



Diplomarbeit

Modifikation des thermischen Haushalts einer kontinuierlichen FCC-Anlage

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades Diplom-Ingenieur
der technischen Wissenschaften unter der Leitung von

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

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

E166

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische
Biowissenschaften der Technischen Universität Wien

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Wolfgang Seidl
Erdbergstraße 150/37
1030 Wien

Matr. Nr.: 0925812

Wien, August 2014

Danksagung

Mein Dank gilt in erster Linie meinem Betreuer Dr. Alexander Reichhold, der mir nicht nur die Möglichkeit einer Diplomarbeit bot, sondern auch jederzeit mit Rat und Tat aushalf sobald es nötig war.

Gleichsam ist es mir eine Freude, das Büro und die Arbeitsstätte für über ein halbes Jahr mit DI Mark Berchtold und DI Josef Fimberger geteilt zu haben. Ohne sie wäre es mir nicht möglich gewesen, diese Arbeit und die dafür nötigen Versuche derart ohne größere Probleme zu absolvieren.

Weiters möchte ich mich bei meinem Studiendekan Dr. Hermann Hofbauer bedanken, dass er all die Jahre meines Studiums oftmals ein offenes Ohr für Wünsche und Probleme und vor allem immer eine Lösung parat hatte.

Ohne die moralische und monetäre Unterstützung meiner Eltern DI Peter Seidl und Tzt. Regina Seidl, hätte ich unmöglich mein Studium in so kurzer Zeit beenden können. Sie erlaubten es mir, mich vollzeitlich auf die Lehrveranstaltungen zu konzentrieren und halfen auch in schwierigen Situationen mit ermunternden Worten und guten Ratschlägen.

Auch meine Lebensgefährtin Alexandra Kurek verdient Dank und Anerkennung, dass sie nicht nur während des gesamten Studiums an meiner Seite stand, sondern auch immer motivierend auf meinen Studienfortschritt einwirkte.

Ebenso möchte ich meinen beiden Brüdern DI Thomas und Harald Seidl danken, die mir im Rahmen ihrer Möglichkeit unterstützend beistanden.

Last but not least, ist es mir ein Bedürfnis meinen Studienkollegen zu danken, die von Anfang bis Ende Lernzeiten und Prüfungsvorbereitungen erleichterten und niemals zögerten, Probleme zu erörtern oder ihr Wissen zu teilen. Dieser Dank geht besonders an Andreas Klingler, Stefan Marschall, Michael Martinetz und Cyprian Siupa.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	iv
Abstract	vi
1 Einleitung	1
2 Ziele	3
3 Wirbelschichttheorie	5
3.1 Allgemeines	5
3.2 Verhalten in der Wirbelschicht	8
3.3 Druckverlust in einer Wirbelschicht	9
4 Wärmeübertragung-Allgemein	11
4.1 Einflussgrößen für den Wärmeübergang	13
4.2 Wärmeübergang durch Konvektion	13
4.3 Berechnung des Wärmestroms	14
4.4 Berechnung der Wärmeübergangszahl	16
4.5 Wärmeübergang in einer Wirbelschicht	16
4.5.1 Wärmeübergang zwischen Gas und Partikel	17
4.5.2 Wärmeübergang zwischen Wärmetauscher und Wirbelschicht	18
5 Cracken – Grundlegendes	20
5.1 Thermisches Cracken	20
5.2 Katalytisches Cracken	21
5.3 Fluid Catalytic Cracking	22
5.4 Wichtige industrielle Verfahren	22
6 Die FCC-Anlage	25
6.1 Aufbau der FCC-Anlage	25
6.1.1 Anlagenschema	25
6.1.2 Parameter und Eckdaten	26
6.1.3 Funktionsweise	26
6.1.4 Kühlerbereich	29
6.1.5 Fluidisierungen	30
6.1.6 Katalysator	31
6.2 Theorie zur Auswertung	33
6.2.1 Lumpmodell	33
6.2.2 Konversion, C/O-Verhältnis	35

6.2.3	Auswertung der Produktgasfraktion mittels Gaschromatographen	36
6.2.4	Auswertung der flüssigen Produktfraktion mittels Simdest	37
6.3	Messung der Umlauftrate	38
7	Experimentelle Arbeit	41
7.1	Versuchsdurchführung-Allgemein	42
7.1.1	Wahl der Kühlschlaufen	42
8	Versuche ohne Feed	43
8.1	Auswirkungen einer veränderten Umlauftrate	45
8.1.1	Kühlerversuche mit einer Umlauftrate von $0,5 \text{ kg/min}$	45
8.1.2	Kühlerversuche mit einer Umlauftrate von $1,0 \text{ kg/min}$	47
8.1.3	Kühlerversuche mit einer Umlauftrate von $2,0 \text{ kg/min}$	49
8.1.4	Conclusio	50
8.2	Einfluss des Kühlmediums und des Kühlmedienstroms	51
8.3	Einfluss der Kühlerfluidisierung auf das Kühlverhalten	53
8.4	Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten	55
9	Versuche mit Feed	59
9.1	Feedversuche mit unhydriertem Vakuumgasöl	60
9.2	Feedversuche mit hydriertem Vakuumgasöl	64
9.3	Conclusio	65
10	Zusammenfassung und Ausblick	67
A	Symbolverzeichnis	69
B	Abkürzungsverzeichnis	71

Kurzfassung

Im Jahr 2010 wurde am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der Technischen Universität Wien eine neue *Fluid Catalytic Cracking*-Anlage gebaut um die alte zu ergänzen. Die für diese Arbeit relevantesten Änderungen betreffen die massive Vergrößerung des Regeneratorbereichs und den Einbau eines dreischlaufigen Kühlers. Dadurch sollte eine noch variabelere Einstellung der Temperaturverhältnisse ermöglicht werden. Insbesondere wollte man die Kopplung zwischen Regenerator- und Risertemperatur lösen. Dies erlaubt es, beispielsweise das Produktspektrum durch geänderte Reaktionsbedingungen im Riser den jeweiligen Bedürfnissen anzupassen, ohne den effizienten Koksabbrand im Regenerator zu beeinträchtigen. In weiterer Folge ist das erklärte Ziel, den Anteil an flüssigen Produkt (und besonders Diesel), durch deutliche Absenkung der Risertemperatur zu erhöhen.

Da seit Inbetriebnahme der Anlage keine fundierten Daten zum Kühlerverhalten erstellt wurden, ist diese Arbeit gleichwohl als Grundlageninformation und Beginn einer weiterführenden Untersuchung anzusehen.

Zu Beginn dieser Untersuchungen, war es zunächst wichtig, einen grundsätzlichen Eindruck über die Kühlmöglichkeiten und das Betriebsverhalten der Anlage bei zugeschalteten Kühlschlaufen zu erhalten. Daher beschäftigt sich der erste Versuchsteil mit einer Reihe von Kühlerversuchen, die mit variierenden Parametern, aber ohne Feedzufuhr durchgeführt wurden. Dies hat den Vorteil, dass der Feed als zusätzlicher Parameter wegfällt und das thermische und fluidmechanische Verhalten der Anlage unabhängig davon charakterisiert werden kann. Die Parametervariationen beinhalten dabei Änderungen des Kühlmediums, der Katalysatorumlauftrate, der Anzahl der Kühlschlaufen und der Kühler-Fluidisierung. Dabei wurde auf den prinzipiellen Einfluss der einzelnen Parameter und deren Auswirkung auf Kühlleistung und Betriebsverhalten (insbesondere im Anfangsbereich des Risers) geachtet.

Diese Versuchsreihe konnte einen Überblick über das Kühlverhalten und die grundsätzlichen Kühlmöglichkeiten schaffen. So konnte ermittelt werden, dass bei einer üblichen Umlauftrate eine Absenkung der Risertemperatur um bis zu 280°C (mit Wasser als Kühlmedium) bzw. 130°C (mit Luft) erreicht werden kann. Dies zeigt, dass ausreichend Kühlpotential für unterschiedlichste Einstellungen vorhanden ist.

Auf den dabei gewonnenen Erkenntnissen aufbauend, wurden anschließend unterschiedliche Feedversuche durchgeführt. Für diese Versuche wurde sowohl hydriertes, als auch unhydriertes Vakuumgasöl verwendet. Ziel dieser Versuche war einerseits die Überprüfung der Konstanz der Risereintrittstemperatur (und des Katalysatoreinzugs in den Riser) und andererseits die Auswirkungen einer geänderten Riserein-

trittstemperatur auf das Produktspektrum.

Diese Versuche zeigten deutlich, dass durch die gesetzten baulichen Maßnahmen trotz der Kühlereinwirkung ein konstanter Katalysatoreinzug bei stabilen Temperaturen gewährleistet werden kann. Auch der Einfluss der Risereintrittstemperatur auf die erhaltenen Produkte konnte gezeigt werden. Insbesondere war es möglich, den Anteil an flüssigen Produktfraktionen zu erhöhen.

Abstract

In 2010 a second *Fluid Catalytic Cracking*-Plant was built at the Institute of Chemical Engineering at Vienna University of Technology. This plant has a lot of similarities with its predecessor, but also a few major alterations.

The most relevant alterations for this work are both the installation of an additional cooler area and the bigger regenerator with nearly three times more catalyst.

These changes were thought to expand the range of possible operation adjustments, by adding a possibility to uncouple regenerator- and riser temperature. Thereby the product compounds can be fitted to the desired outcome (e.g. a higher amount of diesel) without compromising the catalyst regeneration.

First, there was groundwork to be done. This basis is built up by feedless experiments with varying settings. Thus it is possible, to analyse the fluid mechanical and thermic characteristics of the used plant, without the additional parameter of feed charge. The variations during the experiments consist of distinctions regarding coolant, number of used cooling pipes, catalyst circulation rate and cooler fluidisation. In this context, the aim was to get a broad expression of the general cooling behavior and the influence on both riser inlet temperature (including stability over time) and consistency of catalyst flow into the riser.

By analysing many experiments, these goals could all be achieved. It was possible, to lower the riser inlet temperature by up to 280 °C (with water cooling) or 130 °C (with air cooling).

Based on this knowledge continuative testing with FCC feed had been conducted. These further experiments consisted of runs with both hydrogenated and unhydrogenated vacuum gas oil. In doing so it was possible to show, that the riser inlet temperature and the catalyst mass flow in the riser could both be kept constant during feed charge. In addition the effects of a changed riser inlet temperature on the product spectrum could be characterised. It was especially possible, to shift the product spectrum to liquid products.

Kapitel 1

Einleitung

Fluid Catalytic Cracking (FCC) ist der weitest verbreitete und wichtigste Raffinerieprozess um aus schweren Erdölfractionen hochwertige Benzinprodukte sowie gasförmige Olefine zu gewinnen.

Für diesen Prozess sind die im Reaktor vorherrschenden Bedingungen von enormer Wichtigkeit. Dementsprechend ist es von großer Bedeutung diese Prozessparameter möglichst optimal wählen und vor allem im laufenden Betrieb auch konstant halten zu können.

Die eingangs erwähnte Bezeichnung *Fluid Catalytic Cracking* bezieht sich auf die verfahrenstechnischen Spezifikationen des Prozesses. Es ist also ein Wirbelschichtprozess (aus *Fluid*), dessen Ziel die Spaltung langkettiger Kohlenwasserstoffe (*Cracking*) unter Mithilfe einer Katalysators (*Catalytic*) ist.

Die Nachfrage nach Treibstoff und Rohstoffen für die petrochemische Industrie ist auch heutzutage ungebrochen hoch und macht es nötig, die Effizienz der verwendeten Prozesse bestmöglich zu erhöhen. In diesem Zusammenhang ist es naheliegend, die Zusammensetzung des erhaltenen Produkts den jeweiligen Bedürfnissen anzupassen. Derartige Anpassungen können durch eine Vielzahl geänderter Parameter geschehen (beispielsweise Art des Katalysators, veränderte Umlaufrate, erhöhte oder gesenkte Prozesstemperatur u.w.), die allerdings alle Effekte auf den Prozess mit sich bringen. Daher ist es nachvollziehbar wünschenswert, die Temperatur am Risereintritt unabhängig von den Temperatureinstellungen des Regenerators zu ändern.

Bei einem *Fluid Catalytic Cracking*-Prozess wird als Feed ein Teil der hochsiedenden Anteile genutzt, der bei vorangegangenen Rektifikationen des Rohöls erhalten wird. Diese sehr langkettigen Kohlenwasserstoffe werden nun in einem Wirbelschichtprozess in kürzere Ketten aufgetrennt und bilden dabei wichtige Wertstoffe.

Diese Wertstoffe sind am Austritt der Anlage noch gasförmig ausgebildet, werden aber mit sinkender Temperatur in eine flüssige Fraktion (höhersiedender Bestandteile) und einem weiterhin gasförmigen Anteil (niedrigsiedender Komponenten) aufgetrennt.

Nach der Trennung werden diese Produkte entweder direkt genutzt oder sind der Ausgang einer weiteren Wertschöpfungskette durch petrochemische Verfahren.

Als Nebenprodukt fällt bei diesem Vorgang Koks (polyaromatische Kohlenwasserstoffe) an, der sich an den Katalysatorpartikeln anlagert und eine Regeneration des Katalysators nötig macht. Dabei wird der angelagerte Koks unter Luftzufuhr abgebrannt wodurch der Katalysator wieder freigemacht und zusätzlich Wärme für den Crackprozess zur Verfügung gestellt wird. Da dieser Abbrandvorgang ein gewisses Temperaturniveau voraussetzt, kann die Regeneratortemperatur nicht ohne weiteres gesenkt werden.

Nach dem Regenerator kann der heiße Katalysator jedoch im Kühlerbereich abgekühlt werden, ehe er wieder in den Riser gelangt.

Kapitel 2

Ziele

Diese Arbeit zielt auf die Beschreibung der Möglichkeiten eines Kühlers in einem kontinuierlichen *Fluid Catalytic Cracking*-Prozess ab. Dieser Kühler dient dazu, heißen Katalysator nach dem Regenerator vor dem Eintritt in den Riser abzukühlen. Durch eine deutliche Absenkung der Risereintrittstemperatur erhofft man sich eine Erhöhung des flüssigen Anteils (besonders Diesel) am Produkt. Ziel ist dabei der Bereich einer Risertemperatur von etwa 450 °C.

Um das allgemeine Kühlverhalten zu analysieren und den Bereich der Wirksamkeit der Kühlmaßnahmen auszuloten, werden zuerst Versuche ohne Feedzufuhr durchgeführt. Da das Ziel dieser Versuche eine Beschreibung des thermischen und fluidmechanischen Verhaltens in der Anlage ist, wird versucht einen möglichst grundlegenden Betriebszustand zu erreichen. Durch die Wahl einer sogenannten „trockenen“ (oder feedlosen) Versuchsdurchführung kommt es dabei zu einer erheblichen Erleichterung, da keine Rücksicht auf crackreaktionsspezifische Parameter genommen werden muss.

Insbesondere sollen bei dieser Versuchsreihe die Auswirkungen zahlreicher Parameter – z.B. Kühlmedium, Anzahl der Kühlschlaufen, Katalysatorumlauftrate oder Kühlerfluidisierung – auf den Betriebszustand erörtert werden.

In diesem Zusammenhang ist es beispielsweise wichtig zu wissen, ob auch bei einer geänderten Umlauftrate ausreichend Kühlleistung vorhanden ist, um eventuell gewünschte Temperaturvariationen durchführen zu können. Da das Betriebsverhalten einer FCC-Anlage stark von der Katalysatorumlauftrate abhängt, wird diesem Punkt viel Aufmerksamkeit gewidmet.

Weitere bedeutende Punkte für diese Versuchsreihe sind die Konstanz der Risereintrittstemperatur und die Auswirkungen einer geänderten Kühlerfluidisierung. Dabei soll überprüft werden, inwieweit diese Fluidisierungsmenge Einfluss auf den regulären Betrieb hat und ob durch geänderte Fluidisierungsbedingungen auch die Kühlwirkung beeinflusst werden kann.

Anschließend werden die dabei gewonnenen Daten genutzt, um in zwei Versuchsreihen praktische Anwendungen in der Absenkung der Risereintrittstemperatur zu untersuchen. Diese Versuchsreihen unterscheiden sich anhand des verwendeten Einsatzstoffes (hydriertes und unhydriertes Vakuumgasöl), durch die Nutzung verschiedener Katalysatorsorten und durch unterschiedliche Temperaturbereiche voneinander.

Ein wichtiger Punkt in dieser Versuchsreihe ist die Auswirkung des Kühlerbereichs auf den Riser. Hierbei soll besonders darauf geachtet werden ob durch vorangegangene bauliche Maßnahmen auch bei Feedzufuhr ein konstanter Katalysatoreinzug in den Riser, bei gleichzeitig stabilen Temperaturen, gewährleistet werden kann. Weiters sollen die Auswirkungen der Risereintrittstemperatur auf die gewonnenen Produkte ermittelt werden.

Kapitel 3

Wirbelschichttheorie

3.1 Allgemeines

Wird eine Feststoffpartikelschüttung von unten mit einem Fluid (das eine geringere Dichte als die Feststoffpartikel besitzt) durchströmt, kommt es ab einer gewissen Anströmgeschwindigkeit zu einem Auflockern der Schüttung. Ab diesem Zeitpunkt spricht man von einer Wirbelschicht.

Die Schüttung weist dabei ein flüssigkeitsähnliches Verhalten auf, weshalb man auch von einem fluidisierten System spricht.

Die Feststoffschicht dehnt sich aus und es lassen sich, je nach Fluidisierungsmittel, unterschiedliche Strömungsstrukturen beobachten.

Bei flüssigkeitsbeströmten Feststoffpartikeln – im Zuge dieser Arbeit wird dieser Fall nicht weiter betrachtet – bildet sich zumeist eine homogene Wirbelschicht aus (Feststoff ist gleichmäßig im Fluidisierungsmedium verteilt). Ein derartiges Verhalten ist in Abbildung 3.1, *Smooth Fluidisation* zu erkennen.

Bei Gasen bildet sich eine heterogenen (oder blasenbildenden) Wirbelschicht. [1] In diesen blasenbildenden Wirbelschichten ist der Feststoff im Fluidstrom nicht gleichmäßig verteilt. Entsprechende Beispiele sind in Abbildung 3.1 (*Bubbling Fluidisation* und *Turbulent Fluidisation*) zu sehen.

Auch die beiden Bilder zu *Slugging* (*Axial Slugs* und *Flat Slugs*) zeigen blasenbildende Wirbelschichten. Allerdings sind dies Sonderformen, die zumeist nur bei schlanken Wirbelschichtbehältern auftreten.

Als Maßstab für den Zustand einer Schüttung wird die sogenannte Leerrohrgeschwindigkeit herangezogen. Damit wird jene Geschwindigkeit bezeichnet, die sich bei der Durchströmung eines leeren Reaktors einstellen würde.

Die Leerrohrgeschwindigkeit U ist dementsprechend definiert als:

$$U = \frac{\dot{V}}{A} \quad (3.1)$$

Hierbei bezeichnet \dot{V} den Fluidvolumenstrom und A die freie Querschnittsfläche

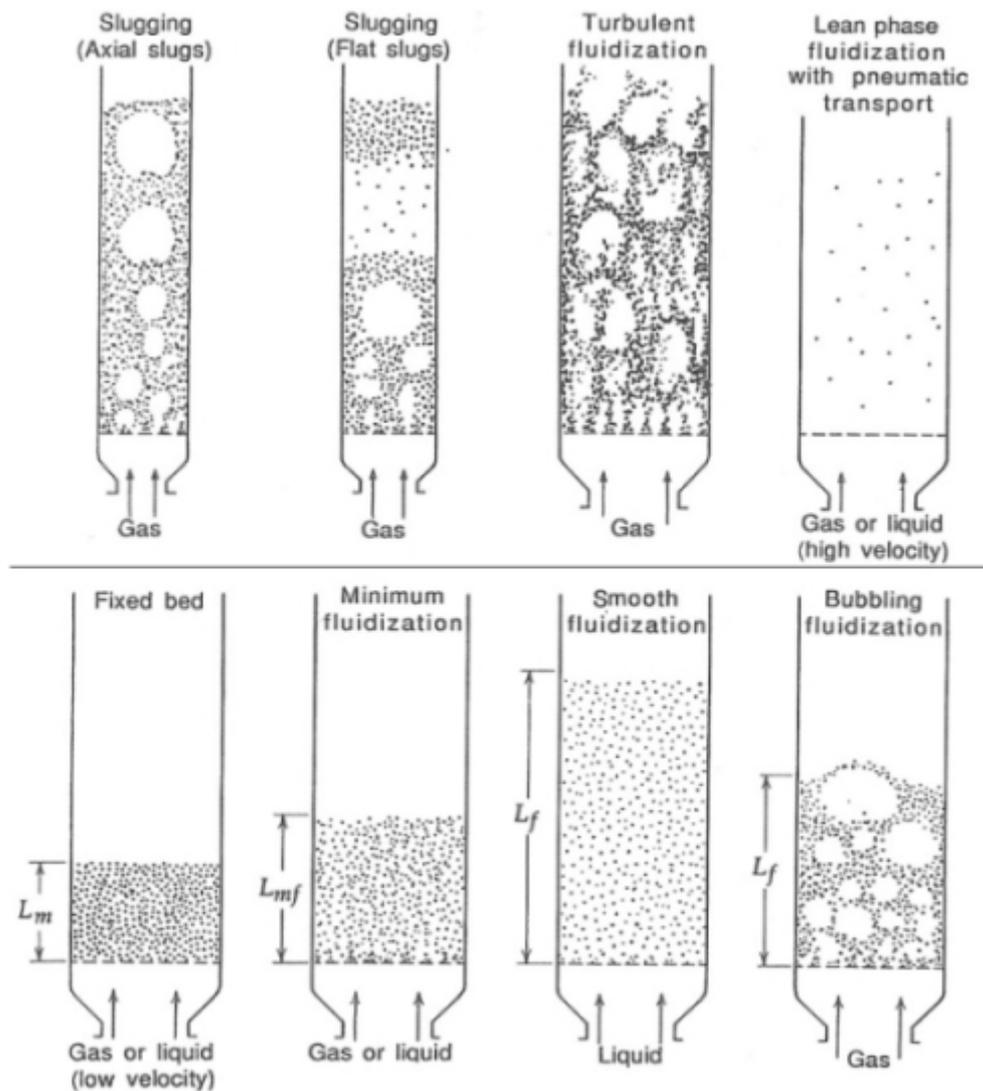


Abbildung 3.1: Überblick über die möglichen Fluidisierungszustände einer Wirbelschicht

des Rohres. Die Leerrohrgeschwindigkeit kann nun über den Druckverlust über die Schüttung Δp aufgetragen werden, um ein Diagramm für die möglichen Zustände dieser Schüttung zu erhalten. Dieses Diagramm ist in Abbildung 3.2 zu sehen.

Man sieht, dass unterhalb einer sogenannten Fluidisierungsgeschwindigkeit das Fluidisierungsmedium noch nicht ausreichend Kraft hat, um die Schüttung zu lockern. Jene verhält sich daher wie ein Festbett. Erhöht man die Anströmgeschwindigkeit steigt linear auch der Druckverlust.

Ab der Lockerungsgeschwindigkeit zeigt sich, dass der Druckverlust über einen weiten Bereich konstant ist. In diesem Mittelteil spricht man von einer Wirbelschicht die anfangs stationär, bei weiterer Erhöhung der Anströmgeschwindigkeit auch zirkulierend sein kann.

Das obere Ende der zulässigen Anströmgeschwindigkeiten für eine Wirbelschicht

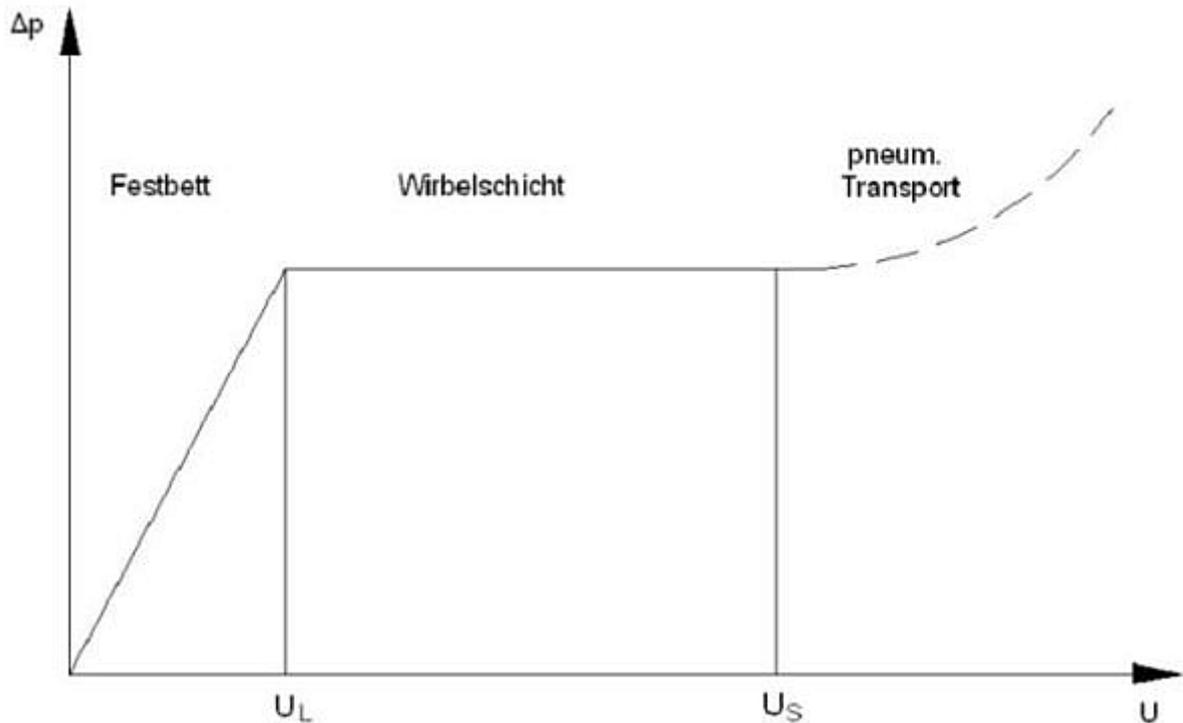


Abbildung 3.2: Verhalten mit steigender Leerrohrgeschwindigkeit

stellt die sogenannte Schwebegeschwindigkeit dar. Ab dieser Geschwindigkeit kommt es zu einem vermehrten Austrag von Feststoffpartikel aus dem Reaktorteil. Die Schwebegeschwindigkeit entspricht genau der Sinkgeschwindigkeit der Einzelpartikel im ruhenden Fluid.

Bei Annäherung an diese Schwebegeschwindigkeit kommt es durch die hohe Gasmenge (und dadurch hohen Blasenanteil) zu einer Vereinigung einzelner Gasblasen und es bilden sich Feststoffstrahlen. In diesem Bereich nimmt die Standardabweichung der Druckschwankungen ein Maximum an und man spricht von turbulenten Wirbelschichten. [2] Ein derartiger Zustand ist in Abbildung 3.1, *Turbulent Fluidisation* zu erkennen.

Bei hohen Geschwindigkeiten oberhalb der Schwebegeschwindigkeit, ist das Gebiet des pneumatischen Transportes angesiedelt. In diesem Bereich steigt der Druckverlust abermals an. Will man eine Wirbelschicht im oder nahe dem Bereich dieses pneumatischen Transportes betreiben, muss man entweder den ausgetragenen Feststoff sammeln und in den Reaktorbereich zurückführen oder ständig neue Feststoffpartikel zuführen. In ersterem Fall spricht man von einer zirkulierenden Wirbelschicht. [1]

In FCC-Prozessen kommt als Feststoff ausschließlich Katalysator (zumeist Zeolithe) zum Einsatz, der aufgrund seines geringen Partikeldurchmessers (ca. $75 \mu m$), der Partikelform und seiner engen Partikelgrößenverteilung sehr gut fluidisierbar ist.

3.2 Verhalten in der Wirbelschicht

Das Verhalten eines Feststoffes in einer Wirbelschicht ist maßgeblich von dessen Fluidisierbarkeit abhängig. Dieses Verhalten wird meist durch eine Charakterisierung nach Geldart beschrieben. Dabei wird einerseits die Dichte von Gas und Partikel und andererseits die mittlere Korngröße der Partikel zur Diagrammerstellung herangezogen.

Im Fall eines Schüttgutes der Geldart-Gruppe A kommt es bei Überschreitung der Lockerungsgeschwindigkeit zuerst zu einer homogenen Ausdehnung des Bettes, bevor Blasenbildung eintritt.

Demgegenüber steigt, bei Schüttgütern der Geldart-Gruppe B, jener Anteil des Volumenstroms, der über die Lockerungsgeschwindigkeit hinaus geht, in Form von feststofffreien Blasen auf.

Abbildung 3.3 zeigt ein entsprechendes Gruppeneinteilungsdiagramm nach Geldart.

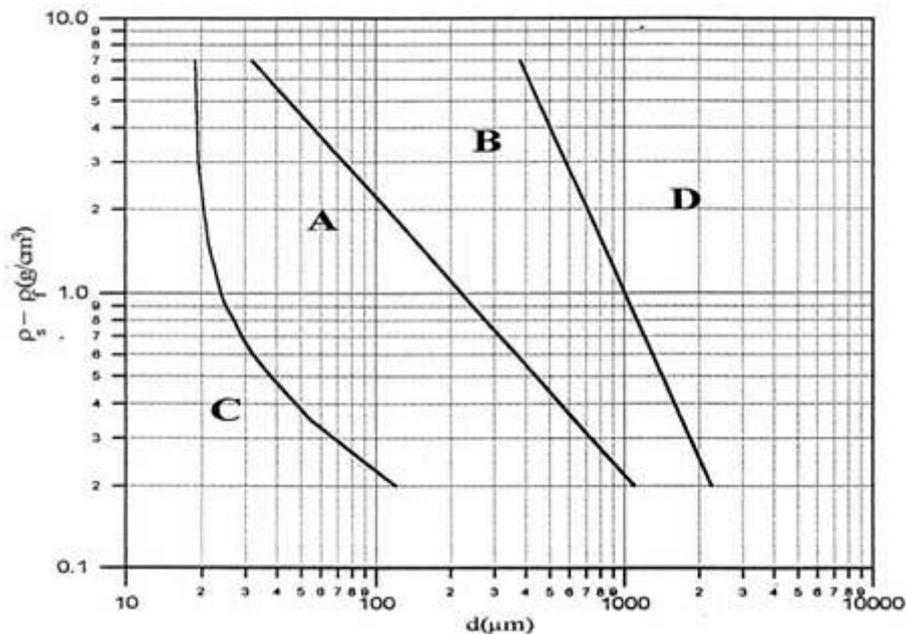


Abbildung 3.3: Übersicht über die Gruppeneinteilung nach Geldart

Anhand dieser Charakteristik kann der in der FCC-Anlage genutzte Katalysator der Geldart-Gruppe A zugeordnet werden. Aufgrund ihrer pneumatischen Förderbarkeit sind Stoffe dieser Gruppe ausgezeichnet für zirkulierende Wirbelschichten geeignet.

Für weitere Informationen zu dem in der Technikumsanlage verwendeten Katalysator siehe Kapitel 6.1.6.

Der große Vorteil von Stoffen der Geldart-Gruppe A ist ein Leerrohrgeschwindigkeitsbereich, in dem sich eine homogene Wirbelschicht ausbildet. Erst mit steigender Leerrohrgeschwindigkeit kommt es zu der Bildung einer blasenbildenden Wirbelschicht.

Durch den Aufstieg dieser Blasen, kommt es zu einer intensiven vertikalen Vermischung der Partikel im Reaktor, da im Nachlaufbereich der Blase Feststoffpartikel mitgerissen werden. Diese mitgeschleppten Partikel werden während des Aufstiegs der Blase kontinuierlich abgegeben. Sobald die Blase an der Oberfläche der Wirbelschicht angelangt, zerplatzt sie und schleudert die übriggebliebenen mitgeführten Partikel in den Freiraum über der Wirbelschicht. Dieser Bereich wird Freeboard genannt. Durch diesen Vorgang kommt es auch zu einer ausgezeichneten horizontalen Vermischung. Aufgrund dieser Vermischungsvorgänge, ähnelt das Verhalten eines Wirbelschichtreaktors stark dem eines idealen Rührkessels. [1]

3.3 Druckverlust in einer Wirbelschicht

Der Druckverlust des Fluids bei Durchströmung einer Wirbelschicht ergibt sich aus einer Kräftebilanz, in der sowohl die Auftriebskraft der Partikel als auch deren Gewichtskraft berücksichtigt werden.

$$\text{Druckkraft} = \text{Gewichtskraft} - \text{Auftriebskraft} \quad (3.2)$$

Ausformuliert lautet die Gleichung für den Druckverlust einer Wirbelschicht somit:

$$\Delta p = g \cdot H \cdot (1 - \epsilon(H)) \cdot (\rho_P - \rho_G) \quad (3.3)$$

Man sieht, dass dabei die Porosität von der Höhe der Wirbelschicht abhängig ist, weswegen der Druckverlust bzw. die Porosität an einem Punkt am Einfachsten im Festbett ermitteln werden kann. Die Porosität ist hierbei definiert als das Verhältnis von Zwischenkornvolumen zu Gesamtvolumen. Dadurch steigt mit der Höhe der Wirbelschicht (und gleichbleibender Partikelanzahl) auch der Abstand zwischen den einzelnen Partikeln.

$$\epsilon(H) = \frac{\text{Zwischenkornvolumen}}{\text{Gesamtvolumen}} = 1 - \frac{m}{\rho_p \cdot A \cdot H} \quad (3.4)$$

Bei Gas als Fluidisierungsmedium kann die Auftriebskraft wegen $\rho_P \ll \rho_G$ näherungsweise vernachlässigt werden und es ergibt sich

$$\Delta p \approx \frac{m \cdot g}{A} \quad (3.5)$$

Der Druckverlust lässt sich somit aus einer sehr einfachen Formel berechnen. [1]

Bei dem genutzten Wirbelschichtsystem erlaubt es diese Berechnung in direkter Folge, die Umlaufrate zugänglich zu machen. Das entsprechende Verfahren wird in Kapitel 6.3 beschrieben.

Kapitel 4

Wärmeübertragung-Allgemein

Aufgabe eines Kühlers ist es, allgemein gesprochen, die Wärmeabfuhr aus einem System zu ermöglichen. Zumeist geschieht dies durch die Bereitstellung eines relativ kälteren Mediums (oft Wasser oder Luft). Dieses Medium wird im kalten Zustand in unmittelbare Nähe des zu kühlenden Bereiches gebracht.

Bestehen zwischen verschiedenen, nicht voneinander isolierten Körpern beziehungsweise innerhalb eines Körpers Temperaturunterschiede, so überträgt sich Wärme von Bereichen höherer zu jenen niedrigerer Temperatur. [3] Im Zuge dieses Prozesses wird somit Wärme aus dem System abgeführt und mit dem Kühlmedium abtransportiert.

Geht von einem Fluid Wärme an eine Rohrwand über, wird darin weitergeleitet und auf der anderen Seite an ein zweites Fluid übertragen, so spricht man von dem Vorgang des Wärmedurchgangs. Dieser setzt sich somit aus zwei Wärmeübergängen und einem Wärmeleitvorgang zusammen. In einer dünnen Schicht, der sogenannten Fluidgrenzschicht (δ_a und δ_i), in unmittelbarer Nähe der Rohrwand fällt die Temperatur steil ab. In dieser Grenzschicht wird Wärme durch Konvektion übertragen.

Dieser Umstand wird in Abbildung 4.1 anhand des Temperaturverlaufes durch eine ebene Wand verdeutlicht.

Man sieht, dass außerhalb dieser Grenzschicht konstante Temperaturen herrschen. Erst in unmittelbarer Nähe der Wand kommt es zu Temperaturänderungen, die innerhalb der Wand konstant weiterverlaufen.

Die Wärmetransportvorgänge gliedern sich in drei Gruppen.

Einerseits ist dies die Wärmeübertragung durch Wärmeleitung in festen oder unbewegten flüssigen und gasförmigen Körpern. Dabei wird kinetische Energie von Elementarteilchen oder Molekülen auf ihre Nachbarn übertragen.

Die zweite Möglichkeit ist eine Wärmeübertragung durch Strahlung, die sich durch elektromagnetische Wellen aber ohne materiellen Träger vollzieht.

Die dritte, für den Kühlerbereich wichtigste, Wärmeübertragungsart geschieht durch Mitführung (oder Konvektion) in bewegten Fluiden. Diese Fluide können flüssiger oder gasförmiger Natur sein. [3]

Die beiden erstgenannten sollen an dieser Stelle nicht weiter behandelt werden, es gibt eine Vielzahl an Büchern und Publikationen die sich mit diesen Themen be-

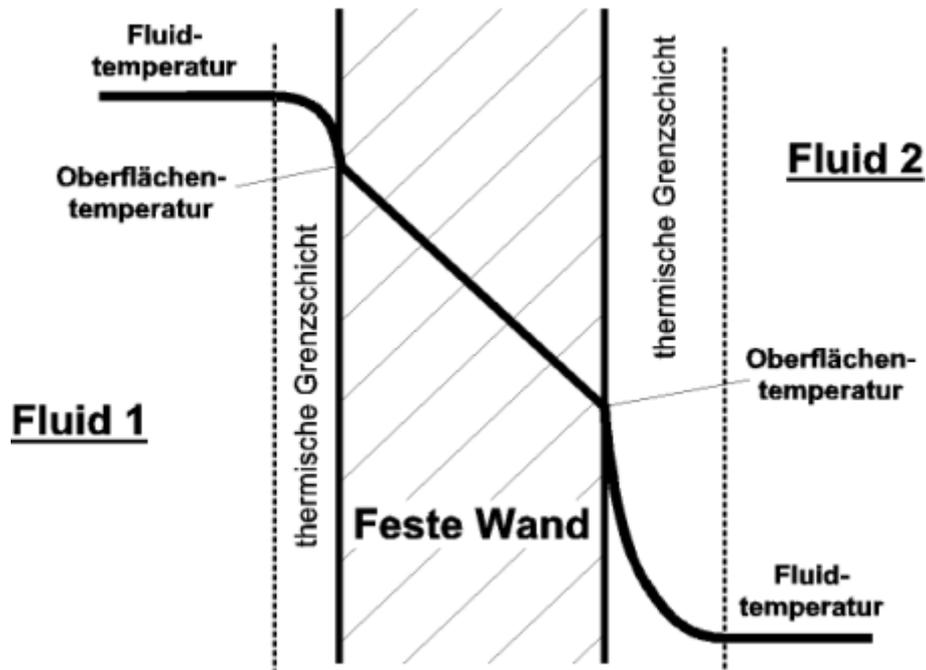


Abbildung 4.1: Temperaturverlauf bei Wärmedurchgang durch eine ebene Wand mit hoher Außen- und niedrigerer Innentemperatur

schäftigen. [4] [3] Aus diesen beiden Quellen stammen auch die meisten in diesem Kapitel genannten Fakten.

Um das Verhalten eines Kühlers zu beschreiben, gibt es drei grundlegende Formen. Dies sind Gleichstrom-, Kreuzstrom- und Gegenstromkühler. Diese Bezeichnungen beziehen sich auf die Strömrichtung der beiden Medien, im Falle einer FCC-Anlage also Katalysator und Kühlfluid.

Bei einem Gleichstromsystem fließen, wie der Name schon sagt, beide Fluide in die gleiche Richtung.

Gegenstrom bedeutet in diesem Fall, dass die Fließrichtung von Katalysator und Kühlmedium entgegengesetzt sind. Dadurch kommen jeweils die relativ heißeren Bereiche beider Medien und die relativ kälteren in Kontakt und es wird eine effiziente, möglichst gleichmäßige Wärmeabführung ermöglicht.

Ein Kreuzstromsystem zeichnet sich durch ein oder mehrere, meist rechtwinkelige Aufeinandertreffen der Fließrichtungen beider Medien aus.

Die Verhältnisse im Kühlerbereich der FCC-Anlage entsprechen im entferntesten einem Gegenstromkühler mit indirekter Wärmeübertragung durch ein Rohr, allerdings ist eine derartige Einteilung bei einem so komplexen System schwierig. Schon aufgrund der baulichen Voraussetzungen (mit spiralförmigen Kühlschlaufen) müsste man eigentlich von einer Mischung aus Kreuz- und Gegenstromverhalten sprechen. Von indirekter Wärmeübertragung spricht man, da die Stoffströme durch eine wärmedurchlässige Wand getrennt sind. In diesem Zusammenhang nennt man entsprechende Kühler auch Rekuperatoren. [5]

4.1 Einflussgrößen für den Wärmeübergang

Bei Wärmedurchgang durch ein Rohr wird, ganz allgemein, der überführte Wärmestrom \dot{Q} durch

$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot (T_i - T_a) \quad (4.1)$$

errechnet. Dieser Wärmestrom setzt sich also aus einer Temperaturdifferenz ($T_i - T_a$) und dem sogenannten Wärmewiderstand ($k \cdot A$) zusammen.

Dieser Wärmewiderstand (beziehungsweise sein Kehrwert) ergibt sich hierbei aus der Summe der Einzelwiderstände:

$$\frac{1}{k \cdot A} = \frac{1}{\alpha_i \cdot A_i} + \frac{\delta}{\lambda \cdot A_m} + \frac{1}{\alpha_a \cdot A_a} \quad (4.2)$$

Dabei wird der Wärmedurchgangskoeffizient k auf die äußere Rohrfläche bezogen, da diese leichter zugänglich ist.

Die mittlere Fläche A_m muss hierzu errechnet werden, dies geschieht mit:

$$A_m = \frac{(A_a - A_i)}{\ln\left(\frac{A_a}{A_i}\right)} \quad (4.3)$$

Wie man erkennen kann, ist es nötig einige Variablen zu ermitteln respektive zu errechnen um den Übergang von thermischer Energie rechnerisch erfassen zu können. Tabelle 4.1 gewährt einen Überblick über die dabei beteiligten Einflussgrößen.

4.2 Wärmeübergang durch Konvektion

Bei der Wärmeübertragung in strömenden Fluiden tritt neben der molekularen Wärmeleitung zusätzlich auch ein Energietransport durch Konvektion (bzw. Mitführung) auf.

Da in einem Fluid jedes Volumenelement Träger innerer Energie ist, die es durch Strömung mittransportiert, wird diese als Wärme an einen festen Körper übertragen. Grundlage für die Darstellung der Vorgänge des konvektiven Übergangs bildet die Ähnlichkeitsmechanik. [3] Durch sie wird die Anzahl der Einflussgrößen deutlich vermindert und Wärmeübergangsgesetze können allgemein für verschiedene Körper und Stoffe formuliert werden. Die dafür nötigen dimensionslosen Kennzahlen sind in Tabelle 4.2 ersichtlich.

Tabelle 4.1: Einflussgrößen des Wärmeübergangs

Variable	Bezeichnung	Einheit
k	Wärmedurchgangskoeffizient	W/m^2K
A_i	Innere Rohroberfläche	m^2
A_a	Äußere Rohroberfläche	m^2
A_m	Mittlere Rohroberfläche	m^2
δ	Grenzschichtdicke bzw. Dicke der Rohrwand	m
λ	Wärmeleitfähigkeit	$W/m \cdot K$
α	Wärmeübergangskoeffizient	W/m^2K
ρ	Dichte des Fluids	kg/m^3
ν	Kinematische Viskosität des Fluids	$Pa \cdot s$
a	Wärmeleitfähigkeit	$W/m \cdot K$
c_p	Spezifische Wärmekapazität des Fluids bei konstantem Druck	J/kgK
β	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	K^{-1}

Man unterscheidet weiters zwischen freier und erzwungener Konvektion. Erstgenannte entsteht durch Dichteunterschiede die zumeist von Gebieten unterschiedlicher Temperatur hervorgerufen werden. Bei erzwungener Konvektion wird die Strömung des Fluides durch äußere Kräfte, beispielsweise Pumpen, verursacht.

Zur Berechnung der im Kühler herrschenden Verhältnisse ist es nötig, den Wärmeübergangskoeffizienten zu kennen.

Diesen gesuchten Wärmeübergangskoeffizienten gewinnt man aus der Nußelt-Zahl durch:

$$\alpha = \frac{Nu\lambda}{l} \quad (4.4)$$

Die gesuchten Funktionen für die Anteile freier ($Nu = f(Re, Pr, x/l)$) und erzwungener Konvektion ($Nu = f(Gr, Pr, x/l)$) können hierbei nur sehr selten theoretisch ermittelt werden und müssen zumeist durch Experimente bestimmt werden. Einfluss darauf haben neben Form (glatt, rau, berippt, u.ä.) und Größe der Heizflächen, auch die Richtung des Wärmestroms und vor allem die Strömungsführung. [3] [6]

4.3 Berechnung des Wärmestroms

Als Wärmestrom \dot{Q} bezeichnet man die während einer Zeit Δt übertragene Wärmemenge Q .

Tabelle 4.2: Übersicht über dimensionslose Kennzahlen

Nußelt-Zahl	$Nu = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda}$
Reynolds-Zahl	$Re = \frac{w \cdot l}{\nu}$
Prandtl-Zahl	$Pr = \frac{\nu}{a}$
Péclet-Zahl	$Pe = \frac{w \cdot l}{a}$
Grashof-Zahl	$Gr = \frac{l^3 g \beta \Delta T}{\nu^2}$
Stanton-Zahl	$St = \frac{Nu}{Re \cdot Pr} = \frac{\alpha}{\rho \cdot w \cdot c_p}$
Dimensionslose Länge	$\frac{x}{l}$

Im Falle des in dieser Arbeit besprochenen Kühlers muss zwischen zwei Wärmeströmen unterschieden werden.

Auf der einen Seite ist dies der Wärmestrom, der vom heißen Katalysator an den Kühler abgegeben wird. Dieser gelangt in den Kühlerbereich und führt dabei thermische Energie mit sich.

Der Wärmestrom kann in diesem Fall durch die Kontaktfläche A , den Wärmeübergangskoeffizienten α und die Temperaturdifferenz der beteiligten Medien errechnen.

$$\dot{Q} = A \cdot \alpha \cdot \Delta T \quad (4.5)$$

Als Kontaktfläche wird hierbei die Rohraußenfläche herangezogen. Die Temperaturdifferenz ergibt sich aus dem Unterschied zwischen Katalysatortemperatur und Temperatur des Kühlmediums.

Der Wärmeübergangskoeffizient muss experimentell bestimmt werden und wird im folgenden Kapitel 4.4 genauer betrachtet.

Der zweite Zugang zur Errechnung des Wärmestroms ergibt sich aus dem Kühlmedium selbst. Abgesehen von den Umgebungsverlusten, gibt die Anlage Wärme hauptsächlich über die Kühlschlaufen ab.

Durch Kenntnis der Kühlfluidtemperatur vor Eintritt in die Kühlschleife und jener am Kühlschlaufenaustritt, kann die Menge an aufgenommener Wärme errechnet werden.

Dies geschieht über den Massenstrom des Kühlmediums, die zugehörige spezifische Wärmekapazität und die erwähnte Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Austritt.

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T_F \quad (4.6)$$

Durch Messungen an mehreren Messstellen sind die beiden Temperaturen problemlos zugänglich. Auch der Kühlfluidmassenstrom und die spezifische Wärmekapazität des Kühlmediums sind bei den jeweiligen Versuchen bekannt.

Dadurch lässt sich der Wärmestrom errechnen. Dieser Wärmestrom ist nun gleich jenem zuvor in Gleichung 4.5 errechneten, da der zu der Kühlschlaufe gelieferte Wärmestrom genauso groß sein muss, wie der durch die Kühlschlaufe abtransportierte.

4.4 Berechnung der Wärmeübergangszahl

Der Wärmeübergangskoeffizient α (auch Wärmeübergangszahl) ist ein Proportionalitätsfaktor, der die Intensität des Wärmeübergangs an der Grenzfläche bestimmt. Er beschreibt somit die Fähigkeit eines Fluids, Wärme von einer Oberfläche abzuführen.

Der Wärmeübergangskoeffizient ist nicht ohne weiteres zugänglich, sondern muss durch Experimente bestimmt werden. An dieser Stelle sei angemerkt, dass man in diesem Zusammenhang den Wärmeübergangskoeffizient nur als Vereinfachung verwenden kann. Korrekt wäre die Nutzung eines Wärmedurchgangskoeffizienten k . Da aber (vor allem bei Wasser als Kühlmedium) die Wärmeübergangszahl zwischen Wand und Kühlfluid um ein vielfaches größer ist, als jene zwischen Wirbelschicht und Wand, kann in Näherung der Wärmedurchgangskoeffizienten mit dem der Wärmeübergangszahl zwischen Wirbelschicht und Wand gleichgesetzt werden.

Insbesondere kann die Wärmeübergangszahl durch umformen aus Gleichung 4.5 gewonnen werden.

$$\alpha = \frac{\dot{Q}}{A \cdot \Delta T} \quad (4.7)$$

Da wie erwähnt dieser Wärmestrom nicht direkt messbar ist, muss aus Gleichung 4.6 eingesetzt werden.

Der Wärmeübergangskoeffizient kann somit errechnet werden durch:

$$\alpha = \frac{\dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T_F}{A \cdot \Delta T} \quad (4.8)$$

Dabei ist zu beachten, dass es sich hier um zwei unterschiedliche Temperaturdifferenzen handelt. ΔT_F bezeichnet die Differenz zwischen Kühlschlaufeneintritts- und -austrittstemperatur, wohingegen ΔT den Unterschied zwischen Katalysator- und Fluidmitteltemperatur beschreibt. [6]

4.5 Wärmeübergang in einer Wirbelschicht

Der Wärmeübergang ist einer der größten Vorteile von Wirbelschichtsystemen. Durch die kleinen Teilchen, ergeben sich große Oberflächen die ausgezeichnete Wärme- und Stoffübergänge ermöglichen.

So hat beispielsweise ein Kubikmeter $100 \mu\text{m}$ großer Teilchen 30000 m^2 Oberfläche.

Durch die Blasenbewegung besitzt eine Wirbelschicht eine hohe effektive vertikale Wärmeverteilung. Dadurch werden eventuelle Temperaturgradienten augenblicklich abgebaut und das System verhält sich sehr ähnlich einem idealen Rührkessel. Zusätzlich besitzt das Bettmaterial eine hohe Wärmespeicherkapazität, die beispielsweise bei Crackanlagen ausgenutzt wird.

4.5.1 Wärmeübergang zwischen Gas und Partikel

Der Wärmeübergang zwischen Katalysatorpartikel und umströmenden Gas wird definiert als:

$$\alpha_{gp} = \frac{\dot{Q}_{gp}}{S_p \cdot (T_g - T_p)_m} \quad (4.9)$$

In dieser Gleichung 4.9 ist \dot{Q}_{gp} jener Wärmestrom, der über die gesamte Partikeloberfläche S_p vom Gas auf die Partikel übertragen wird. Die Temperaturdifferenz ist die über die Übertragungsfläche gemittelte Temperaturdifferenz (und damit treibende Kraft) zwischen Gas und Partikeloberfläche.

Bei der Annahme einer Kolbenströmung wird stattdessen die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz verwendet.

Dank zahlreicher Versuche findet sich in der einschlägigen Literatur auch eine empirische Korrelation für α_{gp} :

$$Nu_{gp} = 0,03 \cdot Re_p^{1,3} \quad (4.10)$$

Die hierin verwendete Nusselt- und Reynoldszahl errechnet sich folgendermaßen:

$$Re_p = \frac{\rho_g \cdot d_{sv} \cdot U}{\eta} \quad (4.11)$$

$$Nu_{gp} = \frac{\alpha_{gp} \cdot d_{sv}}{\lambda_g} \quad (4.12)$$

Die Formel 4.10 liefert allerdings für kleine Re_p -Zahlen viel kleinere α_{gp} Werte, als dies bei Verwendung der Formel für den Wärmeübergang zwischen Gas und einer Einzelkugel der Fall wäre. [6]

Dies liegt einerseits daran, dass nicht die gesamte Partikeloberfläche am Wärmeaustausch beteiligt ist und andererseits an den, von idealer Kolbenströmung abweichenden, realen Bedingungen.

In Abbildung 4.2 wird dieser Umstand verdeutlicht.

Um den Wärmeübergang zwischen Gas und Partikel besser erfassen zu können, wird untersucht wie schnell sich das Gas der Temperatur des Katalysators angleicht. Dazu wird eine Wärmebilanz über die Länge dz erstellt wobei von idealer Durchmischung und Kolbenströmung für das Gas ausgegangen wird. [1]

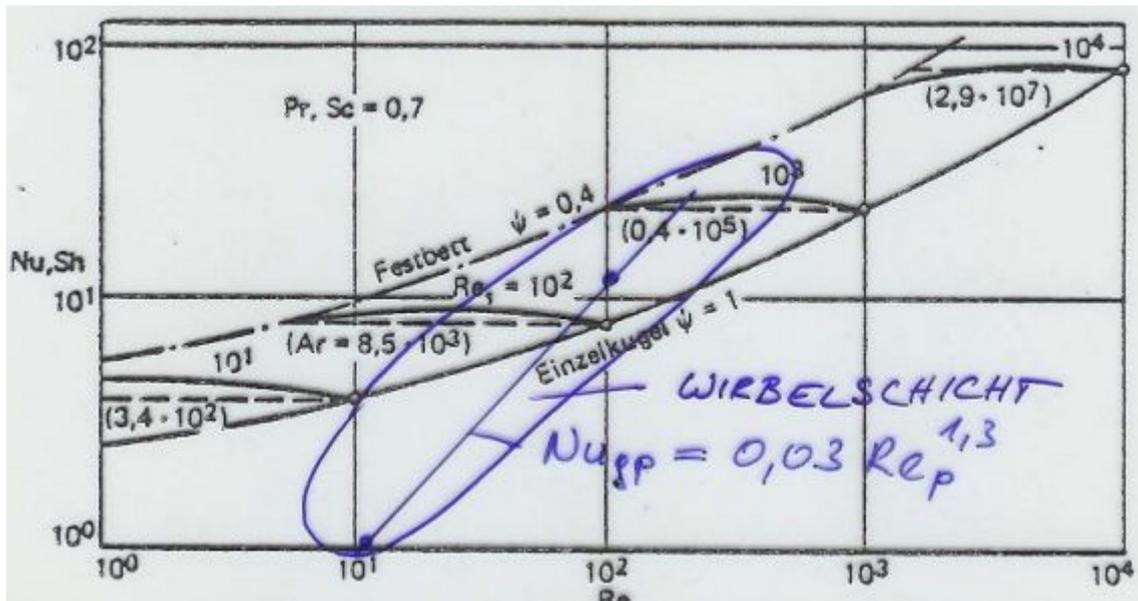


Abbildung 4.2: Wärmeübergang zwischen Gas und Einzelkugel

4.5.2 Wärmeübergang zwischen Wärmetauscher und Wirbelschicht

Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Gas/Feststoff-Wirbelschichten und der Oberflächen des Kühlelements ist analog zu Gleichung 4.9 definiert als

$$\alpha = \frac{\dot{Q}_{OB}}{S_O \cdot (T_O - T_B)} \quad (4.13)$$

Hier ist wiederum \dot{Q}_{OB} der von der Wirbelschicht auf die Oberfläche des Wärmetauschers S_O übertragene Wärmestrom, T_O die Oberflächentemperatur des Kühlers und T_B die Temperatur der ungestörten Wirbelschicht.

Abbildung 4.3 zeigt eine Messung der Wärmeübergangskoeffizienten zwischen einer zylindrischen Heizfläche und einer Glaskugel/Luft-Wirbelschicht in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit.

Im Gegensatz zur einphasigen Strömung zeigt sich in der Wirbelschicht ein sehr steiler Anstieg der Kurve direkt nach dem Lockerungspunkt. Bei einer optimalen Geschwindigkeit U_{opt} wird ein maximaler Wert α_{max} erreicht, ehe sich mit weiter steigender Gasgeschwindigkeit durch die Auflockerung wieder ein sinkender Wärmeübergangskoeffizient einstellt. Der starke Anstieg kommt durch die Bewegung der Feststoffpartikel und den damit zusammenhängenden Wärmetransport in das Bettinnere zusammen.

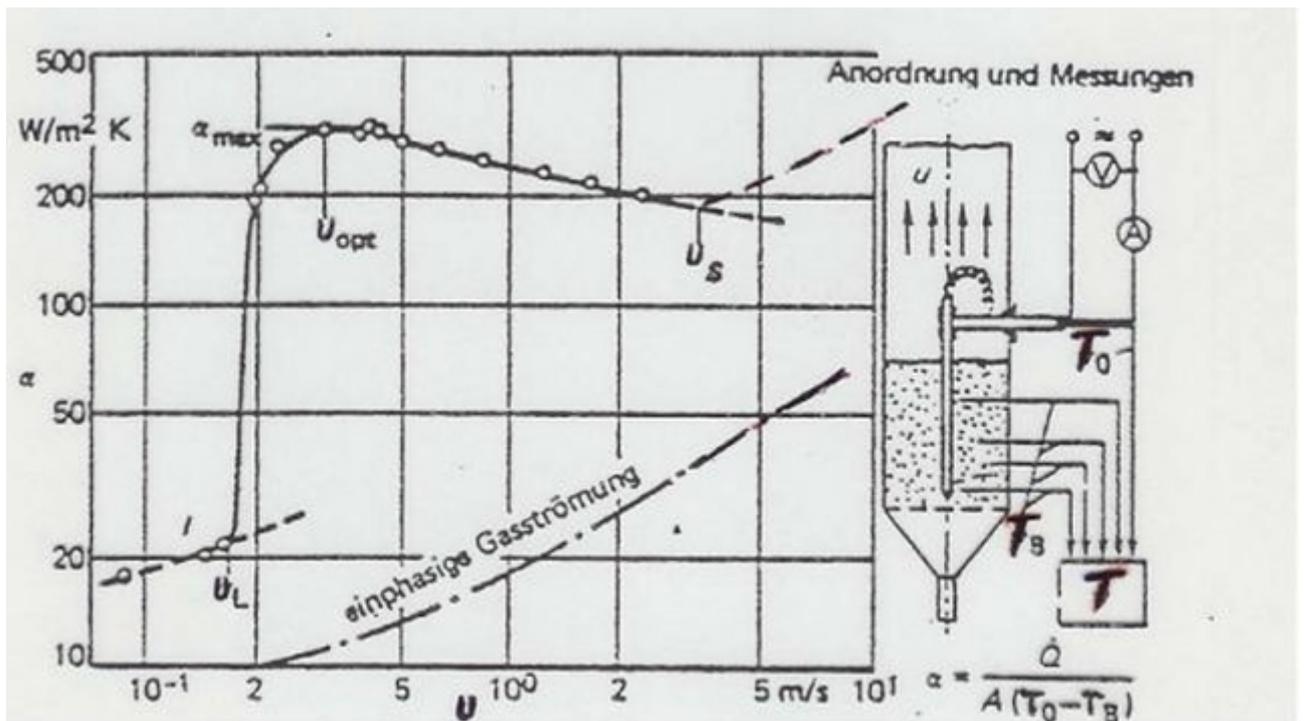


Abbildung 4.3: Wärmeübergangskoeffizient zwischen Heizfläche und Wirbelschicht in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit

Der Wärmeübergangskoeffizient α setzt sich dabei aus drei Einzelfaktoren zusammen. Dies sind Faktoren die den partikelkonvektiven Wärmeübergang, den gaskonvektiven Wärmeübergang und den Strahlungswärmeübergang beschreiben.

Kapitel 5

Cracken – Grundlegendes

Als Cracken wird das Spalten hochsiedender Fraktionen des Kohlenwasserstoff-Spektrums zu leichter flüchtigen Reaktionsprodukten bezeichnet. Um die C-C-Bindungen (Bindungsenergie ca. $331 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ([7])) aufzubrechen, werden verhältnismäßig hohe Temperaturen benötigt. Des Weiteren kann der Crackvorgang in An- oder Abwesenheit eines Katalysators erfolgen. Er findet aber in beiden unter Ausschluss von Sauerstoff statt.

Je nach erwünschtem Produktspektrum werden dabei unterschiedliche Prozessverfahren angewandt.

Sehr häufig wird unter Verwendung eines Katalysators (meist Zeolithe) gecrackt, man spricht dabei von katalytischem Cracken, während bei ausschließlicher Verwendung von hohen Temperaturen von thermischem Cracken gesprochen wird.

Die genaueren Unterscheidungsmerkmale und vor allem Beschreibungen der auftretenden Verfahren finden sich in den nachfolgenden Kapiteln.

An diesen Stellen werden auch die jeweiligen Spezifikationen, Vor- und Nachteile sowie ein grober Überblick über die auftretenden Reaktionen angeführt.

5.1 Thermisches Cracken

Beim thermischen Cracken geschieht, wie bereits erwähnt, die Crackreaktion ausschließlich durch hohe Temperaturen.

Prinzipiell läuft der Mechanismus als radikalische Reaktion ab. Radikalisch bedeutet in diesem Zusammenhang, dass ein beteiligtes Molekül ein ungepaartes Elektron besitzt und dadurch sehr reaktionsfreudig ist. Dabei wird eine Bindung durch thermische Energie gespalten, wodurch zwei Teile des Moleküls mit jeweils einem ungepaarten Elektron zurückbleiben.

Dazu werden die Moleküle in derart starke Schwingungen versetzt, dass einzelne Bindungen aufbrechen und kürzere Kohlenwasserstoffketten entstehen.

Aufgrund der zahlreichen Vorteile des katalytischen Crackens wird thermisches Cracken heutzutage nur noch in seltenen Fällen oder für Spezialanwendungen verwendet. [8]

Dazu zählen beispielsweise das sogenannte Visbreaking (bei etwa $460 \text{ }^\circ\text{C}$), das verwendet wird um die Viskosität des Einsatzstoffes (etwa atmosphärischer Rückstand)

herabzusetzen, sowie Coking (ca. 500 °C) bei dem durch eine schärfere Spaltung, viel Koks (als Wertprodukt) anfällt. [9]

Ein Vorteil des thermischen Crackens ist die Möglichkeit, auch schwermetall- oder schwefelhaltige Rückstände der Erdöldestillation verwenden zu können. Dies liegt am fehlen eines Katalysators, der durch derartige *Katalysatorgifte* (also Stoffe die den Katalysator schädigen bzw. deaktivieren würden) in seiner Funktion beeinträchtigt werden würde.

5.2 Katalytisches Cracken

Das katalytische Cracken hat den großen Vorteil, dass die, für einen Spaltprozess benötigten, Temperaturen bedeutend niedriger sind (ab ca. 400 °C). Grund dafür ist, dass durch den Katalysator ein ionischer Mechanismus der Spaltung ermöglicht wird. Bei diesem Mechanismus ist die Bildung von Carbeniumionen (Kohlenwasserstoffe mit einem positiv geladenen Kohlenstoffatom) von Nöten. Dies geschieht durch das Vorhandensein stark saurer Zentren im Katalysator.

Die Bildung kann dann entweder an der Oberfläche des Katalysators (Katalysator als Lewis-Säure-Zentrum) geschehen oder im Inneren des Katalysators (Katalysator ist ein Brönsted-Säure-Zentrum).

Der Reaktionsweg für diese katalytische Spaltung benötigt weniger Aktivierungsenergie, wodurch automatisch geringere laufende Kosten anfallen. Dies liegt an der, durch den Katalysator, herabgesetzten Aktivierungsenergie des katalytischen Prozesses.

Aus dem gleichen Grund ergibt sich als weiterer Vorteil eine hohe Reaktionsrate, die zu einer geringeren nötigen Verweilzeit im Reaktor führt. Dadurch können die Anlagen bedeutend kompakter und somit auch platz- und kostensparender ausgelegt werden.

Hinzu kommt, dass die erhaltenen Produkte qualitativ hochwertiger sind als bei rein thermischen Verfahren und die Produktelektivität erhöht ist. Dies zeigt sich einerseits in einer höheren Oktanzahl der erzeugten Benzinfraktion (aufgrund des hohen Verzweigungsgrades und eines hohen Aromatenanteils) und andererseits in dem relativ großen Anteil an C3- und C4-Spaltprodukten (wertvolle Edukte für die Kunststoffindustrie). [8]

Aus den genannten Gründen hat katalytisches Cracken rein thermische Verfahren beinahe vollständig vom Markt verdrängt. Es ist lediglich darauf zu achten, dass keine Metalle oder Schwefelverbindungen im Feed vorhanden sind, da diese den Katalysator beschädigen würden. [10]

Als wichtigster derartiger Vertreter sind sicherlich Wirbelbett-Verfahren zum Cracken schwerer Destillationsfraktionen zu nennen. Ohne das so erzeugte Benzin wäre es kaum möglich, die weltweit ungebrochen hohe Nachfrage an qualitativ hochwertigem Otto-Kraftstoff zu befriedigen. [9] Andererseits kann man beim sogenannten Hydrocracken, durch die Wahl der Reaktionsbedingungen, sehr selektiv das gewünschte Produktspektrum einstellen. Großer Nachteil dieser Methode ist die hohe finanzielle Mehrbelastung durch die Verwendung reinen Wasserstoffes.

5.3 Fluid Catalytic Cracking

Wie bereits angesprochen, sind Wirbelbett-Verfahren die wichtigsten Vertreter katalytischer Crackverfahren. Neben der Spaltung schwerer Destillationsrückstände, die wie erwähnt einen großen Teil der benötigten Otto-Kraftstoffe erzeugen, ist vor allem der hohe Propen-Anteil (bis ~ 15 Prozent) der Produkte von Vorteil. Dadurch bietet dieser Prozess eine ausgezeichnete Wirtschaftlichkeit.

Wie der Name schon sagt, handelt es sich bei Fluid Catalytic Cracking um ein Wirbelbett-Verfahren, das in Anwesenheit eines Katalysators (zumeist Zeolithe) stattfindet. Der vorgewärmte Feed kommt in einem Steigrohr (Riser) mit dem heißen Katalysator (etwa $550\text{ }^{\circ}\text{C}$) in Kontakt und wird dadurch schlagartig auf die erforderliche Cracktemperatur gebracht. Die Crackreaktionen laufen beinahe ausschließlich im Riserrohr ab. Nach dem Riser werden Produktgas und Katalysator an einem Umlenkblech getrennt und es kommt nur noch zu wenigen Nachcrackreaktionen. [11] [12]

Sinkt nun die Temperatur in diesem Riser ab, so verändert sich auch der Crackprozess. Insbesondere fällt die Spaltung – da weniger thermische Energie zur Verfügung steht – nicht so stark aus, wodurch nicht so viele kurzkettige Kohlenwasserstoffe entstehen. Dadurch sinken auch die Konversionsrate und der Gasanteil.

5.4 Wichtige industrielle Verfahren

Zu Beginn der Entwicklung großtechnischer Verfahren fanden hauptsächlich Festbettverfahren Anwendung.

Im weiteren Verlauf kam es nach der Nutzung von Reaktoren mit bewegten Katalysatoren (*Termator Catalytic Cracking*) zu der Verwendung sogenannter Wirbelschichtreaktoren (*Fluid Catalytic Cracking*).

Bevorzugte Einsatzstoffe sind entasphaltierte Vakuumdestillate (Vakuumgasöl) sowie Vakuumdestillate mit einem Siedebereich zwischen $350\text{-}550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Im Folgenden seien zwei Verfahren auszugsweise vorgestellt.

UOP-Verfahren

UOP steht für *Universal Oil Products*. Dieses Verfahren gehört zu den häufigsten Vertretern der FCC-Verfahren.

In Abbildung 5.1 sieht man eine Variante dieses Prozesses, bei dem Regenerator und Reaktor direkt nebeneinander angelegt sind. Dadurch kann man einen sehr kurzen Riser mit schneller Trennung von Katalysator und Reaktionsprodukt verwenden. Dies hat den Vorteil einer hochselektiven Herstellung unterschiedlicher Produktgruppen bei gleichzeitig schonendem Umgang mit dem Katalysator.

Im Regeneratorsystem wird mit sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten gearbeitet. Dies ermöglicht – durch intensive Vermischung von Verbrennungsluft und Katalysator – sowohl eine hohe Energieeffizienz (wegen geringen Abgastemperaturen) als auch eine vollständige, kohlenmonoxidarme Katalysatorregeneration. [9] [11]

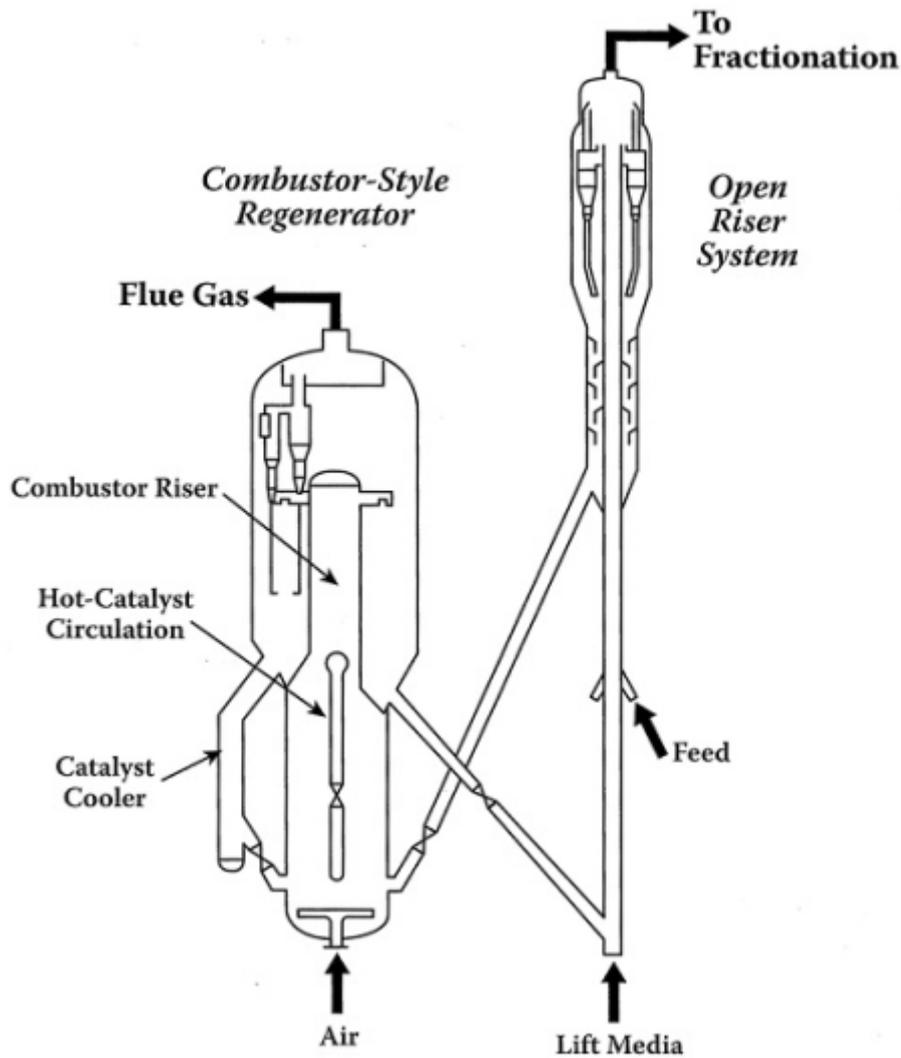


Abbildung 5.1: Anlagenskizze eines modernen UOP-Verfahrens

Ultra-OrthoFlow-Verfahren

Dieses Verfahren ist ein Beispiel eines Prozesses im Bereich des pneumatischen Transport (siehe Kapitel 3, insbesondere Abbildung 3.2) der Katalysatorteilchen. Durch das Austragen des Katalysators ist folgend eine Trennung von Reaktionsprodukten und Katalysator mittels Zyklon notwendig. Diese Trennung ist hocheffektiv und bricht die katalytische Crackreaktion nahezu augenblicklich ab. Sowohl Zirkulation als auch Regeneration des Katalysators geschehen extern.

Auch bei dieser Verfahrensvariante kann eine umfassende und schadstoffarme Katalysatorregeneration gewährleistet werden.

Ein weiterer Vorteil ist die Möglichkeit, die Bauart auf unterschiedliche Produktspektren auslegen zu können. Dies sind beispielsweise Crackbenzin (mit hoher Oktanzahl), leichte Olefine (als Rohstoff für die petrochemische Industrie) oder Crackgasöl (als Heizöl oder Dieselkraftstoffzumischung). [8]

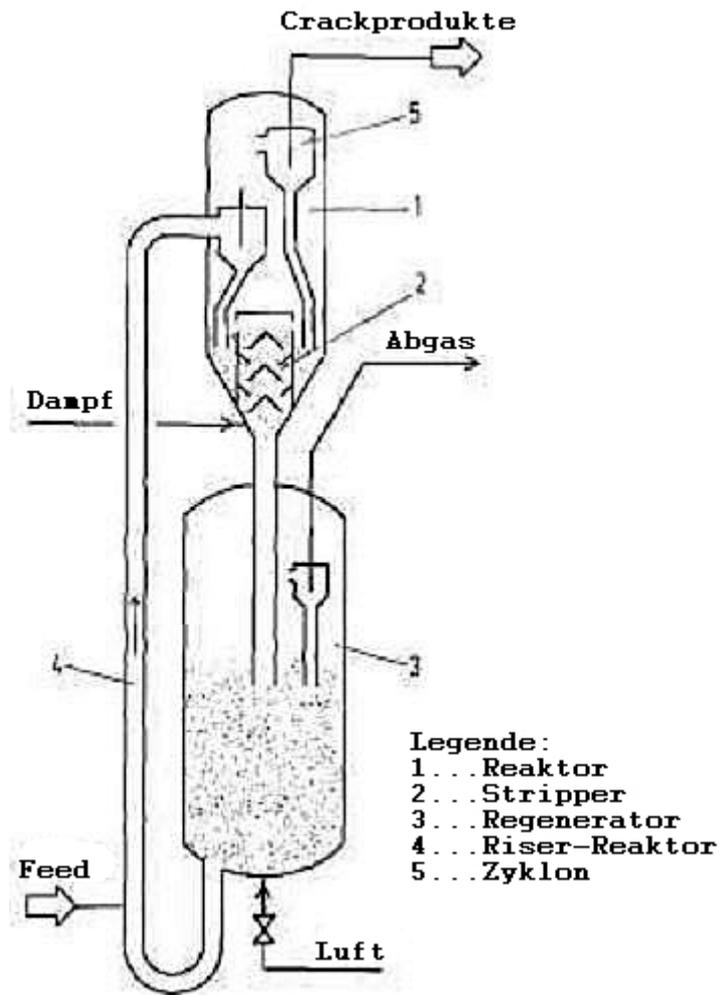


Abbildung 5.2: Anlagenskizze eines Ultra-Orthoflow-Verfahrens

Neben diesen beiden vorgestellten Verfahren gibt es natürlich eine Vielzahl mehr oder weniger ähnlicher Verfahren, die sich zumeist nur in Details oder der Art des Aufbaus unterscheiden.

Kapitel 6

Die FCC-Anlage

Die in dieser Arbeit beschriebene FCC-Anlage ist ein Nachfolgemodell der, Mitte der 1990er-Jahre von Hofbauer und Reichhold entwickelten, intern zirkulierenden FCC-Anlage am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der Technischen Universität Wien.

Die für diese Arbeit bedeutendsten Veränderungen – im Vergleich zu der alten Anlage – sind, neben der massiven Vergrößerung des Regeneratorbereiches, vor allem der Einbau eines Kühlerbereiches.

Dieser Bereich besteht aus drei, jeweils mit Luft, Wasser bzw. einem beliebigen anderen Fluid, beschickbaren Kühlerschlaufen die unabhängig voneinander stufenlos geregelt werden können.

Während die meisten großindustriell verwendeten FCC-Anlagen externe Zirkulation haben (und somit eine Katalysatorrückführung außerhalb der eigentlichen Anlage), besitzen beide Anlagen am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften ein intern zirkulierendes System. Hierbei wird der Katalysator direkt nach dem Aufstieg durch den Riser umgelenkt und augenblicklich in Richtung des Risereinzugs rückgeführt.

6.1 Aufbau der FCC-Anlage

Der Aufbau der meisten FCC-Anlagen ist prinzipiell ähnlich, etwaige Unterschiede entstehen hauptsächlich im Bereich der Katalysatorrückführung und -aufbereitung. Die nachfolgenden Kapitel geben einen genauen Überblick über die für diese Arbeit verwendete Anlage und ihre Besonderheiten.

6.1.1 Anlagenschema

Die interne Zirkulation erlaubt eine bedeutend kompaktere Bauweise als ein extern zirkulierendes System. Außerdem ist dadurch eine starke Wärmekopplung zwischen den einzelnen Reaktorbereichen gegeben. Um die für eine Technikumsanlage benötigte Flexibilität bei den Einstellungen der Temperaturen zu gewährleisten, erfolgt die Beheizung durch außen angebrachte Heizschalen. Das Anlagenschema ist in Abbildung 6.1 ersichtlich.

Des weiteren erlaubt der für diese Diplomarbeit relevante Kühler die Temperatur in einem erweiterten Spektrum den jeweiligen Bedürfnissen anzupassen. Eine entsprechende Beschreibung ist im Kapitel 6.1.4 zu finden.

Die Anlage besteht prinzipiell aus zwei elementaren Teilbereichen. Einerseits ist das zentral gelegene Steigrohr (Riser) der Bereich in dem die eigentlichen Crackreaktionen ablaufen. Andererseits dient der Regeneratorbereich dazu, den am Katalysator angelagerten Koks abzubrennen. Dieser Regenerator ist massiv größer als der Reaktionsbereich und sorgt für eine möglichst gleichmäßige Aktivität des Katalysators. Die Fluidisierung der FCC-Anlage erfolgt über Mass-Flow-Controller (MFC) die zentral über eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) angesteuert werden.

6.1.2 Parameter und Eckdaten

Die folgende Tabelle 6.1 soll einen raschen und unkomplizierten Überblick über die wichtigsten Parameter der FCC-Anlage geben.

Tabelle 6.1: Überblick über die wesentlichen Parameter der genutzten Anlage

Gesamthöhe	2,9 m
Riserlänge	2,505 m
Riserdurchmesser	0,0215 m
Riserverweilzeit	~1 s
Regeneratordurchmesser	0,33 m
Katalysatormasse	45-65 kg
Feedrate	>2 kg/h
C/O-Verhältnis	ca.8-60
Risertemperatur	450-650 °C
Regenerator Temperatur	500-800 °C
Betriebsdruck	Atmosphärisch
Kühlerschlaufen	3
Kühlerbereichhöhe	ca.0,6 m

Im nachfolgenden sei die Funktionsweise der Anlage in groben Zügen beschrieben.

6.1.3 Funktionsweise

Die grundlegende Funktionsweise einer FCC-Anlage lässt sich gut anhand von Abbildung 6.1 erklären.

Die interne Zirkulation bedeutet, dass der Katalysator unten in den Riser eingezogen, anschließend nach oben geführt und an einem Prallblech umgelenkt wird. Diese Umlenkung führt ihn erst in einen Rückföhrbereich (durch dessen Positionierung

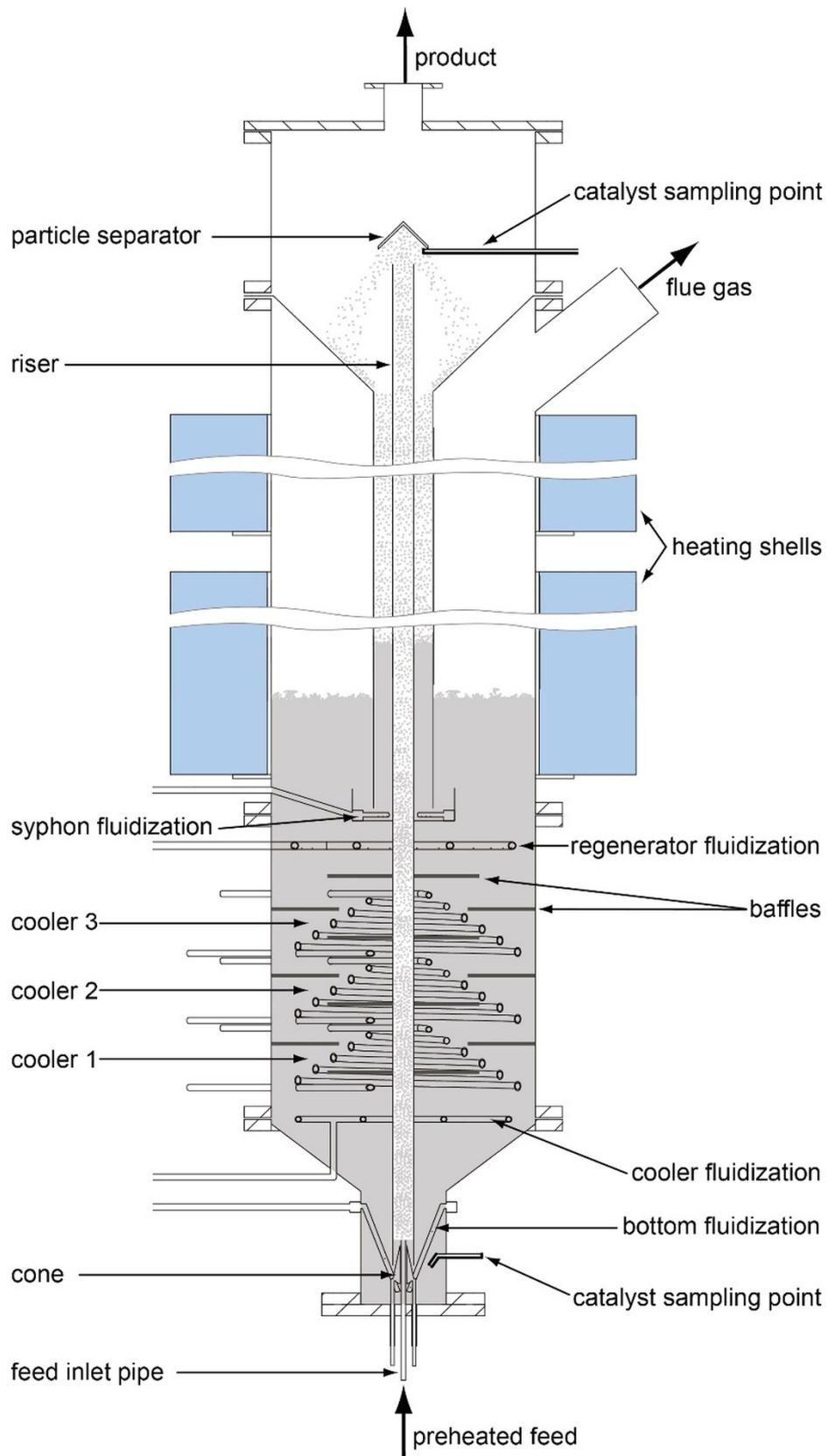


Abbildung 6.1: Querschnitt durch die neue FCC-Anlage im Technikum der TU Wien

gleichzeitig thermische Energie für den Riser zur Verfügung gestellt wird) und in weiterer Folge in den Regenerator.

In diesem Regenerator wird der Katalysator von Koksanlagerungen befreit. Danach fließt der Katalysator durch den Kühlerbereich zurück in Richtung Risereinzug.

Um zusätzlich den Einsatzstoff (Feed) in die Anlage fördern zu können, muss dieser zunächst in einem Vorlagefass erwärmt werden. Dies ist in der Viskosität des zumeist verwendeten Vakuumgasöl (VGO) begründet, die es erst ab etwa 80 °C ausreichend flüssig werden lässt um gut pumpbar zu sein.

Anschließend wird der vorgewärmte Feed mittels einer Kreiselpumpe durch einen Röhrenofen zum Risereintritt transportiert. Dabei ist zu beachten, dass der Feed nicht über 360 °C erhitzt wird, da es sonst zu – an dieser Stelle gänzlich unerwünschtem – (thermischen) Cracken kommen kann. Dies würde zu einer Verkokung und damit dem Verschluss der Feedzufuhr führen.

Das Feedeinleitrohr ragt direkt in den Riser, wobei die ersten Zentimeter zwischen beiden Rohren überlappen. In diesem Bereich kommt der Feed in Kontakt mit dem heißen (etwa 550 °C) Katalysator und verdampft schlagartig. Dadurch und durch die Crackreaktionen kommt es zu einer augenblicklichen Volumenvergrößerung des Feed. Diese Vergrößerung führt zu einem schnellen Aufstieg des Crackgases durch den Riser und gleichzeitigen Mitreißen von Katalysatorpartikeln.

Während diesem sehr schnellen Durchströmen des Risers (~ 1 s) laufen nahezu sämtliche Crackreaktionen ab. Durch die vorhandene Boden-Fluidisierung wird ein gleichmäßiger Einzug unterstützt und zusätzlich der Gasaustausch zwischen Riser und Regenerator unterbunden.

Direkt über dem oberen Ende des Risers befindet sich ein Prallblech, durch das Produktgas und Katalysator voneinander getrennt werden. Die aufsteigenden Partikel werden daran umgelenkt und fließen in einem Rückführrohr zurück in den Regenerator. Dort wird der angelagerte Koks abgebrannt und der Katalysator für die weitere Nutzung aufbereitet. Durch diesen Vorgang wird thermische Energie zu der endothermen Crackreaktion beigesteuert.

Die zuvor angesprochene Rückführung wird dabei von der Siphon-Fluidisierung unterstützt. Weiters bewirkt diese Fluidisierung einen Strip-Effekt im Rückführrohr und eine, für den effizienten Betrieb unabdingbare, Gastrennung im Siphonbereich. Diese Trennung ist notwendig, da nur im Regeneratorbereich Sauerstoff vorhanden sein soll.

Das im Riser gebildete (und von Katalysatorpartikeln getrennte) Produkt verlässt gasförmig die Anlage am höchsten Punkt über die Produktgasleitung. Demgegenüber kann das Reaktorabgas über eine eigene Abgasleitung entweichen.

Der regenerierte Katalysator wird anschließend über den, zusätzlich fluidisierten, Kühlerbereich nach unten geleitet. In diesem Bereich sind zahlreiche Umlenkleche angebracht, um bestmöglich ein gleichmäßiges Absinken der Partikel zu ermöglichen. Dieser Kühlerbereich sorgt auch, sofern eine oder mehrere Kühlschlaufen in Betrieb sind, für eine Abkühlung des – nach dem Regenerator aufgeheizten – Katalysators.

Das weitere Absinken in den Bereich des Risereinzugs schließt den Kreislauf des Ka-

talysators. Der erwähnte Einzug kann durch Art und Position eines Kegels reguliert und in seiner freien Querschnittfläche beeinflusst werden. [13]

6.1.4 Kühlerbereich

Der Kühlerbereich der neuen Anlage ist die für diese Arbeit wesentlichste Neuerung im Vergleich zur Alten. Er besteht aus drei, voneinander unabhängig regelbaren Schlaufen, die jeweils mit Luft, Wasser oder einem beliebigen anderen Fluid beschickt werden können. Diese Kühlerschlaufen sind aus Edelstahl (Rohre mit Innendurchmesser 6 mm) gefertigt und spiralförmig ausgeführt.

Abbildung 6.2 zeigt einen Querschnitt durch den Kühlerbereich, wobei auf der linken Seite die Struktur in der Anfangszeit der Anlage zu erkennen ist. Die rechte Seite gibt einen Überblick über die Verhältnisse nach einem Umbau in dessen Zuge Leitbleche und eine Doppelring-Fluidisierung angebracht wurden. Dabei ist gut zu erkennen, welche Auswirkung die Umlenkleche auf die aufsteigende Fluidisierungsströmung haben. Außerdem konnten durch sie über den radialen Querschnitt unterschiedlichen Temperatursprägungen weitgehend verhindert werden.

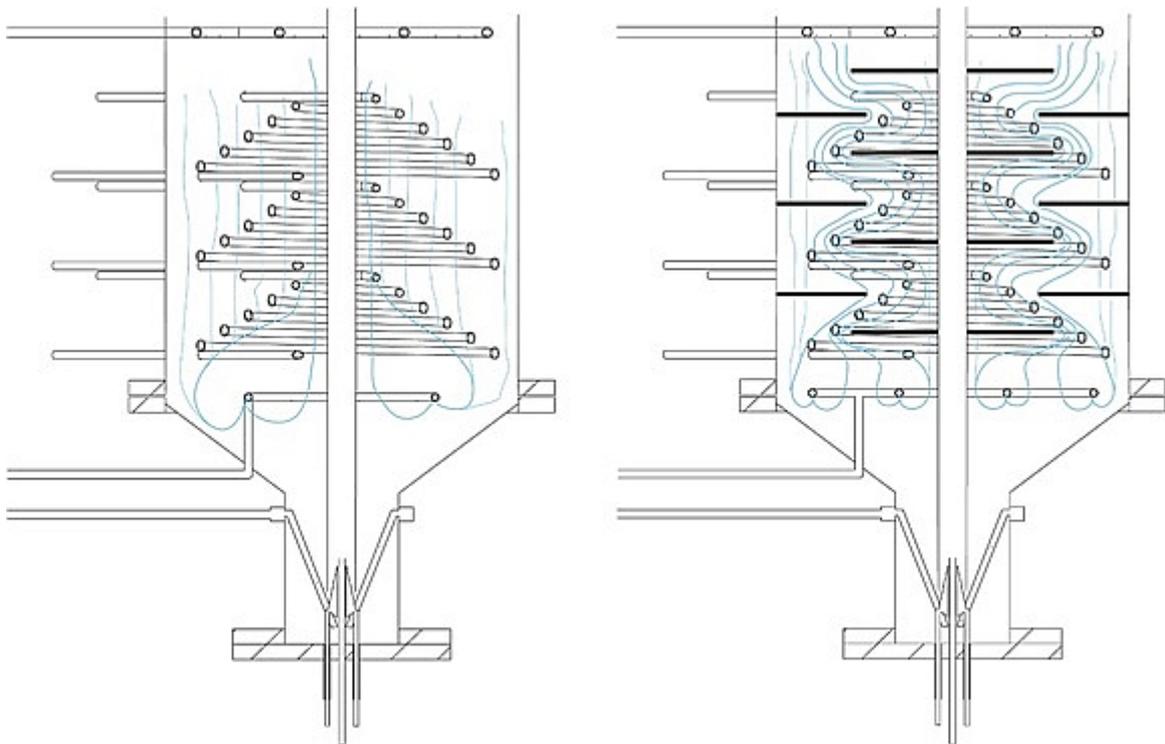


Abbildung 6.2: Querschnitt durch den Kühlerbereich der FCC-Anlage

Diese angesprochenen Leitbleche dienen weiters dazu, einen über den radialen Querschnitt gleichmäßigeren Katalysatorfluss zu gewährleisten. Außerdem soll dadurch backmixing – also die Rückvermischung von bereits gekühltem Katalysator in den heißen Regeneratorbereich – vorgebeugt werden.

Die Durchströmung der Kühlschlaufen erfolgt von unten nach oben. Dennoch ist es nur schwer möglich, den Kühler als Gegenstromkühler zu charakterisieren. Eben-

so kann das Kühlerverhalten nicht als das eines Kreuz- oder Gleichstromkühlers angesehen werden.

Das tatsächliche Kühlerverhalten ist somit bestenfalls als Mischform der drei Grundformen zu beschreiben.

Es ist jedoch anzunehmen, dass im Betrieb mit drei Kühlschlaufen die Oberste die größte Wärmemenge abführt, da an dieser Stelle die Temperaturdifferenz zwischen Kühlmedium und Katalysator am größten ist. Bei einem konstanten Wärmewiderstand ergibt sich dadurch ein höherer Wärmestrom.

Aufgrund der konstruktiven Gegebenheiten der Kühlerzuleitung, ist es bei Verwendung von Luft als Kühlmedium nicht möglich, alle Kühlschlaufen gleich stark durchströmen zu lassen. Dies liegt daran, dass die gesamte Druckluft durch eine Leitung geleitet wird, ehe sie in einem Kreuzstück auf die einzelnen Zuleitungen zu den drei Kühlschlaufen aufgeteilt wird. Dadurch geht der mit Abstand größte Anteil der Druckluft in Richtung der mittleren Kühlschlaufe, wohingegen die beiden (durch 90°-Umleitungen beeinträchtigte) Zuleitungen zu oberer und unterer Kühlschlaufe bedeutend weniger Luftvolumen erhalten.

Dieses Problem ergibt sich bei wasserdurchströmten Kühlschlaufen nicht, da hier drei einzeln regelbare Zuleitungen vorhanden sind. Allerdings musste dadurch bei Versuchen mit Wasserkühlung noch stärker auf die Konstanz der Volumenströme geachtet werden, da die Zuschaltung einer weiteren Kühlschlaufe jeweils auch die zuvor ausgemessenen Wasservolumenströme veränderte.

Um eine einfache Möglichkeit zur Berechnung der Wärmeabfuhr zu schaffen, ist zusätzlich zu einer Temperaturmessstelle in der Kühlwasserzuleitung, am Austritt jeder Schlaufe ein Temperaturelement angebracht. Das ermöglicht es eine genaue Vorstellung des Aufheizverhaltens des Kühlmediums zu gewinnen.

Im Fall der FCC-Anlage im Technikum der Technischen Universität Wien wurde der Einbau eines Kühlers aus mehreren Gründen beschlossen. Zum einen erlaubt ein Kühler noch mehr verschiedene Temperatureinstellungen und -verläufe anzusteuern, als es bisher mit der alten Anlage der Fall war.

Zweitens wurde es möglich, beispielsweise die Auswirkung einer geänderten Riser-eintrittstemperatur zu analysieren, ohne den effektiven Abbrand des Koks im Regenerator zu gefährden.

Drittens besteht nun die Möglichkeit genauere Erkenntnisse über die Effektivität einer Kühlung, besonders in Bezug auf Rückvermischung und radialer ungleicher Temperaturverteilung zu gewinnen.

In diesem Zusammenhang ist besonders die Auswirkung des Kühlers auf die Gleichmäßigkeit des Katalysatoreinzugs in den Riser von Interesse.

6.1.5 Fluidisierungen

Die Fluidisierung der Anlage geschieht über Fluidisierungsringe an unterschiedlichen Stellen des Katalysatorkreislaufes. Eine Ausnahme stellt die Riserfluidisierung dar, die direkt über das Feedeinleitrohr geschieht. Die Kühlerfluidisierung erfolgt bei die-

ser Anlage durch einen Doppelring, weil dadurch eine gleichmäßigere Fluidisierung dieses Bereichs erreicht werden kann.

Zur Fluidisierung von Kühler, Boden und Siphon wird im laufenden Betrieb jeweils Stickstoff verwendet, wohingegen die Regeneratorfluidisierung weiterhin durch Luft erfolgt. Die Fluidisierung des Risers wird entweder durch Stickstoff (bei Versuchen ohne Feed), direkt durch den verdampften Feed (während eines Feedversuchs) oder durch beide (bei Riserstützfluidisierung) erreicht.

Tabelle 6.2 gibt einen Überblick über Art und Funktion der einzelnen Fluidisierungen.

Tabelle 6.2: Überblick über die Fluidisierungen

Fluidisierung	Funktion	Gas
Boden	Gleichmäßiger Katalysatoreinzug in Riser Gastrennung zwischen Regenerator und Riser	N ₂
Kühler	Fluidisierung des Kühlers	N ₂
Regenerator	Sauerstoffzufuhr für Koksabbrand Fluidisierung des Regenerators	Luft
Riser	An- und Abfahren der Anlage Riserstützfluidisierung bei Feedversuchen Erzeugung des Katalysatorumlaufs	N ₂ Feed
Syphon	Katalysatortransport Gastrennung zw. Regenerator- und Produktgasbereich Stripeffekt im Rückführrohr	N ₂

6.1.6 Katalysator

Als Katalysator wird im FCC-Bereich fast immer ein Matrix-Zeolith-Katalysator verwendet.

Dazu werden die reinen Zeolithe (über O-Brücken verbundene SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder) in eine Bindematrix (amorphes Alumosilicat oder Kieselgur) eingebettet. Eine wichtige Größe des Katalysators ist dabei das Modul. Dieses ist das Verhältnis von $SiO_2:Al_2O_3$. Bei einem überwiegenden Anteil an SiO_2 (also einem hohen Modul) erhöhen sich die Temperaturstabilität und die Stabilität gegen Mineralsäuren. Dafür sinkt die Resistenz gegen Laugen und die Hydrophobizität der inneren Oberfläche nimmt zu. [10]

Das Grundgerüst dieses Katalysators ist in Abbildung 6.3 zu sehen. Seine Struktur ist eine kubisch dichteste Packung von Sechser-Ringen. Die kovalente Struktur des Gitters wird durch Aluminium-, Silizium- und Sauerstoff-Atome gebildet.

Diese Sodalithkäfige sind miteinander über ihre Seitenflächen verbunden. Durch den Ort dieser Verbindung unterscheiden sich der A-Typ (Verbindung an quadratischen

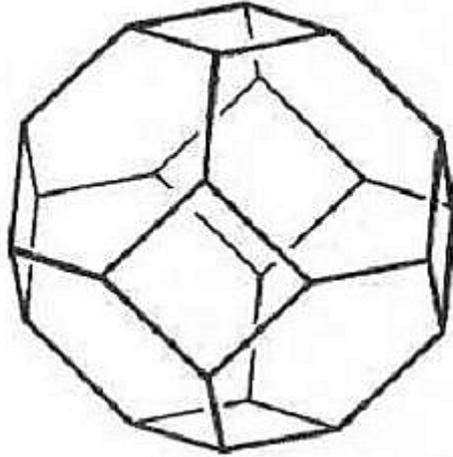


Abbildung 6.3: Das Grundgerüst des Katalysators - der Sodalithkäfig

Seitenflächen) und Y-Typ (Verbindung an hexagonalen Flächen). Dieser Umstand wird in Abbildung 6.4 verdeutlicht.

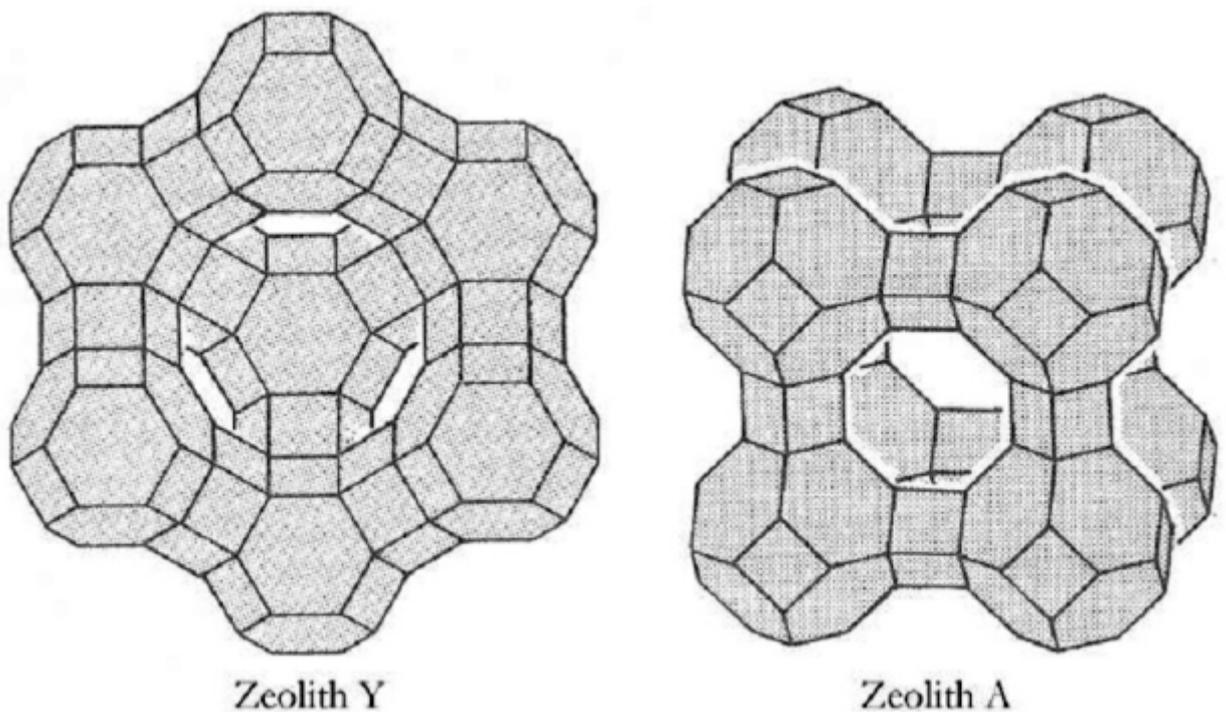


Abbildung 6.4: Kristallstruktur zweier wichtiger Zeolithtypen

Durch diese Verbindungen entstehen die eigentlichen Zeolithe. Dabei bilden sich Polyanionen. In der Mitte des gebildeten Käfigs sitzen die korrespondierenden Kationen. Oft ist es jedoch zweckmäßig, das Kation gegen Protonen oder Metalle der "Seltene Erden"-Gruppe (meist Lanthan oder Cer) zu substituieren. Dies liegt daran, dass die aktiven Zentren im Zeolith die (Lewis-)sauen Zentren sind, diese jedoch bei der Herstellung von einem Natrium- (oder Calcium-)Ion besetzt werden. [8] Die Bindematrix führt, im Vergleich zu reinen Zeolith-Katalysatoren, zu einem erhöhten Anteil an flüssigem Produkt. [10]

Des Weiteren sind moderne Katalysatoren – um die Regeneration zu unterstützen – mit sogenannten Abbrandpromotoren ausgestattet.

Als Katalysator der Versuchsanlage kommen zwei von der Firma Grace Davison produzierte, auch großindustriell eingesetzte, Katalysatoren aus dem laufenden Betrieb eines Forschungspartners zum Einsatz. Man spricht in diesem Zusammenhang von einem Gleichgewichtskatalysator (equilibrium catalyst, EC).

Dadurch wird sichergestellt, dass der Katalysator von Anfang an einsatzbereit ist und keine Einlaufphase nötig ist.

Würde man einen noch unbenutzten Frischkatalysator verwenden, hätte dieser zu viele aktive Zentren und es käme zu einer zu starken Spaltreaktion. Das Produkt eines derartigen Crackvorgangs würde also beinahe ausschließlich aus Koks und Gas bestehen.

6.2 Theorie zur Auswertung

Bei jedem durchgeführten Versuch fallen große Mengen an Daten an. Daher werden die Versuchsparameter (Werte an Druck- und Temperaturelementen, Einstellungen, Abgasmesssensoren) regelmäßig in einem Datenfile gespeichert. Aus dieser Datei kann im Zuge der Versuchsauswertung jeder beliebige Wert und jeder Verlauf nachvollzogen werden. Zusätzlich wird für die Auswertung die Umlaufrate und die Zusammensetzung der flüssigen und gasförmigen Produkte erhoben. Die gesammelten Daten werden, um allgemeine Eingaben ergänzt, als Maßstab zur Versuchsbewertung herangezogen.

Im Folgenden sei auf einige der wichtigsten Grundlagen näher eingegangen.

6.2.1 Lumpmodell

Das Lumpmodell ist eine bei FCC-Prozessen beliebte Vereinfachung zur Auswertung der Versuche. Dabei werden die unzähligen Substanzen sowohl im Einsatzstoff (Erdöl ist eine komplexe Mischung verschiedenster Kohlenwasserstoffe) als auch im Produkt zu einzelnen Klassen (engl. "Lumps") zusammengefasst.

Gemeinsam ist diesen Lumps, dass die darin enthaltenen Stoffe jeweils Ähnlichkeiten hinsichtlich ihrer Siedetemperatur aufweisen. Dies erlaubt es, bei der Modellierung jeweils mit lumpspezifischen Reaktionsraten, -ordnungen und Geschwindigkeitskonstanten zu arbeiten. [8]

Es gibt sehr viele unterschiedliche Lumpmodelle, die sich zumeist hauptsächlich durch die Anzahl an einzelnen Klassen (von nur 3 bis zu 10 oder mehr) unterscheiden. Für entsprechende Informationen zu Geschichte und ausführlicher Beschreibung der möglichen Modelle vgl. [12]

Abbildung 6.5 gibt einen guten Überblick über das verwendete Lump-Modell. [14] [15]

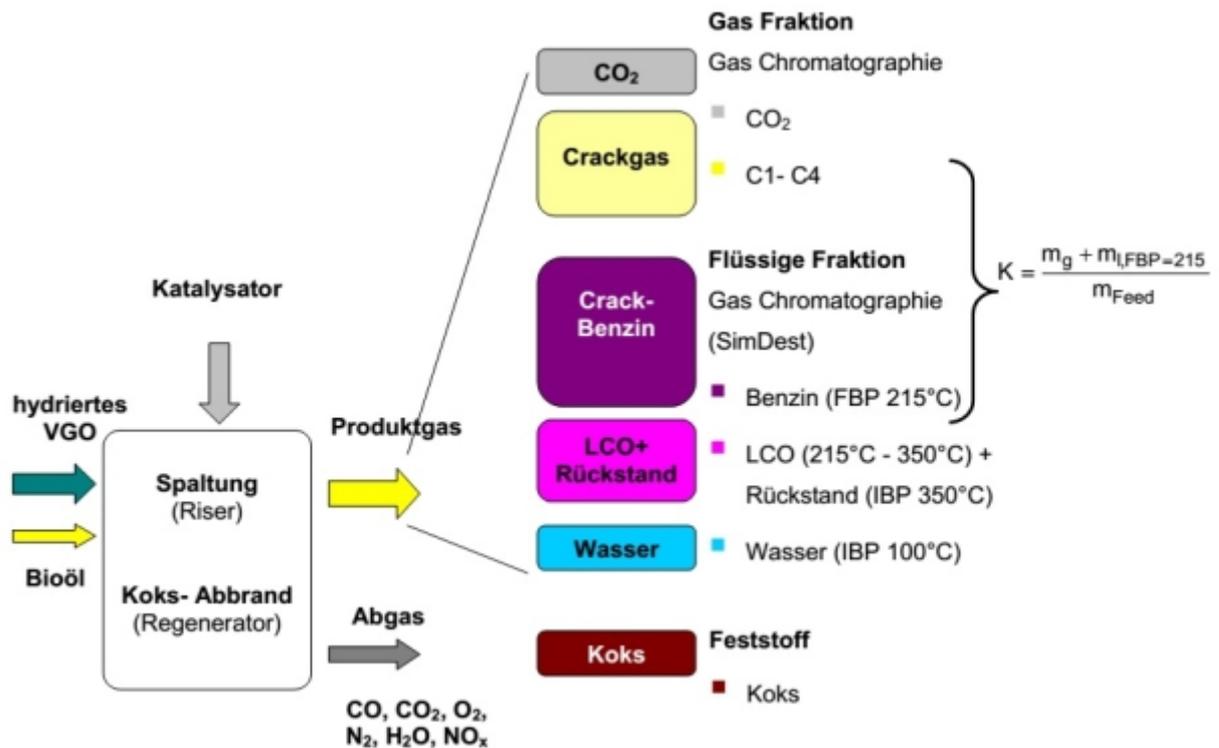


Abbildung 6.5: Das für die Versuchsauswertung verwendete Lump-Modell

Die genaue Zuordnung der Produktgruppen zu den einzelnen Lumps ist in Tabelle 6.3 übersichtlich aufgeführt.

Wie ersichtlich, enthält die gasförmige Fraktion die niederen Kohlenwasserstoffe (C_1 - C_4). Weiters finden sich geringe Anteile an Leakagegas und nicht auskondensierte C_5 - C_6 -Komponenten in dieser Gasfraktion.

Zu der flüssigen Fraktion werden LCO, Benzin sowie Rückstände gerechnet.

Die (über die Abgaswerte rückgerechnete) Koksmenge wird zu der festen Fraktion gezählt.

Tabelle 6.3: Zuordnung des Produktspektrums zu den entsprechenden Lumps

Lump	Produktfraktion
CO ₂ -Lump	CO ₂
Gas	C ₁ -C ₄ -Kohlenwasserstoffe
Benzin	flüssiges Produkt mit T _S ≤ 215 °C
LCO+Rückstand	LCO: 215 °C < T _S ≤ 350 °C Rückstand: 350 °C < T _S
Wasser	Wasser
Koks	Koks(Polyaromaten)

6.2.2 Konversion, C/O-Verhältnis

Die wichtigsten Kriterien für eine Vergleichbarkeit der einzelnen Versuche stellen Feedrate, Catalyst/Oil-Verhältnis und die verschiedenen Temperaturen dar.

Als Catalyst/Oil(meist abgekürzt C/O)-Verhältnis wird die Beziehung zwischen der Katalysatorumlauftrate und dem Feedmassenstrom bezeichnet.

$$\text{C/O-Verhältnis} = \frac{\dot{m}_{\text{Katalysator}}}{\dot{m}_{\text{Feed}}} \quad (6.1)$$

Dieses Verhältnis liegt bei den für diese Arbeit durchgeführten Versuchen zwischen 8 und 20 und damit ähnlich dem C/O-Verhältnis von großindustriellen Prozessen. Diese bewegen sich üblicherweise im Bereich zwischen 6 und 10.

Die Feedrate wird manuell ermittelt. Dazu wird in regelmäßigen Abstand das Gewicht der Feedvorlage gemessen. Aus der Massenabnahme über die Zeit kann die Feedrate errechnet werden.

Die Messung der Katalysatorumlauftrate geschieht kontinuierlich und wird im Kapitel 6.3 genau behandelt.

Als Konversionsrate eines FCC-Prozesses wird der gewonnene Anteil an erwünschtem Produkt bezeichnet. Insbesondere bedeutet dies, bezogen auf den FCC-Prozess einer Erdölraffinerie, dass Fraktionen mit einer Siedetemperatur unter 215 °C als erwünschte Produkte angesehen werden. Dementsprechend handelt es sich hierbei um Gase und Benzin.

Die Konversionsrate bei den in dieser Arbeit besprochenen Versuchen bewegt sich zwischen 65 und 80%.

$$Konversion = \frac{m_{Benzin} + m_{Crackgas}}{m_{Feed}} \quad (6.2)$$

Die dafür nötige Bilanzierung erfolgt über Auswertung der Produkte und Messung der angefallenen Mengen respektive Volumina. Zweiteres geschieht durch eine Gasuhr (gasförmige Produkte) beziehungsweise Wägung des gesammelten flüssigen Produktes. Für die Analyse der angefallenen Produkte wird einerseits ein Gaschromatograph (gasförmige Anteile) und andererseits eine Gaschromatographie-Simdest (flüssige Fraktion) genutzt. Der gebildete Koksanteil kann aus der Abgasanalytik rückgerechnet werden.

Aus Kenntnis dieser Daten und der gemessenen Feedrate kann die Konversionsrate errechnet werden.

6.2.3 Auswertung der Produktgasfraktion mittels Gaschromatographen

Wie bereits kurz erwähnt wird zur Analyse der Produktgase ein Gaschromatograph der Firma Shimadzu (Typ LC17A) verwendet. Bei der Verwendung ist wichtig zu beachten, dass zeitnah zur Absaugung mit der Analyse begonnen wird.

Für die Messung ist es nötig, mittels einer Hamiltonspritze ein exakt bekanntes Volumen ($100\mu\text{l}$) der Produktgasprobe aus der Gasmaus zu entnehmen. Über einen Injektor wird diese Probe in den Gaschromatographen eingebracht. Dieser teilt die Probe zu Beginn in zwei Teilströme auf. Ein Teil wird zu einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) geleitet, der Andere gelangt zum Flammenionisationsdetektor (FID). Als – dafür benötigtes – Trägergas fungiert in diesem Apparat Helium.

Bevor die Gasteilströme zu den Detektoren gelangen, müssen sie eine beheizte, unter Druck stehende Trennsäule passieren. Die im Gas vorhandenen Komponenten werden aufgrund von Wechselwirkungen mit der Säulenoberfläche unterschiedlich lang zurückgehalten. Durch diese Rückhaltung wird das Gas in die einzelnen Komponenten aufgetrennt. Kalibriert man nun den Gaschromatographen mit einer bekannten Substanz, können die enthaltenen Retentionszeiten entsprechend den Komponenten zugeordnet werden. Die quantitative Auswertung erfolgt in einem nachfolgenden Detektor.

Die genauen Konfigurationen des genutzten Gaschromatographen sind in Tabelle 6.4 ersichtlich.

In diesem Gaschromatographen werden sämtliche C1-C4-Kohlenwasserstoffe jeweils einzeln ausgewertet. Zusätzlich wird die Summe der C5-C7-Kohlenwasserstoffe angegeben.

Tabelle 6.4: Konfiguration des verwendeten Gaschromatographen

Säule	I: Supelco Petrocol DH 150 II: CP CarboPLOT P7
Phase	I: 100 %Polydimethylsiloxan II: Carbon Porous Layer
Dimensionen	I: 150 m x 0,25 mm ID x 1 μ m df II: 27,5 m x 0,53 mm ID x 25 μ m df
Heizprogramm	30 °C für 15 min, auf 113 °C mit 5 °C/min für 50 min
Trägergas	Helium 7 ml/min constant flow
Injektor	Splitless 100 μ l at 200 °C
Detektor	I: Flammenionisationsdetektor (FID) at 325 °C II: Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) at 80 °C

6.2.4 Auswertung der flüssigen Produktfraktion mittels Simdest

Direkt nach Ende der Absaugung wird das gesamte flüssige Produkt gesammelt, gewogen und die erhaltene Menge bestimmt. Um die erhaltenen Produktbestandteile analysieren zu können, muss zuerst das gesammelte Produkt gefiltert werden um mitgerissene Katalysatorpartikel zu entfernen.

Das genutzte Simdest-GC-Analysegerät entstammt der gleichen Baureihe (LC17A der Firma Shimadzu) wie der zuvor erwähnte Gaschromatograph. Dieses Gerät dient zur Feststellung der Siedekurve einer flüssigen Probe. Dabei nutzt es ebenso wie der Gaschromatograph einen Flammenionisationsdetektor. In diesem Fall wird allerdings Wasserstoff als Trägergas genutzt.

Auch für den Simdest-GC wird zur Injektion eine Hamiltonspritze genutzt, wobei in diesem Fall nur 1,5 μ l in das Gerät eingespritzt werden.

Tabelle 6.5 zeigt die wichtigsten Konfigurationsdaten des genutzten Simdest-Gaschromatographen.

Tabelle 6.5: Konfiguration des verwendeten Simdest-Gaschromatographen

Säule	Restek Rxi-1ms
Phase	100 %Polydimethylsiloxan
Dimensionen	60 m x 0,25 mm ID x 1 μ m df
Heizprogramm	30 °C auf 325 °C mit 7 °C/min für 20 min
Trägergas	Wasserstoff 2,3 ml/min constant flow
Injektor	Split 1:20 mit 1-1,5 μ l at 325 °C
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID) at 325 °C

Nach der Einspritzung kommt es zu einer augenblicklichen Verdampfung der Probe.

Das entstandene Gas wird im Verhältnis 1:20 geteilt und ganz analog zum Gaschromatographen über eine beheizte Trennsäule geleitet. Die Detektion erfolgt wiederum durch Feststellung der Retentionszeiten der einzelnen Komponenten. Über eine Kalibrationsfunktion kann dann aus diesen Ergebnissen eine Siedekurve erstellt werden.

Zur besseren Verdeutlichung zeigt Abbildung 6.6 beispielhaft die Siedekurve des flüssigen Produktanteils bei hydriertem VGO als Feed.

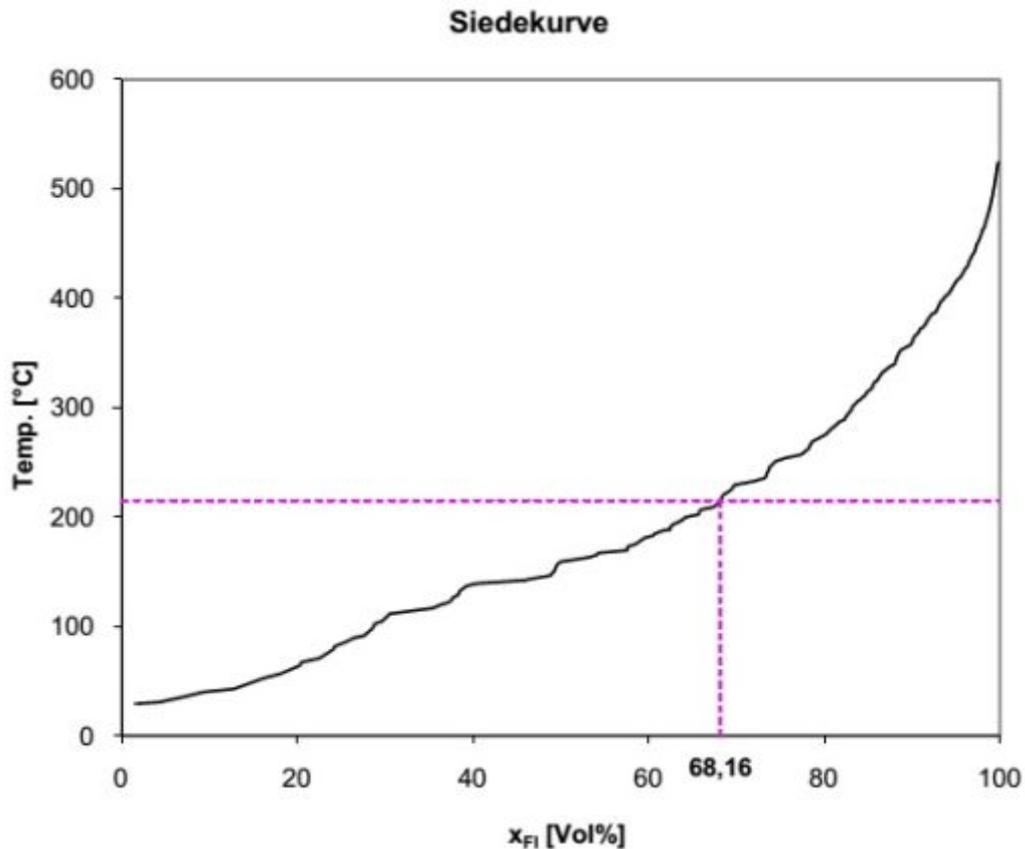


Abbildung 6.6: Siedekurve von Vakuumgasöl

6.3 Messung der Umlaufrate

Die Umlaufrate (ULR) des Katalysators ist eine der wichtigsten Kenngrößen für den kontinuierlichen FCC-Prozess. Nur durch eine ausreichend hohe Umlaufrate ist es möglich den Prozess effizient ablaufen zu lassen. Ansonsten kann zu wenig Katalysator für den Crackprozess in den Riser gelangen. Allerdings erhöht eine zu hohe Umlaufrate wiederum das C/O-Verhältnis zu stark. Dies führt durch den großen Überschuss an aktivierten Katalysator zu einer zu scharfen Crackreaktion.

Um die, normalerweise schwer zugängliche, Umlaufrate zu messen wurde von Reichhold [18] ein Verfahren entwickelt, bei dem der Druckabfall im Regenerator als Basis der Berechnung herangezogen wird.

Dieser Druckabfall kommt zustande, wenn die Siphonfluidisierung für die Dauer der Umlaufzeitenmessung ausgeschaltet wird. Dadurch wird die Katalysatorzirkulation im Siphon unterbunden und die durch den Riser geförderten Partikel werden rückgestaut. Die Partikelmasse im Regenerator nimmt nun kontinuierlich ab und damit sinkt auch der Regeneratordruck. Dies ermöglicht die Rückrechnung auf den gesuchten Katalysatormassenstrom.

Abbildung 6.7 zeigt einen entsprechenden Regeneratordruckverlauf, wenn die Siphonfluidisierung bei ca. $t=30$ ausgeschaltet wird.

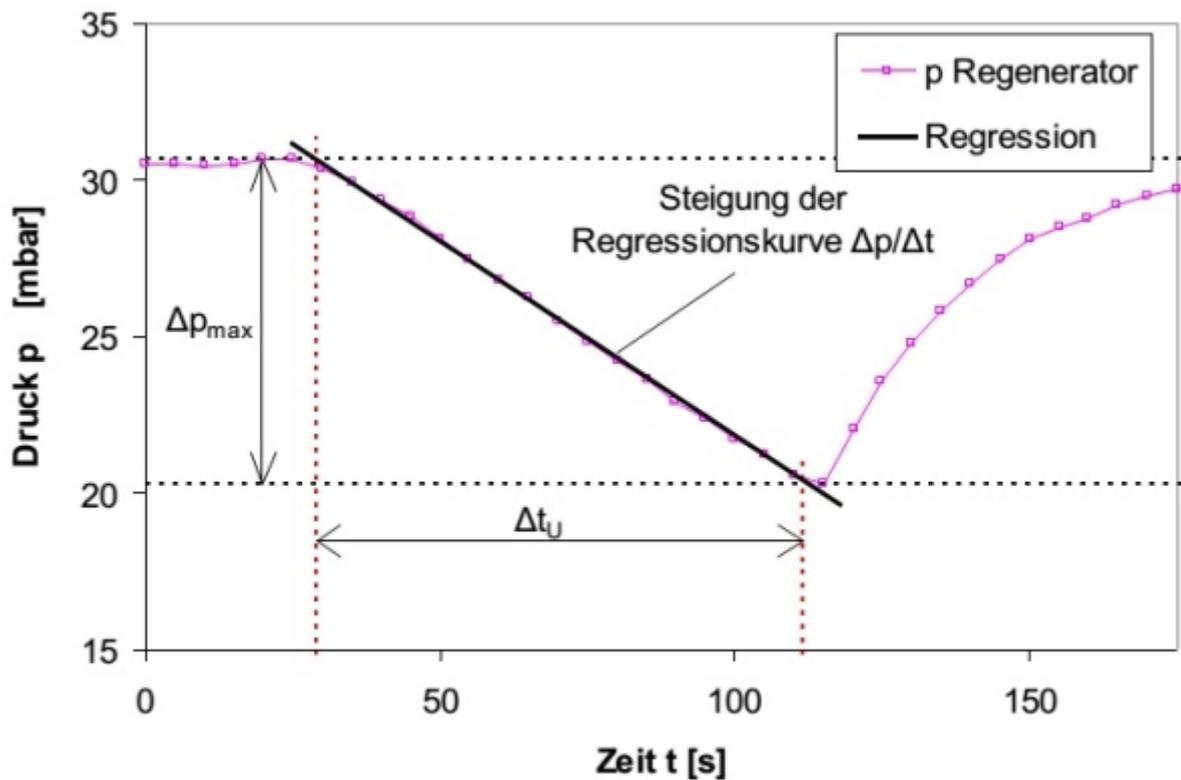


Abbildung 6.7: Verlauf des Regeneratordrucks während einer Umlaufzeitenmessung

Die Massenänderung, über die Änderung des Druckverlust berechnet, ist gegeben durch:

$$\Delta m \approx \frac{\Delta(\Delta p) \cdot A_{Reg}}{g} \quad (6.3)$$

Für diese Gleichung wird die Regeneratorquerschnittfläche benötigt und folgendermaßen errechnet:

$$A_{Reg} = \frac{\pi}{4} \cdot (d_{Reg,i}^2 - d_{Rueck,a}^2) \quad (6.4)$$

Die tatsächliche Umlaufrate ergibt sich nun durch die Division beider Seiten durch einen Zeitschritt Δt .

$$ULR = \frac{\Delta m}{\Delta t} = \dot{m} \approx \frac{\Delta(\Delta p)}{\Delta t} \cdot \frac{A_{Reg}}{g} \quad (6.5)$$

Kapitel 7

Experimentelle Arbeit

Die experimentelle Arbeit lässt sich in zwei große Teilbereiche gliedern.

Der erste Teil beschäftigt sich ganz allgemein mit “trockenen“ (also feedlosen) Versuchen. Deren Ziel war es, einen allgemeinen Eindruck von der Kühlfähigkeit des Kühlerbereichs zu bekommen. Dazu wurden Versuche mit einer Vielzahl unterschiedlicher Parametereinstellungen durchgeführt.

Diese Variationen bezogen sich auf die eingestellten Temperaturen (ohne Kühlung), die Umlaufrate, das Kühlmedium, den Volumenstrom des Kühlmittels und die Anzahl der verwendeten Kühlschlaufen.

Weitere Versuche dieses Versuchsteils beschäftigten sich mit der Möglichkeit, durch gezielte Änderung der Fluidisierungen (insbesondere der Fluidisierung des Kühlerbereichs) erhöhte Kühlleistungen erzielen zu können.

Bei diesen Untersuchungen wurde besonders darauf geachtet, ob die Kühlung Einfluss auf die Konstanz des Katalysatoreinzugs in den Riser hat. Ebenso wurde geprüft, ob die Risereintrittstemperatur auch über einen längeren Zeitraum konstant gehalten werden kann.

Der zweite Teil beschäftigte sich mit Feedversuchen.

Dabei wurden zwei verschiedene Feedarten (hydriertes und unhydriertes VGO) sowie zwei unterschiedliche Katalysatorsorten verwendet. Hierbei wurde besonderes Augenmerk auf die Frage gelegt, ob selbst bei zugeschalteter Kühlung ein konstanter Betrieb möglich ist. Auch bei dieser Versuchsreihe waren somit die Konstanz von Risereintrittstemperatur und des Katalysatoreinzugs wichtige Fragestellungen, da durch die Feedzufuhr ein zusätzlicher Parameter in das System eingebracht wird. Zusätzlich wurde die Auswirkung einer geänderten Risereintrittstemperatur auf das Produktspektrum überprüft.

Für beide Versuchsteile wurde auch die Frage beleuchtet, inwieweit sich die Auswirkungen einzelner Kühlschlaufen voneinander unterscheiden, also ob etwa eine Nutzung der untersten Kühlschlaufe zu Komplikationen mit dem Risereinzug führt.

7.1 Versuchsdurchführung-Allgemein

Nachstehend wird der genaue Ablauf einer Versuchsdurchführung beschrieben. Für einen reibungslosen Betrieb der Anlage ist es unabdingbar, zu Beginn eines Versuches für ein entsprechendes Temperaturniveau zu sorgen. Dies geschieht – wie bereits kurz erwähnt – über eine externe Beheizung durch zwei Heizschalen mit einer Leistung von je 25 kW. In dieser Phase wird die gesamte Anlage aus Kostengründen mit Luft fluidisiert.

Sobald die Anlage auf der gewünschten Temperatur angelangt ist, wird der verwendete Feed zugeführt. Ausgenommen hiervon sind selbstverständlich trockene Versuchsläufe.

Zu Beginn der Feedzufuhr wird durch die zusätzliche Fluidisierung des Steigrohrbereichs mitgeholfen, einen (konstanten) Umlauf des Katalysators zu erzeugen. Diese Fluidisierung wird schrittweise reduziert.

Sobald der Prozess nach Abschalten der Riserstützfluidisierung eigenständig konstant läuft, kann mit den eigentlichen Auswertungen begonnen werden.

7.1.1 Wahl der Kühlschlaufen

Wenn bei einem Versuch nur eine oder zwei Kühlschlaufen in Betrieb waren, wurden grundsätzlich die beiden obersten genutzt.

Bei der untersten Schlaufe stellte sich im Vorfeld der Versuche die Frage, ob sie nicht zu große Auswirkungen auf die Reaktionen im Anfangsbereich des Risers hat. Da in diesem Bereich die Verdampfung des Feed geschieht, könnte eine zu niedrige Temperatur oder ein Einzug von stark unterschiedlich heißen Katalysatorpartikeln den gesamten Prozess beeinträchtigen.

Diese Sorge erwies sich als unbegründet. Sowohl die Konstanz der Katalysatortemperatur am Risereintritt, als auch eine augenblickliche Feedverdampfung konnten selbst bei Verwendung aller drei Kühlschlaufen sichergestellt werden.

Auch die bei Nutzung der obersten Kühlschlaufe befürchtete Rückvermischung von Katalysator aus dem Kühler- in den Regeneratorbereich konnte durch bauliche Maßnahmen vermindert werden.

Insbesondere konnte in beiden beschriebenen Fällen durch den Einsatz von Leitblechen Problemen vorgegriffen werden.

Kapitel 8

Versuche ohne Feed

Diese Versuchsreihe zielte auf die möglichst genaue Charakterisierung der Kühlungsmöglichkeiten und -auswirkungen ab. Der Vorteil dabei, die Versuche ohne Feed durchzuführen, liegt in der einfacheren Handhabung (wenn beispielsweise keine Voraussetzungen für eine Spaltreaktion erfüllt werden müssen). Dadurch ist es besser (und problemloser) möglich, das thermische und fluidmechanische Verhalten der Anlage zu untersuchen. So können durch diese Versuche zum Beispiel die maximale Kühlwirkung ausgemessen oder erste Berechnungen zur Wärmeübergangszahl angestellt werden.

Zu diesem Zweck wurden in einem ersten großen Untersuchungsblock Versuche ohne Feed mit unterschiedlichen Einstellungen durchgeführt.

Die dabei variierten Parameter sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

Tabelle 8.1: Übersicht über die variierten Parameter und die Art der Variation

Variierter Parameter	Bereich der Variation
Umlaufrate	Variation zwischen 0,5 und 2,0 <i>kg/min</i>
Kühlerfluidisierung	Variation zwischen 0 und 10 <i>NL/min</i>
Kühlmedium	Wasser oder Luft
Anzahl Kühlschlaufen	Ein bis drei Kühlschlaufen
Regeneratortemperatur	620 °C oder 680 °C

Tabelle 8.2 gibt einen Überblick über Art und Weise der einzelnen Versuchsreihen. Die Spalte “Anzahl der Variationen“ gibt an, wieviele unterschiedliche Risertemperaturniveaus jeweils ausgewertet wurden.

Zu Beginn wurde ein breites Repertoire an Versuchen mit unterschiedlichen Katalysatorumlaufzeiten, Kühlschlaufenanzahlen und Kühlmedien durchgeführt. Demgegenüber wurde die Regeneratortemperatur aus Gründen der Vergleichbarkeit, (nach der ersten Versuchsreihe) jeweils bei 620 °C gehalten. Ebenso wurde mit fortlaufender Dauer der Versuchsreihe beinahe ausschließlich mit gegenüber der Umgebung isolierten Kühlerbereich gearbeitet, um die Wärmeverluste möglichst gering zu halten.

Tabelle 8.2: Überblick über die durchgeführten Kühlerversuche

Kühlmedium	Isolierung	T_{Reg} in °C	Anzahl der Variationen	Umlaufrate in kg/min
Wasser	Mit	680	2	0,5
Wasser	Ohne	620	3	0,5
Luft	Mit	620	4	0,5
Wasser	Mit	620	3	0,5
Luft	Ohne	620	4	0,5
Luft	Mit	620	4	2
Wasser	Mit	620	3	2
Luft	Mit	620	4	1
Wasser	Mit	620	3	1
Wasser	Mit	620	1	1
Wasser	Mit	620	3	1
Wasser	Mit	620	2	0,5-2

Die im weiteren beschriebenen Versuche folgten grundsätzlich alle einem ähnlichen Schema. Nach Festlegung der Regeneratortemperatur und des Kühlmediums wurde zuerst die Anlage auf das benötigte Temperaturniveau gebracht.

Nachdem die Anlage ihre Betriebstemperatur erreicht hat, wird zuerst die Umlaufrate auf den festgelegten Wert eingestellt. Das kann erst jetzt mit der nötigen Genauigkeit erledigt werden, da sich der Fluidisierungszustand durch das – mit der Temperatur veränderte – Gasstromvolumen während des Aufheizvorgangs kontinuierlich ändert. (Umlaufratenmessung siehe Kapitel 6.3)

Zu Beginn der eigentlichen Versuche wurde als Vergleichskriterium überprüft, wie hoch die Risereintrittstemperatur wird, wenn keine Kühlschlaufen zugeschalten werden. Hierbei ist zu beachten, dass die Anlage durch das große Regeneratorvolumen verhältnismäßig lange braucht, um einen konstanten Betriebszustand zu erreichen.

Anschließend wurde eine der Kühlschlaufen mit dem gewählten Kühlmedium beschickt. Im Fall von Luft wurde einfach der gewählte Durchfluss an einem Nadelventil, dessen Volumenstrom bei unterschiedlichem Öffnungsgrad in einer eigenen Versuchsreihe kalibriert wurde, eingestellt. Bei der Verwendung von Wasser wurde ebenfalls zuerst mit Luft vorgekühlt. Anschließend wurde vorsichtig mit destilliertem Wasser gespült um bei der anfänglichen Verdampfung keine Rückstände in den Kühlschlaufen abzulagern.

Sobald der Austritt der Kühlschlaufe eine Temperatur von weniger als 100 °C erreicht

hatte, wurde für die weitere Versuchsdauer mit Leitungswasser gekühlt. Nachdem die entsprechenden Einstellungen vorgenommen wurden, dauert es eine gewisse Zeit bis sich ein stabiler Betriebspunkt einstellt. Während dieser Zeit kommt es zu einer Abkühlung des Katalysators im Kühlerbereich bevor er wieder in den Riser eingezogen und erhitzt wird. Die Stabilität der Risereintrittstemperatur lässt sich dabei gut anhand der kontinuierlichen Messung zweier Temperaturelemente und einer daraus ausgewerteten Kurve bewerten.

Nachdem sich bei dem Versuch mit einer zugeschalteten Kühlschleife ein konstanter Betriebspunkt eingestellt hat, wurde analog eine zweite bzw. dritte Kühlschleife zugeschalten.

Die Bewertung der Versuche geschieht in einem Diagramm, in dem die erreichte Risereintrittstemperatur mit dem errechneten Wärmeentzug durch die Kühlschleifen in Zusammenhang gebracht wird. Dies bedeutet dass, nachdem eine Umlaufrate eingestellt wurde, bei unterschiedlichen Kühlereinstellungen (Anzahl der Kühlschleifen und Kühlmedium) jeweils die Risereintrittstemperatur gemessen wird. Zusätzlich misst man die Kühlmediumtemperatur vor und nach der Kühlschleife. Aus diesen Werten kann dann die abgeführte Wärme errechnet werden. Die Versuche zu dem Einfluss der Kühlerfluidisierung wird grundsätzlich genauso vorgegangen, jedoch wurden die Versuche bei gleichbleibenden Kühlereinstellungen (Anzahl Kühlschleifen, Kühlmedium) vorgenommen.

Das folgende Kapitel beschäftigt sich zwar hauptsächlich mit dem Einfluss der Umlaufrate auf das Kühlverhalten, allerdings sind diese Versuche mit jenen zu der Auswirkung von Anzahl der Kühlschleifen und des Kühlmediums gekoppelt. Daher kann keine vollständige thematische Trennung erreicht werden.

8.1 Auswirkungen einer veränderten Umlaufrate

Bei einer höheren Umlaufrate werden größere Mengen an Katalysator aufgeheizt und wieder abgekühlt, wodurch sich ein gänzlich verändertes Kühlverhalten einstellt. Dementsprechend stellte sich die Frage, ob es überhaupt möglich ist, bei große Mengen an heißem Katalysator eine ausreichende Verweilzeit im Kühler zu gewährleisten.

8.1.1 Kühlerversuche mit einer Umlaufrate von $0,5 \text{ kg/min}$

Als Vergleichsgrundlage dieser Versuchsreihe wurde eine Umlaufrate von $0,5 \text{ kg/min}$ herangezogen, da dies den üblichen Einstellungen bei Feedversuchen entspricht. Abbildung 8.1 gibt einen Überblick über das Kühlverhalten bei dieser verhältnismäßig niedrigen Umlaufrate.

Man erkennt bereits, dass die Einzelversuche bei niedrigen Umlaufraten nahe der Regressionsgerade liegen. Die Vermutung eines linearen Verhaltens basiert darauf, dass die Kühlleistung (also der Wärmestrom) eine Funktion der Temperaturdifferenz ist und die anderen Einflussgrößen (Wärmekapazität und Massenstrom) konstant bleiben.

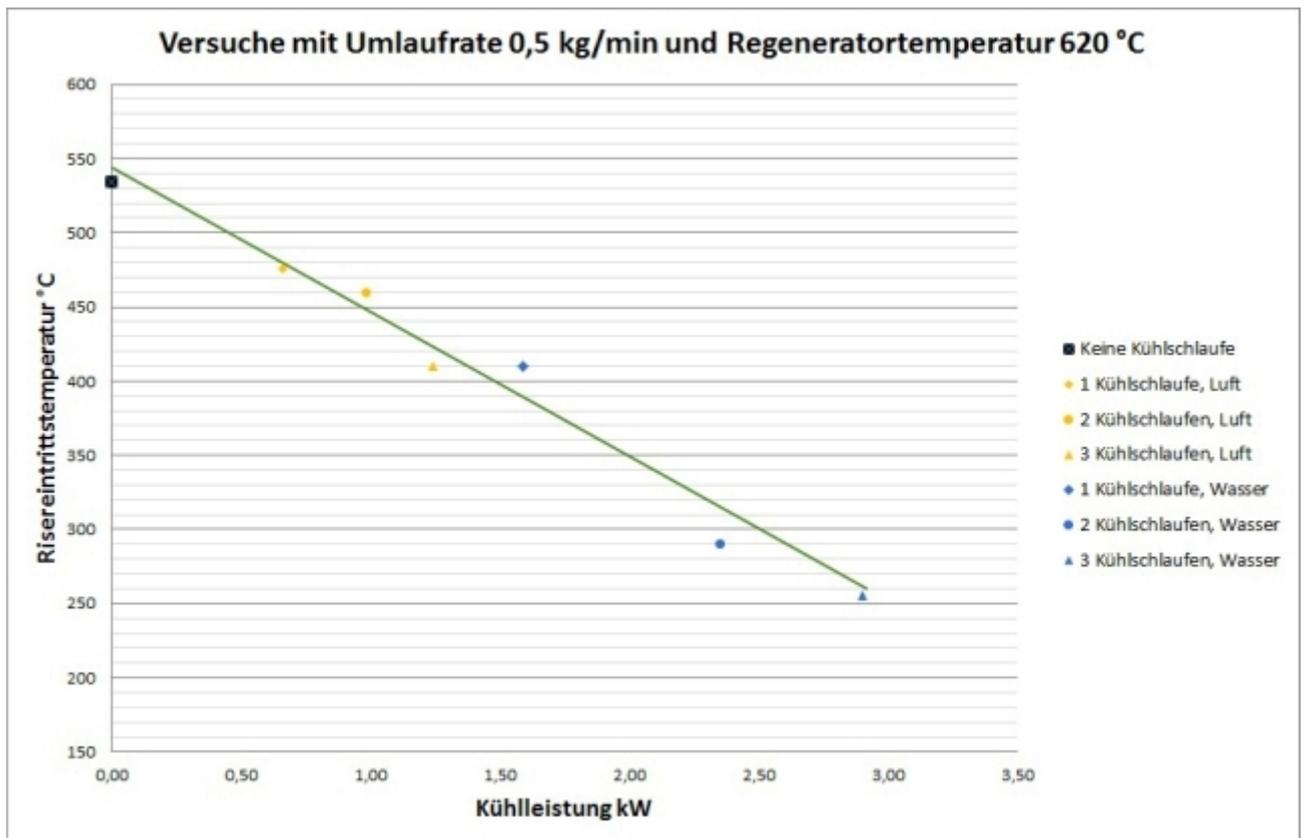


Abbildung 8.1: Übersicht der Kühler Versuchsergebnisse mit einer Umlaufrate von $0,5\text{ kg/min}$

Ebenso ist bereits ohne Kühlung ein Unterschied zwischen der Regeneratortemperatur und der Risereintrittstemperatur ersichtlich. Diese Absenkung wird durch Umgebungsverluste hervorgerufen und beträgt in dieser Versuchsreihe ca. 80 °C . Das ist insofern bedeutend, als dass diese Absenkung zu der Temperaturabnahme durch den Kühler addiert werden muss, will man die maximale Absenkung ermitteln.

Wie zu erwarten zeigt sich weiters, dass selbst drei luftdurchströmte Kühlschlaufen eine geringere Kühlwirkung hervorrufen als eine einzelne wasserdurchströmte. Dies liegt an der höheren Wärmekapazität und vor allem dem enormen Dichteunterschied (und damit dem erhöhten Massenstrom) von Wasser im Vergleich zu Luft.

Von besonderer Bedeutung ist die Erkenntnis, dass der Katalysator selbst mit relativ geringen Durchfluss von 1 l/min (bei drei wasserdurchströmten Kühlschlaufen) um nicht weniger als 280 °C abgekühlt werden kann. Bezogen auf einen üblichen Feedversuch (mit einer Regeneratortemperatur von 620 °C) würde dies eine maximale Absenkung der Risereintrittstemperatur auf 260 °C bedeuten.

Die Versuchsreihe zeigte einen linearen Zusammenhang zwischen Kühlleistung und Risereintrittstemperatur, wodurch eine gute Grundlage für weitere Versuche gegeben ist. So sollte es beispielsweise sehr gut möglich sein, auf Basis der Geradengleichung die für eine gewünschte Risereintrittstemperatur nötige Kühlleistung zu errechnen und daraus auf die erforderlichen Kühlereinstellungen rückzuschließen.

Tabelle 8.3: Volumenströme durch die Kühlschlaufen bei Umlauftrate = $0,5 \text{ kg/min}$

Kühlmedium	\dot{V}_1	\dot{V}_2	\dot{V}_3
Luft	–	$6 \text{ m}^3/h$	–
Luft	$3,5 \text{ m}^3/h$	$5,5 \text{ m}^3/h$	–
Luft	$3 \text{ m}^3/h$	$6 \text{ m}^3/h$	$3 \text{ m}^3/h$
Wasser	1 l/min	–	–
Wasser	1 l/min	1 l/min	–
Wasser	1 l/min	1 l/min	1 l/min

Ausgehend von diesen Werten, können die weiterführenden Versuche mit Umlauftraten von $1,0 \text{ kg/min}$ und $2,0 \text{ kg/min}$ bewertet werden.

8.1.2 Kühlerversuche mit einer Umlauftrate von $1,0 \text{ kg/min}$

Als nächsten Schritt wurde dementsprechend eine geringfügige Erhöhung der Umlauftrate auf $1,0 \text{ kg/min}$ durchgeführt. Der *Modus Operandi* blieb dabei im Allgemeinen derselbe. Es wurde auch bei diesen Versuchen mit einer kühlerlosen Einstellung begonnen, ehe die Veränderung durch einzeln zugeschaltete Kühlschlaufen untersucht wurden.

Abbildung 8.2 zeigt wiederum die Ergebnisse.

Hier ist deutlich zu erkennen, dass durch den höheren Katalysatormassenstrom – der erhitzt in den Kühlerbereich gelangt – bereits ohne Kühlung eine höhere Risereintrittstemperatur (im Vergleich zu den vorherigen Versuchen bei $ULR = 0,5 \text{ kg/min}$) auftritt. Diese Tendenz setzt sich mit steigender Kühlleistung weiter fort.

Bei dem Vergleich zwischen den Versuchen mit Umlauftraten von $0,5 \text{ kg/min}$ und $1,0 \text{ kg/min}$ ohne zugeschalteter Kühlung (also lediglich Wärmeabgabe an die Umgebung) ist eine Differenz zwischen den Risereintrittstemperaturen von etwa $20 \text{ }^\circ\text{C}$ zu beobachten. Dieser Wert steigt auf über $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (bei drei Kühlschlaufen und Luftkühlung) bis auf circa $150 \text{ }^\circ\text{C}$ bei Verwendung dreier Kühlschlaufen und Wasser als Kühlmedium.

Die maximale Abkühlung tritt, analog zu den vorherigen Versuchen zwischen dem Versuch ohne zusätzlicher Kühlung und jenem mit drei Kühlschlaufen und Wasser als Kühlmedium auf. In dieser Versuchsreihe beträgt die höchstmögliche Absenkung $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Zusammen mit einer Absenkung der Regeneratortemperatur durch Umgebungsverluste um $60 \text{ }^\circ\text{C}$ könnte bei Feedversuchen (wiederum mit einer Regeneratortemperatur von $620 \text{ }^\circ\text{C}$) eine Risereintrittstemperatur von $400 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden.

Basierend auf diesen Erkenntnissen ist weiters festzuhalten, dass die einzelnen Kühlschlaufen unterschiedliche Mengen an Wärme aus dem System transportieren. Dies ist gut nachvollziehbar, da der Katalysator ständig gekühlt wird und somit im Bereich der mittleren und besonders der unteren Kühlschlaufe bereits eine deutlich

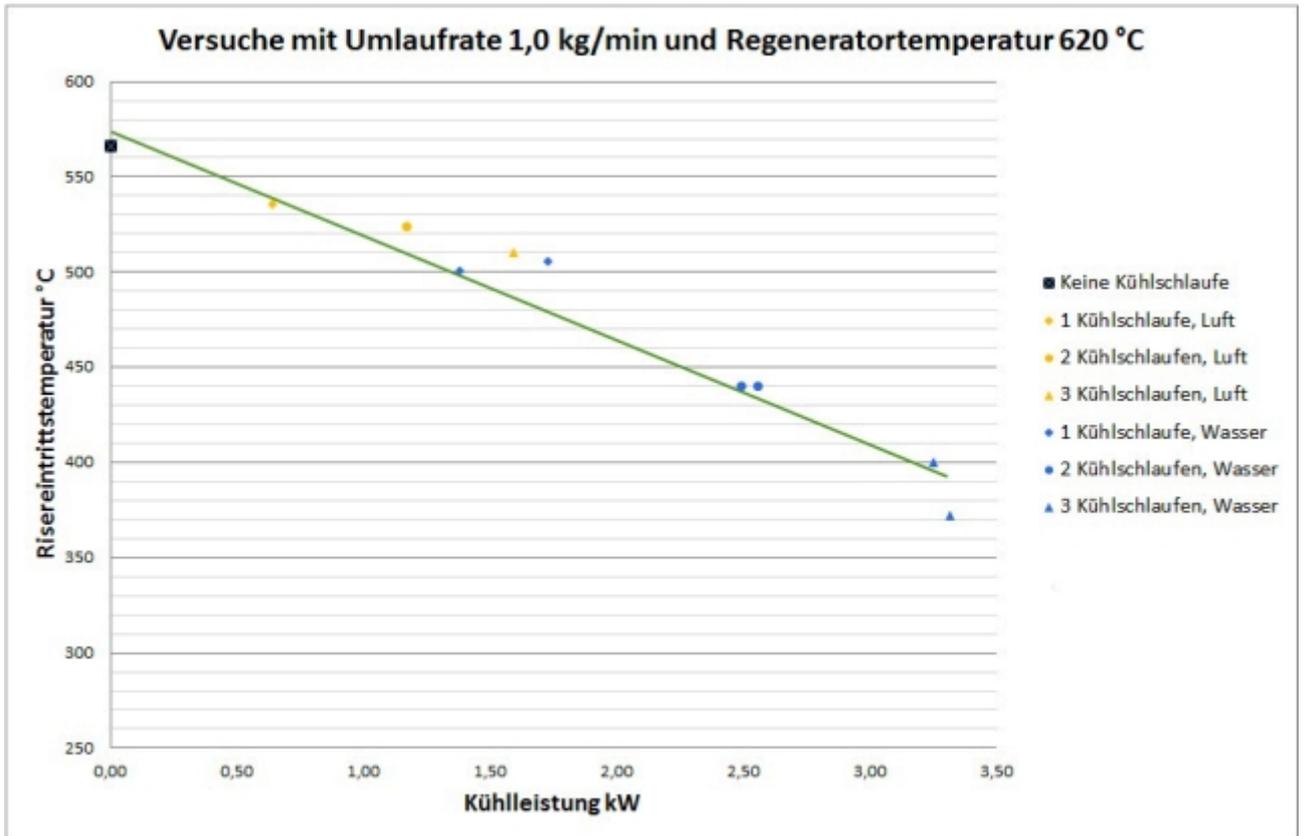


Abbildung 8.2: Übersicht der Kühler Versuchsergebnisse mit einer Umlaufrate von $1,0\text{ kg/min}$

niedrigere Ausgangstemperatur hat. Dadurch wird der auf Temperaturunterschieden beruhende Wärmeaustausch vermindert.

Tabelle 8.4 gibt einen Überblick über die Durchflüsse bei den einzelnen Versuchen.

Tabelle 8.4: Volumenströme durch die Kühlwickeln bei Umlaufrate = $1,0\text{ kg/min}$

Kühlmedium	\dot{V}_1	\dot{V}_2	\dot{V}_3
Luft	$6\text{ m}^3/h$	–	–
Luft	$3,5\text{ m}^3/h$	$5,5\text{ m}^3/h$	–
Luft	$3\text{ m}^3/h$	$6\text{ m}^3/h$	$3\text{ m}^3/h$
Wasser	1 l/min	–	
Wasser	1 l/min	1 l/min	–
Wasser	1 l/min	1 l/min	1 l/min

In Abbildung 8.2 sieht man deutlich den Einfluss, den die größeren Mengen an angelieferten heißen Katalysator ausüben.

Dies liegt insofern auf der Hand, da mit den zusätzlich eingezogenen Katalysator auch größere Mengen an thermischer Energie in den Kühlerbereich eingebracht werden.

Dementsprechend kann man auch eine erhöhte Kühlleistung – im Vergleich zu den Versuchsergebnissen bei einer Umlaufrate von $0,5 \text{ kg/min}$ – beobachten. Es lässt sich sowohl eine Verstärkung dieses Effekts mit steigender Anzahl an Kühlschleifen, als auch bei Verwendung von Wasser statt Luft beobachten.

Auch diese Versuche führten zu einer Regressionsgerade, die durch die geringen Abstände der einzelnen Werte auf eine Konstanz von Wärmekapazität und Massenstrom schließen lässt.

8.1.3 Kühlerversuche mit einer Umlaufrate von $2,0 \text{ kg/min}$

Als obere Grenze für diese Versuchsreihe wurde eine Umlaufrate von $2,0 \text{ kg/min}$ gewählt. Ansonsten blieb die Versuchsdurchführung unverändert.

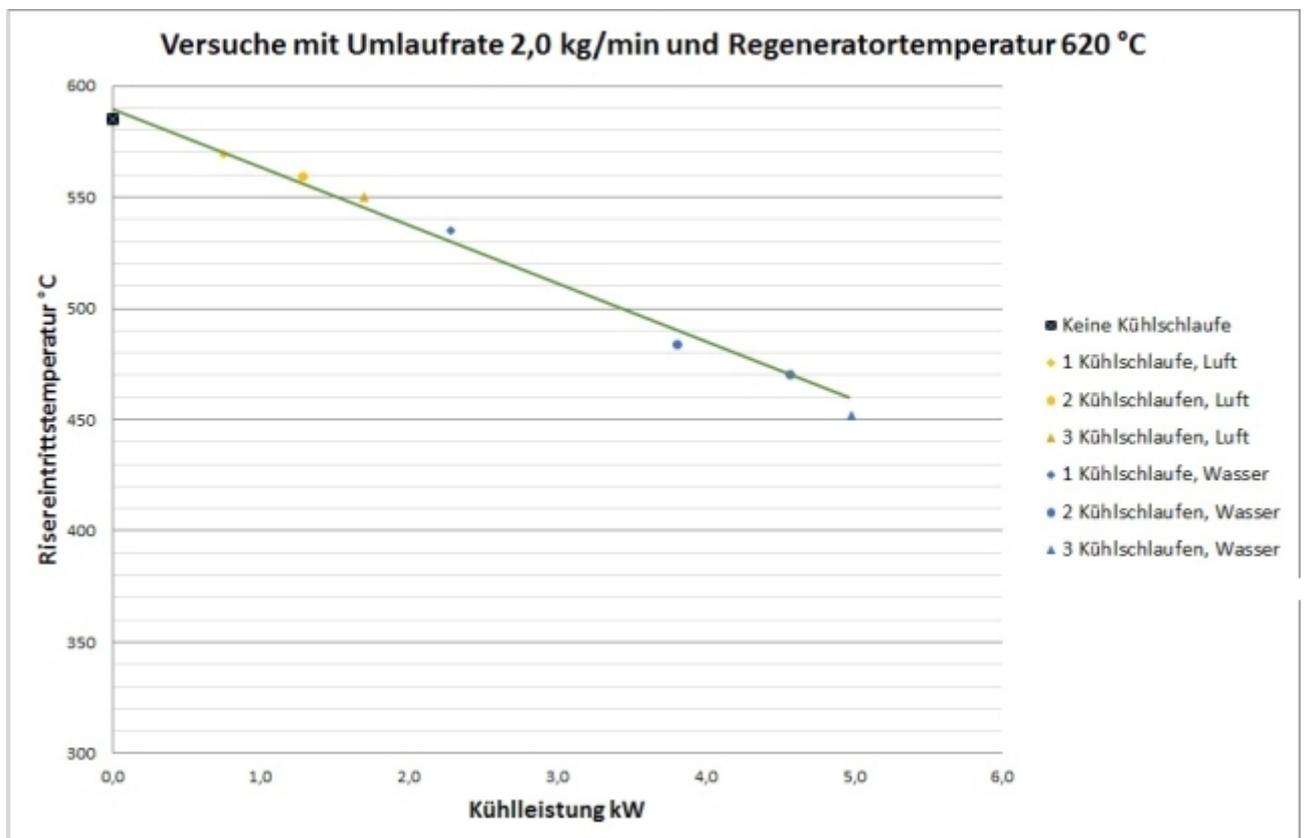


Abbildung 8.3: Übersicht der Kühler Versuchsergebnisse mit einer Umlaufrate von $2,0 \text{ kg/min}$

In Abbildung 8.3 erkennt man deutlich eine weitere Ausprägung der bereits bei einer Umlaufrate von $1,0 \text{ kg/min}$ zu beobachtenden Tendenzen zu höheren Temperaturen. So ist – im Vergleich zu einer Umlaufrate von $1,0 \text{ kg/min}$ (bzw. $0,5 \text{ kg/min}$) – bei diesen Versuchen eine Steigerung der Risereintrittstemperatur um weitere 20 °C (bzw. 50 °C) zu beobachten, wenn keine Kühlschleifen in Betrieb sind. Zieht man eine Kühlung mit drei Kühlschleifen und Luft als Kühlmedium heran, so erkennt man eine Differenz zwischen den Risereintrittstemperaturen von 50 °C (bzw. 150

°C). Bei Nutzung von Wasser als Kühlmedium (und dreier Kühlschlaufen) ergibt sich sogar eine entsprechende Erhöhung um 80 °C (bzw. 230 °C).

Die maximale Abkühlung bei diesen Experimenten tritt wieder zwischen den Versuchen ohne zusätzlicher Kühlung und jenen mit drei Kühlschlaufen und Wasser als Medium auf und beläuft sich auf circa 130 °C. Zusammen mit einer Absenkung der Regeneratortemperatur durch Umgebungsverluste um 30 °C könnte bei Feedversuchen (wiederum mit einer Regeneratortemperatur von 620 °C) eine Risereintrittstemperatur von 460 °C erreicht werden.

Tabelle 8.5 gibt eine Übersicht über die Durchflüsse der einzelnen Experimente.

Tabelle 8.5: Volumenströme durch die Kühlschlaufen bei Umlaufrate = $2,0\text{kg}/\text{min}$

Kühlmedium	\dot{V}_1	\dot{V}_2	\dot{V}_3
Luft	$6\text{ m}^3/\text{h}$	–	–
Luft	$3,5\text{ m}^3/\text{h}$	$5,5\text{ m}^3/\text{h}$	–
Luft	$3\text{ m}^3/\text{h}$	$6\text{ m}^3/\text{h}$	$3\text{ m}^3/\text{h}$
Wasser	$1\text{ l}/\text{min}$	–	
Wasser	$1\text{ l}/\text{min}$	$1\text{ l}/\text{min}$	–
Wasser	$1\text{ l}/\text{min}$	$1\text{ l}/\text{min}$	$1\text{ l}/\text{min}$

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe lassen sich erneut durch eine Regressionsgerade beschreiben.

8.1.4 Conclusio

In Diagramm 8.4 sieht man deutlich das stark geänderte Kühlverhalten bei höheren Umlaufraten. Insbesondere erkennt man, dass durch den erhöhten – im Regenerator aufgeheizten – Massenstrom an heißem Katalysator bei hohen Umlaufraten nur noch eine Wasserkühlung zufriedenstellende Ergebnisse liefert.

Dadurch zeigt sich allerdings auch, dass selbst bei höheren Umlaufraten (bis zumindest $2,0\text{ kg}/\text{min}$) grundsätzlich genug Potential vorhanden ist, um den Katalysator effektiv vor dem erneuten Eintritt in den Riser zu kühlen.

Alle Versuche zeigen einen signifikanten Abfall der erreichbaren Temperaturdifferenzen mit steigender Umlaufrate.

Demgegenüber ist in obiger Abbildung ein – vor allem bei Wasserkühlung – teils massiver Anstieg der Kühlleistung zu beobachten. Dieser Trend verstärkt sich ebenso mit einer steigenden Anzahl genutzter Kühlschlaufen.

Weiters sieht man, dass bei Messungen ohne zugeschalteten Kühlschlaufen mit höheren Umlaufraten auch die Risereintrittstemperatur steigt. Zwar steigen ebenso die Verluste durch an die Umgebung abgegebene Wärme, dieser Effekt wird aber durch die massive Zufuhr zusätzlicher thermischer Energie (mit dem Katalysatormassenstrom) aufgewogen. Dadurch kann bei höheren Umlaufraten nicht mehr so stark abgekühlt werden.

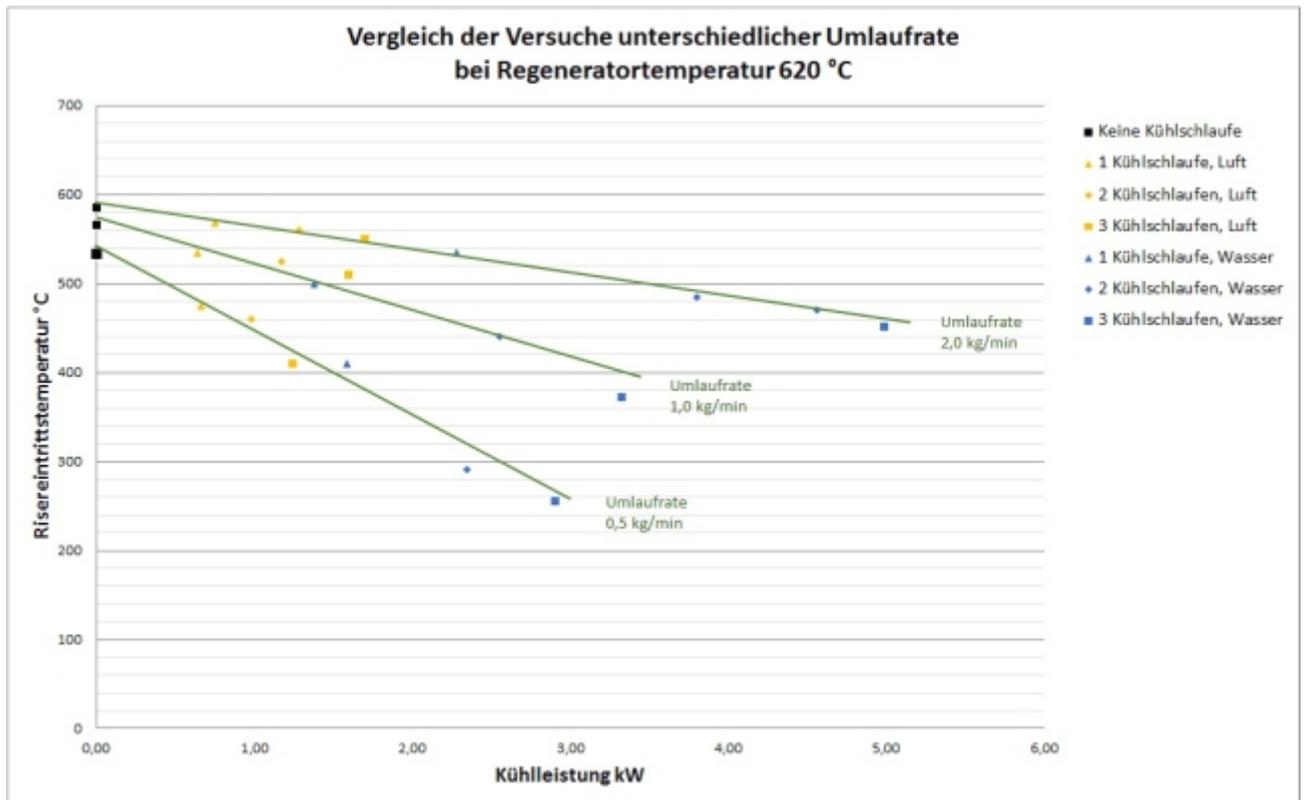


Abbildung 8.4: Übersicht der Kühler Versuchsergebnisse mit variabler Umlaufrate

Tabelle 8.6 zeigt die wichtigsten Zahlenwerte der durchgeführten Experimente mit variablen Umlaufraten. (Anmerkung: ΔT bezieht sich jeweils auf die Temperaturdifferenz in °C zwischen Regeneratortemperatur und Risereintrittstemperatur)

Während der praktischen Durchführung der beschriebenen Versuche zeigte sich, dass trotz des Einflusses der Kühlung auch bei verschiedenen Umlaufraten ein gleichmäßiger Einzug von Katalysator in den Riser gewährleistet werden kann. Dies ist erkennbar, da nur wenn kontinuierlich Katalysator mit konstanter Temperatur eingezogen wird, die Risereintrittstemperatur über längere Zeit ohne große Schwankungen gehalten werden kann. Ein derartiges konstantes Verhalten konnte während aller Versuche beobachtet werden.

Dieses Verhalten ist sicherlich zu einem Gutteil dem Einbau der Leitbleche in den Kühlerbereich geschuldet.

8.2 Einfluss des Kühlmediums und des Kühlmediensstroms

Die durchgeführten Versuche werden im Kapitel 8.1 in Zusammenhang mit variablen Umlaufraten näher beschrieben. An dieser Stelle soll lediglich ein Überblick über die wichtigsten Erkenntnisse gegeben werden.

Sämtliche durchgeführte Versuchsreihen bestätigen, dass die Kühlung mit wasserdurchströmten Kühlschlaufen bedeutend effektiver ist, als jene mit luftdurchström-

Tabelle 8.6: Übersicht wichtiger Ergebnisse zu Versuchen mit veränderlicher Umlaufrate

Umlaufrate	0,5 <i>kg/min</i>	1,0 <i>kg/min</i>	2,0 <i>kg/min</i>
T_{Reg} (°C)	620	620	620
ΔT ohne Kühlung	80	60	30
ΔT mit Luftkühlung (3 KS)	210	120	70
ΔT mit Wasserkühlung (3 KS)	360	220	160
maximale Absenkung ohne Verluste	280	160	130

ten, wie in Abbildung 8.4 zu sehen ist.

Dabei zeigt sich eine bessere Kühlwirkung bei bereits einer einzelnen mit Wasser beschickten Kühlschleife, als dies bei drei luftdurchströmten der Fall ist.

Dies ist einerseits dadurch begründet, dass die Wärmekapazität von Wasser höher ist als jene von Luft. Andererseits ist die Dichte von Wasser um ein Vielfaches (bei Raumtemperatur ca. das 770-fache) höher als jene von Luft. Da der Wärmestrom von diesen beiden Faktoren abhängt, steigt bei Nutzung von Wasser die Wärmeabfuhr aus dem System.

Bei Wasser als Kühlmedium ist der Volumenstrom von relativ untergeordnetem Einfluss. Ab einem gewissen Mindestdurchfluss wirkt sich eine Erhöhung des Kühlmediumstroms nur marginal aus.

Dies gilt für Luftkühlung nur in einem beschränkten Rahmen. In diesem Fall ändert sich mit steigender Strömungsgeschwindigkeit nämlich auch der Strömungszustand. Da der Wärmeübergangskoeffizient von der Reynoldszahl (und damit von der Strömungsgeschwindigkeit) abhängt, steigt mit höherem Durchfluss auch die Kühlwirkung.

Der Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung geschieht dabei über einen sehr breiten Übergangsbereich, weshalb es schwierig ist dieses Verhalten ohne eine zusätzliche Versuchsreihe zu quantifizieren. (Anmerkung: Es wurde bisher in diesem Zusammenhang lediglich bei der Kalibrierung der Luftzufuhr zur Kühlung beobachtet, dass durch Erhöhung des Luftvolumenstroms die Kühlwirkung verbessert werden kann. Obgleich diese Versuche nicht dokumentiert sind, kann dadurch ein entsprechendes Verhalten vermutet werden.)

8.3 Einfluss der Kühlerfluidisierung auf das Kühlverhalten

In einem weiteren Teil dieser Versuchsreihe ging es um die Frage, ob eine geänderte Kühler-Fluidisierungsmenge eine messbare Veränderung des Kühlverhaltens bewirkt.

Grundsätzlich verhält sich eine blasenbildende Wirbelschicht ähnlich einem idealen Rührkessel. Im Fall des Kühlerbereiches der genutzten FCC-Anlage wird diese optimale Durchmischung jedoch nicht erreicht, da durch die Fluidisierungsringe nicht die bestmögliche Fluidisierung (Verteilung des Fluidisierungsmediums über den Querschnitt) erzielt werden kann.

Da sich das Bettmaterial durch den Katalysatorumlauf gleichmäßig nach unten bewegt, konnte durch den Einbau von Leitblechen in den Kühlerbereich die "Durchmischung" verbessert werden.

Eine optimale Durchmischung wäre insofern von Vorteil, als dass in einem idealen Rührkessel der gesamte in den Kühlerbereich gelangende Katalysator gleichmäßig abgekühlt werden könnte, da keine Temperaturgradienten vorhanden sein können. Diese Versuchsreihe ist also von Bedeutung, da mit steigender Fluidisierung, theoretisch auch die Durchmischung (und damit der Wärmeaustausch) steigen sollte.

Im Vorfeld dieser Versuche war aus Berechnungen bereits bekannt, dass sich die übliche Kühler-Fluidisierung von $5 \text{ NL}/\text{min}$ nahe der Fluidisierungsgrenze bewegt. Nun sollte überprüft werden, inwiefern durch eine Änderung dieser Fluidisierungsmenge Einfluss auf der Kühlverhalten genommen werden kann.

Das Fluidisierungssystem besteht aus einem Doppelring, um eine gleichmäßigere Fluidisierung zu ermöglichen und um dadurch – zusammen mit den Leitblechen – einen konstanten Risereinzug zu gewähren.

Zu diesem Zweck wurden Kühlerversuche durchgeführt, deren einziger variabler Parameter eine veränderliche Kühler-Fluidisierungsmenge war.

Die genauen Spezifikationen sind in Tabelle 8.7 ersichtlich. Es wurde als Grundlage eine Umlauftrate von $1,0 \text{ kg}/\text{min}$ gewählt, da bereits zahlreiche Versuche mit ähnlichen Parametern durchgeführt wurden und dadurch eine gute Vergleichbarkeit gegeben ist.

Als Basis wurde in diesen Versuchen – wie bereits erwähnt – die übliche Kühler-Fluidisierungseinstellung von $5 \text{ NL}/\text{min}$ gewählt.

Ausgehend von diesem Grundwert wurden insgesamt sechs Variationen mit geänderter Kühler-Fluidisierung durchgeführt. Tabelle 8.8 listet diese einzelnen Fluidisierungsmengen und wichtige Versuchsergebnisse auf.

Diese Versuche wurde alle mit zwei zugeschalteten Kühlschlaufen und Wasser als Kühlmedium durchgeführt.

Diagramm 8.5 zeigt die Ergebnisse der Versuche mit variierender Cooler-Fluidisierung im Vergleich zu den übrigen – im Kapitel 8.1 beschriebenen – Kühlerversuchen.

Tabelle 8.7: Anlageneinstellungen des Versuches mit variabler Kühler-Fluidisierung

Feedvorwärmtemperatur	330 °C
Regeneratortemperatur	620 °C
Freeboardtemperatur	660 °C
Siphonfluidisierung	12 <i>NL/min</i>
Regeneratorfluidisierung	50 <i>NL/min</i>
Bodenfluidisierung	3 <i>NL/min</i>
Kühlerfluidisierung	variierend
Riserfluidisierung	0 <i>NL/min</i>
Umlaufrate	1,0 <i>kg/min</i>

Tabelle 8.8: Übersicht über die Versuche mit variabler Kühler-Fluidisierung

\dot{V}_{Cooler}	$T_{Riser,ein}$	\dot{Q}_{Ges}
0 <i>NL/min</i>	510 °C	1,55 kW
2,5 <i>NL/min</i>	500 °C	1,75 kW
4 <i>NL/min</i>	470 °C	1,95 kW
5 <i>NL/min</i>	440 °C	2,45 kW
7,5 <i>NL/min</i>	425 °C	2,40 kW
10 <i>NL/min</i>	390 °C	2,75 kW

Der geringe Abfall der abgeführten Wärmemenge bei 7,5 *NL/min* ist eher auf Messungenauigkeiten, als auf tatsächliche Verhaltensänderungen zurückzuführen, da die Risereintrittstemperatur auch bei dieser Einstellung nahe dem durch die Regressionsgerade vorhergesagten Wert liegt.

Wie ersichtlich, lässt sich ein eindeutiger Trend zu erhöhter Kühlleistung bei stärkerer Kühler-Fluidisierung erkennen.

Dies ist insofern erklärbar, da mit steigender Fluidisierungsmenge auch die Durchmischung (und damit der Wärmeübergang) steigt. Dadurch gelangt mehr heißer Katalysator zu den kälteren Kühlschlaufen, der folgerichtig intensiver gekühlt wird.

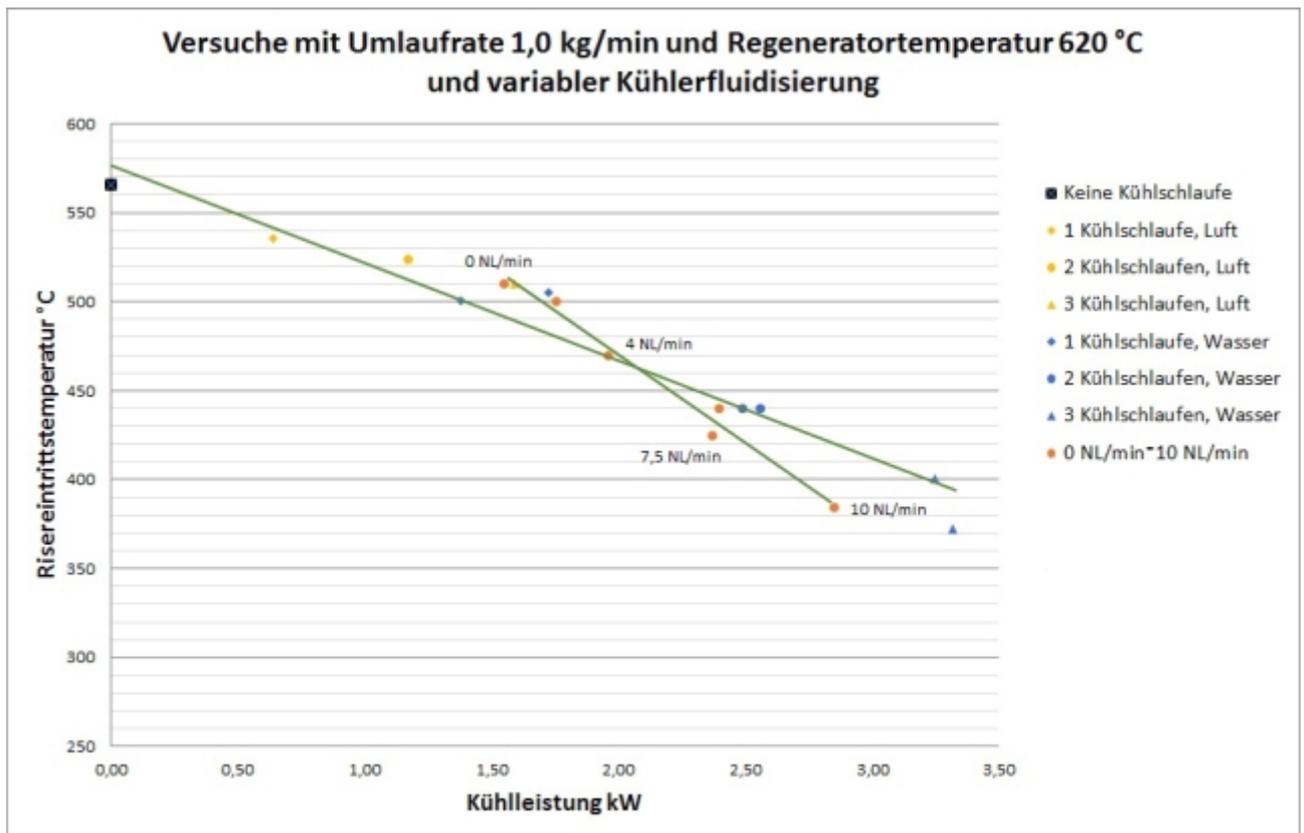


Abbildung 8.5: Übersicht der Kühler Versuchsergebnisse mit variierender Cooler-Fluidisierung

8.4 Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten

In den bisher beschriebenen Versuchsreihen, konnten ausreichend Daten gewonnen werden, um den Wärmedurchgangskoeffizienten rechnerisch zu ermitteln.

Die in diesem Kapitel durchgeführte Berechnung, soll beispielhaft die Vorgehensweise zeigen und verwendet dabei die in den bisherigen Versuchsreihen gesammelten Werte. Diese Berechnung befasst sich zu Beginn mit einer einzelnen zugeschalteten, wasserdurchströmten Kühlschlaufe.

Dieser Wärmedurchgangskoeffizient k ist eine Funktion zweier Wärmeübergangskoeffizienten (von Wirbelschicht an den Kühleroberfläche und von der Kühleroberfläche an das Kühlmedium) und der Wärmeleitfähigkeit des Kühlerrohrs ($k = k(\alpha_a, \alpha_i, \lambda)$). Um diesen Wärmedurchgangskoeffizienten zugänglich zu machen ist es nötig, die Wärmeabfuhr aus dem System zu kennen.

In dem System treten drei für diese Berechnung wichtige Wärmeströme auf. Es sind dies der Wärmestrom der durch den Kühler entzogen wird \dot{Q}_K , der Wärmestrom der als Verlust an die Umgebung abgegeben wird \dot{Q}_V und der Gesamtwärmestrom der dem Katalysator zwischen Regenerator und Risereintritt entzogen wird \dot{Q}_G .

Dieser Gesamtwärmestrom setzt sich additiv aus den beiden anderen zusammen, da keine zusätzliche Wärme aus dem System entfernt wird.

$$\dot{Q}_G = \dot{Q}_K + \dot{Q}_V \quad (8.1)$$

Von diesen drei Wärmeströmen sind zwei (\dot{Q}_G und \dot{Q}_K) experimentell zugänglich. Die Messung der Kühlmediumtemperatur vor und nach der Kühlschleife, erlaubt es den Kühlerwärmestrom zu errechnen.

$$\dot{Q}_K = \dot{m}_{KM} \cdot c_{p,KM} \cdot \Delta T_{KM} \quad (8.2)$$

Bei bekannten Kühlmediumvolumenstrom und spezifischer Wärmekapazität, ergibt sich:

$$\dot{Q}_K = \frac{1}{60} \frac{l}{s} \cdot 0,994 \frac{kg}{l} \cdot 4180 \frac{J}{kgK} \cdot (39 - 16)K = 1592 W \quad (8.3)$$

Zusätzlich kennt man die Temperatur des Katalysators im Regenerator und am Risereintritt, woraus sich \dot{Q}_G folgendermaßen errechnen lässt:

$$\dot{Q}_G = \dot{m}_K \cdot c_{p,K} \cdot \Delta T_K \quad (8.4)$$

Durch Messung der Katalysatorumlauftrate, der genannten Temperaturen und Kenntnis der spezifischen Wärmekapazität ergibt sich somit:

$$\dot{Q}_G = \frac{0,5 kg}{60 s} \cdot 1200 \frac{J}{kgK} \cdot (620 - 410)K = 2100 W \quad (8.5)$$

Aus Gleichung 8.1 lässt sich damit der Verlust durch an die Umgebung abgegebene Wärme errechnen.

$$\dot{Q}_V = 2100W - 1592W = 508 W \quad (8.6)$$

Dieser Anteil sorgt dafür, dass selbst ohne zusätzlicher Kühlung eine Differenz zwischen Regenerator- und Risereintrittstemperatur von 60 °C auftritt.

Möchte man nun die Wärmeübertragerleistung berechnen (und nimmt stark vereinfachend das Verhalten eines Gegenstromkühlers an), verwendet man:

$$\dot{Q}_K = k \cdot A_m \cdot \Delta T_{m,log} \quad (8.7)$$

Die in dieser Formel mit $\Delta T_{m,log}$ bezeichnete mittlere, logarithmische Temperaturdifferenz ergibt sich aus:

$$\Delta T_{m,log} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln\left(\frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}\right)} \quad (8.8)$$

Die beiden Temperaturdifferenzen ($\Delta T_1, \Delta T_2$) ergeben sich aus den unterschiedlichen Temperaturen von Kühlmedium und Katalysator am Beginn und am Ende des Kühlvorgangs. Sie setzen sich in diesem Fall somit folgendermaßen zusammen:

$$\Delta T_2 = T_{K,a} - T_{KM,e} \quad (8.9)$$

beziehungsweise:

$$\Delta T_1 = T_{K,e} - T_{KM,a} \quad (8.10)$$

Mit den gemessenen Werten der einzelnen Temperaturen (Risereintritts-, Regenerator-, Kühlmiteleintritts- und Kühlmittelaustrittstemperatur) errechnen sich diese Differenzen zu:

$$\Delta T_2 = (410 - 16)K = 394 K \quad (8.11)$$

respektive:

$$\Delta T_1 = (560 - 39)K = 521 K \quad (8.12)$$

Dabei ist wichtig zu beachten, dass jene Eingangstemperatur des Katalysators herangezogen werden muss, die sich ergibt wenn man die Umgebungsverluste von der Regenerator-temperatur abzieht.

$$T_{K,e} = T_{Reg} - T_V \quad (8.13)$$

Aus Gleichung 8.8 ergibt sich nun eine mittlere, logarithmische Temperaturdifferenz von:

$$\Delta T_{m,log} = \frac{521K - 394K}{\ln\left(\frac{521K}{394K}\right)} = 454,4 K \quad (8.14)$$

Weiters muss man die mittlere Fläche A_m des Wärmetauscherrohres errechnen:

$$A_m = \frac{A_a - A_i}{\ln\left(\frac{A_a}{A_i}\right)} \quad (8.15)$$

Die dafür nötige Innen- und Außenfläche des Rohres können geometrisch ermittelt werden. Mit einer genutzten Kühlschleife führt dies zu einer mittleren Fläche von:

$$A_m = \frac{0,11485m^2 - 0,09188m^2}{\ln\left(\frac{0,11485m^2}{0,09188m^2}\right)} = 0,1029 m^2 \quad (8.16)$$

Durch umformen von Gleichung 8.7 erhält man:

$$k = \frac{\dot{Q}_K}{A_m \cdot \Delta T_{m,\log}} \quad (8.17)$$

Eingesetzt ergibt sich damit ein Wärmedurchgangskoeffizient von:

$$k = \frac{1592W}{0,1029m^2 \cdot 454,4K} = 34,0 W/m^2K \quad (8.18)$$

Dieser Wert erscheint verhältnismäßig niedrig, da der beschränkende Faktor (der Wärmeübergang von Wirbelschicht an Kühleraußenfläche) bei Wirbelschichten üblicherweise bei 100-200 W/m^2K liegt.

Diese Diskrepanz kann zumindest teilweise von den zahlreichen angenommenen Annahmen hervorgerufen werden. So entspricht das tatsächliche Verhalten des Kühlers etwa nicht dem eines Gegenstromkühlers.

Trotzdem kann davon ausgegangen werden, dass durch eine genauere Beschreibung der fluidmechanischen Zustände im Kühlerbereich, diese Berechnung verfeinert werden kann. Vor allem der Fluidisierungszustand ist in diesem Bereich nicht genau bekannt. Da die übliche Fluidisierung jedoch nahe der Lockerungsgeschwindigkeit geschieht, kann angenommen werden, dass teilweise zu geringe Strömungsgeschwindigkeiten auftreten. Ebenso kann nicht in allen Bereichen eine ideale Gasverteilung erreicht werden, was ebenfalls zu einem niedrigeren Wärmeübergang führt.

Da der Anstieg des Wärmeübergangskoeffizienten (mit steigender Leerrohrgeschwindigkeit) nahe der Lockerungsgeschwindigkeit sehr steil ist, führt schon ein geringfügig schlechterer Fluidisierungszustand zu deutlich niedrigeren Wärmeübergangskoeffizienten.

Kapitel 9

Versuche mit Feed

Der zweite Teil beinhaltet jene Versuche, bei denen dem System Feed zugeführt wurde. Durch die im Kapitel 8 beschriebenen Versuche, konnten für diese Experimente relevante Grundlagen geschaffen werden. Diese Ergebnisse wurden dadurch auf Praxistauglichkeit überprüft.

Ziel dieser Versuchsreihe war zu überprüfen, ob es auch bei Nutzung der Kühlung und Feedzufuhr möglich ist, die Risereintrittstemperatur auf einem konstanten Niveau zu halten und dadurch gezielt die Prozessbedingungen beeinflussen zu können. Andererseits wurde in dieser Versuchsreihe nachvollzogen, welche Auswirkung eine Veränderung der Risereintrittstemperatur auf der Spektrum der erhaltenen Produkte hat.

Zu diesem Zwecke wurden Versuche mit einem Feed, der von der *OMV* zur Verfügung gestellt wurde, durchgeführt. Hierbei handelte es sich um unhydriertes Vakuumgasöl (VGO) aus einer rumänischen *OMV* Raffinerie.

Bei weiteren Feedversuchen wurde hydriertes Vakuumgasöl genutzt und ein erweitertes Temperaturspektrum analysiert.

Insgesamt wurden in diese Arbeit die Ergebnisse von sieben – drei mit unhydriertem VGO, vier mit hydriertem VGO – Feedversuchsreihen aufgenommen.

Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Versuchsreihen ist der genutzte Katalysator. Bei den Versuchen mit hydriertem VGO wurde ein Gleichgewichts-Katalysator mit dem Handelsnamen *Protagon* verwendet. Dieser wird schon längere Zeit aus dem laufenden Betrieb der Raffinerie Schwechat zur Verfügung gestellt.

Für die Experimente mit unhydriertem Vakuumgasöl wurde ein Gleichgewichts-Katalysator mit der Bezeichnung *Nector* genutzt. Dieser stammt, ebenso wie der Feed, aus der Raffinerie Petrobrazil und wurde für diese Versuche mitgeliefert. Auch dieser Katalysator wurde bereits benutzt angeliefert, wodurch keine Konditionierung nötig war.

Beide Katalysatorarten stammen von der Firma Grace Davison.

Tabelle 9 gibt einen Überblick über die Feedversuchsreihen.

(Anmerkung: In der Spalte “Feed“ bezeichnet VGO-Ö hydriertes Vakuumgasöl aus einer österreichischen Raffinerie und VGO-R analog dazu unhydriertes Vakuumgasöl

aus einer rumänischen.)

Auch im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird, aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung beider VGO-Arten, diese Unterscheidung beibehalten. Daraus resultiert auch direkt die Aufteilung in zwei Unterkapitel.

Tabelle 9.1: Überblick über die Feedversuche

Versuchsbezeichnung	Risereintritts- temperatur (°C)	Umlaufrate (<i>kg/min</i>)	Katalysator	Feed
Cooler-C	480	0,5	Protagon	VGO-Ö
B-Cooler-12	500	0,5	Protagon	VGO-Ö
Pbz-TV2	515	0,5	Nector	VGO-R
B-Cooler-3	520	0,5	Protagon	VGO-Ö
Pbz-TV3	525	0,5	Nector	VGO-R
Pbz-BC	535	0,5	Nector	VGO-R
B-CO-3	550	0,5	Protagon	VGO-Ö

Diese Versuche wurden alle mit einer konstanten Feedrate von 2,45 *kg/h* durchgeführt.

9.1 Feedversuche mit unhydriertem Vakuumgasöl

Wie bereits kurz beschrieben, wurde für diese Versuchsreihe eine spezielle Sorte unhydriertes Vakuumgasöl aus einer rumänischen Raffinerie angeliefert, um eventuelle operative Vorteile bei Verarbeitung mit geänderten Temperaturniveaus zu erkunden.

Wie bei derartigen Untersuchungen üblich, wurde zuerst eine Reihe von Versuchen zur Etablierung einer Basis (Base Case) durchgeführt.

Für diese ersten Versuche wurde eine geläufige Grundeinstellung gewählt, die sich bereits bei zahlreichen anderen Versuchsdurchführungen als zweckmäßig erwiesen hat.

Die genauen Spezifikationen sind in Tabelle 9.1 angeführt, außerdem sind in dieser Tabelle die Einstellungen der beiden weiteren Versuche angeführt.

Die wichtigsten Ergebnisse des Base Case sind zur erhöhten Übersichtlichkeit in Tabelle 9.1 zusammengefasst.

Ausgehend von diesen Ergebnissen konnten die nachfolgenden Versuche eingeteilt und bewertet werden. Die unterschiedlichen Risereintrittstemperaturen bewegen sich im Bereich zwischen 510 °C und 540 °C, da – wie zuvor beschrieben – als Ausgangswert eine Risereintrittstemperatur von 535 °C gewählt wurde. Dieser Wert entspricht

Tabelle 9.2: Anlageneinstellungen des Base Case und der Temperaturvariationen

	Pbz_BC	Pbz_TV3	Pbz_TV2
Feedvorwärmtemperatur	330 °C	300 °C	300 °C
Regeneratortemperatur	650 °C	650 °C	650 °C
Freeboardtemperatur	660 °C	660 °C	660 °C
Risermitteltemperatur	535 °C	525 °C	515 °C
Feedrate	2,45 kg/h	2,45 kg/h	2,45 kg/h
Syphonfluidisierung	12 NL/min	12 NL/min	12 NL/min
Regeneratorfluidisierung	50 NL/min	50 NL/min	50 NL/min
Bodenfluidisierung	3 NL/min	3 NL/min	3 NL/min
Kühlerfluidisierung	5 NL/min	5 NL/min	5 NL/min
Riserfluidisierung	0 NL/min	0 NL/min	0 NL/min
Umlaufrate	0,5 kg/min	0,5 kg/min	0,5 kg/min
C/O-Verhältnis	12	12	12

Tabelle 9.3: Überblick über einige Ergebnisse des Base Case

Total Fuel Yield	69,6 %
Total Gas	20,1 %
Total Gasoline	49,5 %
Koks	5,0 %
Light Cycle Oil	12,6 %
Rückstand	12,6 %

auch dem, im großindustriellen Maßstab angewandten.

Bei sinkenden Temperaturen rechnet man allgemein mit niedrigeren Konversionsraten, wofür hauptsächlich der sinkende Anteil an gasförmigen Produkten verantwortlich ist.

Nachdem eine Basis festgehalten wurde, konnte die Risereintrittstemperatur durch Luftkühlung zweimal um jeweils 10 °C abgesenkt werden.

Tabelle 9.1 gibt einen Überblick über die Einstellungen der beiden weiteren Versuche. Im Zuge dieser Versuche wurde deutlich, dass sich die im Vorhinein getroffenen Annahmen, insbesondere im Bezug auf das qualitative Verhalten der Produktsammensetzung, auch in den Ergebnissen widerspiegeln.

Abbildung 9.1 gibt einen Überblick über die Veränderung der wichtigsten Produktparameter (Gasanteil, flüssigen Anteil, Koksanteil, Konversionsrate und Anteil an LCO und Rückstand) bei den drei unterschiedlichen Versuchsdurchführungen.

Im folgenden wird auf die einzelnen Parameter näher eingegangen.

Insbesondere sinken Konversionsrate und Gasanteil am Produktspektrum mit nied-

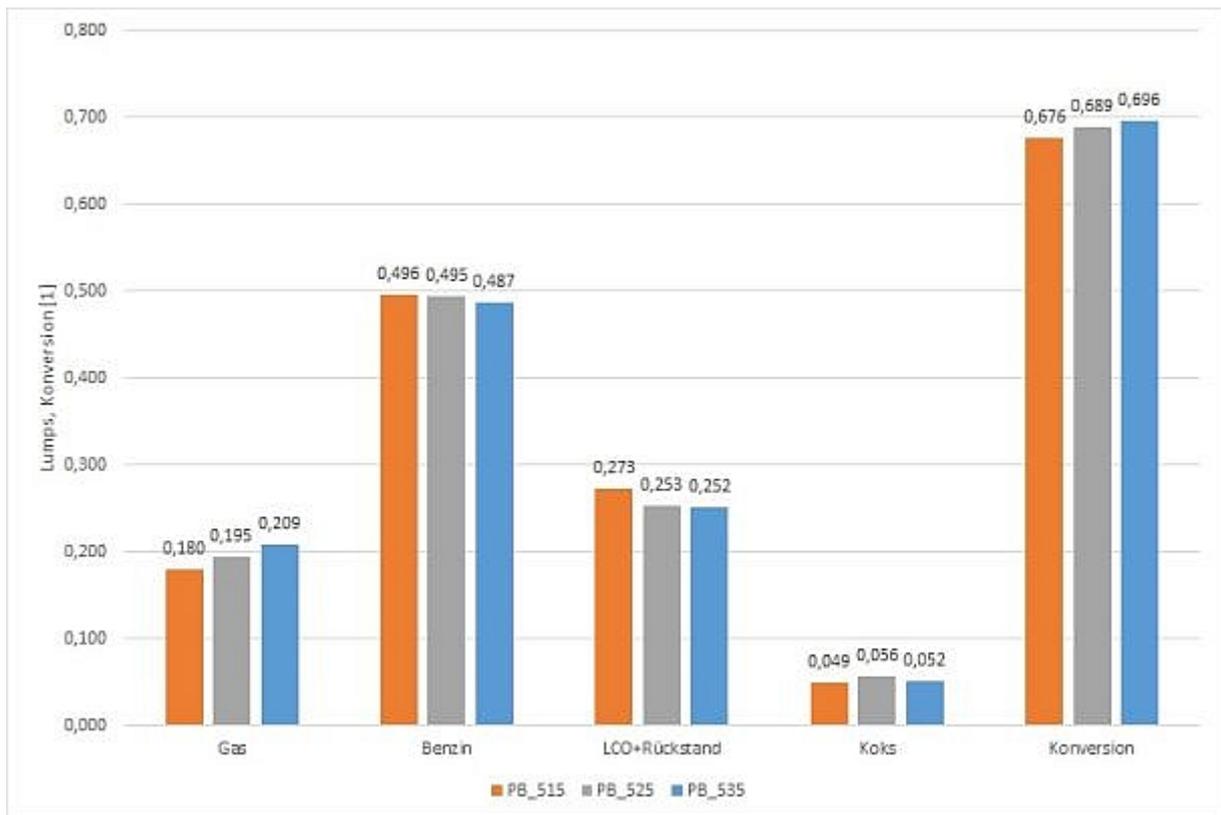


Abbildung 9.1: Vergleich der wichtigsten Ergebnisse der drei beschriebenen Versuchsläufe

rigeren Temperaturen. Dies liegt, wie bereits kurz erwähnt, daran, dass weniger thermische Energie zur Verfügung steht um Spaltprozesse hervorzurufen. Dadurch bilden sich weniger kurzkettenige (also niedrigsiedende) Kohlenwasserstoffe.

Demgegenüber steigen bei diesen Bedingungen der flüssige Produktanteil (geringfügig) und der Anteil an Rückständen sowie Light Cycle Oil. Die Begründung dafür ist ganz analog der oben beschriebenen. Da die Kohlenwasserstoffketten tendenziell länger sind, steigt auch der Siedepunkt und der Anteil an flüssigen Fraktionen nimmt zu.

Der Kokswert ist als einziger Wert über den gesamten untersuchten Temperaturbereich annähernd konstant.

Die Abbildungen 9.2 und 9.3 zeigen die veränderliche Zusammensetzung des Gasanteils am erhaltenen Produkt.

Abbildung 9.2 gibt insbesondere Aufschluss über die Zusammensetzung des Gasanteils, relativ zu dem Feed. Man erkennt dabei, dass sämtliche Gasfraktionen (Ethylen, Propylen, Butene und restliche Gase) bei höheren Risertemperaturen einen größeren Anteil am Gesamtprodukt ausmachen.

Dies erklärt auch den vergrößerten Gaslump zwischen Versuchen mit einer Risertemperatur von 515 °C (Gasanteil=18,0 %) verglichen mit Versuchen bei 535 °C (Gasanteil=20,9 %).

Abbildung 9.3 zeigt die Auswertung der Gaszusammensetzung, bezogen auf das gesamte gasförmige Produktspektrum.

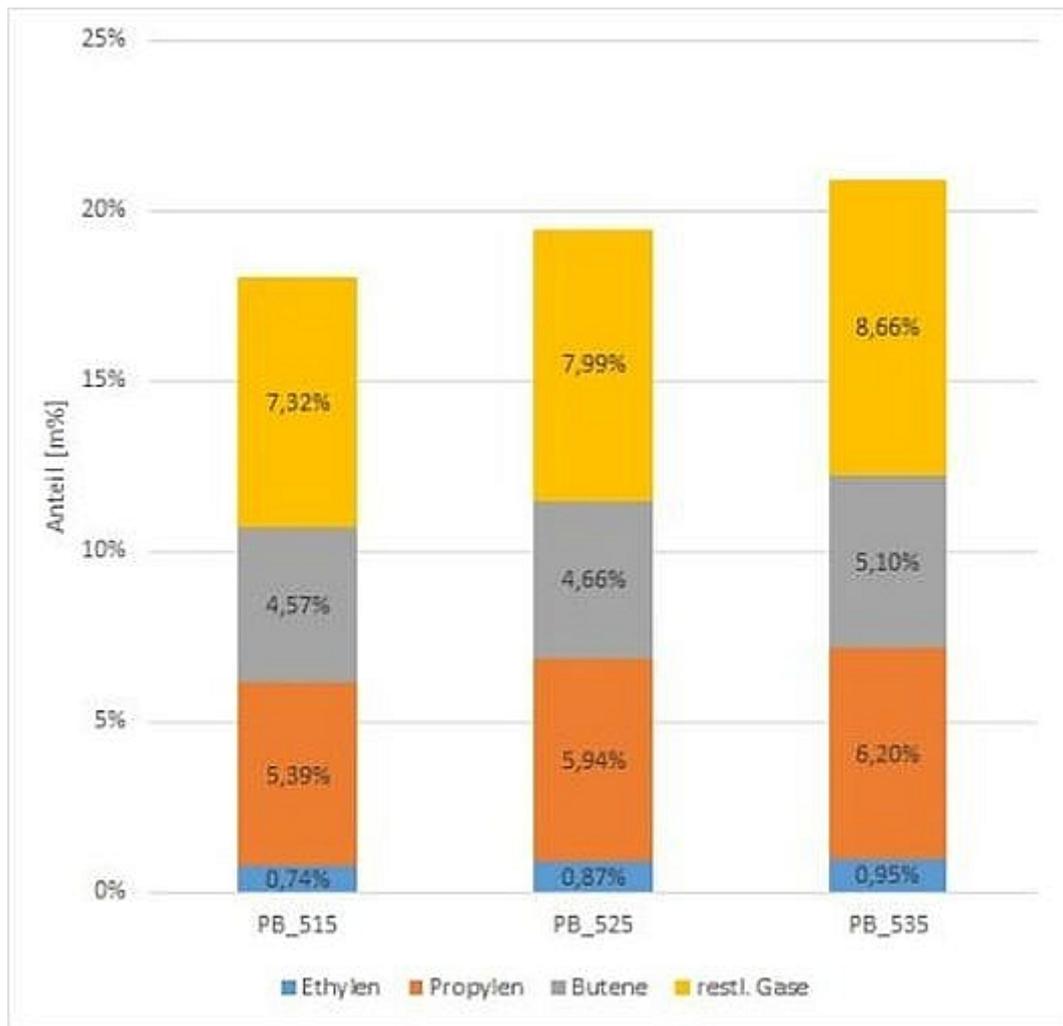


Abbildung 9.2: Vergleich der Produktgaszusammensetzung bezogen auf den Feed

In dieser Darstellung sind keine derart eindeutigen Tendenzen mehr feststellbar. Lediglich der Ethylenanteil und der Anteil restlicher Gase steigen kontinuierlich mit höheren Temperaturen.

Daraus resultierend sinkt im gleichem Ausmaß der relative Anteil an Propylen und Butenen bei steigender Temperatur.

Diese Ergebnisse zeigen die prinzipielle Möglichkeit einer, durch geänderte Risertemperaturen entstandenen, Verschiebung des Produktspektrums. Da bei sinkender Risertemperatur der absolute Anteil des besonders wertvollen Propylens und der Butene am Gesamtprodukt steigen, kann man von einer gesteigerten Gasqualität sprechen.

Ob eine solche ökonomisch sinnvoll ist, hängt von weiteren, im Rahmen dieser Arbeit nicht zugänglichen, Faktoren ab.

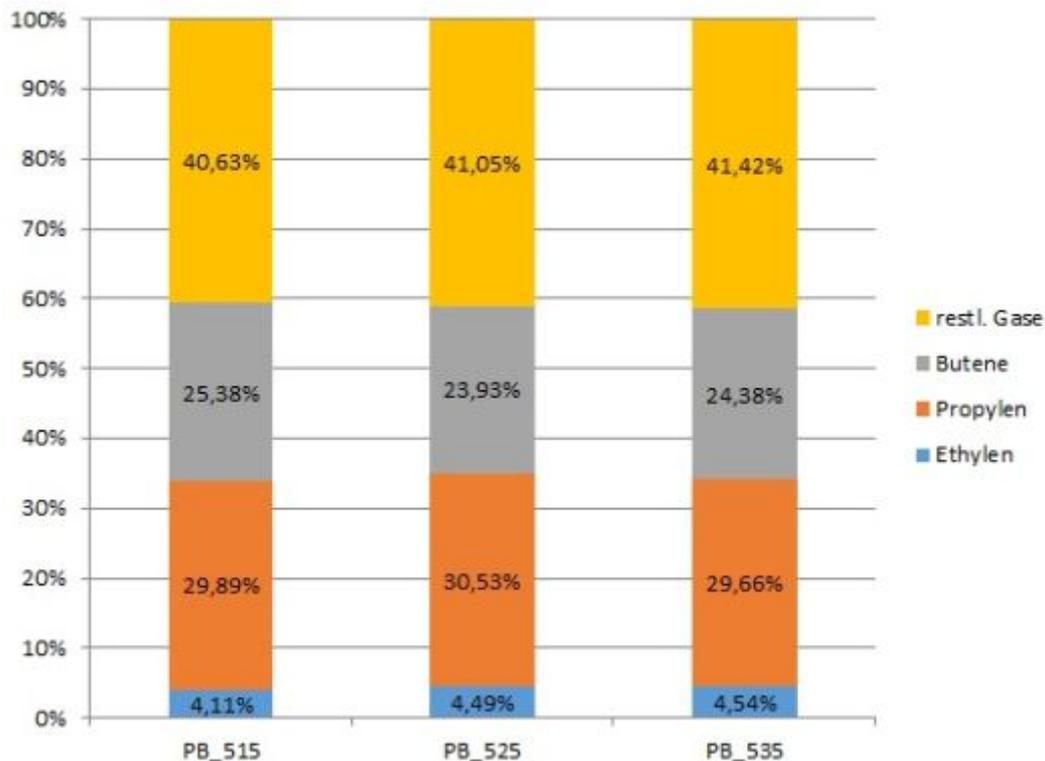


Abbildung 9.3: Vergleich der relativen Produktgaszusammensetzung

9.2 Feedversuche mit hydriertem Vakuumgasöl

Wie eingangs erwähnt wurden, neben den in 9.1 beschriebenen Versuchen, auch weitere Versuche mit hydriertem Vakuumgasöl durchgeführt. Ebenso wurde die Anlage mit einem anderen Katalysator befüllt.

Es ist in Tabelle 9 ersichtlich, dass diese Versuche mit einer Variation der Risereintrittstemperatur zwischen 480 °C und 550 °C durchgeführt wurden.

Auch bei diesen Versuchen wurde zu Beginn eine Basis bei einer Risereintrittstemperatur von 550 °C geschaffen, anhand derer die übrigen Versuche bewertet werden können. Dieser Wert wurde gewählt, da er den üblichen Prozessbedingungen des großindustriellen Betriebs entspricht.

Die sonstigen Einstellungen orientierten sich größtenteils an den im Kapitel 9.1 aufgeführten Versuchen.

Die nachfolgende Tabelle 9.4 zeigt eine Zusammenfassung der wichtigsten Konfigurationen für alle vier Versuche.

Der einzig variable Parameter, die Risertemperatur, ist in Tabelle 9.5 den jeweiligen Versuchen zugeordnet.

Man sieht deutlich, dass auf eine möglichst gute Vergleichbarkeit zwischen den beiden Versuchsreihen geachtet wurde. Insofern wurden Einstellungen, sofern möglich, unverändert übernommen.

Die hier durchgeführten Versuche, zeigen ebenso ein deutliches Bild von den Auswirkungen geänderter Risereintrittstemperatur.

Es ist wiederum eine Senkung der Konversionsrate und des Anteils gasförmiger Pro-

Tabelle 9.4: Überblick über die Anlageneinstellungen der Feedversuche mit hydr. VGO

Feedvorwärmtemperatur	335 °C
Regeneratortemperatur	620 °C
Freeboardtemperatur	665 °C
Feedrate	2,45 kg/h
Syphonfluidisierung	12 NL/min
Regeneratorfluidisierung	50 NL/min
Bodenfluidisierung	3 NL/min
Kühlerfluidisierung	5 NL/min
Riserfluidisierung	0 NL/min
Umlaufrate	0,5 kg/min
C/O-Verhältnis	12
Katalysator	Protagon

Tabelle 9.5: Überblick über die Risertemperatur der Feedversuche mit hydr. VGO

Versuch	Risertemperatur
B_Cooler_C	480 °C
B_Cooler12	500 °C
B_Cooler3	520 °C
B_CO_3	550 °C

dukte bei niedrigerer Risereintrittstemperatur zu beobachten. Analog dazu steigt der Anteil flüssiger Produktfraktionen ebenso wie der Anteil an Light Cycle Oil und Rückstand.

Die einzige Ausnahme ist der Versuch mit der niedrigsten Risertemperatur von 480 °C. In diesem Fall nimmt der Anteil an Benzin mit sinkender Temperatur geringfügig ab. Daraus ist zu schließen, dass der Prozess unter den gegebenen Voraussetzungen (Feed und Katalysator) bei einer Risertemperatur von etwa 500 °C ein Benzinmaximum erreicht hat.

Der Kokswert befindet sich auch bei diesen Versuchen auf einem relativ konstanten Niveau.

Abbildung 9.4 gibt einen Überblick über den genauen Verlauf der Produktparameter bei veränderlicher Risereintrittstemperatur.

9.3 Conclusio

Ziel dieses Versuchsteils war es zu zeigen, dass es durch Nutzung des Kühlers möglich ist, die Prozessbedingungen gezielt zu beeinflussen (insbesondere die Risereintrittstemperatur abzusenken) und gleichzeitig trotzdem effizient den Katalysator zu

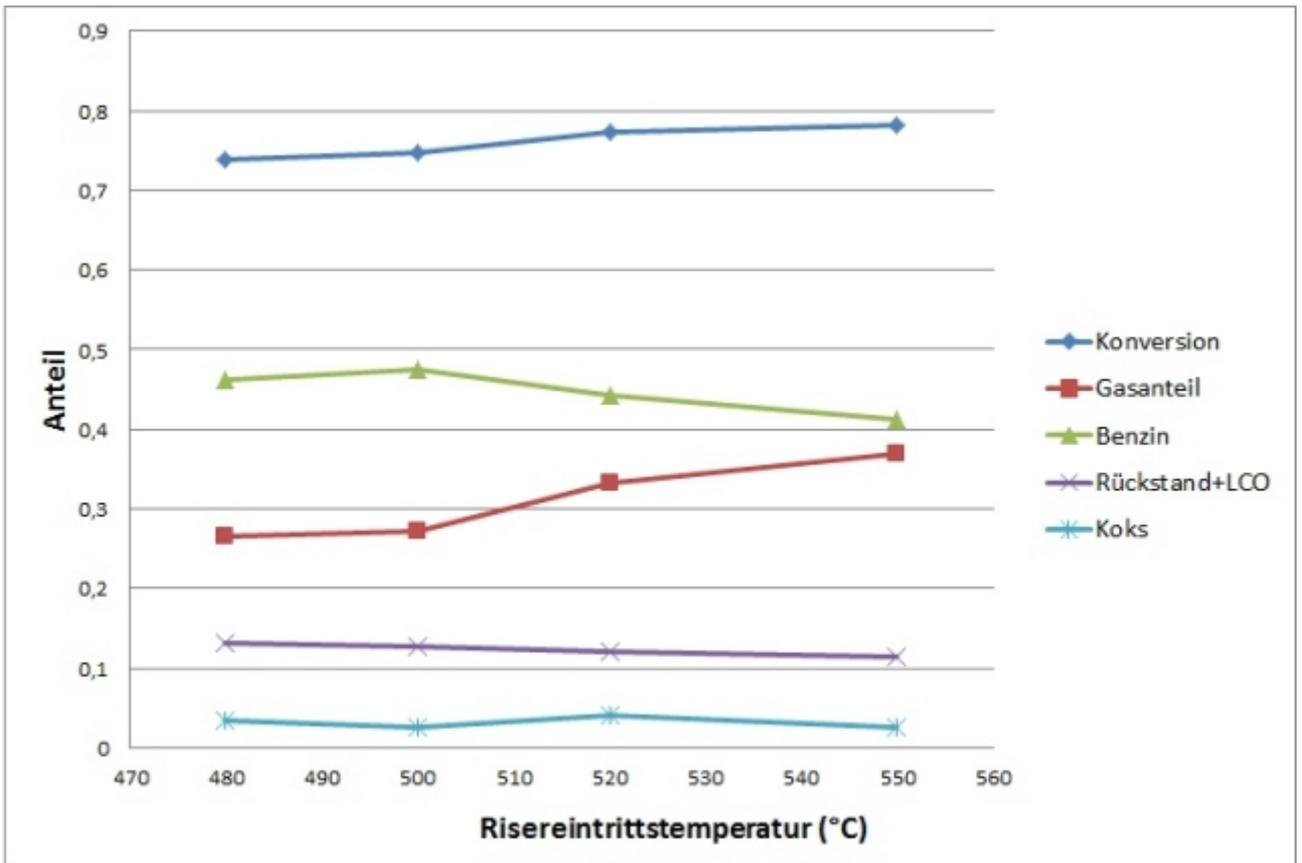


Abbildung 9.4: Vergleich der wichtigsten Ergebnisse der weiteren Kühlerversuche

regenerieren. Durch niedrigere Risereintrittstemperaturen erhofft man sich eine Steigerung des flüssigen Anteils (Benzin, LCO und Rückstand) und somit entsprechend höhere Ausbeuten an Diesel.

In den Versuchsreihen zeigte sich, dass mit beiden Feedarten und Katalysatorsorten ein gleichmäßiger Katalysatoreinzug in den Riser erreicht werden kann. Auch die Risereintrittstemperatur bleibt dadurch während der Versuche auf einem stabilen Niveau.

Im Bezug auf die Produktzusammensetzung ist aus diesen Versuchen eine grundsätzliche Möglichkeit ersichtlich, das Produktspektrum den jeweiligen Bedürfnissen anzupassen. Jedoch ist bei einer gewissen Temperatur ein Benzinmaximum der Anteile erreicht, an dem sich der bis dorthin gezeigte Trend umkehrt. Bei Light Cycle Oil (Diesel) zeigt sich, dass durch Absenkung der Risereintrittstemperatur eine Erhöhung des Anteils erreicht werden kann. Da dieser Trend im untersuchten Temperaturbereich noch keine Umkehr zeigt, kann man eine weitere Steigerung des Anteils bei noch niedrigeren Temperaturen erwarten. Dies ist sicherlich eine interessante Fragestellung für zukünftige Versuchsreihen.

Kapitel 10

Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit wurden Versuche über die thermische Modifikation einer FCC-Anlage am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der Technischen Universität Wien durchgeführt. Ziel dieser Versuche war, den Anteil an flüssigen Produkten (insbesondere Diesel) zu erhöhen. Dazu wurde die Kopplung zwischen Regenerator- und Risertemperatur durch Nutzung eines Katalysatorkühlers gelöst. Dieser erlaubt es, die Risereintrittstemperatur des Katalysators zu senken, ohne den effektiven Koksabbrand im Regenerator zu beeinträchtigen. Durch diese Temperaturabsenkung kann die Produktzusammensetzung gezielt beeinflusst werden.

Die wichtigste Erkenntnis dieser Arbeit ist wohl, dass auch bei Nutzung des Kühlers ein gleichmäßiger Katalysatoreinzug in den Riser möglich ist. Ebenso wurde (als direkte Folge) eine Konstanz der Risereintrittstemperatur sowohl bei "trockenen" als auch bei Feedversuchen nachgewiesen.

Dadurch bietet sich die Möglichkeit, die Risertemperatur zu senken und trotzdem den Katalysator effizient zu regenerieren.

Bei der üblichen Umlauftrate von $0,5 \text{ kg/min}$ war es möglich, die Temperatur des Katalysators zwischen Regeneratorbereich und Risereintritt um bis zu 360 °C (mit Wasserkühlung) beziehungsweise 210 °C (mit Luftkühlung) abzusinken. Dies erlaubt es, bei einer Regeneratortemperatur von 620 °C bis auf 260 °C abzukühlen. Das ist mehr als ausreichend, um den erwünschten Anteil an flüssigen Komponenten (speziell Diesel) deutlich zu erhöhen.

Auch bei höheren Umlaufraten konnten gute Kühlwirkungen erzielt werden. So beträgt die maximale Absenkung der Katalysatortemperatur bei einer Umlauftrate von $1,0 \text{ kg/min}$ 220 °C (mit Wasserkühlung) respektive 120 °C (mit Luftkühlung). Dies führt, bei einer üblichen Regeneratortemperatur von 620 °C , zu einer möglichen Absenkung der Risereintrittstemperatur bei einem Feedversuch auf 400 °C . Dieser Wert liegt noch immer deutlich unter der niedrigsten Risereintrittstemperatur bei der noch Versuche mit hydriertem Vakuumgasöl durchgeführt wurden.

Bei Versuchen mit einer hohen Umlauftrate von $2,0 \text{ kg/min}$ kann gerade noch eine ausreichende Kühlwirkung erzielt werden. Die maximale Abkühlung liegt bei 160 °C (wassergekühlt) beziehungsweise 70 °C (luftgekühlt). Da von diesen Werten aber jeweils 30 °C auf Umgebungsverluste entfallen, sieht man deutlich, dass vor allem

die Luftkühlung an ihre Grenzen stößt. Mit Wasserkühlung ist bei einem Versuch mit einer Regeneratortemperatur von 620 °C zumindest das Erreichen einer Risereintrittstemperatur von 460 °C möglich.

Auch die Möglichkeit durch Variation von Fluidisierungsmengen gezielten Einfluss auf die Temperatureinstellung nehmen zu können, wurde bewiesen und sollte durch weitere Arbeiten genauer untersucht werden.

Basierend auf den experimentell bestimmten Werten, konnte in weiterer Folge eine erste Abschätzung des Wärmedurchgangskoeffizienten für den Kühlerbereich durchgeführt werden. Dieser beträgt (mit einigen Annahmen) ca. $35 \text{ W/m}^2\text{K}$.

Eine weitere interessante Fragestellung für kommende Versuche ist die Quantifizierung des Einflusses einer geänderten Strömungsgeschwindigkeit auf die Wärmeübergangszahl bei Luftkühlung.

Die Feedversuchsreihen lieferten ebenfalls durchwegs schlüssige Erkenntnisse, auf deren Grundlage weitere Untersuchungen vorgenommen werden können.

So wurde bei hydriertem VGO als Feed eine Risertemperatur gefunden, bei der ein maximaler Benzinanteil im Produkt vorhanden ist. Ebenso konnte nachgewiesen werden, dass der Diesel- und Propylenanteil durch veränderte Risertemperaturen gesteigert werden kann.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen sollten somit als Startpunkt und Grundlage einer intensiven Beschäftigung mit den zusätzlichen Einstellungsoptionen angesehen werden.

Auch die Regelung der verschiedenen Kühlmedien kann sicherlich weiter verbessert beziehungsweise vereinfacht werden. Insbesondere ist in diesem Zusammenhang der Einbau einer *on-line*-Messung für den Kühlmittelstrom zu überlegen.

Insgesamt kann man bei sämtlichen im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Versuchsreihen von erfolgreichen Experimenten sprechen. Es ist gelungen einen guten und umfassenden Überblick über die neuen, durch den Kühler gewonnenen, Möglichkeiten zu erhalten.

Anhang A

Symbolverzeichnis

Tabelle A.1: Überblick über die verwendeten Abkürzungen und Bedeutung der Symbole

Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
A	Querschnittsfläche	m^2
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
$T_{Riser, ein}$	Risereintrittstemperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_{Reg}	Regeneratorstemperatur	$^{\circ}\text{C}$
p	Druck	bar
Δp	Druckdifferenz, Druckverlust	bar
ρ	Dichte	kg/m^3
ρ_G	Gasdichte	kg/m^3
ρ_P	Partikeldichte	kg/m^3
g	Gravitationskonstante	m/s^2
ϵ	Porosität	1
H	Höhe	m
m	Masse	kg
\dot{m}	Massenstrom	kg/s
\dot{V}	Volumenstrom	m^3/s
δ_a	Grenzschichtdicke außen	m
δ_i	Grenzschichtdicke innen	m
U	Leerrohrgeschwindigkeit	m/s

Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
\dot{Q}	Wärmestrom	W
k	Wärmedurchgangskoeffizient	W/m^2K
α	Wärmeübergangskoeffizient	W/m^2K
A_m	mittlere Rohrfläche	m^2
A_a	äußere Rohrfläche	m^2
A_i	innere Rohrfläche	m^2
ν	Kinematische Viskosität des Fluids	m^2/s
η	Dynamische Viskosität	Pa·s
a	Wärmeleitfähigkeit	W/mK
λ	Wärmeleitfähigkeit	$W/m \cdot K$
α	Wärmeübergangskoeffizient	W/m^2K
c_p	Spezifische Wärmekapazität des Fluids bei konstantem Druck	J/kgK
β	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	K^{-1}
l	charakteristische Länge	m
v	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
S_p	Partikeloberfläche	m^2
δ	Wanddicke	m

Anhang B

Abkürzungsverzeichnis

Tabelle B.1: Überblick über die verwendeten Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
VGO	Vakuumgasöl
LCO	Light Cycle Oil
FCC	Fluid Catalytic Cracking
ULR	Umlaufrate
KS	Kühlschlaufe
hydr	hydriert
unhydr	unhydriert
WÜ	Wärmeübergang
WS	Wirbelschicht
UO	Ultra Orthoflow
UOP	Universal Oil Products
RK	Rührkessel
RR	Rohrreaktor

Literaturverzeichnis

- [1] Hermann Hofbauer. *Skriptum zur Vorlesung Wirbelschichttechnik*. Vorlesungsskriptum. TU Wien, 2013.
- [2] Josef Fuchs. *Ermittlung des Betriebskennfeldes einer innovativen Zweibettwirbelschicht anhand von Kaltmodelluntersuchungen*. Diplomarbeit. TU Wien, 2007.
- [3] Karl-Heinrich Grote and Joerg Feldhusen. *Dubbel - Taschenbuch fuer den Maschinenbau*. Springer, 2007.
- [4] H.D. Baehr and K. Stephan. *Waerme- und Stoffuebertragung*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [5] H. Schnell and B. Thier. *Waermeaustauscher: Energieeinsparung durch Optimierung von Waermeprozessen*. Vulkan-Verlag, 1994.
- [6] VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen and VDI Gesellschaft. *VDI Heat Atlas*. Springer reference. Springer, 2010.
- [7] Hans Peter Latscha, Uli Kazmaier, and Helmut Alfons Klein. *Organische Chemie: Chemie-Basiswissen II*. Chemie-Basiswissen. Springer, 2008.
- [8] Alexander Weinert. *Katalytisches Cracken Alternativer Einsatzstoffe aus Erneuerbaren Ressourcen*. Diplomarbeit. TU Wien, 2009.
- [9] K. Winnacker and L. Kuechler. *oeMV-Sonderdruck – Verarbeitung von Erdöl/Raffinerietechnik*. Chemische Technologie Band 5. Carl Hanser Verlag, 1981.
- [10] H. Gruber. *Skriptum zur Vorlesung Chemische Technologie organischer Stoffe*. Vorlesungsskriptum. TU Wien, 2010.
- [11] Peter Bielansky. *Alternative Feedstocks in Fluid Catalytic Cracking*. Dissertation. TU Wien, 2012.
- [12] Alexander Reichhold. *Umfassende Untersuchungen zur katalytischen Konversion von Bioölen in einer vollkontinuierlichen FCC-Technikumsanlage*. Dissertation. TU Wien, 2004.
- [13] Josef Fimberger. *Untersuchungen zur Beurteilung der Betriebsfaehigkeit einer Katalytischen Crackanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht*. Diplomarbeit. TU Wien, 2013.
- [14] Mark Berchtold. *Katalytisches Cracken von depolymerisierten Kunststoffabfaellen in einer FCC-Anlage*. Diplomarbeit. TU Wien, 2011.

- [15] Harald Schablitzky. *Katalytische Konversion pflanzlicher Öle in Kohlenwasserstoffe mittels vollkontinuierlicher FCC- Pilotanlage*. Dissertation. TU Wien, 2008.
- [16] Tsung-Nien Huang Liang-Sun Lee, Yu-Wen Chen and Wen-Yen Pan. *Four-Lump Kinetic Cracking Model for Fluid Catalytic Cracking Process*. The Canadian Journal of Chemical Engineering. Canadian Society for Chemical Engineering, 1989.
- [17] R.D. Toomey and H.F. Johnstone. *Gaseous Fluidisation of Solid Particles*. Chem. Eng. Progr., 48. Chemical Engineering Science, 1952.
- [18] Alexander Reichhold. *Entwicklung von Reaktions/Regenerationssystemen fuer Adsorptions/Desorptionsprozesse und fuer katalytisches Cracken auf der Basis von intern zirkulierenden Wirbelschichten*. Dissertation. TU Wien, 1996.
- [19] Thomas Strauss. *Charakterisierung und Modellierung eines intern zirkulierenden Wirbelschichtsystems fuer katalytisches Cracken*. Diplomarbeit. TU Wien, 1999.
- [20] Wolfgang Fimberger. *Entwicklung und Modellierung eines Reaktions-/Regenerationssystems fuer katalytisches Cracken mit intern zirkulierender Wirbelschicht im Maßstab einer Technikumsanlage*. Dissertation. TU Wien, 1999.

Abbildungsverzeichnis

3.1	Überblick über die möglichen Fluidisierungszustände einer Wirbelschicht	6
3.2	Verhalten mit steigender Leerrohrgeschwindigkeit	7
3.3	Übersicht über die Gruppeneinteilung nach Geldart	8
4.1	Temperaturverlauf bei Wärmedurchgang durch eine ebene Wand mit hoher Außen- und niedrigerer Innentemperatur	12
4.2	Wärmeübergang zwischen Gas und Einzelkugel	18
4.3	Wärmeübergangkoeffizient zwischen Heizfläche und Wirbelschicht in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit	19
5.1	Anlagenskizze eines modernen UOP-Verfahren	23
5.2	Anlagenskizze eines Ultra-Orthoflow-Verfahren	24
6.1	Querschnitt durch die neue FCC-Anlage im Technikum der TU Wien	27
6.2	Querschnitt durch den Kühlerbereich der FCC-Anlage	29
6.3	Das Grundgerüst des Katalysators - der Sodalithkäfig	32
6.4	Kristallstruktur zweier wichtiger Zeolithtypen	32
6.5	Das für die Versuchsauswertung verwendete Lump-Modell	34
6.6	Siedekurve von Vakuumgasöl	38
6.7	Verlauf des Regeneratordrucks während einer Umlaufratenmessung . .	39
8.1	Übersicht der Kühler Versuchsergebnisse mit einer Umlaufrate von $0,5kg/min$	46
8.2	Übersicht der Kühler Versuchsergebnisse mit einer Umlaufrate von $1,0kg/min$	48
8.3	Übersicht der Kühler Versuchsergebnisse mit einer Umlaufrate von $2,0kg/min$	49
8.4	Übersicht der Kühler Versuchsergebnisse mit variabler Umlaufrate . . .	51
8.5	Übersicht der Kühler Versuchsergebnisse mit variierender Cooler-Fluidisierung	55
9.1	Vergleich der wichtigsten Ergebnisse der drei beschriebenen Versuchsläufe	62
9.2	Vergleich der Produktgaszusammensetzung bezogen auf den Feed . .	63
9.3	Vergleich der relativen Produktgaszusammensetzung	64
9.4	Vergleich der wichtigsten Ergebnisse der weiteren Kühlerversuche . .	66

Tabellenverzeichnis

4.1	Einflussgrößen des Wärmeübergangs	14
4.2	Übersicht über dimensionslose Kennzahlen	15
6.1	Überblick über die wesentlichen Parameter der genutzten Anlage . . .	26
6.2	Überblick über die Fluidisierungen	31
6.3	Zuordnung des Produktspektrums zu den entsprechenden Lumps . . .	35
6.4	Konfiguration des verwendeten Gaschromatographen	37
6.5	Konfiguration des verwendeten Simdest-Gaschromatographen	37
8.1	Übersicht über die variierten Parameter und die Art der Variation . .	43
8.2	Überblick über die durchgeführten Kühlerversuche	44
8.3	Volumenströme durch die Kühlschlaufen bei Umlaufrate = 0,5 kg/min	47
8.4	Volumenströme durch die Kühlschlaufen bei Umlaufrate = 1,0 kg/min	48
8.5	Volumenströme durch die Kühlschlaufen bei Umlaufrate = 2,0kg/min	50
8.6	Übersicht wichtiger Ergebnisse zu Versuchen mit veränderlicher Umlaufrate	52
8.7	Anlageneinstellungen des Versuches mit variabler Kühler-Fluidisierung	54
8.8	Übersicht über die Versuche mit variabler Kühler-Fluidisierung	54
9.1	Überblick über die Feedversuche	60
9.2	Anlageneinstellungen des Base Case und der Temperaturvariationen .	61
9.3	Überblick über einige Ergebnisse des Base Case	61
9.4	Überblick über die Anlageneinstellungen der Feedversuche mit hydr. VGO	65
9.5	Überblick über die Risertemperatur der Feedversuche mit hydr. VGO	65
A.1	Überblick über die verwendeten Abkürzungen und Bedeutung der Symbole	69
B.1	Überblick über die verwendeten Abkürzungen	71