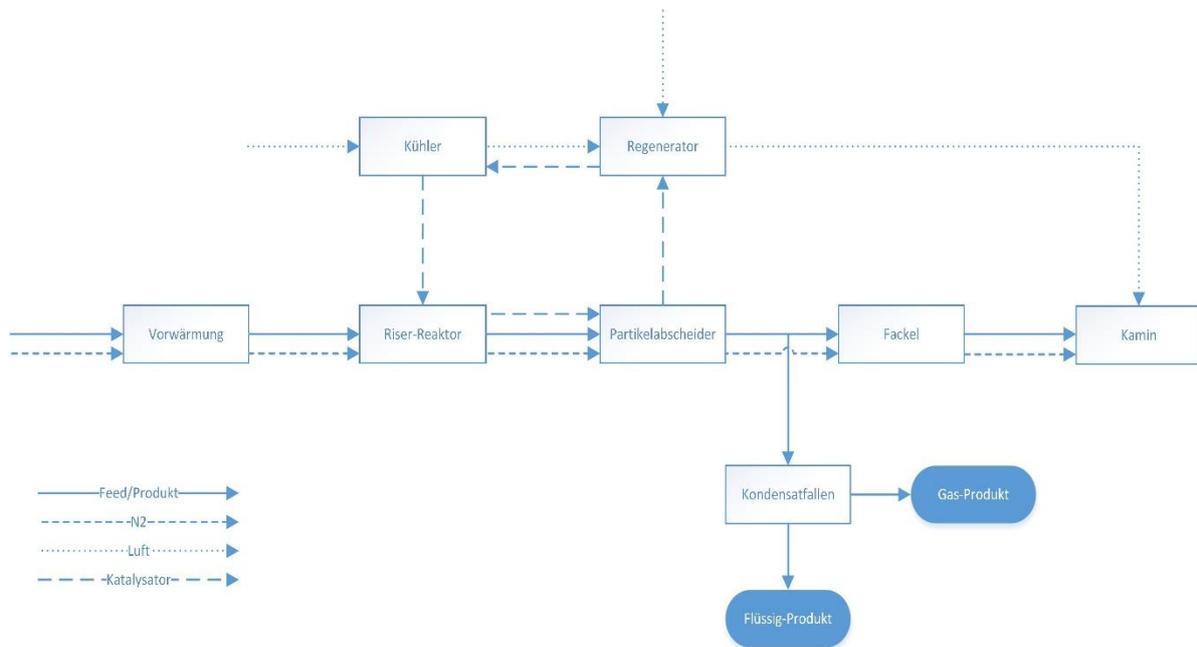


Abbildung 35 Blockschema der Versuchsanlage

Das Anlagenschema der umgesetzten Anlage im Technikumsmaßstab mit den oben genannten Daten ist in Abbildung 36 zu sehen. Auf der Skizze nicht zu sehen sind die Probenahmeapparatur und der Bereich der Feed-Vorwärmung.

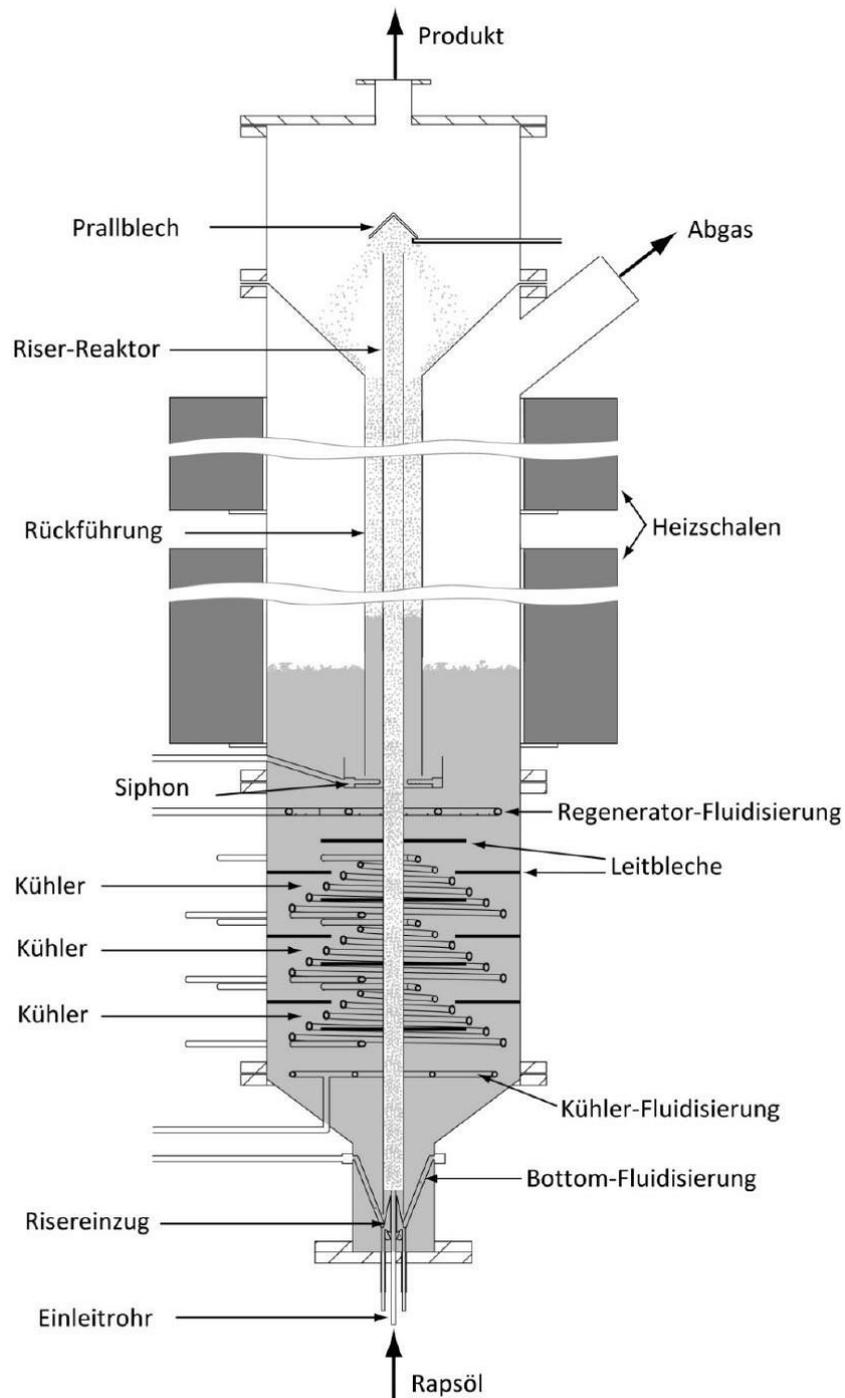


Abbildung 36 Skizze der Versuchsanlage

Anhang B zeigt das P&ID-Fließbild der kompletten Anlage.

3.1.1 Feed-Vorwärmung und –Zufuhr

Der eingesetzte Feed wird aus Bulk-Vorlagebehältern in ein 10 l Becherglas umgefüllt und auf eine Heizplatte mit Magnetrührer gestellt. Da Rapsöl im Vergleich zu anderen

Einsatzstoffen, wie z.B. VGO oder Palmöl, niedrigviskos ist, kann dieses bei Raumtemperatur durch einen Zwangsförderer (Zahnradpumpe) in den Röhrenofen zur Vorwärmung gepumpt werden. Die Zahnradpumpe wird dennoch auf eine Temperatur von 80 °C geregelt, um die Viskosität zu senken und so eine gleichmäßige Feedzufuhr zu gewährleisten. Die Heizplatte mit dem Becherglas steht auf einer Waage, wodurch durch Messen der Gewichtsabnahme des Systems Heizplatte + Becherglas + Feed in einem bestimmten Zeitraum die Feedrate bestimmt werden kann. Im Röhrenofen, der zur Vorwärmung des Feeds dient, wird dieser auf ca. 280-300 °C erwärmt. Die Röhrenofeninnentemperatur wird dabei auf 360°C geregelt. Der Röhrenofen besteht aus zwei Heizschalen und einer Rohrwendel, durch die der Feed von unten nach oben gepumpt wird. Eine höhere Temperatur sollte vermieden werden, da es sonst zu Verdampfung und Kondensation kommen kann, oder, ab ca. 360 °C zu vereinzelt thermischen Crackreaktionen. Durch die möglicherweise dadurch entstehende Verkokung kann die Rohrwendel verstopfen und somit zum Abbruch des Versuches führen. Am Eintritt in das Reaktor-Rohr (Riser) wird der Feed schlagartig verdampft und reißt durch die Vervielfachung des Volumens Katalysatorpartikel mit. Reicht die Volumenvergrößerung alleine nicht aus, kann zusätzlich eine Riser-Stützfluidisierung (N₂) dazu geschaltet werden, die vor dem Röhrenofen dem Feedstrom beigegeben wird. Diese ist vor allem bei schweren, schlecht fluidisierbaren Katalysatorpartikeln notwendig.

3.1.2 Riser-Reaktor

Im Reaktoreingang (Risereinzug, Abbildung 36) kommt der heiße Katalysator mit dem eingeleiteten Feed in Kontakt und verdampft schlagartig, so dass die Partikel mit dem gasförmigen Feed pneumatisch nach oben gefördert werden. Die Temperatur im Reaktor wird maßgeblich durch den Katalysator (C/O-Verhältnis) beeinflusst, da der Enthalpieeintrag durch diesen viel größer ist, als durch den Feed selbst. Durch die im Riser herrschende schnelle Wirbelschicht ist der Wärmeübergang zwischen dem Katalysator und dem verdampften Feed sehr hoch. Um einen gleichmäßigen Einzug des Katalysators zu gewährleisten, wird der Bodenbereich durch vier eingebaute Lanzen mit Stickstoff fluidisiert. Die Menge des eingezogenen Katalysators kann durch eine Veränderung des Gasvolumens (Feedmenge oder Stützfluidisierung) bewirkt werden. Ziel eines jeden Versuches ist es, dass die Temperaturen am Risereinzug und

Riserauslass möglichst gleich sind um eine konstante Reaktionstemperatur zu gewährleisten.

3.1.3 Produktgas-Feststofftrennung

Über dem Riserauslass befindet sich ein Prallteller, durch den die Strömungsrichtung abrupt geändert wird. Durch die dadurch erfolgende Impulsumkehr an den Katalysatorpartikeln, einer starken Erweiterung des Querschnitts im Kopfbereich der Anlage und der damit verbundenen Unterschreitung der Schwebegeschwindigkeit der Partikel, fallen diese in einen Ringspalt der entlang des Riserrohrs zum Siphon führt. Die Koksbeladenen Partikel werden vom Siphon in den Regenerator gefördert. Der Füllstand des Siphons wird durch die Fluidisierung desselbigen beeinflusst und ist in etwa auf dem gleichen Level wie der des Regenerators (kommunizierende Röhren). Da die Crackreaktion des Feeds unter Sauerstoff Ausschluss abläuft, im Regenerator aber eine sauerstoffhaltige Atmosphäre nötig ist, um den Abbrand des Kokes zu gewährleisten, fungiert das Siphon als Gassperre, so dass kein Crackgas in den Regenerator gelangen kann.

Die Produktgasleitung zur Fackel und Produktentnahme ist beheizt, um Ablagerungen durch Kondensation des Produktgases zu verhindern.

3.1.4 Regenerator

Die durch den Siphon in den mit Luft fluidierten Regenerator gelangten koksbeladenen Katalysatorpartikel werden im Regenerator freigebrannt. Die Wirbelschicht im Regenerator gewährleistet eine gute Durchmischung und damit einen gleichmäßigen Abbrand. Die für den Abbrand notwendige Temperatur von mindestens 620 °C wird durch den exothermen Koksabbrand und an den Regenerator angebrachte elektrische Heizschalen erreicht.

Das Freeboard über der Wirbelschicht verhindert den übermäßigen Austrag von Partikeln aus dem Regenerator und wird ebenfalls durch Heizschalen beheizt, wodurch die Temperatur am Riserauslass bis zu einem gewissen Grad beeinflusst werden kann. Nach dem Freeboard gelangt das Abgas in den Kamin.

3.1.5 Kühlerbereich

Unter dem Regenerator folgt ohne konstruktive Trennung der Kühlerbereich. Da der Regenerator eine hohe Temperatur zum Abrennen des Koks benötigt, kann ein Teil dieser Energie wieder entzogen werden, um die gewünschte Reaktionstemperatur im Riser zu erreichen. Diese liegt bei den katalytischen Crack Versuchen meist bei 450 – 550 °C. Der Katalysator fällt vom Regenerator in den Kühler, in dem drei Kühlwendeln eingebracht sind. Diese können einzeln entweder mit Luft oder Wasser betrieben werden. Zur Verringerung von sogenannten „Totbereichen“, an denen der Katalysator still steht und „Strähnen“ (Partikel die ohne Kühlung den Bodenbereich erreichen) bildet, sind mehrere Umlenkleche im Kühlerbereich verbaut, die die Strömung der Partikel günstig beeinflussen.

3.1.6 Fluidisierte Bereiche

In Tabelle 5 ist eine Zusammenfassung der fünf fluidisierten Bereiche in der Versuchsanlage, deren jeweilige Funktionen und der verwendeten Gase gegeben.

Tabelle 5 Fluidisierte Bereiche der Versuchsanlage

Bereich	Funktion	Gas
Boden	Gewährleistet einen gleichmäßigen Einzug des Katalysators am Riser-Reaktor, Gassperre	N ₂
Kühler	Fluidisierung vom Kühlerbereich, minimieren von Totzonen und Strähnen	N ₂
Riser	Beeinflussung des C/O-Verhältnisses in der Anlage, An- und Abfahren der Anlage bei Feedversuchen	N ₂
Regenerator	Gleichmäßiger Koksabbrand und Sauerstoffzufuhr	Luft
Siphon	Einbringen des durch den Ringspalt rückgeführten Katalysators in den Regenerator, Gassperre	N ₂

3.1 Betrieb

Der Betrieb der Anlage ist klassisch in vier Zustände unterteilt: Dem Vorbereiten, dem Anfahren, dem stationären Betrieb und dem Herunterfahren.

Das *Vorbereiten* besteht hauptsächlich aus der Reinigung der Produktgasleitung. Durch die Feedversuche wird immer ein Teil Katalysator ausgetragen, der sich in der Produktgasleitung absetzt und zusammen mit auskondensierten Anteilen diese verengt oder sogar ganz verstopfen kann. Daher ist eine gründliche Reinigung vor dem Versuch wichtig. Weiterhin wird überprüft, ob genügend Feed und Stickstoff vorhanden sind.

Beim *Anfahren* der Anlage ist darauf zu achten, dass 40-60 kg Katalysatormasse aufgeheizt werden müssen und das Aktivieren der Regenerator-Heizschalen somit zeitgerecht erfolgen muss. Die einzelnen Zonen werden beim Hochfahren mit Luft fluidisiert, da sich noch keine brennbaren Stoffe in der Anlage befinden. Während dem Aufheizen werden die beiden redundanten Online-Gasmessgeräte, welche den O₂-, CO- und CO₂-Gehalt im Produkt- bzw. Abgasstrom messen, neu kalibriert. Nachdem sich die gewünschte Temperatur im Regenerator eingestellt hat, wird die Erdgasbetriebene Stützflamme der Fackel entzündet, alle Fluidisierungen bis auf den Regenerator auf N₂ umgestellt und der Feed durch den Röhrenofen in die Anlage geleitet. Sobald die Fackel gleichmäßig brennt, kann die Stützfluidisierung zurückgefahren bzw. ganz ausgeschaltet werden.

Im *stationären Betrieb*, der sich je nach Versuch ca. 0,5 - 2 h nach starten der Feedzufuhr einstellt, werden Proben des Produktgases genommen. Diese sogenannten „Absaugungen“ werden in einem definierten Zeitraum durchgeführt, damit bei der Auswertung eine Massenbilanz aufgestellt werden kann. Für die Erläuterung der Probenname sei auf Kap. 3.2 verwiesen. Im stationären Betrieb ist drauf zu achten, dass der Sauerstoffgehalt im Regenerator nicht zu gering ist, da dieser für die Verbrennung des Kokes benötigt wird. Es muss sichergestellt werden, dass in den N₂-Flaschen genügend Gas zur Fluidisierung und ausreichend Feed im Vorlagebehälter vorhanden ist. Des Weiteren werden die Temperaturen und Drücke in der Anlage beobachtet, um auf etwaig auftretende instationäre Tendenzen rechtzeitig reagieren zu können.

Sind ausreichend Proben genommen, wird die Anlage *heruntergefahren*. Dazu wird zuerst die Feedzufuhr abgestellt und gleichzeitig die Stützfluidisierung eingeschaltet. Um Druckstöße zu vermeiden, muss dieses auf kleinster Stufe erfolgen. Nach dem Erlöschen der Fackel wird die Temperatur im Regenerator stark erhöht (ca. 850 °C), um den restlichen Koks in der Anlage zu verbrennen. Sobald der CO₂-Anteil im Abgas des Regenerators auf ca. 0,1 % gesunken ist, werden die Heizschalen ausgeschaltet und die Fluidisierungen werden, nachdem der Produktentnahme Bereich mit Stickstoff gespült wurde, auf Luft umgestellt.

3.2 Probennahme

Nach der Crackreaktion im Riser ist das Produkt gasförmig und wird über die beheizte Produktgasleitung zur Entsorgung (Fackel) geführt. Anhand Abbildung 37 wird der Prozess der Probenahme erklärt. Bevor das Produktgas die Fackel erreicht, wird ein Teilstrom durch eine Membranpumpe abgesaugt. Dieser Gasstrom wird zuerst in zwei Doppelrohr-Wasserkühlern im Gegenstrom gekühlt und schließlich in zwei Kühlfallen möglichst vollständig auskondensiert, wobei die erste mit Kühlwasser und die zweite durch einen Ethanol-Kühlkreislauf auf bis -30 °C gekühlt werden kann. Die dritte Kondensatfalle ist ein Aerosolabscheider durch den verhindert wird, das feinste Schwebeteilchen in die Membranpumpe gelangen. In einer Gas-Maus können anschließend nicht-kondensierbare C₁- C₄ Produktanteile gesammelt werden. Nach der Gas-Maus ist eine Gas-Uhr geschaltet, die den abgesaugten Volumenstrom misst, der später für die Massenbilanz wichtig ist. Im Anschluss an die Gas-Uhr befindet sich die Fackel zur Entsorgung des abgesaugten Produktgases. Der abgesaugte Produkt-Volumenstrom ist durch die Feedmenge begrenzt. Wird zu viel Produktgas abgesaugt besteht die Gefahr, dass die Fackel erlischt und es so zu einem brennbaren Gemisch in der Abgas- oder Produktgasleitung kommt.

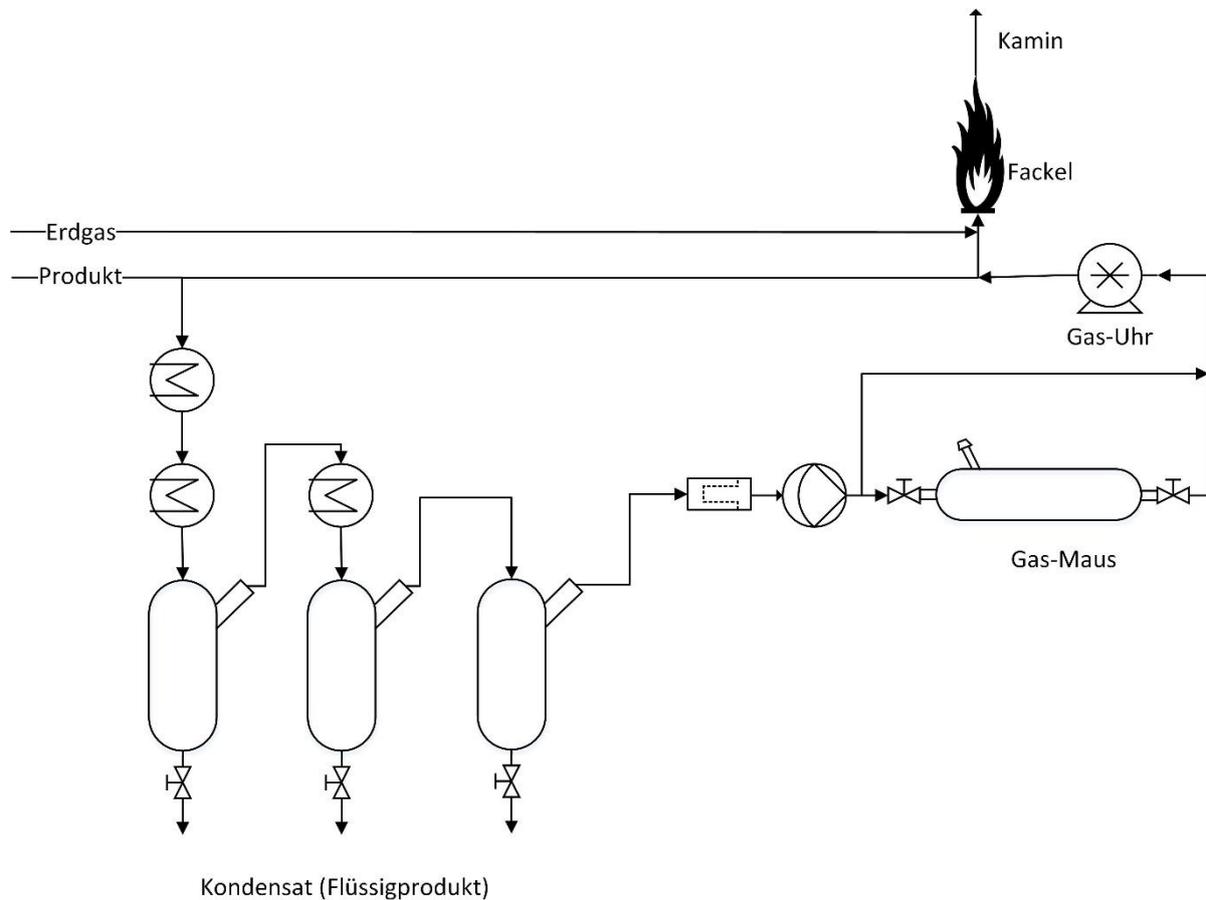


Abbildung 37 Produktentnahme

Das auskondensierte Flüssigprodukt wird in verschließbaren Probehältern abgefüllt und ein Teil der gasförmigen, nicht kondensierten Fraktion in einer Gas-Maus eingeschlossen und zur Analyse gebracht.

3.3 Analyse

Im Folgenden wird auf das in der Auswertung verwendete Lump-Model eingegangen und die verschiedenen Methoden zur Analyse der Gas- und Flüssigproben erklärt.

3.3.1 Lump-Model

Ist im pflanzlichen Feed noch eine überschaubare Menge an Einzelsubstanzen vorhanden, wird durch das Cracken die Anzahl vervielfacht. Das macht eine Einzelbestimmung aller Substanzen im Produkt unmöglich. Daher werden die Substanzen nach ähnlichen Eigenschaften (Siedebereiche) klassiert, den

sogenannten Lumps (Abbildung 38). Dieses Modell wird in der Raffinerietechnik weitgehend verwendet und ist ausreichend genau für die Analyse. Wie oben schon erwähnt ist bei diesem Modell der Konversionsgrad eine wesentliche Größe.

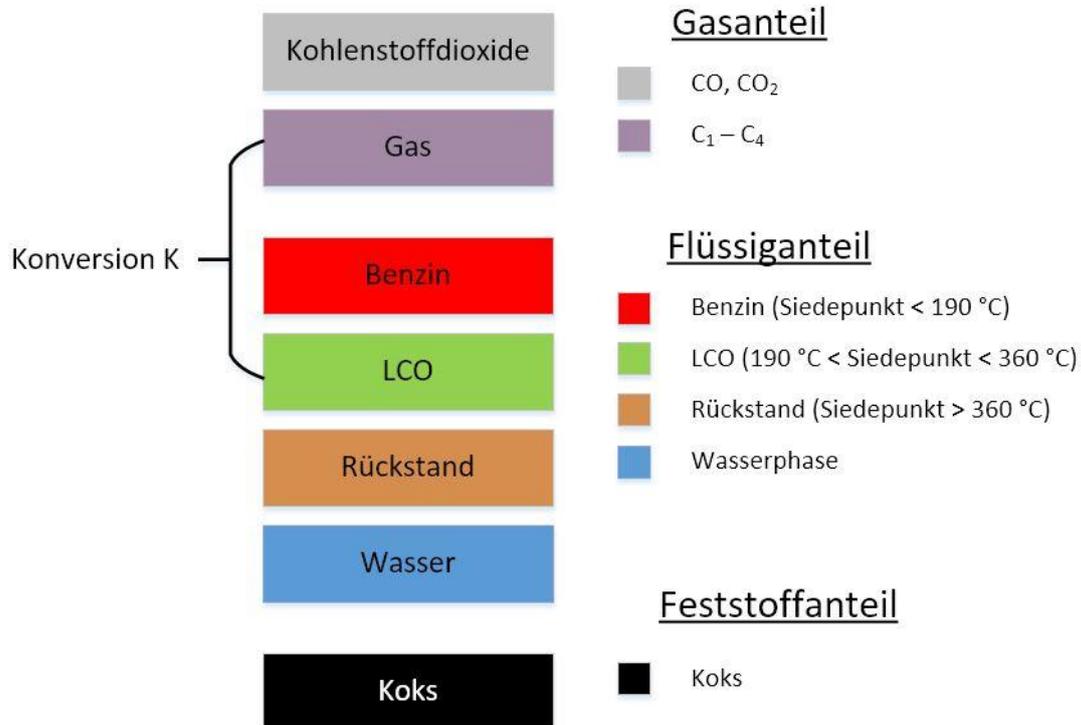


Abbildung 38 Produktzusammensetzung in Lumps

Der Konversionsgrad oder „Total Fuel Yield“ (TFY) kann je nach gewünschten Produktspektrum angepasst werden. In dieser Arbeit wird folgende Definition verwendet:

$$\text{Konversion} = \frac{m_{\text{Gas}} + m_{\text{Benzin}} + m_{\text{LCO}}}{m_{\text{Feed}}} \cdot 100 \%$$

Bei einem FCC-Prozess ist also eine möglichst hohe Konversion erwünscht, jedoch ist zu beachten, dass durch das Entstehen von Koks und Wasser keine 100 %- Konversion erreichbar ist.

3.3.2 Produktgas

Wie schon in Kap. 3.2 erwähnt, wird mithilfe einer Gas-Maus ein Teil des Gasprodukts entnommen und analysiert. Die Gasfraktion ist der bei Raumtemperatur gasförmige

Anteil ($C_1 - C_4$). C_5 wird hierbei als „Übergangsschnitt“ gesehen, da es sowohl im Gas-Produkt als auch im Flüssigprodukt vorkommt. Nach der Absaugung wird das in der Gas-Maus gefangene Gas schnellstmöglich in einem Gaschromatographen (GC) des Typs Shimadzu GC-17A analysiert, da das Produktgas wärmer als die Raumtemperatur ist und es durch weiteres Abkühlen zu Auskondensation kommen kann, was zu einer starken Verfälschung der Messung führt.

Im GC wird die injizierte Probemenge von 50 μ l mithilfe eines Trägergases (He) vom Injektor durch eine lange, sehr dünne Trennsäule geleitet, an deren Ende sich ein Detektor befindet. Die Zeit die die Moleküle durch die Trennsäule brauchen ist charakteristisch für ihre Größe. Die Retentionszeit steigt mit zunehmender Größe der Moleküle, da sie durch Interaktion mit der Wand der Trennsäule länger brauchen als vergleichsweise kleinere Moleküle. Um die Trennschärfe zu beeinflussen wird im Bereich des Injektors und der Trennsäule ein Temperaturprogramm gefahren. Außerdem sorgt eine längere Trennsäule für eine schärfere Trennung. Bei der Temperaturführung ist drauf zu achten, dass die Moleküle bei keiner zu hohen Temperatur verweilen, da diese sonst thermisch gecrackt werden könnten.

Die eingespritzte Probe wird im GC durch zwei verschiedene Detektoren mit jeweils einer vorgeschalteten Trennsäule analysiert.

Im *Flammenionisationsdetektor (FID) (I)* werden brennbare Kohlenwasserstoffe quantifiziert. Die aufgegebene Gasprobe wird verbrannt, ionisiert und verändert dadurch die Leitfähigkeit des Gasstroms. Diese Veränderung wird gemessen. Je mehr ionisiert wird, desto mehr verbrannte Kohlenwasserstoffe befinden sich in der Gasprobe.

Nicht brennbare Gase wie CO, CO₂ oder N₂ werden im *Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) (II)* detektiert. Der WLD vergleicht die Wärmeleitfähigkeit des reinen Trägergases mit der des Trägergases + Gasprobengemisch. Da diese Methode recht ungenau ist, werden CO und CO₂ direkt im Produktgas gemessen. Wie oben schon beschrieben, werden dazu zwei redundante Gasanalysatoren von der Firma Rosemount genutzt. Diese messen durch Nichtdispersives-Infrarot die CO- und CO₂-Anteil im Produktgas. Außerdem wird der O₂-Anteil gemessen, der aber nur zur Detektion von etwaigen Leckagen im Produktentnahmebereich dient. Im Produktgas selber befindet sich kein reiner Sauerstoff.

Wird CO oder CO₂ im Produktgas detektiert, ist von einer decarboxylierung des Feeds auszugehen. Da die Prozessführung unter Ausschluss von Sauerstoff stattfindet, kann der Sauerstoff des Wassers nur aus dem Glycerin und dessen Esterverbindung stammen kann.

Die wichtigsten Eckdaten zum Gas-GC sind in Tabelle 6 geben.

Tabelle 6 Eckdaten des Gas-GC

Säule	I: Varian CP-Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄ II: CP CarboPLOT P7
Phase	I: 100 % Polydimethylsiloxan II: Carbon Porous Layer
Dimensionen	I: 50 m x 0,25 mm ID x 4 µm df II: 27,5 m x 0,53 mm ID x 25 µm df
Ofenprogramm	t ₀ -t _{1 min} : 50 °C; +10 K/min; t _{Ende, 30 min} : 200 °C
Trägergas	I: Helium 1,46 ml/min (constant flow) II: H ₂ 1,46 ml/min (constant flow)
Injektor	Splitless 100 µL, 200 °C
Detektor	I: Flammenionisationsdetektor (FID), 200 °C II: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), 105 °C

Zur Kalibrierung des GCs wird eine genormte Gasmischung verwendet, deren Komponenten und dazugehörigen Retentionszeiten bekannt sind.

3.3.3 Abgas

Im Abgas wird während des Versuches der O₂-, CO- und CO₂-Gehalt online gemessen. Diese Werte werden für die Koksbilanz bzw. zur Berechnung des Koks-Lumps benötigt. Um die Fehler im Gasmessgerät durch Wasserdampf zu minimieren, wird das Produktgas durch einen Kühlkoffer geführt, um eventuell vorhandenen Wasserdampf zu kondensieren und abzuscheiden.

3.3.4 Flüssigproben

Wie in Kap. 3.2 beschrieben, wird das Flüssigprodukt aus einer Kondensations-Apparatur in ein Probenglas abgefüllt. Dieses Rohprodukt wird durch Filterpapier von möglichen festen Bestandteilen befreit, die durch Verunreinigungen der Produktgasleitungen (Katalysatorpartikel) oder bei der Probenahme entstehen können. Danach wird mithilfe eines Scheidetrichters die wasserförmige Fraktion abgetrennt und durch eine Massenbilanz der Wasser-Lump berechnet. Zusammen mit den gemessenen CO und CO₂ Werten kann so auf den verbleibenden Sauerstoff im Flüssigprodukt geschlossen werden. Ein möglichst geringer Anteil ist hier erwünscht, da Sauerstoff die Lagerstabilität negativ beeinflusst und den Heizwert des Produktes senkt.

Die Flüssigprobe wird sodann auf zwei verschiedene Wege analysiert. Bei der *Simulierten Destillation* (SimDest) wird durch einen GC des gleichen Typs wie bei der Gasanalyse benutzt, um eine Siedekurve aufzuzeichnen. Wie bei der Gas-Analyse werden auch hier die Retentionszeiten gemessen, die Fläche unter den jeweiligen Peaks berechnet und mit einem Standard verglichen. Durch diesen bekannten Retentionszeit-Siedetemperatur Zusammenhang der Standardprobe kann ein Siedediagramm für die gemessene Probe erstellt werden. Die technischen Eckdaten des GCs welches bei der SimDest benutzt wird sind in Tabelle 7 aufgeführt. Eine beispielhafte aufgezeichnete Siedekurve ist in Abbildung 39 zu sehen. Da als Standard eine n-Alkan Probe benutzt wird, kann es unter anderem durch in der Flüssigprobe vorhandene ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Isomere oder Säureestern zu Abweichungen zu der realen Siedekurve kommen.

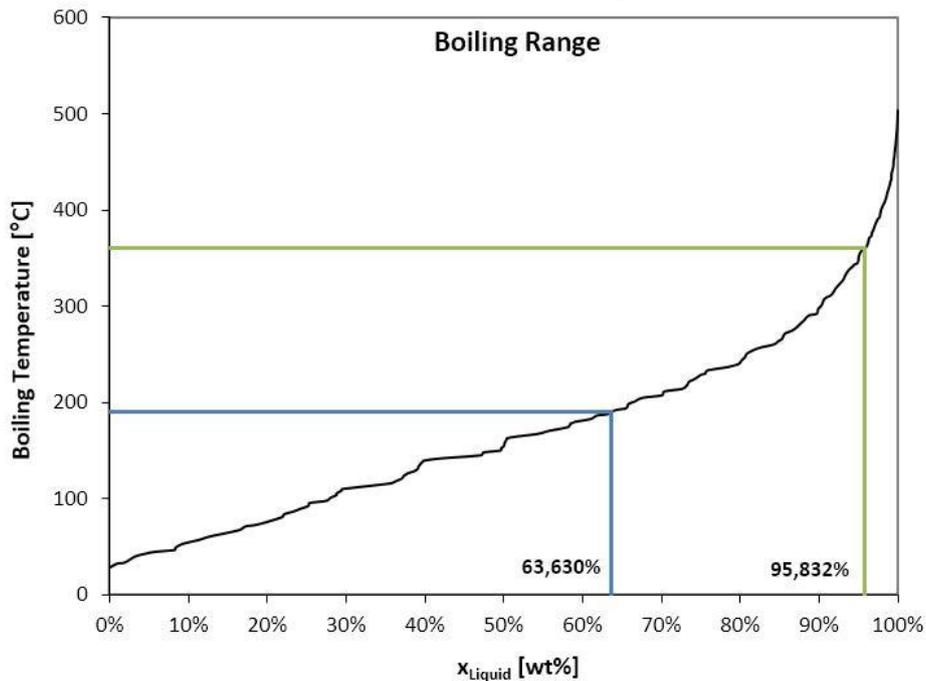


Abbildung 39 Siedediagramm SimDest-GC Analyse

Aus dem Siedediagramm können der Benzin-, Diesel- (LCO), und Rückstand-Lump ausgelesen werden, die per Definition durch ihren Siedebereich bestimmt sind.

Tabelle 7 Eckdaten des SimDest-GC

Säule	Zebron ZB-1
Phase	100 % Polydimethylsiloxan
Dimensionen	30 m x 0,32 mm ID x 0,25 µm df
Ofenprogramm	t ₀ -t ₂ min: 35 °C; t ₂ -t _{3.20} min: +20 K/min; t _{3.20} - t ₂₂ min: 350 °C
Trägergas	Wasserstoff 1,68 mL/min (constant flow)
Injektor	Split: 30:1; 1 µl; T= 350 °C
Detektor	I: Flammenionisationsdetektor (FID), 350 °C

Zur Validierung der SimDest Analyse wird die Probe *manuell destilliert*. Hier wird im ersten Schritt der Benzinschnitt durch eine atmosphärische Destillation in einer Vigreux-Kolonne vom restlichen Flüssigprodukt abgetrennt. Mit einem Heizpilz wird die Flüssigkeit im Kolben erhitzt. Der Anstieg der Temperatur im Kopfteil durch das verdampfende Destillat wird durch ein eingebrachtes Thermometer überwacht. Erreicht die Temperatur 190°C wird der Heizpilz ausgeschaltet und der verbleibende

Sumpf und das Destillat gravimetrisch erfasst, um den Anteil des Benzin-Lumps zu bestimmen.

Zur Bestimmung des Dieselschnitts, wird der Rückstand der atm. Destillation nochmals destilliert. Da der Diesel-Lump einen definierten Temperaturbereich bis 360 °C hat und bei dieser Temperatur Crackreaktionen stattfinden könnten, muss die Destillation im Vakuum geführt werden. Die Flüssigprobe ist ein Mehrstoffgemisch und so kann die Verringerung der Siedetemperatur durch Vakuum nur abgeschätzt werden. Verwendet wurde ein Nomogramm das durch [32], [15] basierend auf der Clausius-Clapeyron-Gleichung erstellt wurde. Die ungefähre Äquivalenztemperatur beträgt demnach 220 °C bei 20 mbar. Das gewonnene Destillat der Vakuum Destillation ist dem Diesel-Lump entsprechend und wird durch Auswiegen quantifiziert.

Das durch die Destillationen gewonnene Benzin und Diesel werden weiter auf ihre Bestandteile untersucht.

Das Benzin wird mit dem Benzinanalysator IROX2000 von Grabner Instruments analysiert. Dieses bestimmt mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie z.B. Olefine und Aromaten und errechnet aus den gemessenen Werten ein Abschätzung der Oktanzahl, die, wie schon beschrieben, ein wichtiges Qualitätsmerkmal eines Treibstoffes ist.

Analog wird die Dieselfraktion mit dem IROXDiesel, ebenfalls Grabner Instruments, analysiert. Hier wird analog zur Oktanzahl im Benzin die Cetanzahl abgeschätzt, wobei es sich um die Zündwilligkeit des Kraftstoffes handelt.

4 Experimentelle Untersuchungen

Vor Beginn dieser Arbeit sollte mit dem Katalysator DevCat ein erster Standardversuch bei einer Risermitteltemperatur von 550 °C und mit Rapsöl als Feed gefahren werden, um eine erste Charakterisierung des Crackverhaltens des Katalysators vorzunehmen. Bereits beim Anfahren stellte sich durch extrem hohe Koksbildung heraus, dass der verwendete DevCat den Crack Prozess im hohen Maße beschleunigt. Der Versuch musste wegen der Verkokung des Feedeinleitweges abgebrochen werden. Dies Bestätigt die Annahme, dass der DevCat durchaus aktiv und nicht weitgehend inert ist. Im Experimentellen Teil dieser Arbeit soll der Katalysator daher deaktiviert werden, um die gewünschten Eigenschaften einzustellen und damit das Produktspektrum zu optimieren. Die Deaktivierung erfolgt schrittweise, sodass nach jeder Behandlung des Katalysators ein Standardversuch gefahren wird, um den Fortschritt der Deaktivierung zu quantifizieren. Insgesamt erfolgen drei Konditionierungsschritte mit jeweils einem Vergleichsversuch. Das Produkt der einzelnen Versuche wurde gemäß Kap. 3.3 untersucht.

4.1 Einsatzstoffe

Die in dieser Arbeit verwendeten Einsatzstoffe werden im Folgenden bezüglich ihrer für diese Arbeit relevanten Eigenschaften beschrieben.

4.1.1 Feed

Als Feed wurde raffiniertes Rapsöl in Lebensmittelqualität verwendet welches die in Tabelle 8 angeführten Eckdaten besitzt. Es wird aus den Samen des Rapses durch Pressung oder Extraktion und anschließend durch Raffination (Entschleimen, Entsäuern, Bleichen, Desodorieren) gewonnen.

Tabelle 8 Eigenschaften es eingesetzten Rapsöls

Aggregatzustand bei Raumtemp.	flüssig
Dichte	915 kg/m ³ (20 °C) ^a
Viskosität	35,9 mm ² /s (40 °C) ^b
Rauchpunkt	220 °C ^a
Bromzahl	69,1 g Br/100g ^b
Säurezahl	0,1 mg KOH/g ^b
O	10,85 m% ^c
H ₂ O	Max. 0,1 m% ^a

Die chemische Zusammensetzung von Rapsöl wurde in Kap. 2.2.3 ausführlicher beschrieben.

4.1.2 Bettmaterial

Als Bettmaterial der Wirbelschicht wird ein Katalysator der Firma Grace Davison GmbH verwendet, der kommerziell nicht verfügbar ist. In dieser Arbeit wird er im Folgenden „DevCat“ genannt. Der DevCat soll dem Entwickler nach inerte Eigenschaften besitzen, d.h. weniger scharf cracken und somit zugunsten des LCO-Lumps den Gas- und Benzin-Lump verringern. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 9 aufgeführt.

^a Rapso® Österreich GmbH

^b Institut für Verfahrenstechnik, TU Wien

^c Mikroanalytisches Labor der Universität Wien

Tabelle 9 Chem. und phys. Eigenschaften DevCat

DevCat			
Chemische Eigenschaften		Physikalische Eigenschaften	
Materialien	Binder + Kaolin	Schüttwinkel	31,9 °
Al ₂ O ₃	58,6 m%	Schüttdichte	887 kg/m ³
Re ₂ O ₃	0,13 m%	Partikeldurchmesser	72,4 µm
MgO	0,03 m%	Spez. Oberfläche	82 m ² /g
P ₂ O ₅	0,05 m%	WDI	1,3
Na ₂ O	0,04 m%		
SO ₄	0,03 m%		

Die spezifische Oberfläche gibt die Oberfläche der Matrix an, welche im Vergleich zu einem Standard Katalysator wie z.B. Nektor (26 m²/g [33]) groß ist. Informationen über die spez. Oberfläche und Beschaffenheit des Zeoliths liegen zum Zeitpunkt der Arbeit leider nicht vor. Der WD-Index ist ein Maß für die Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Abnutzung eines Katalysators. Verschiedene Testmethoden ergeben einen Graphen, der den kumulierten prozentualen Gewichtsverlust des Katalysators über der Zeit beschreibt. Die Steigung dieses Graphen wird als WDI bezeichnet. Ein niedriger WDI von 1,3 wie beim DevCat spricht für einen Widerstandsfähigen Katalysator. Der niedrige Anteil von Seltenerden (RE) und der trotzdem niedrige WDI sprechen für eine kleinporige, kompakte Matrix und Zeolith-Struktur.

Das Si/Al Verhältnis des verwendeten Zeoliths, wie in Kap. 2.5.1 beschrieben, ist ebenfalls nicht bekannt, ausgehend von der Annahme, dass SiO₂ den restlichen Massenanteil in der Matrix füllen, kann das Verhältnis für die Matrix bestimmt werden, welches üblicherweise mit SiO₂/Al₂O₃ angegeben wird.

$$\frac{n_{SiO_2}}{n_{Al_2O_3}} = \frac{m_{\text{Kat}} \cdot M_{Al_2O_3}}{m_{\text{Kat}} \cdot M_{SiO_2}} \cdot \frac{w_{SiO_2}}{w_{Al_2O_3}} = \frac{60 \frac{g}{mol}}{102 \frac{g}{mol}} \cdot \frac{0,411}{0,586} = 1,19$$

Das SiO₂/Al₂O₃-Verhältniss ist mit 1,19 sehr niedrig im Vergleich zu typischerweise eingesetzten Katalysatoren mit Verhältnissen von ca 4,5 – 6 [2]. Die Aktivität der Matrix ist durch seinen hohen Aluminium Anteil also extrem hoch, kommt in die Nähe der Löwenstein-Grenze und deutet somit nicht auf einen Katalysator mit geringer Aktivität hin.

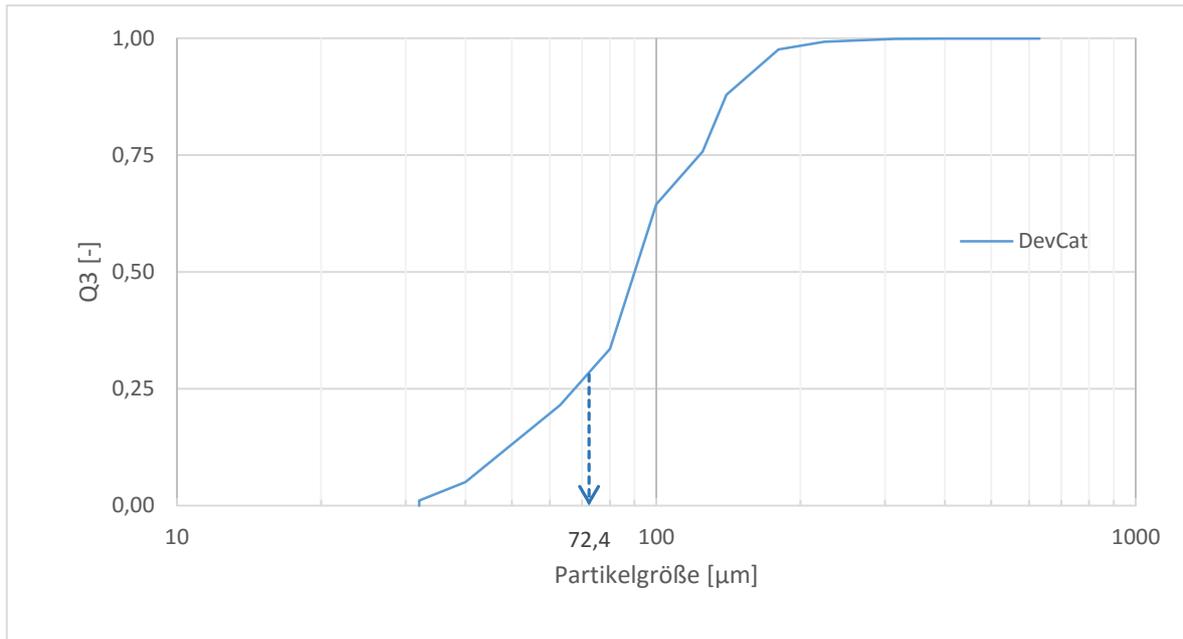


Abbildung 40 Partikelgrößen-Summenverteilung DevCat

In Abbildung 40 ist die Partikelgrößen-Summenverteilung des verwendeten Katalysators abgebildet, welche durch eine Siebturm- und Luftstrahlsieb-Analyse ($> 32 \mu\text{m}$) erstellt wurde. Hieraus wurde durch das harmonische Mittel der in Tabelle 9 angegebene mittlere Partikeldurchmesser von $72,4 \mu\text{m}$ bestimmt. Abbildung 41 zeigt eine mikroskopische Aufnahme des Katalysators. Deutlich sind große, runde Partikel erkennbar, die von vielen kleinen Partikeln umgeben sind, welche zu einem hohen Feinanteil führen. In der Pilot-Anlage befinden sich ca. 70 kg Katalysator.

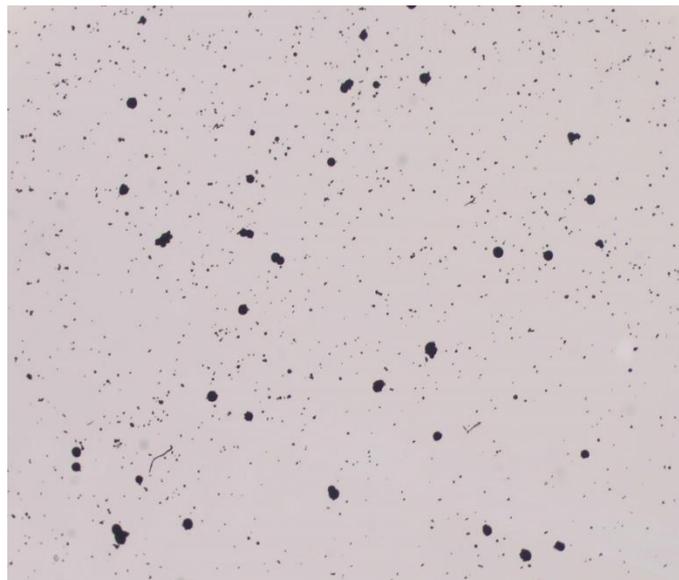


Abbildung 41 Mikroskopische Aufnahme DevCat

4.2 Deaktivierung des Grace Katalysators

Eine Deaktivierung kann durch die in Kap. 2.2.5 beschriebenen Mechanismen geschehen. Extreme Bedingungen, wie hohe Temperaturen, verändern die Struktur des Katalysators, was zu verminderter Aktivität führt. Durch das niedrige Si/Al-Verhältnis der Matrix, besteht außerdem die Möglichkeit durch Steamen diese zu dealuminieren um die Anzahl Säure-Zentren zu verringern.

Nach jedem Konditionierungsschritt wird ein Standardversuch durchgeführt, um durch Vergleichen der Produktspektren eine Änderung des Crackverhaltens des Katalysators zu untersuchen. Die vorgegebenen Parameter des Standardversuchs sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Tabelle 10 Parameter des Standardversuchs

Reaktortemp. (T_{Riser})	550 °C
Feedrate	2,45 kg/h
Umlauf (\dot{m}_{Kat})	1,5 kg/min
Feed	Rapsöl

4.2.1 Thermisch

Da der Katalysator Stufenweise gealtert werden soll, um eine zu starke Deaktivierung zu vermeiden und Tendenzen im Produktspektrum ausmachen zu können, wird eine thermische Behandlung nach Rücksprache mit Grace bei ca. 830 °C angesetzt. Der Katalysator wird hierbei durch die Heizschale des Regenerators aufgeheizt. Tabelle 11 zeigt die Rahmenbedingungen der ersten Deaktivierungsstufe durch thermische Degradierung.

Tabelle 11 Erste Konditionierungsparameter

	Thermisch
Stufe	1
Temperatur [°C]	830
Zeit [h]	25

Im Vergleich zum Vorversuch, der durch zu starke Koksbildung abgebrochen werden musste, funktionierte der Standardversuch nach der ersten Konditionierung ohne

Probleme. Dieser Umstand lässt bereits auf eine Deaktivierung schließen. Die Versuche werden im Folgenden mit RDC_X (Rapsöl-DevCat) abgekürzt. Wobei X eine durchlaufende Nummer angibt, beginnend bei 1. Die Produkt-Lumps des Versuchs RDC_1 werden mit den Lumps eines vergleichbaren Versuches mit einem in der Industrie häufig gebrauchten, aktiven Katalysators (Nektor) verglichen. Der Gas-Lump des RDC_1 Versuchs liegt mit 23,5 % (Kapitel 4.3.1) sogar über dem des Nektor Versuchs (22 %). Es wird deutlich, dass die Aktivität des DevCat immer noch zu hoch ist.

Die sehr hohe Temperatur von 830 °C verursachte eine Längendehnung der Pilotanlage von ca. 3 cm, wodurch die glühende Flanschverbindung des Regenerators mit dem Kühlerteil sichtbar wurde. Da die Anlage nur bis etwa 800 °C ausgelegt ist, wurde im Folgenden keine höhere Temperatur verwendet.



Abbildung 42 Glühende Flanschverbindung bei 830 °C

Da der Versuch RDC_1 nicht die gewünschten Ergebnisse lieferte, die bei einem weitgehend inerten Katalysator zu erwarten sind, wird durch das Steamen des Katalysators eine weitere, aggressivere Form der Degradation angewendet.

4.2.2 Steamen

Wie schon in Kap. 2.5.3 und 2.5.4 erwähnt, wird durch Steamen die Struktur des Katalysators teilweise zerstört und dealuminiert. Dadurch sollen aktive Zentren entfernt werden und somit die Aktivität des Katalysators verringern. Beim Steamen wird Wasserdampf mit dem Katalysator in Berührung gebracht. Zu diesem Zweck muss die Pilot-Anlage modifiziert werden. Wie in dem P&ID-Fließbild aus Kapitel 3.1 gezeigt, wird der Feed ursprünglich durch einen Röhrenofen erwärmt und dann von unten in den Riserrohrreaktor aufgegeben. Die Membranpumpe wird nun weiterhin dazu

verwendet Feed bzw. Wasser durch den Röhrenofen zu fördern, in welchem es vorgewärmt, aber noch nicht verdampft wird. Um möglichst große Wechselwirkung zwischen dem Wasserdampf und dem Katalysator zu erzeugen wird der Feed-Einleitweg modifiziert. Das Wasser wird nicht von unten in den Riserreaktor aufgeben, sondern durch den Fluidisierungsring des Kühlerbereichs (Abbildung 43). Zum Einstellen eines Umlaufes und damit einer besseren Durchmischung, wird die Stützfluidisierung direkt in den Riserreaktor eingebracht.

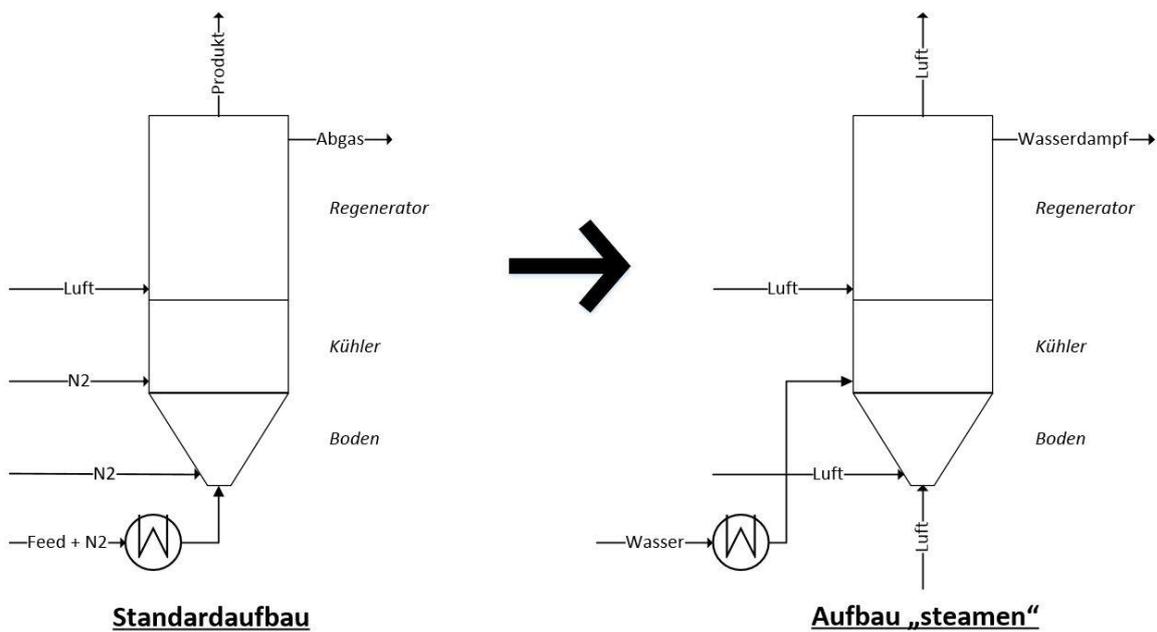


Abbildung 43 Fluidführung beim steamen

Der Heizschalen des Regenerators werden, wie bei der reinen thermischen Degradation, auf 830 °C geregelt. Durch die hohe Temperatur verdampft das vorgewärmte Wasser schlagartig und es entsteht eine Wirbelschicht. Der Wasserdampf wird durch den Regenerator und das Freeboard der Anlage zu der Abgasleitung geführt. Der Wasser-Feed wurde mit maximal 1 kg/h eingeleitet, was in etwa 3000 l/h Wasserdampf entspricht. Eine Übersicht der eingestellten Parameter beim Steamen ist in der folgenden Tabelle 12 gegeben.

Tabelle 12 Konditionierungsprogramm DevCat

	Thermisch	Steamen	
Stufe	1	2	3
Temperatur [°C]	830	830	830
Zeit [h]	25	6	23
Feed (Wasser) [kg/h]	-	0,5	1

Beim Steamen werden wiederum zwei Stufen angewendet, da durch den Vergleichsversuch RDC_2 zwar eine gewünschte Tendenz der Lumps im Produkt erkennbar war, jedoch ein weitaus stärkerer Effekt erhofft wurde.

Insgesamt wurde der Katalysator DevCat 25 h thermisch und 29 h durch Steamen behandelt.

4.3 Versuchsergebnisse

Die entnommenen Proben wurden nach der in Kap. 3.3 beschriebenen Methodik analysiert. Die Bewertung erfolgt nun unter den drei zu anfangs des Hauptkapitels genannten Kriterien.

4.3.1 Lumps

Abbildung 44 zeigt die sieben Lumps aller Vergleichsversuche.

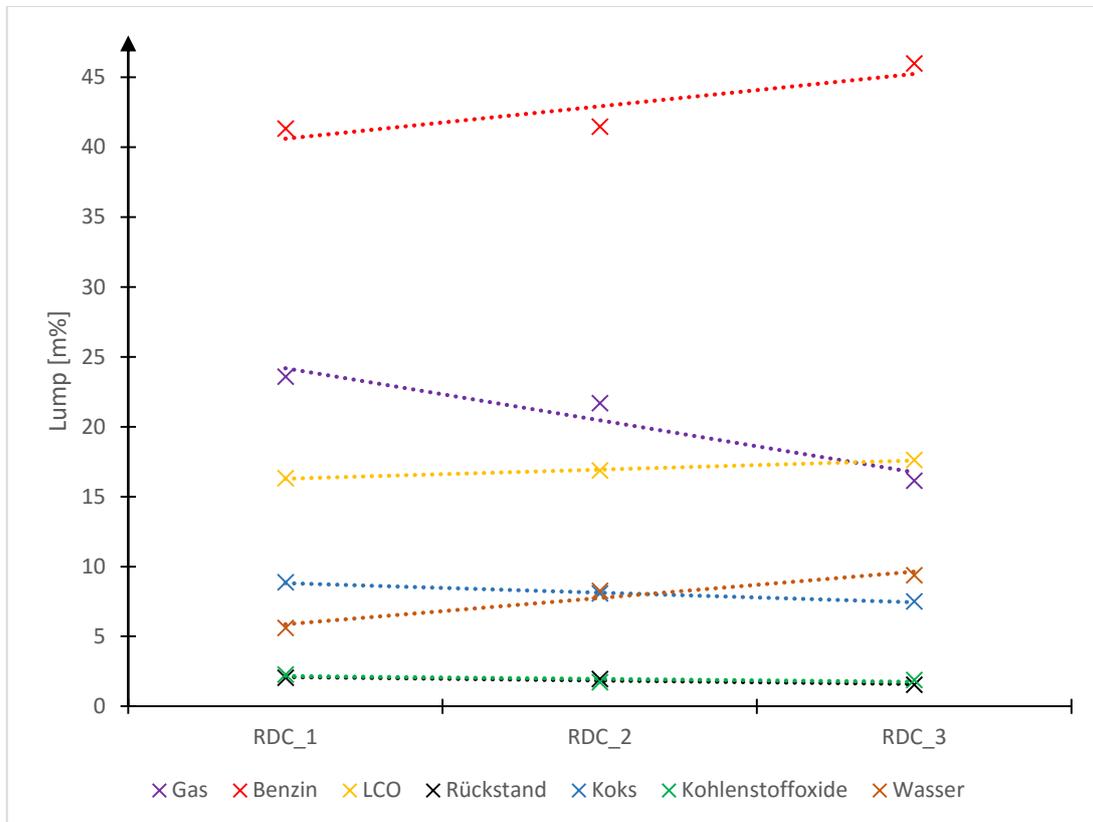


Abbildung 44 Lumps der Vergleichsversuche

Am stärksten bemerkbar macht sich die Konditionierung des Katalysators in den Gas- und Benzin-Lumps. Bleibt die Benzin Ausbeute in den ersten beiden Versuchen noch auf einem Level, so wird beim dritten Versuch ein starker Anstieg verzeichnet. Die Gas-Lumps werden mit jedem Versuch kleiner, jedoch ist auch hier die Verringerung der Gas-Ausbeute beim dritten Versuch am markantesten. Die Anteile der Kohlenstoffoxide und des Rückstandes weisen keine deutliche Tendenz auf und bleiben auf einem Level. In Tabelle 13 sind die Trends der Lumps dargestellt:

Tabelle 13 Tendenzen der Lumps

Lump	Gas	Benzin	LCO	Rückstand	Koks	Wasser	CO/CO ₂
Tendenz	↓	↑	↗	→	↘	↑	→

Durch die thermische Degradierung wurden Matrix-Strukturen zerstört und somit das Zeolith/Matrix Verhältnis erhöht. Wie in Abbildung 26 wird dadurch auch hier die

Benzin-Ausbeute erhöht und die Koksbildung verringert. Der stark zurückgehende Gasanteil kann auf die verringerte Anzahl an Säurezentren durch die Dealuminierung mit Wasserdampf zurückgeführt werden (vgl. Kap. 2.5.3), wodurch die Kohlenwasserstoffketten seltener gecrackt und somit, im Vergleich zu einem aktiveren Katalysator, Moleküle mit größerer Kettenlänge entstehen. Dieser Effekt wirkt sich auch in einer Erhöhung des Benzin- und LCO-Lumps aus. Ein möglicher Grund für den unveränderten Anteil des Rückstandes ist, dass die Deaktivierung des Katalysators sich vor allem auf das erneute Cracken von bereits gecrackten, kürzeren Kohlenwasserstoffketten ausgewirkt hat.

Durch Steamen wird, nach Kap. 2.5.4, die UCS-verkleinert. Dadurch verringert sich, wie schon festgestellt, die Anzahl der Säurezentren. Die Dealuminierung überwiegt den Effekt der verkleinerten UCS, so dass kein Anstieg im Gas-Lump zu verzeichnen ist.

Wie in Kap. 2.2.4 beschrieben, entsteht beim katalytischen Cracken von Rapsöl Wasser. Durch die Deaktivierung wird ein geringerer Anteil der Wasser-Phase im Produkt erwartet, dennoch steigt ihr Anteil. Der aufgezeigte Reaktionspfad für das Entstehen des Wassers führt im Weiteren außerdem durch Cracken zu Koks und Aromaten. Durch die Deaktivierung wird der erste Teil des Pfades intensiviert, jedoch die Folgereaktionen vermindert. Erklärt werden kann dieser Effekt durch die verminderte Gasausbeute. Somit stehen mehr langkettige Kohlenwasserstoffe zur Verfügung die unter Abgabe von Wasserstoffatomen Olefine bilden können und zur Bildung von Wasser beitragen.

Abbildung 45 zeigt den verbleibenden Sauerstoff im Flüssigprodukt. Durch die Sauerstoffbilanz mit Wasser, CO und CO₂ kann auf den verbleibenden Sauerstoffgehalt im Flüssigprodukt geschlossen werden. Die stark sinkende Tendenz unterstreicht die Annahme der höheren Desoxygenierung durch Wasserbildung.

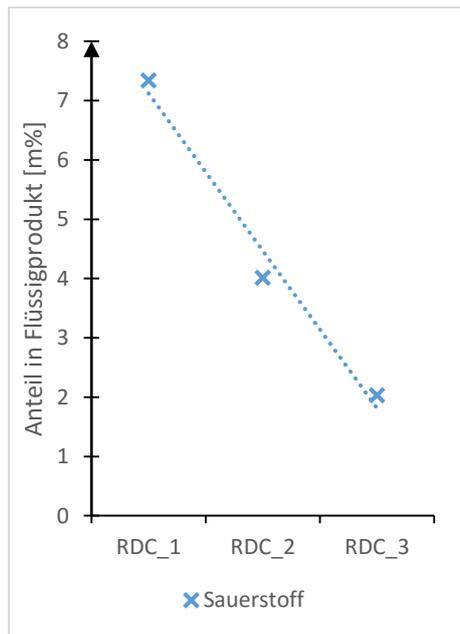


Abbildung 45 Sauerstoffgehalt im Flüssigprodukt

Anhand des Konversionsgrades (Abbildung 46) kann keine wesentliche Deaktivierung festgestellt werden, da hier, wie in Kap. 3.3.1 beschrieben, keine Differenzierung zwischen den verschiedenen Anteilen des Produktes stattfindet und eine Änderung eines Lumps zugunsten eines Anderen nicht erfasst wird. Es bleibt festzuhalten, dass die Konversion bei fortschreitender Deaktivierung leicht abnimmt, da sich vor allem die Gasausbeute stark verringert.

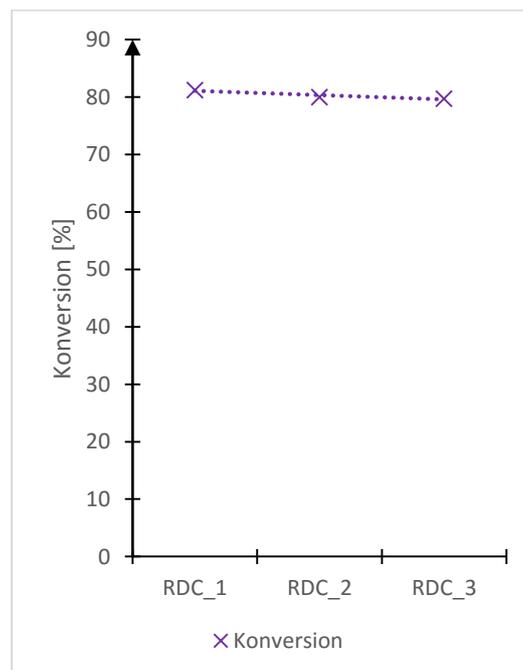


Abbildung 46 Konversion der Vergleichsversuche

4.3.2 Benzin Zusammensetzung

Sehr deutlich ist die erfolgte Deaktivierung an der Benzin Zusammensetzung zu erkennen. In Abbildung 47 sind die Anteile der gesättigten Kohlenwasserstoffe, Olefine und Aromaten im Benzinprodukt der jeweiligen Versuche angeführt. Auffällig sind die starke Verringerung der aromatischen Anteile und der Anstieg der Olefine. Bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen ist kein deutlicher Trend auszumachen, da die Messwerte sehr stark schwanken. Durch das primäre Cracking entstehen überwiegend Paraffine und Olefine (und Wasser), welche im Weiteren zu Aromaten und anderen Verbindungen reagieren und cracken (vgl. Abbildung 12 und Abbildung 16). Wie bereits bei den Lumps lassen sich die Tendenzen durch eine Abnahme des sekundären-Crackens und somit einer verminderten Aktivität des Katalysators erklären. Wie in Kap. 2.2 erwähnt ist die Oktanzahl ein wichtiges Maß für die Qualität des Benzins. Positiv wirkt sich hier der steigende Olefin Anteil im Benzin aus, welcher zu einer Erhöhung der Oktanzahl führt, auf der anderen Seite jedoch zu einer Abnahme der Lagerstabilität. Dem gegenüber steht der geringere Anteil an Aromaten, der zu einer Verschlechterung führt.

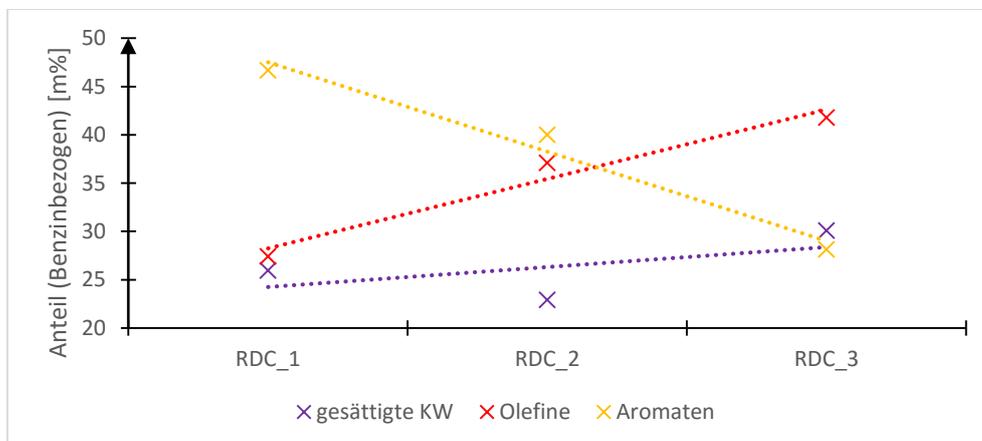


Abbildung 47 Zusammensetzung Benzin

4.3.3 Gas Zusammensetzung

Die Gasausbeute sinkt aufgrund der Deaktivierung stark (Abbildung 44 und Abbildung 49). Diese hat nicht nur einen Einfluss auf die Gasmenge sondern auch auf die Zusammensetzung. Abbildung 48 zeigt die Anteile der technisch und wirtschaftlich

interessanten Gase im Gaslump (ohne CO/CO₂). Deutlich ist der Anstieg von Propylen und Butylenen, während die restlichen Gase stark fallen.

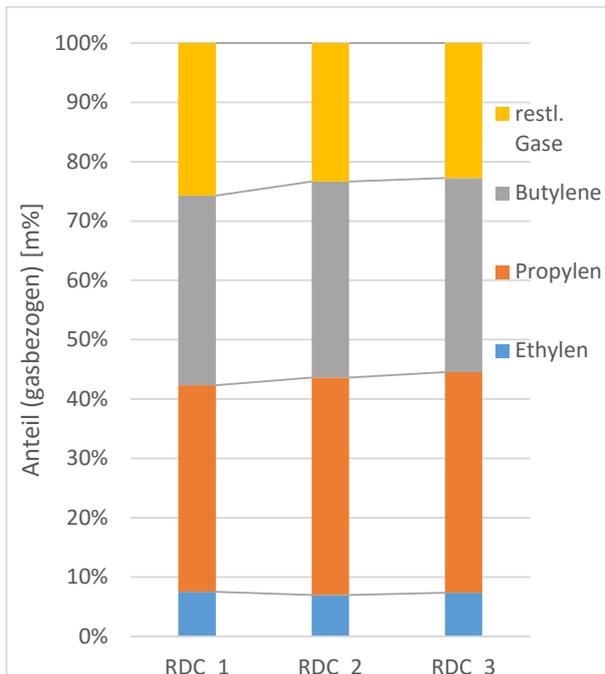


Abbildung 48 Hauptkomponenten der Gaszusammensetzung (gasbezogen)

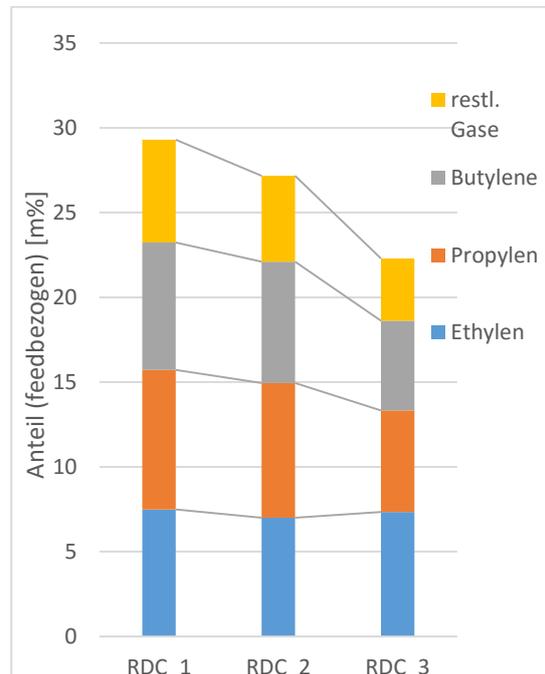


Abbildung 49 Hauptkomponenten der Gaszusammensetzung (feedbezogen)

Die Darstellung der Veränderungen der einzelnen Gaskomponenten (Abbildung 50) ermöglicht eine genauere Beurteilung der Tendenzen. Der Vollständigkeit halber wird hier die gesamte Zusammensetzung betrachtet (mit CO/CO₂)

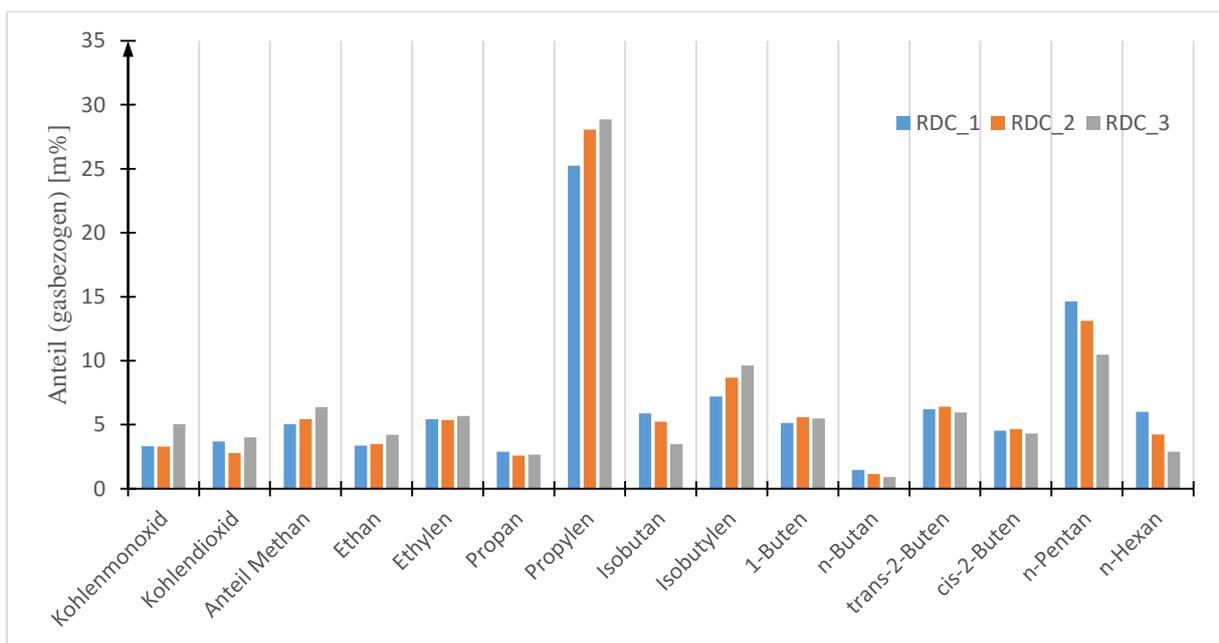


Abbildung 50 Veränderung der Gaszusammensetzung

Auffällig ist zunächst der Anstieg des CO Gehalts im Gas. Dieses lässt auf Decarboxylierung des Feeds durch Decarbonierung schließen. Dabei spaltet sich Kohlenmonoxid und Wasser von einer Fettsäure ab und es entsteht ein paraffinisches Alkan. Dies geht auch mit dem Anstieg des Anteils von Methan und Ethan im Gasprodukt und des Wassers im Flüssigprodukt einher. Wie im Flüssigprodukt steigt auch im Gasprodukt der Anteil der Olefine (Propylen und Butylene). Zum einen entstehen diese aus der verwandten homologischen Reihe der Alkane durch Dehydrierung, zum anderen reagieren weniger Olefine zu Alkanen, was sich an dem sinkenden Anteil der längerkettigen Kohlenwasserstoffe wie n-Pentan und n-Hexan fest machen lässt. Die Abnahme der Olefin-Reaktionen ist durch die Deaktivierung des Katalysators begründet, da weniger Säure-Zentren zur Verfügung stehen, an denen diese stattfinden können (vgl. Kap. 2.2.2).

5 Zusammenfassung und Ausblick

Zur Herstellung von Treibstoff aus Pflanzenölen wurde in einer FCC-Pilot-Anlage ein speziell entwickelter Katalysator verwendet, der eine geringe Aktivität besitzen sollte. Dadurch sollte die LCO-Ausbeute auf Kosten der Gasausbeute steigen. Bei einem ersten Testversuch wurde deutlich, dass der Katalysator sogar eine sehr hohe Aktivität aufweist und somit deaktiviert werden musste. Irrtümlich wurde der Katalysator als Frischkat geliefert. Zur Deaktivierung wurden im Verlauf der Arbeit zwei Methoden angewandt. Zum einen die thermische Degradation und zum anderen die Behandlung mit Wasserdampf bei hohen Temperaturen (Steamen).

Nach jeder Anwendung einer Methode wurden Crack-Versuche mit vergleichbaren Prozess-Parametern durchgeführt werden, um die Auswirkung der Deaktivierung im Produktspektrum quantifizieren zu können. Insgesamt wurden drei Versuche durchgeführt.

Die in der Produktanalyse betrachteten Stoffausbeuten und Zusammensetzungen lassen auf eine erfolgte Deaktivierung des Katalysators schließen. Dadurch erhöht sich die Benzin- und LCO-Ausbeute auf Kosten der Gasausbeute. Vor allem das Steamen bewirkt eine deutlich messbare Verschiebung des Produktspektrums. Positiv wirkt sich die Deaktivierung auf die Intensität der Desoxygenierung aus. Jedoch könnte eine weitere Deaktivierung des Katalysators zu einer Verringerung führen, da die Deoxygenierung durch Wasserbildung fast ausschließlich katalytisch abläuft.

Die Benzinzusammensetzung ändert sich durch abnehmenden Aromaten- und steigenden Olefingehalt, die vor allem die Oktanzahl und somit die Qualität des Benzins beeinflussen. Eine quantitative Bewertung muss hier durch eine geeignete Analyseverfahren vorgenommen werden.

Die genauere Betrachtung des sich stark verringerten Gas-Lumps zeigt eine verstärkte Propylen- und Isobutylen-Bildung auf Kosten der längerkettigen Alkane ($<C_5$).

Die oben genannten Auswirkungen können durch die Deaktivierung erklärt werden. Matrixstrukturen wurden durch die thermische Behandlung und das Steamen zerstört. Der Wasserdampf dealimunisierte den Katalysator und verringerte so die Anzahl der aktiven Säure-Zentren. Das führte zu einer Verringerung des sekundären-Crackens.

Da die Gas- und Benzin-Lumps eine stark fallende bzw. steigende Tendenz aufweisen, könnte zukünftig eine weitere Behandlung durch steaming diesen Effekt weiter verstärken und so zur Optimierung der Produktzusammensetzung beitragen. Die Eigenschaften des deaktivierten DevCat sollten des Weiteren durch eine Versuchsreihe mit anderen Katalysatoren bei sonst gleichen Prozessbedingungen und Feed verifiziert werden. Hierbei geht es besonders um die Fragen, ob er sich eher für die Produktion von Gas, Diesel oder LCO aus Bioölen eignet. Dabei ist nicht nur auf die Produkt-Lumps zu achten, sondern gleichwohl auf den Sauerstoff-, Aromaten- und Olefingehalt, die die Qualität des Produktes maßgeblich beeinflussen. Eine weitere Optimierung des Produkts kann durch eine Variation der Prozessparameter erfolgen.

6 Literaturverzeichnis

- [1] M. Hook, *The Houdry Process*, Sun Company, 1996.
- [2] GRACE Devison, „Introduction to Cat Cracking,“ in *Grace FCC Workshop*, Worms, 2010.
- [3] Chen, Garwood und Dwyer, *Shape Selective Catalysis in Industrial Application*, Marcel Dekker, 1996.
- [4] B. V. Elsevier, *Fundamentals of Petroleum Refining*, Chapter 8, 2010.
- [5] S. R. Reichold, „Oils from biological sources as possible Feedstock for FCC-Prozess,“ in *7th International Conference on Circulating Fluidized Beds*, 2002.
- [6] M. A. Faho,, T. A. Al-Sahhaf und A. S. Elkilani, *Fundamentals of Petroleum Refining*, Elsevier, 2010.
- [7] P. Hudec, „Fcc Catalyst - Key element in refinery technology,“ 2011.
- [8] V. Srikanth, *Fluid Catalytic Cracking Unit*, 2011.
- [9] J. H. Gary, G. E. Handwerk und K. J. Mark, *Petroleum Refining*, CRC Press, 2007.
- [10] R. A. Meyers, *Handbook of Petroleum Refining Processes*, McGraw-Hill Education, 2004.
- [11] R. Sadeghbeigi, *Fluid Catalytic Cracking Handbook*, Gulf Professional Publishing, 2000.
- [12] J. Scherzer, *Octane-Enhancing Zeolitic FCC Catalysts*, Marcel Dekker, INC., 1990.
- [13] bp, „Statistical Review of Wolrd Energy June 2015,“ 2015.
- [14] iea, „Key World Energy STATISTICS,“ 2014.
- [15] T. Trumpp, *Pyrolyse von Rapsöl in einem intern zirkulirenden Wirbelschichtsystem*, 2015.
- [16] J. D. Adjaye und N. N. Bakhshi, „Catalytic Conversion of a Biomass-Derived oil to Fuels and Chemicals I: Model Compound Studies and Reaction pathways,“ *Pergamon*, pp. 131-148, 1994.
- [17] G. Michael und F. R. Riberio, *Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts*, Imperial College Press, 2011.
- [18] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, Bd. Third Edition, John Wiley & Sons, 1999.
- [19] W. Reschetilowski, *Einführung in die Heterogene Katalyse*, Springer Spektrum, 2015.
- [20] J. S. Magee und M. M. Mitchell, *Fluid Catalytic Crackin - Science and Technology*, Elsevier, 1993.

- [21] S. Raseev, Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining, Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [22] M. Okrusch und M. Siegfried, Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde, Springer, 2014.
- [23] „www.mineralienatlas.de,“ [Online]. Available: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?lang=de&language=german&mineral=Zeolith-Gruppe>. [Zugriff am 10 7 2015].
- [24] C. Berger, „Synthese und katalytische Charakterisierung von Zeolith Y - Dissertation,“ 2006.
- [25] L. P. Jens Weitkamp, Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications, Springer Science & Business Media, 1999.
- [26] L. B. McCusker, F. Liebau und G. Engelhardt, „Nomenclature of Structural and Compositional Characteristics of ordered Microporous and Mesoporous Materials with Inorganic Hosts,“ *Pure Appl. Chem.*, Bd. 2, Nr. 73, pp. 381-394, 2001.
- [27] IZA, „www.izasc.ethz.ch,“ [Online]. Available: http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/Help_Str.htm. [Zugriff am 9 10 2015].
- [28] IZA-SC, „<http://izasc.fos.su.se/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xsl>,“ [Online]. [Zugriff am 16 11 15].
- [29] D. S. J. ". Jones und P. R. Pujadó, Handbook of Petroleum Processing, Springer, 2006.
- [30] J. Cejka, A. Corma und Z. Stacey, Zeolites and Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [31] P. Bielansky, Alternative Feedstocks in Fluid Catalytic Cracking, 2012.
- [32] D. Danner, Thermisches Cracken von Pflanzenölen in einer Pilotanlage mit Reaktor-Regenerator-Prinzip, 2015.
- [33] A.-L. van den Eynde, T. Knaepkens und M. Melin, „Nektor-ULCC case study at Total Antwerp,“ 2012.

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1 VERGLEICH PRODUKTSPEKTREN [2].....	3
ABBILDUNG 2 ZUSAMMENSETZUNG VGO [3].....	3
ABBILDUNG 3 SIEDEBEREICH VERSCHIEBUNG VOM FEED ZUM PRODUKT [2]	5
ABBILDUNG 4 SCHEMA EINER MODERNEN RAFFINERIE [6].....	5
ABBILDUNG 5 HOUDRY PROZESS [7].....	6
ABBILDUNG 6 VERFAHRENSPRINZIP DES KATALYTISCHEN CRACKENS	7
ABBILDUNG 7 UPFLOW-PRINZIP [7].....	8
ABBILDUNG 8 DOWNFLOW-PRINZIP [7]	9
ABBILDUNG 9 SIDE-BY-SIDE-PRINZIP [8]	10
ABBILDUNG 10 EINFLUSS DER PROZESSPARAMETER [8].....	14
ABBILDUNG 11 RELATIVE STABILITÄT DER CARBOKATIONEN [11].....	15
ABBILDUNG 12 ÜBERSICHT EINIGER REAKTIONSPFADE [12].....	16
ABBILDUNG 13 ROHÖL VERBRAUCH NACH SEKTOREN	19
ABBILDUNG 14 ZUSAMMENSETZUNG RAPSÖL (DATEN: RAPSO®)	20
ABBILDUNG 15 BEISPIEL TRIGLYCERIN IN RAPSÖL [15].....	20
ABBILDUNG 16 REAKTIONSPFADE DES KATALYTISCHEN CRACKEN VON BIOÖLEN ([16])	21
ABBILDUNG 17 BEEINFLUSSUNG EINES REAKTIONSWEGES DURCH KATALYSATOR [18]	25
ABBILDUNG 18 ISOLIRTER SILIKAT-TETRAEDER (INSELSILIKAT)	28
ABBILDUNG 19 EINGLIEDERUNG DER ZEOLITHE IN DIE SILIKATE	28
ABBILDUNG 20 BRØNSTED-SÄUREZENTRUM	30
ABBILDUNG 21 LEWIS-SÄUREZENTRUM	30
ABBILDUNG 22 CHRONOLOGISCHE ENTWICKLUNG DER ZEOLITHE [7], [24], [12], [25].....	30
ABBILDUNG 23 AUSWAHL VON SECONDARY-BUILDING-UNITS [27].....	32
ABBILDUNG 24 AUSWAHL VON COMPOSITE-BUILDING-UNITS [27].....	33
ABBILDUNG 25 EXEMPLARISCHE ENTSTEHUNG ZEOLITH A,X UND Y.....	33
ABBILDUNG 26 ZEOLITH/MATRIX VERHÄLTNISS UND DESSEN AUSWIRKUNG [12]	35
ABBILDUNG 27 EDUKTE ZUR KRISTALLISATION VON ZEOLITH Y [2]	36
ABBILDUNG 28 ZEOLITH Y KRISTALL [2]L	36
ABBILDUNG 29 IONENTAUSCH MIT NH ₄ ⁺ IONEN [2].....	37
ABBILDUNG 30 ENTFERNUNG DES AL-ATOMS [2].....	38
ABBILDUNG 31 EINSETZEN EINES SI-ATOMS IN DIE FEHLSTELLE [2].....	38
ABBILDUNG 32 ÜBERSICHT DER FUNKTIONEN EINES KATALYSATORS [8]	39
ABBILDUNG 33 UCS GRÖÖE IN ABHÄNGIGKEIT DES M% ANTEIL SELTENERDEN [2]	40
ABBILDUNG 34 VERRINGERUNG DER UCS DURCH STEAMEN MIT WASSERDAMPF [12].....	40
ABBILDUNG 35 BLOCKSCHEMA DER VERSUCHSANLAGE.....	42
ABBILDUNG 36 SKIZZE DER VERSUCHSANLAGE	43
ABBILDUNG 37 PRODUKTENTNAHME	49
ABBILDUNG 38 PRODUKTZUSAMMENSETZUNG IN LUMPS	50
ABBILDUNG 39 SIEDEDIAGRAMM SIMDEST-GC ANALYSE.....	54
ABBILDUNG 40 PARTIKELGRÖÖENSUMMENVERTEILUNG DEVCAT	59
ABBILDUNG 41 MIKROSKOPISCHE AUFNAHME DEVCAT	59
ABBILDUNG 42 GLÜHENDE FLANSCHVERBINDUNG BEI 830 °C.....	61
ABBILDUNG 43 FLUIDFÜHRUNG BEIM STEAMEN.....	62
ABBILDUNG 44 LUMPS DER VERGLEICHSVERSUCHE	64
ABBILDUNG 45 SAUERSTOFFGEHALT IM FLÜSSIGPRODUKT	66
ABBILDUNG 46 KONVERSION DER VERGLEICHSVERSUCHE.....	66
ABBILDUNG 47 ZUSAMMENSETZUNG BENZIN.....	67
ABBILDUNG 48 HAUPTKOMPONENTEN DER GASZUSAMMENSETZUNG (GASBEZOGEN)	68
ABBILDUNG 49 HAUPTKOMPONENTEN DER GASZUSAMMENSETZUNG (FEEDBEZOGEN)	68

Tabellenverzeichnis

TABELLE 1 PRODUKTSPEKTRUM DES FCC-PROZESSES [5], [2].....	4
TABELLE 2 ALTERUNGS-PROZESSE IM UND AM KATALYSATOR (NACH [17])	23
TABELLE 3 VERGLEICH VON AMORPHEN- UND ZEOLITHKATALYSATOREN (NACH [9]).....	27
TABELLE 4 KENNDATEN DER VERSUCHSANLAGE	41
TABELLE 5 FLUDISIERTE BEREICHE DER VERSUCHSANLAGE	46
TABELLE 6 ECKDATEN DES GAS-GC	52
TABELLE 7 ECKDATEN DES SIMDEST-GC.....	54
TABELLE 8 EIGENSCHAFTEN ES EINGESETZTEN RAPSÖLS	57
TABELLE 9 CHEM. UND PHYS. EIGENSCHAFTEN DEVCAT	58
TABELLE 10 PARAMETER DES STANDARDVERSUCHS.....	60
TABELLE 11 ERSTE KONDITIONIERUNGSPARAMETER.....	60
TABELLE 12 KONDITIONIERUNGSPROGRAMM DEVCAT	63
TABELLE 13 TENDENZEN DER LUMPS.....	64

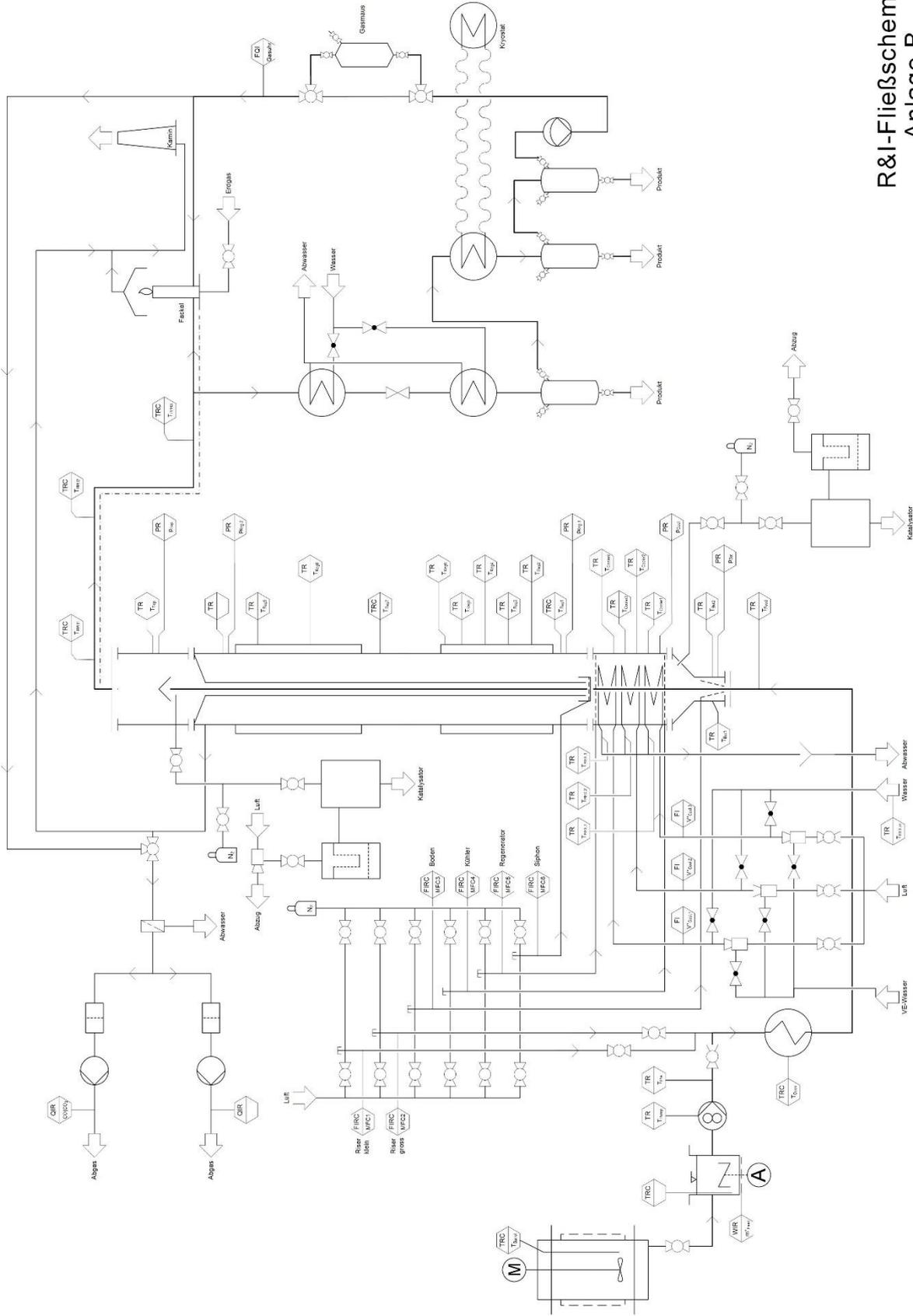
ANHANG A: Siebanalyse DevCat

DevCat 1.Probe - Auswertung						
i	x _i [μm]	delta x _i [μm]	x _{i,mittel} [μm]	M _i [g]	q ₃ (x _{i,mittel})	Q ₃ (x _i)
0	0	32	16	1,9033	0,000310542	0
1	32	8	36	6,4921	0,004236993	0,0099373
2	40	23	51,5	30,3329	0,006885708	0,0438333
3	63	17	71,5	21,522	0,00660992	0,2022046
4	80	20	90	63,02	0,016451705	0,3145732
5	100	25	112,5	23,76	0,004962139	0,6436073
6	125	15	132,5	21,9	0,007622815	0,7676608
7	140	40	160	19,77	0,002580532	0,882003
8	180	44	202	1,46	0,000173246	0,9852243
9	224	91	269,5	1,13	6,48335E-05	0,9928471
10	315	85	357,5	0,17	1,04422E-05	0,9987469
11	400	230	515	0,06	1,36203E-06	0,9996345
12	630			0,01		0,9999478

DevCat 2.Probe - Auswertung						
i	x _i [μm]	delta x _i [μm]	x _{i,mittel} [μm]	M _i [g]	q ₃ (x _{i,mittel})	Q ₃ (x _i)
0	0	32	16	2,21954	0,000360878	0
1	32	8	36	7,17725	0,004667832	0,011548088
2	40	23	51,5	27,058	0,006120895	0,04889074
3	63	17	71,5	21,215	0,006492937	0,189671331
4	80	20	90	61,67	0,016043202	0,300051264
5	100	25	112,5	23,44	0,004878257	0,620915299
6	125	15	132,5	22,62	0,007846002	0,742871727
7	140	40	160	21,39	0,002782261	0,860561762
8	180	44	202	4,03	0,00047654	0,971852206
9	224	91	269,5	1,27	7,26122E-05	0,992819971
10	315	85	357,5	0,08	4,89687E-06	0,999427679
11	400	230	515	0,02	4,52428E-07	0,999843912
12	630			0,01		0,999947971

DevCat 3.Probe - Auswertung						
i	x _i [μm]	delta x _i [μm]	x _{i,mittel} [μm]	M _i [g]	q ₃ (x _{i,mittel})	Q ₃ (x _i)
0	0	32	16	1,485	0,000362321	0
1	32	8	36	6,0446	0,005899215	0,01159426
2	40	23	51,5	24,845	0,008433888	0,05878798
3	63	17	71,5	17,876	0,008209904	0,2527674
4	80	20	90	35,65	0,013917018	0,39233576
5	100	25	112,5	11,79	0,003682056	0,67067612
6	125	15	132,5	17,11	0,00890585	0,76272753
7	140	40	160	9,74	0,001901147	0,89631529
8	180	44	202	2,59	0,000459583	0,97236115
9	224	91	269,5	0,83	7,1212E-05	0,9925828
10	315	85	357,5	0,11	1,01039E-05	0,99906309
11	400	230	515	0	0	0,99992192
12	630			0,01		0,99992192

Anhang B



R&I-Fließschema
Anlage B