Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist in der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt und zugänglich.
http://www.ub.tuwien.ac.at

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology.
http://www.ub.tuwien.ac.at/eng

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN
Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Katalysatorvariation in einer vollkontinuierlichen FCC-Pilotanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs

am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften E166

unter der Leitung von

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

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Technische Chemie

von

Engelhart Philipp BSc

Reisnerstraße 17/8

A-1030 Wien

Matr.Nr.: E066494/9725889

Wien, am: _____ Unterschrift: _____

This page has been left blank intentionally.

Kurzfassung

FCC-Einheiten sind ein integraler Bestandteil im Raffinerieprozess von Mineralölen in jeder modernen treibstofforientierten Raffinerie und entsprechen dem neuesten Stand der Technik. Bei diesem FCC-Prozess werden in einem Wirbelschichtsystem höhersiedende, langkettige Kohlenstoffwasserstoffe katalytisch in niedersiedende, kurzkettige gespalten. Der FCC-Prozess ist ein essentielles Verfahren, um die Nachfrage an Fahrzeugkraftstoffen (vorrangig Benzin) abdecken zu können. In letzter Zeit nahm auch die Bedeutung der Olefin-Produktion für weitere petrochemische Umsetzungen zu.

Am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der TU-Wien stehen vollkontinuierliche Pilotanlagen zum katalytischen Cracken mit intern zirkulierender Wirbelschicht zur Verfügung. Mit diesen werden Forschung und Entwicklung im Bereich des FCC-Prozesses vorangetrieben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Frage nachgegangen, ob der FCC-Prozess mit Zumischungen eines zweiten individuellen Katalysators durchführbar ist und welche Auswirkungen dies auf das Produktspektrum hat. Die verwendeten Katalysatoren auf Basis von Zeolithen waren Nektor™ und ProtAgon™ der Firma Grace-Davison. Jeder dieser Katalysatoren wird standardmäßig jeweils an einem unterschiedlichen Raffineriestandort eingesetzt. Der bei den Versuchen verwendete Feed war unhydriertes Vakuumgasöl aus jener Raffinerie, die standardmäßig Nektor™ einsetzt. Zu Beginn wurden fluiddynamische Untersuchungen durchgeführt, gefolgt von Vorversuchen mit Feed. Nach erfolgreichen Grundlagenuntersuchungen wurden die eigentlichen Experimente durchgeführt. Zum Erlangen der Basispunkte wurden die jeweils puren Katalysatoren eingesetzt. Es folgten Crackversuche mit Mischungen mit 15 beziehungsweise 30 Massenprozent Anteil an ProtAgon™. Sämtliche Mischungsstufen konnten erfolgreich eingesetzt werden. Ihr Einfluss auf das Produktspektrum wurde dargestellt.

Die Versuchsergebnisse der puren Katalysatoren geben die vom Hersteller ausgegebenen Spezifikationen wieder. ProtAgon™ ist auf die Bildung gasförmiger Olefine optimiert. Nektor™ ist auf die Konversion schwerer und belasteter Einsatzstoffe zu Fahrzeugkraftstoffen ausgelegt. Bei den Mischungsstufen zeigte sich, dass ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen dem Mischungsgrad und dem Produktspektrum vorliegt. Vorhandene Abweichungen konnten durch einhergehende fluiddynamische Änderungen erklärt werden.

Eine wesentliche Schlussfolgerung aus dieser Arbeit ist, dass das Zumischen des Katalysators ProtAgon™ eine direkte Auswirkung auf das erzielte Produktspektrum von Nektor™ hat. Das Zumischen eines zusätzlichen Katalysators bietet eine weitere Möglichkeit, um diesen industriellen Prozess optimieren zu können.

Abstract

FCC-units are an integral part in the state-of-the-art petroleum refinery process in every modern fuel-orientated refinery. With this FCC-process high boiling, long-chained hydrocarbons are catalytically cracked in a fluidized bed to lower boiling, short-chained hydrocarbons. The FCC-process is an essential technique in order to meet the demand of motor fuels, prior-ranking gasoline. Recently the value of the petroolefines production for subsequent petrochemical conversions augments.

At the Institute of Chemical Engineering of the Vienna University of Technology fully continuous FCC-pilot facilities with an internal circulating fluidized bed design are available. With these research and development in the domain of the FCC-process are promoted.

Within the scope of these thesis the question was pursued, if the FCC-process is feasible with an admixture of a second individual catalysts and as a consequence of this which impact is has on the product spectrum. The applied zeolite-based catalysts were Nektor™ and ProtAgon™ made by Grace-Davison. Each of these catalysts is used by default in a different refinery facility. The feed used for the experiments was non-hydrogenated vacuum gas oil from that refinery, which deploys the catalyst Nektor™ by default. At first fluid dynamic examinations were made, followed by preliminary tests with feed.

After this successfully proof-of-principle, the actual examinations took place. For the basis points, each catalyst was processed purely. Two cracking examinations were followed with admixtures of 15 and 30 mass fraction of ProtAgon™ respectively. All mixture ratios could be applied successfully. Their impact on the spectrum of products could be depicted.

The experimental results of the pure catalysts reflect the designated specifications from the manufacturer. ProtAgon™ is optimized for the formation of gaseous olefins. Nektor™ is designed for the conversion of heavy, contaminated feeds to motor fuels. With the blends of catalysts, it becomes apparent that an approximate linear correlation exists between the grade of mixture and the resulted spectrum of products. Present deviations could be exposed with accompanied alteration of fluid dynamics.

The conclusion of this thesis is, that the admixing of a second catalysts has a direct impact on the resulted spectrum of products. It provides an additional opportunity to optimize this industrial process.

1. Grundlagen der Raffinerietechnik 3
1.1. Wirtschaftlicher Hintergrund der Mineralölraffination 3
1.1.1. Rohölhandel 3
1.1.2. Rohölreserven 4
1.1.3. Erdölraffination – wirtschaftliche Ausgangslage und Aussicht 5
1.1.4. Gewinnmargen der Raffination 8
1.1.5. Herausforderungen an die Raffineriewirtschaft 8
1.2. Technologie der Mineralölraffination 9
1.2.1. Aufgabe und Überblick einer Erdölraffinerie 9
1.2.2. Grundeinheiten einer Raffinerieanlage 12
1.2.3. Charakterisierung Einsatzstoff und Produkte 14
1.2.3.1. Chemische Zusammensetzung 14
1.2.3.2. Physikalische Eigenschaften 16
1.2.4. Der FCC-Prozess 18
1.2.4.1. Entwicklung des FCC-Prozesses 18
1.2.4.2. Der FCC-Prozess in der Raffinerie 20
1.2.4.3. Kontrolle und Steuerung der FCC-Einheit 22
1.2.4.4. Einsatzstoffe und Produkte des FCC-Prozesses 23
1.2.5. Wirbelschichten 25
1.2.6. Bettmaterial des FCC-Prozesses 27
1.2.6.1. Zeolithe - Geschichte 29
1.2.6.2. Nomenklatur der Zeolithe 30
1.2.6.3. Aufbau der Zeolithe 30
1.2.6.4. Synthese und Nachbehandlung von Zeolithen 33
1.2.6.5. Einfluss der Kristallstruktur 34
1.2.7. Crack - Reaktionsmechanismen 36
1.2.7.1. Thermisches Cracken 36
1.2.7.2. Katalytisches Cracken 37
1.2.7.3. Koksbildung 43
2. Die FCC-Technikumsanlage 45
2.1. Schematischer Aufbau und Funktionsweise der Anlage 45
2.2. Peripherie und Datenaufnahme 48
2.3. Feed und Bettmaterial 50
2.3.1. FCC-Katalysatoren Nektor™ und ProtAgon™ 50
2.3.2. FCC-Feed Raffinerie Nektor 53

3. Auswertung der Messergebnisse 55
3.1. Lump-Modellierung 55
3.2. Bestimmung des Katalysator-zu-Öl Verhältnisses und der Umlaufrate 57
3.2.1. Umlaufratenmessung 57
3.3. Auswertung der flüssigen und gasförmigen Produktfraktion 59
4. Experimentelle Arbeit 61
4.1. Aufgabenstellung 61
4.2. Versuchsplan 61
4.2.1. Durchführung der Versuche 62
5. Versuchsergebnisse 71
5.1. Fluiddynamische Vorversuche 71
5.1.1. Bestimmung des Lockerungspunktes 71
5.1.2. Bestimmung der Schwebegeschwindigkeit 72
5.1.3. Umlaufrate bei Variation der Riserfluidisierung 73
5.2. Vorversuche mit Feed 73
5.2.1. Temperaturvariation der mittleren Risertemperatur 74
5.3. Versuchsreihen 77
5.3.1. Versuchsreihe mit Nektor™ 77
5.3.1.1. Vergleich Base Case mit Variation der mittleren Risertemperatur 78
5.3.1.2. Vergleich Produktspektrum FCC-Unit Raffinerie Nektor mit Base Case 78
5.3.2. Versuchsreihe mit ProtAgon™ 79
5.3.3. Versuchsreihen der Katalysatormischungen 82
5.3.3.1. Vergleich der Olefin-Gehalte 83
6. Zusammenfassung und Ausblick 85
7. Literaturverzeichnis 87
8. Abbildungsverzeichnis 89

1. Grundlagen der Raffinerietechnik

1.1. Wirtschaftlicher Hintergrund der Mineralölraffination

1.1.1. Rohölhandel

Die Commodity Rohöl (*crude oil*) wird seit über hundert Jahren weltweit gehandelt und kann mit Sicherheit als "Der Treibstoff" des 20. Jahrhunderts erachtet werden. Nach langer Umstellung von Holz auf Kohle, gefolgt von einer rapiden Nutzung flüssiger und gasförmiger Energieträger, sind die fossilen Brennstoffe ein wesentlicher Bestandteil der Energieversorgung geworden.

Ihre Vormachtstellung, oder unsere Abhängigkeit von ihnen, betreffend der Gesamtenergieversorgung wäre selbst bei einem prognostizierten Sinken um fünf Prozent bis zum Jahre 2035 gegeben. Sie würden dann mit über achtzig Prozent den weiter gestiegenen Energieverbrauch abdecken. Einen schematischen Überblick über die Entwicklung der gesamten weltweiten Energieversorgung bietet Abbildung 1.

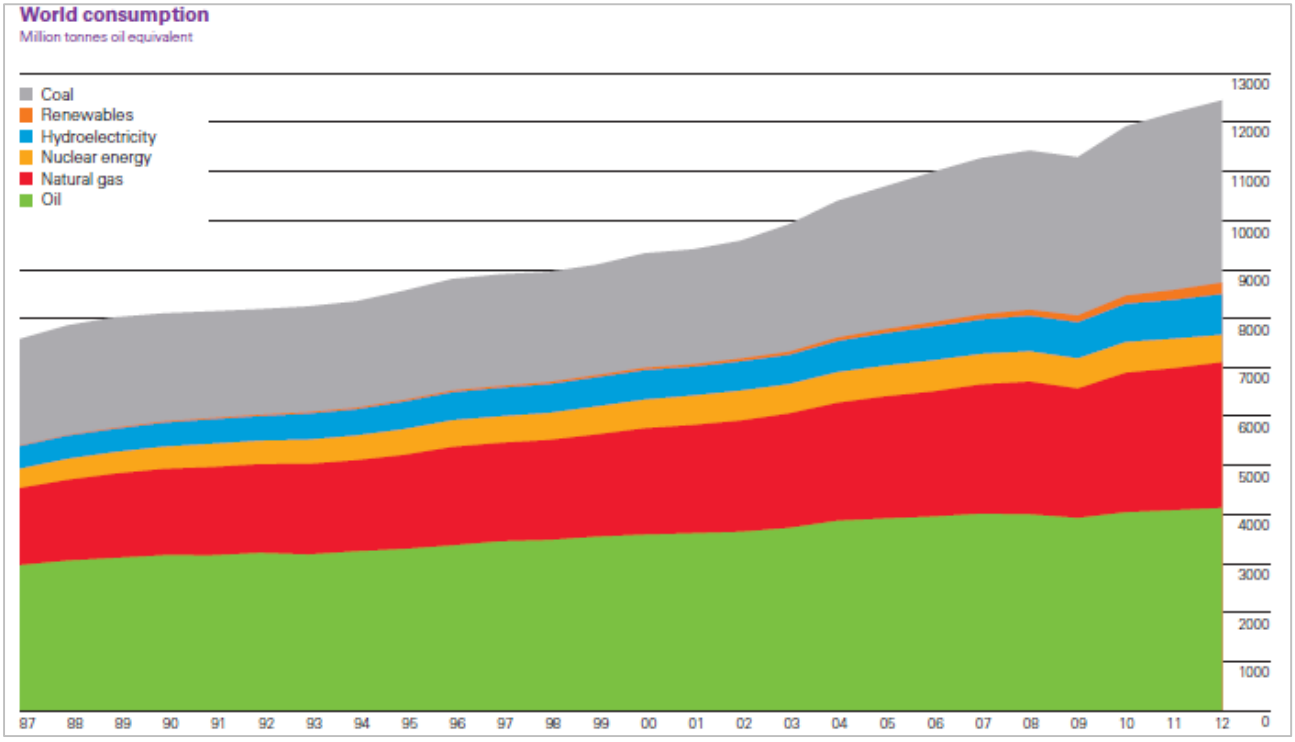


Abbildung 1: Entwicklung des gesamten weltweiten Energieverbrauchs [1]

Der internationale Handel mit Rohöl erfolgt sowohl mit wie auch ohne Beteiligung von internationalen Öl Börsen. Bei letzteren erfolgt der Handel über sogenannte Ölsorten, wie „Brent“ oder „WTI“ („Western Texas Intermediate“) welche spezifizierte Mischungen diverser Ölquellen sind. Die geschichtliche Ölpreisentwicklung ist in Abbildung 2 dargestellt.

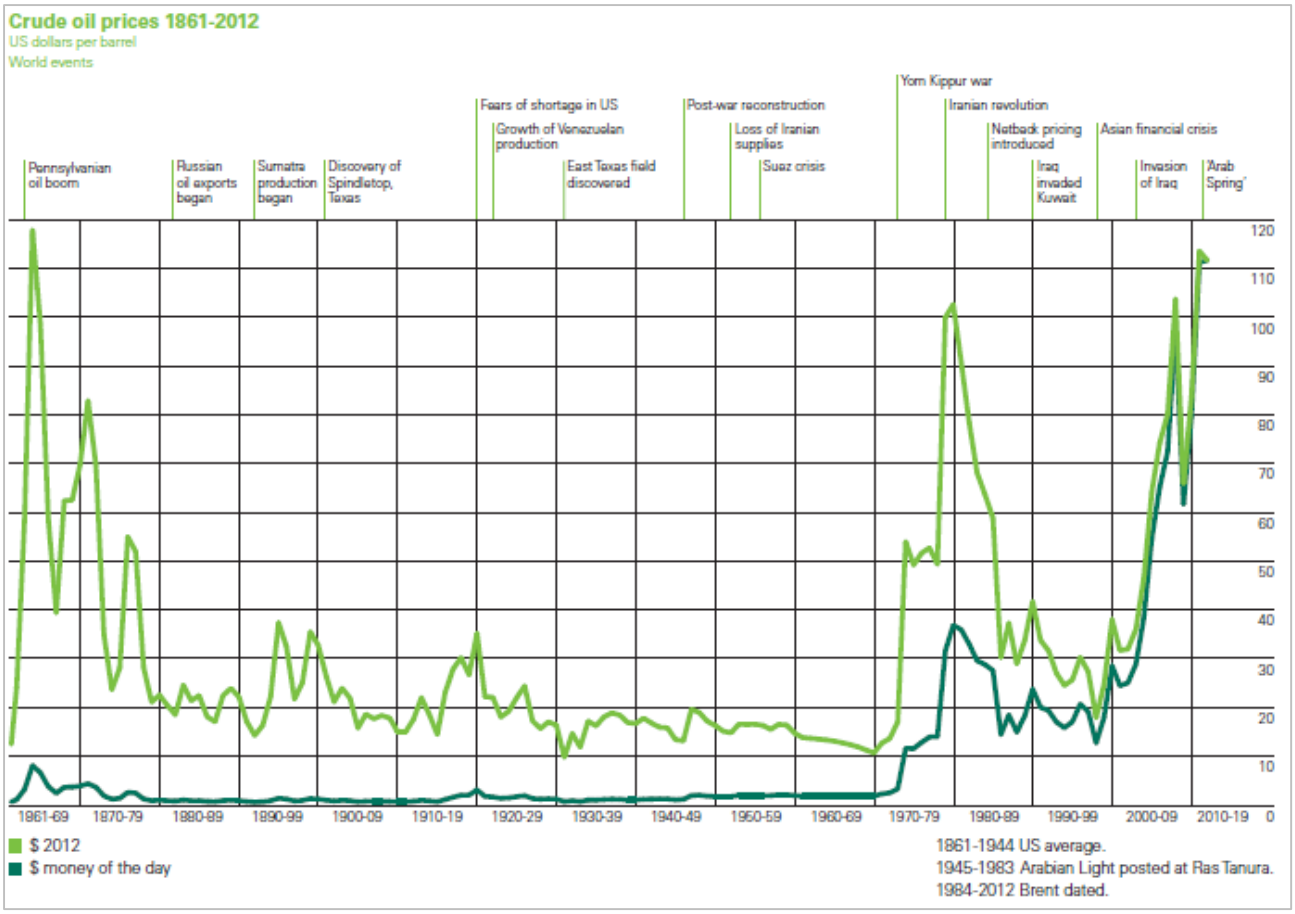


Abbildung 2: Historische Preisentwicklung von Rohöl [1]

Lange Zeit wurde der Preis der überwiegenden Mehrheit vom gehandelten Rohöl unter relativ strikten Vorgaben der Erdöl exportierenden Länder gestaltet, wenn nicht vorgegeben. „Die Öl-Kursfeststellung war ein Ausdruck nationaler Souveränität“[1]. Das Gros des Handels wurde über eine Vertragszeit abgeschlossen, der Spotmarkt hatte nur eine geringe Bedeutung am weltweiten Handel.

Ausgehend von den Ölkrisen in den Jahren 1973-1974 sowie 1979-1980, dem Absatzeinbruch Anfang der achtziger Jahre und dem Zusammenbruch der Sowjetunion (1991) erhöhte sich die Dynamik und der Druck des Rohölmarkts zunehmend. Seit Anfang bis Mitte der neunziger Jahre beeinflussen die Spotmärkte wesentlich den weltweiten Rohöl Handel. Die damit einhergehende Volatilität stellt eine schwierig zu berechnende ökonomische Herausforderung an die Raffineriebetreiber dar.

1.1.2. Rohölreserven

Über die Thematik von Reserven, Ressourcen, Reichweiten von Stoffen vorwiegend mineralischer Herkunft und deren Impact wird spätestens seit den 72er Jahren publik diskutiert, seitdem Dennis Meadows in "*the limits to growth*" einen unweigerlichen Kollaps prognostizierte. Die Diskussionen, ob das globale Ölfördermaximum erreicht wurde oder werden wird, divergieren wie die Modelle der statischen oder dynamischen Reichweite fossiler Brennstoffe. Neufunde von Lagerstätten veränderten die Lage der vorhandenen Reserven, und vor allem der technologische Fortschritt im Bereich der Exploration ermöglichte die Nutzung von bisher unwirtschaftlichen Ressourcen.

[1] freie Übersetzung nach [34]

Eine Conclusio zu dieser Thematik bietet Stiftner an, der schrieb: "Es ist offensichtlich – und die Erfahrungen der Vergangenheit bestätigt es -, dass der heutige Kenntnisstand über den Umfang der tatsächlichen Vorräte und die Abschätzung über zukünftige Verbrauchswerte nicht geeignet sind, um verlässliche Zukunftsprognosen zu erstellen." [2]

Anschaulich lassen sich die Aussagen über Reserven flächenäquivalent darstellen (siehe Abbildung 3) und mit den Worten von Abdalle Salem El-Badri zusammenfassen „Die Versorgung ist keine Frage der Verfügbarkeit, sondern eine Frage der Lieferbarkeit.“ [3]

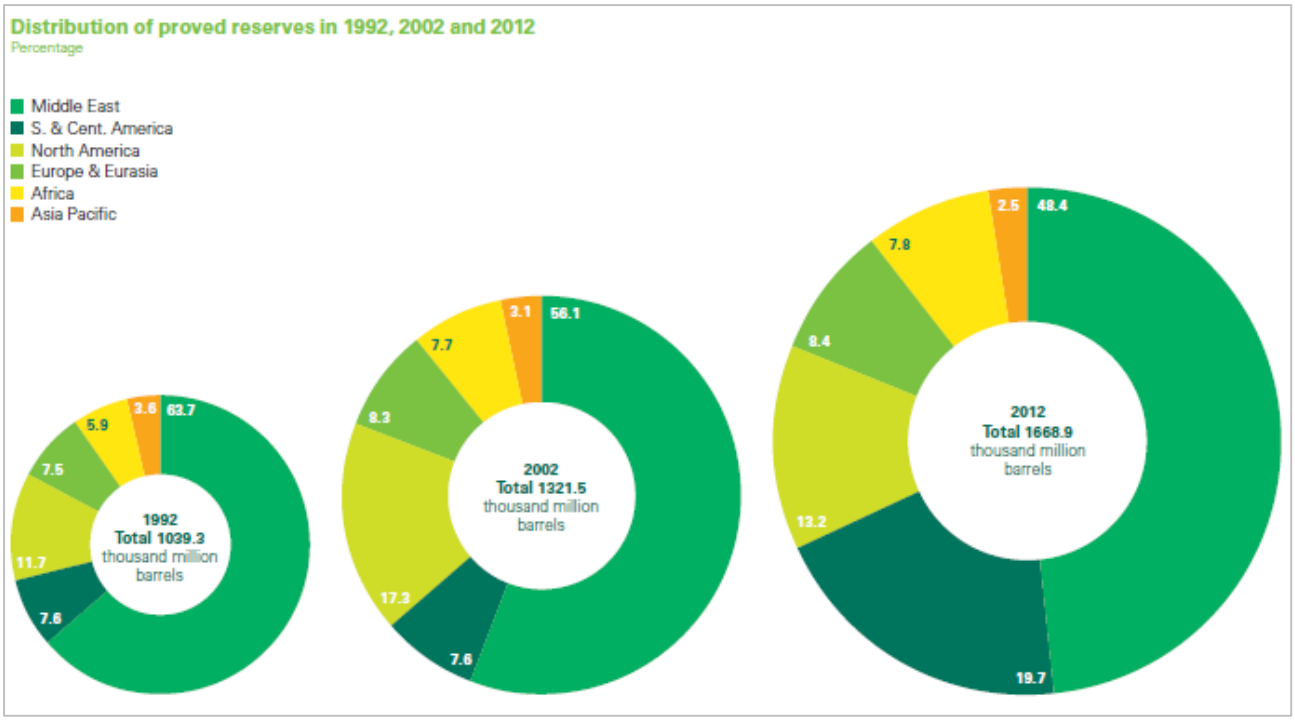


Abbildung 3: Geschichtlicher Verlauf der geschätzten weltweiten Rohölreserven [1]

1.1.3. Erdölraffination – wirtschaftliche Ausgangslage und Aussicht

Neben der Versorgung mit Rohöl ist die aktuelle Nachfrage an Raffinerieprodukten eine weitere Herausforderung für eine Raffinerie. Die Nachfrage kann sich sowohl mengenmäßig verändern, sowie deren Qualität und Zusammensetzung. Um die technische Anlage wirtschaftlich betreiben zu können, müssen entsprechende Veränderungen ihrer Kapazität, der Anlagenführung oder deren verwendete Technologie durchgeführt werden.

Die lokale Nachfrage an Raffinaten kann nach OECD-Mitgliedschaft aufgeschlüsselt werden, wie in einer Prognose der OPEC (siehe Abbildung 4). Während für die OECD-Staaten bis 2035 eine Stagnation erwartet wird, ergibt sich weltweit ein steigender Bedarf. Der überwiegende Anteil (87[%]) dieser Nachfrage wird auf den asiatischen Raum entfallen und nur ein bescheidener Teil auf Süd-Amerika und Afrika (siehe Abbildung 5).

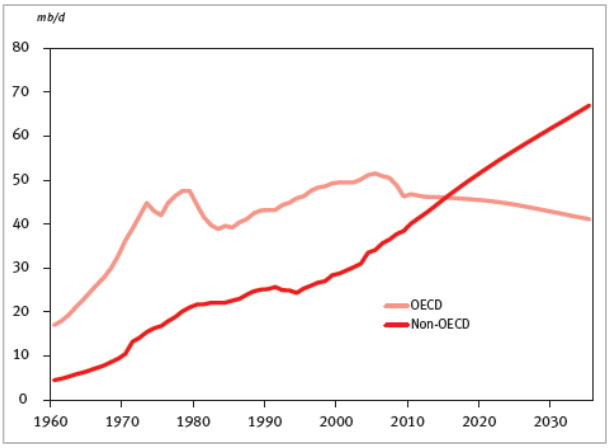


Abbildung 4: Prognose weltweite Mineralölnachfrage [4]

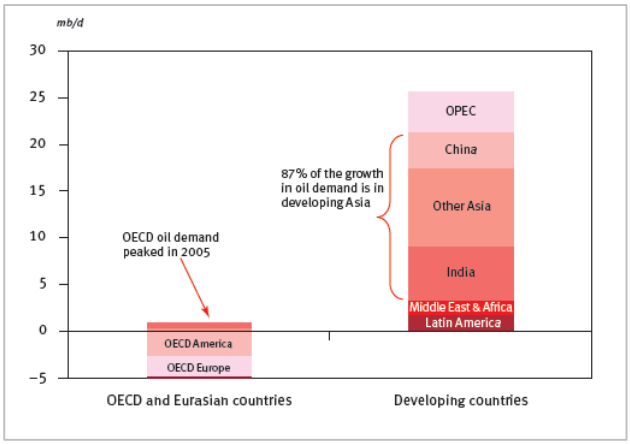


Abbildung 5: Prognose Mineralölbedarf 2035, nach Regionen [4]

Die Gesamtkapazität der Raffinerien waren in den letzten Jahrzenten ausreichend, um das geförderte Rohöl aufarbeiten zu können (siehe Abbildung 6), wobei die Auslastung der Anlagen im Bereich von achtzig bis neunzig Prozent lagen. Ausnahmen stellen hierbei die Länder der ehemaligen Sowjetunion, die seit deren Zusammenbruch wieder aufholten, wie auch der afrikanische Kontinent dar, der in den letzten Jahren stagnierte.

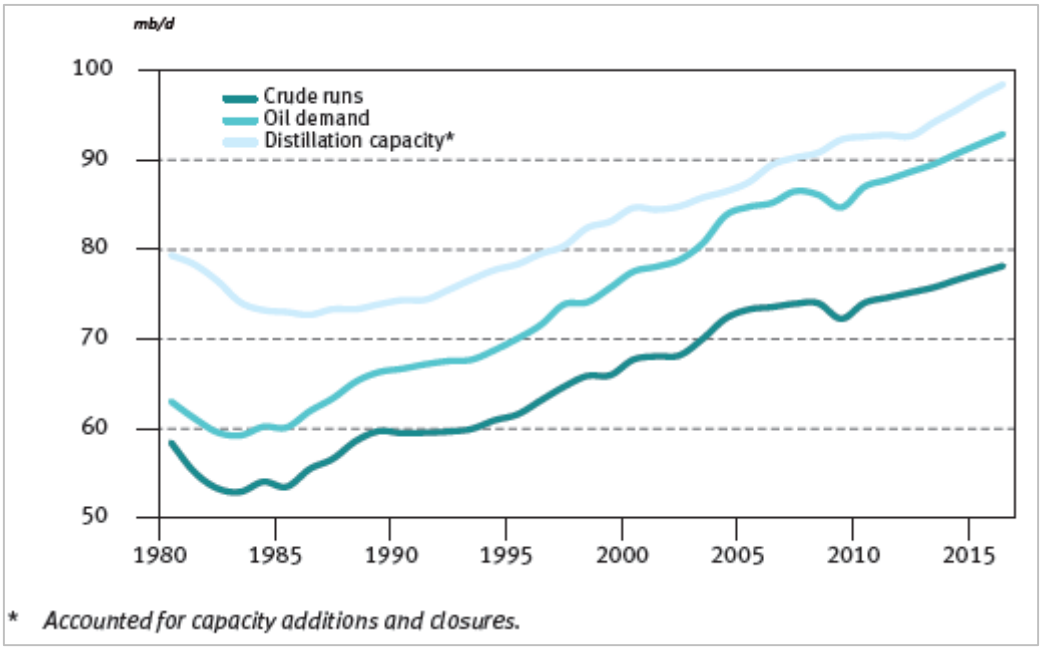


Abbildung 6: Entwicklung der Destillationskapazitäten und der Öl Destillat Nachfrage [4]

Als Abnehmer dominiert mengenmäßig der Verbrauchssektor Transport (Land, Luft und Wasser) und er wird voraussichtlich weiter Hauptabnehmer petrochemischer Produkte sein. Dieser Sektor stellt mit Benzin (*gasoline)*, Diesel (*gasoi)* und Kerosin (*kerosene)* mehr als die Hälfte des Bedarfs an Mitteldestillaten dar, die noch Flüssiggas (LPG, *Liquefied Petroleum Gas*) und eine breite Palette an restlichen Produkten umfassen.

Prognosen für die Nachfrage stellen für Raffinerien die Frage nach der Rentabilität bestehender Anlagen dar, genauso wie über Investitionen. Die aktuelle Lage weist darauf hin, dass Länder wie Europa und USA, eher am Halten oder gar am Abbau ihrer Raffineriekapazitäten interessiert sind,

während ein Mangel in China und im asiatischen Raum vorhersehbar ist. Einen Überblick über diese Prognosen der Produktnachfrage bietet Abbildung 7.

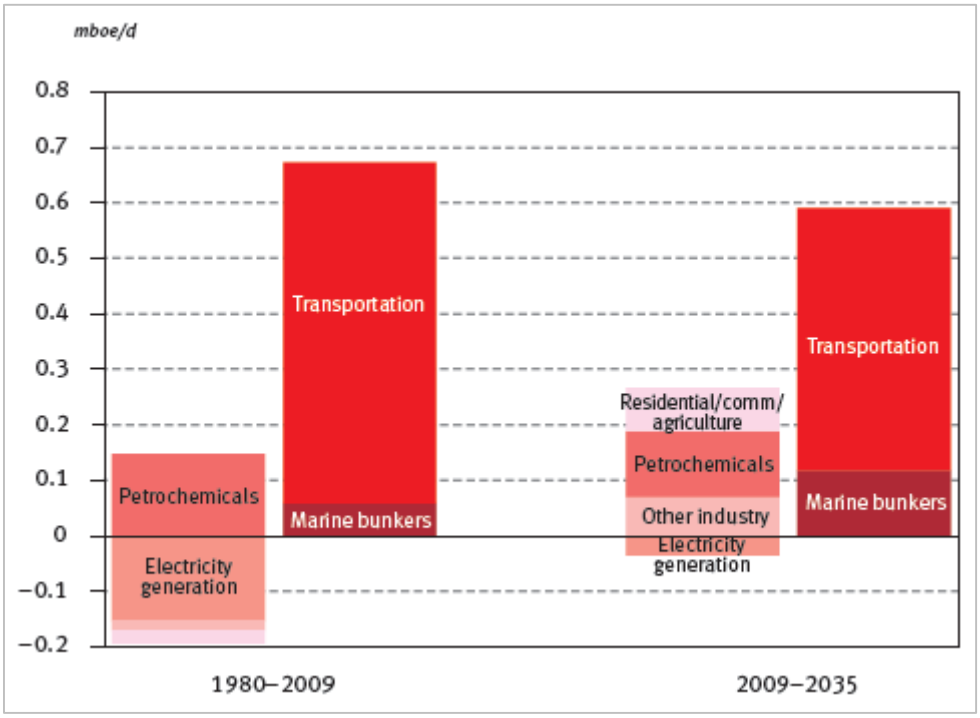


Abbildung 7: Prognose der Abnehmer Sparten von Raffinerie Produkten [4]

Wie sehr lokale Situationen das Raffineriewesen beeinflussen können, soll noch an zwei Beispielen erörtert werden.

- Beispiel Nigeria: als größter Exporteur von Rohöl und dessen Kondensaten (2012: 2,200,000 [bbl d^{-1}]) mussten im selben Jahr 84,000 der verbrauchten 270,000 [bbl d^{-1}] an Raffinaten importiert werden. Auch wenn theoretisch ausreichende Raffineriekapazitäten (445,000 [bbl d^{-1}]) vorhanden waren, sank deren Auslastung von 65 auf 18 [%], meist aufgrund betrieblichem Versagens, Vernachlässigung oder Sabotage [5].
- In Österreich sank in den letzten Jahrzehnten der Heizölverbrauch auf ein Sechstel, hingegen stieg jener von Erdgas um das sechsfache, um die benötigte Heizwärme bereit zu stellen [3].

1.1.4. Gewinnmargen der Raffination

Eine Vergleichsberechnung (Abbildung 8) für Gewinnmargen im Raffinerieprozess ergibt heutzutage durchschnittlich einen einstelligen US-Dollar Betrag pro Barrel. Dies vermag auf den ersten Blick gering wirken, für die Verarbeitung von über 159 Litern Einsatzstoff, jedoch muss hierbei auch der weltweit tägliche Durchsatz von über 76 Millionen Barrel (davon 37 in OECD Ländern) eingerechnet werden.

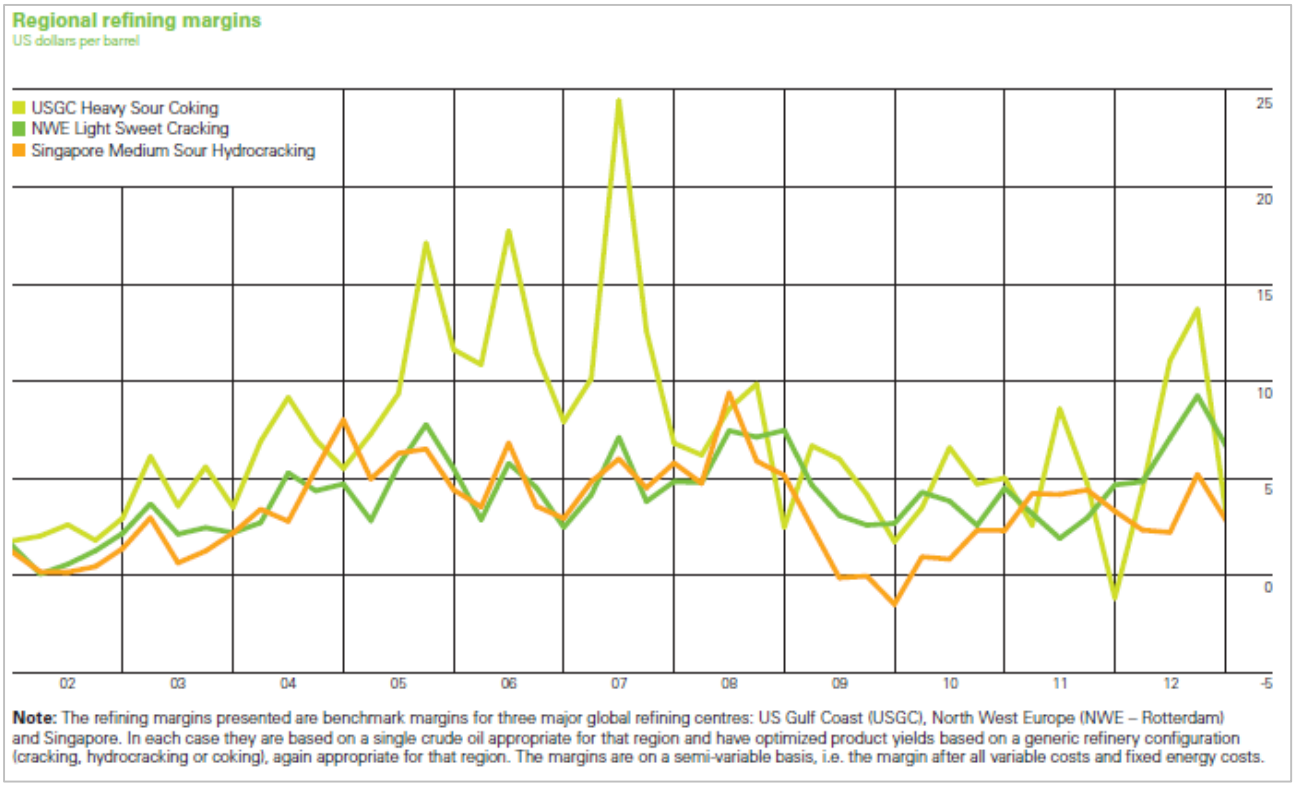


Abbildung 8: Modell der Gewinnmargen der Erdöl Raffination [1]

Aufgeteilt, divergiert die Gewinnspanne pro raffiniertem Barrel stark bei den unterschiedlichen Produkten. So gab beispielsweise der Bereich Raffinerien und Marketing (R&M) der OMV in Schwechat in den Jahren 2011-2012 eine Gewinnspanne von 3,15 bis 1,90 US-$ pro Barrel bekannt, wobei der Teilbereich der Petroolefine im selben Zeitraum eine Marge von 313-378 € pro Tonne lukrieren konnte [6].

1.1.5. Herausforderungen an die Raffineriewirtschaft

Die zukünftigen Herausforderungen an die Raffineriewirtschaft können in die folgenden Kernbereiche zusammengefasst werden: Der Weltenenergiebedarf wird steigen und fossile Brennstoffe werden aller Voraussicht nach einen wesentlichen Einflussfaktor beibehalten. Für die Raffineriebetreiber stellt sich die Aufgabe nach ausreichender Lieferfähigkeit des Ausgangsstoffes Rohöl, sowie ein rascher Wandel – im Verhältnis zu langfristigen Investitionen – bei der quantitativen, als auch qualitativen Nachfrage ihrer petrochemischen Produkte.

Zu Letzt, und nicht minder wichtig für den Erfolg einer Raffinerie, ist die Bereitstellung von qualifizierten und gut ausgebildeten Mitarbeitern. Wie im späteren Kapitel beschrieben, steigert sich die Komplexität von Raffinerieanlangen zunehmend. Auch wenn sich die Mitarbeiterzahl unterschiedlicher Betreiber bei äquivalenten Kapazitäten stark unterscheiden kann, nimmt sie allgemein mit dem Grad der Komplexität der Anlage zu [7].

1.2. Technologie der Mineralölraffination

1.2.1. Aufgabe und Überblick einer Erdölraffinerie

Aufgabe eine Mineralölraffinerie ist die Produktion von verwertbaren Produkten aus Rohöl. Das Raffineriewesen entwickelte sich von einfachen Destillationseinheiten, deren Wertschöpfung über die Kopfprodukte der Rektifikationskolonnen erfolgte. Die Bedeutung dieser „*topping refineries*“ ist eher historisch, heutzutage sind zumindest Verfahren zum Entschwefeln und zur Qualitätssteigerung der Produkte nachgeschalten. Sogenannte Hydroskimming Raffinerien haben „milde“ thermische Konversions- wie „milde“ Hydrierungsverfahren implementiert, die komplexesten Anlagen sind zusätzlichen mit katalytischen Crack Einheiten ausgerüstet. (Vergleichend hierzu Abbildung 9)

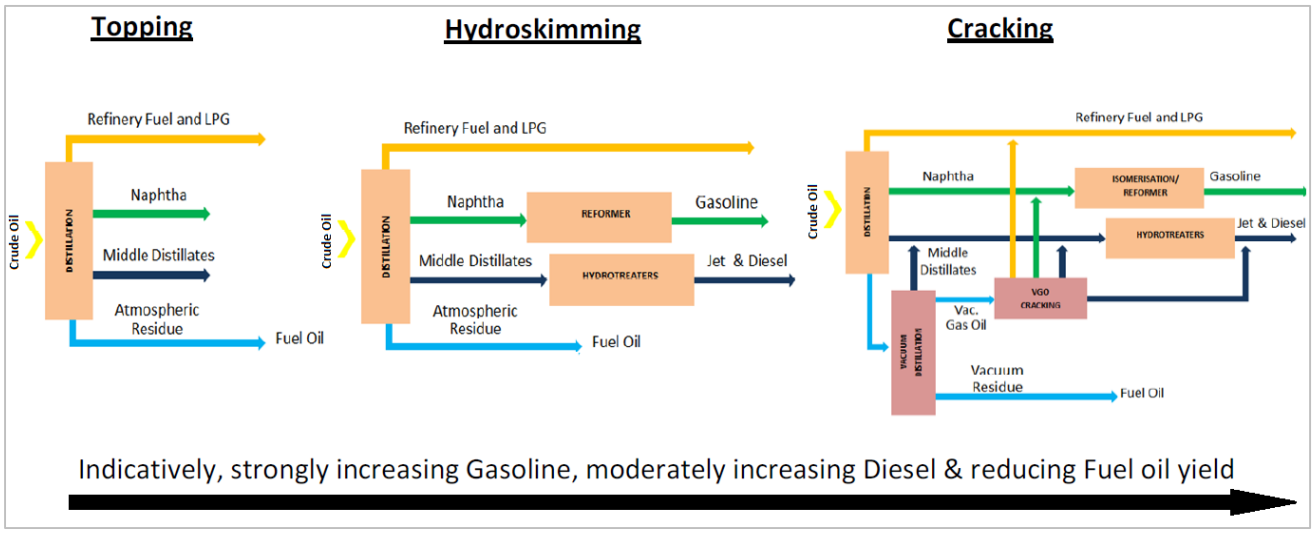


Abbildung 9: Steigerung der Anlagenkomplexität bei optimiertem Produktspektrum [8]

Der Gesamtprozess ergibt sich aus der Verknüpfung verschiedener Grundeinheiten (*operation units*), die die Verfahren der physikalischen Trennung, der chemischen Konversion und der Veredelung umfassen (siehe: Tabelle 1).

Tabelle 1: Allgemeine Unterteilung der Verfahrensprozesse innerhalb einer Raffinerie nach physikalischen und chemischen Prozessen

physikalische Separation	**chemische Konversion**	
	thermisch	**thermisch katalytisch**
Destillation Flüssigextraktion Entwachsen Deasphaltieren	Visbreaking Flexicoking delayed coking	katalytisches Cracken (FCC) Reforming Hydrokonversion (Hydrotreating, Hydrocraking) Alkylierung Isomerisierung

Ein übliches Verfahrensfließbild einer modernen Petroleum Raffinationsanlage ist in Abbildung 10 dargestellt.

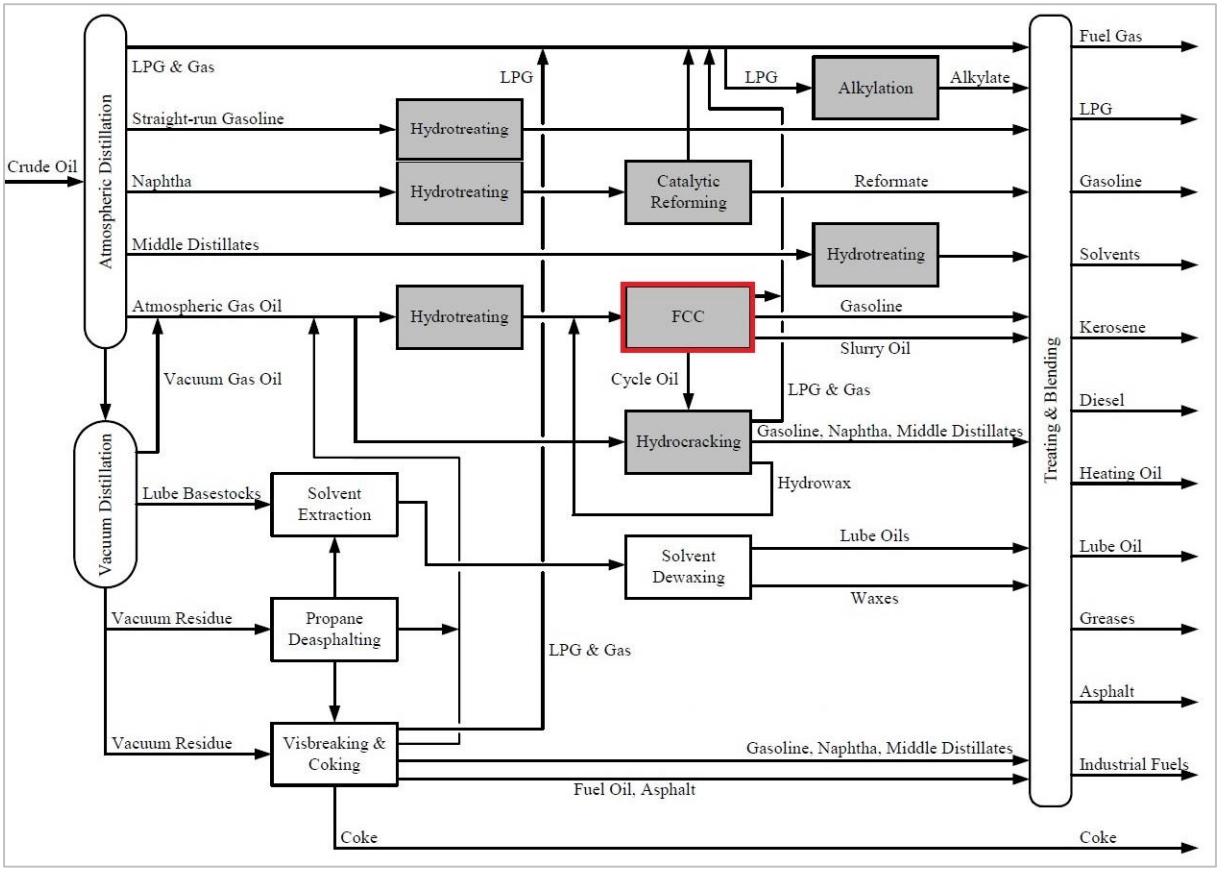


Abbildung 10: Verfahrensfließbild einer typischen Raffinationsanlage, katalytische Prozesseinheiten sind grau schattiert, die FCC-Einheit rot umrandet (Abbildung nach [9])

Der erste Verarbeitungsschritt für entsalztes Rohöl ist bei sämtlichen Raffinerieanlagen die fraktionierte Destillation unter Atmosphärendruck. Art und Anzahl der nachgeschalteten Operationseinheiten unterscheiden sich primär dadurch, ob die Separation oder die Konversion die Hauptaufgabe der jeweiligen Anlage ist.

Die erhaltenen Fraktionen aus den physikalischen Trenneinheiten, vor allem die der nieder- bis mittelsiedenden Schnitte, wären weder qualitativ noch quantitativ ausreichend, um den wirtschaftlichen Bedürfnissen nachzukommen, wobei ein Überschuss an hochsiedenden, langkettigen Kohlenwasserstoffe hinzukäme. Jenes bedingt weitere verfahrenstechnische Schritte, mit dem Ziel, das vorhandene Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenstoff der schwersiedenden Bestandteile zu erhöhen. Dies kann sowohl unter Beibehaltung, als auch durch konvertieren der Kohlenstoffanzahl der einzelnen Verbindungen geschehen. Solche Konversionsprozesse können durch die Massebilanz vereinfacht zusammengefasst werden, dass in ihrem Verlauf entweder Kohlenstoff aus- oder Wasserstoff eingetragen wird („*hydrogen in or carbon out principle*“ [10]).

Eine Übersicht dieser beiden grundlegenden Konversionsprozesse bietet Abbildung 11, in der die Lage und die konversionsbedingte Änderung des Wasserstoff-zu-Kohlenstoffverhältnisses beziehungsweise die durchschnittliche Kettenlänge der Kohlenstoffwasserstoffe der Stoffströmen im Raffinerieprozess eingezeichnet sind.

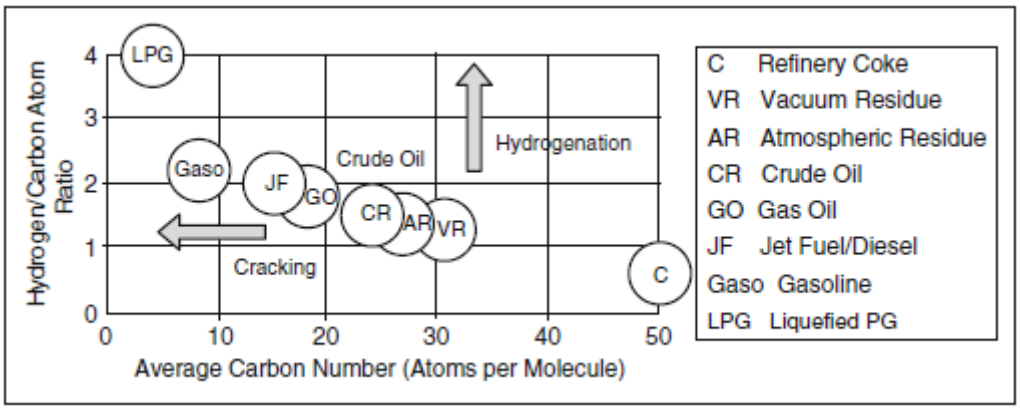


Abbildung 11: Stoffströme einer Raffinerieanlage und Konversionsprozesse mit ihrem Einfluss auf das Wasserstoff zu Kohlenstoff Verhältnis

Das generelle Produktspektrum einer Raffinerie ist in Abbildung 12 eingezeichnet. Die aufgelisteten Produktgruppen können von der Raffinerie als Handelswaren oder als intermediäre Einsatzstoffe innerhalb des Raffinerie Prozesses verwendet werden.

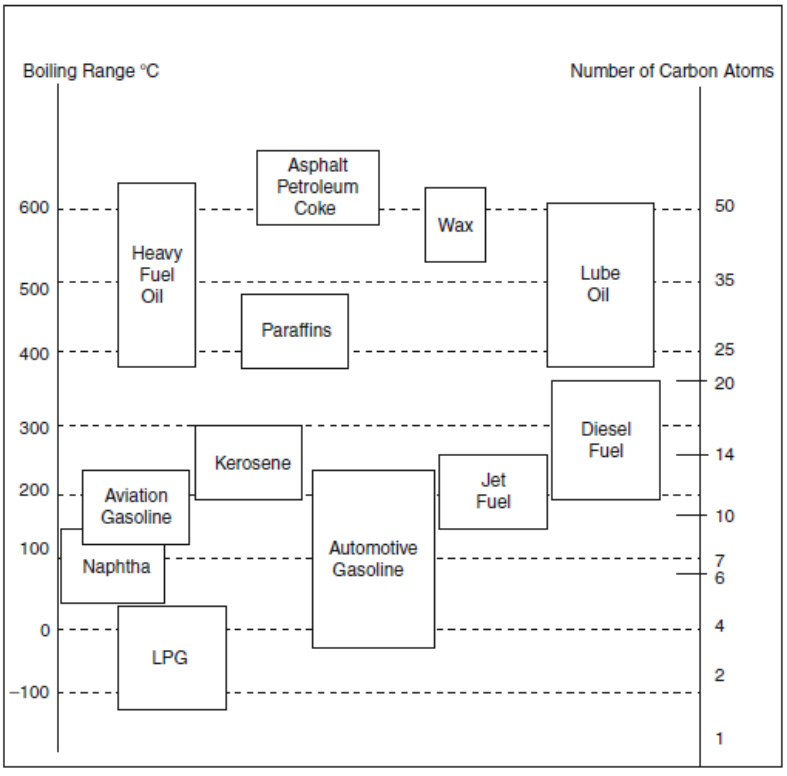


Abbildung 12: Generelles Produktspektrum einer Raffinerie und dessen Einteilung nach Siedebereich und Anzahl der Kohlenstoff Atome [11]

1.2.2. Grundeinheiten einer Raffinerieanlage

- Destillation

Aufgrund der Tatsache, dass sämtlicher Einsatzstoff durch diese erste Prozesseinheit geführt wird, sind sie die größten und betriebskostenintensivsten Verfahrensstufen einer Raffinerie. Sie können vielfältige Rohölsorten verarbeiten, wobei sie anlagentechnisch auf ein Scenario mit schwerem oder leichtem Feed ausgelegt sein können.

Das Rohöl wird in Bunkern gelagert, wo eine Abtrennung von der wässrigen Phase mittels Schwerkraft erfolgen kann. Die im Feed vorhandenen Salze, gelöst in Wassertröpfchen der Wasser-in-Öl Emulsion, werden durch elektrostatische Wasserabtrennung entfernt. Der Feedstrom wird anschließend zuerst über Wärmeaustauscher, dann mittels Öfen, abhängig von seiner Zusammensetzung, weiter erhitzt (330-385°C), bevor er siedend in die Rektifikationskolonne der atmosphärischen Destillationsanlage (CDU, crude distillation unit) eingetragen wird. Abgezogene Seitenströme, die direkt als Produkt vertrieben werden können, wurden historisch als *straight run* beziehungsweise als Rohprodukte bezeichnet. Die Betriebstemperatur, ein wichtiger Prozessparameter, wird durch die einsetzenden, unerwünschten thermischen Crackprozesse limitiert. Eine schärfere Trennung der atmosphärischen Rückstände erfolgt in Vakuumdestillationskolonnen bei rund 50 [mmHg], was ungefähr 67 [mbar] entspricht.

Da eine destillative Auftrennung von Einzelstoffen wirtschaftlich nur für Kohlenstoffwasserstoffe mit geringer Kohlenstoffatom-Anzahl realisierbar ist, müssen die erhaltenen Seitenströme immer als Stoffgemische von Kohlenstoffwasserstoff-Familien aufgefasst werden. Die gesetzten Schnittpunkte für die Siedefraktionen sind abhängig von der Ausführung der jeweiligen Raffinerie, eine typische Einteilung nach Siedebereichen ist Abbildung 10 und Abbildung 12 zu entnehmen.

- Desphaltierung

Beim Deasphaltieren (*solvent or propane deasphalting*) werden schwere Petroleum Fraktionen aus der Vakuumdestillation mit einem Lösungsmittel, üblicherweise flüssiges Propan, vermischt. Aus den in Lösung gegangenen Stoffen wird deasphaltiertes Öl (DAO, *deasphalted oil*) gewonnen, während die schwefel- und metallreichen Asphaltene zurückbleiben. DAO wird als Einsatzstoff für Schmierstoffe und zur Steigerung des leichten Ölanteils bei Crack Einheiten verwendet.

- Flüssigextraktion und Entwachsen

Bei der Flüssigextraktion (*solvent extraction*) werden die aromatischen Anteile der Schmierstofffraktion aus der Vakuumdestillation mittels organischem Lösungsmittel (z.B. NMP, N-methyl-2-pyrrolidone) abgetrennt. Das aus dem Raffinat erhaltene Öl wird anschließend entwachst (*solvent dewaxing*), in dem es zuerst in einem organischen Lösungsmittel (z.B. MEK, Methylethylketon) gelöst und anschließend abgekühlt wird. Mit fallender Temperatur beginnen hochmolekulare Paraffine, die Wachse, auszukristallisieren. Sie werden durch Filtration vom verbleibenden Schmieröl entfernt.

- Visbreaking, Flexicoking, Delayed Coking

Die Verfahren Visbreaking, Flexicoking und Delayed Coking basieren auf thermischen Crackprozessen, die bei Kohlenstoffwasserstoffverbindungen ab etwa 350 [°C] einsetzten können und dabei Koks abscheiden. Der Hauptparameter Temperatur steigt in Reihenfolge seiner Auflistung von 470 bis rund 570 [°C].

- Katalytisches Reforming

Beim katalytischen Reforming wird die schwere (C_6-C_{10}) Naphthafraktion mittels platinhaltigem Katalysator restrukturiert, so dass Aromate und iso-Paraffine gebildet werden. Das mit Reformat bezeichnete Gemisch besitzt dadurch eine gewünschte höhere Oktanzahl und kann auch als Feedstock für die Benzen-Toluen-Xylen Produktion eingesetzt werden.

- Isomerisierung

Beim Isomerisierungsprozess werden die Paraffine der leichten Naphthafraktion verzweigt, das zu einer Erhöhung der Oktanzahl führt. Zur Vermeidung der Benzen Bildung erfolgt der Schnitt aus der Naphthafraktion unterhalb der C_6-Komponenten Das katalytische Material ähnelt dem beim Reforming eingesetzten.

- Hydrotreating

Das Hydrotreating ist ein Reinigungsschritt, um Verunreinigungen abzutrennen oder umzuwandeln, die den nachfolgenden Prozess stören oder die Qualität des Produktes mindern. Er wird demnach entweder vor einer Konversionseinheit geschalten, oder um vorgegebenen Grenzwerte, wie für Schwefel, in einem Produktstrom zu erreichen.

Die Katalysatoren werden aus verschiedenen Metalloxiden hergestellt, je nachdem ob die zu berücksichtigenden Verunreinigung Metall-, Schwefel-, Stickstoff-, Sauerstoff- oder Chlorverbindungen, Wachse oder Aromaten sind. Ebenso werden beim Hydrotreating Olefine und ihre unstabilen Verbindungen gesättigt, die unter anderem die Lagerfähigkeit positiv beeinflussen.

Beim Hydrotreating werden erhebliche Mengen an Wasserstoff benötigt, die einen wesentlichen Anteil der Betriebskosten ausmachen.

- Hydrocracken

Beim Hydrocracken werden die schweren Destillationsfraktionen katalytisch sowohl gecrackt wie auch hydriert. Das erhöhte Wasserstoff-Kohlenstoff Verhältnis der erhaltenen mittelsiedenden Produkte wird über den Wasserstoffeintrag bilanziert.

Die eingesetzten Katalysatoren sind bifunktionell aufgebaut. Für den Part des Crackens werden saure Katalysatoren wie Zeolithen oder amorphe Aluminosilikate eingesetzt, für den der Hydrierung verschiedene Metallkatalysatoren. Durch Auswahl der katalytischen Komponenten und ihrem Verhältnis zueinander kann gezielt die Aktivität und Selektivität des bifunktionellen Katalysators geregelt werden.

- Alkylierung

Bei der Alkylierung (*alkylation*) werden Olefine mit iso-Butan katalytisch über Mineralsäuren alkyliert. Es wird ein sogenanntes Alkylat von hoher Oktanzahl erhalten. Die Ausgangsstoffe stammen aus dem FCC- und *delayed coking* Prozess.

- Katalytisches Cracken mittels Wirbelschicht (FCC)

Beim FCC-Prozess (*fluid catalytic cracking*) wird Vakuum- wie Atmosphärengasöl katalytisch über Zeolithe in einer Wirbelschicht gecrackt. Die Hauptprodukte sind Benzin, sowie Gasöle und Raffineriegase.

Weiteres hierzu wird in folgenden Kapiteln erläutert.

1.2.3. Charakterisierung Einsatzstoff und Produkte

Die Zusammensetzung von Rohöl ist von der Ölsorte abhängig und unterliegt, wie bei „natürlichen“ Rohstoffen üblich, gewissen Schwankungsbreiten.

Je nach Notwendigkeit werden zur Klassifizierung des Rohöls oder dessen Produkte physikalische oder chemische Charakteristika verwendet. Die Methoden zu ihrer Bestimmung unterliegen heutzutage im Allgemeinen einer internationalen Normierung, wie durch das Deutsche Institut für Normierung (DIN) oder dem ASTM-International (*American Society for Testing and Materials*). Sie stellen leicht zugängliche Verfahren für die kommerzielle Bewertung dar.

In der Praxis erweist sich eine Beschreibung von Rohölen mittels einem einzigen Parameter nur beschränkt einsatzfähig, da er sich trotz unterschiedlicher Rohöle ähneln kann et vice versa. J. Speight schreibt hierzu von einer offensichtlichen und widersprüchlichen *similarity and diversity of crude oil* [12].

Für praktische Berechnungen und theoretische Überlegungen im Raffinerieprozess wurde anhand charakteristischer Parameter eine Reihe von Korrelationen aufgestellt. Für Fraktionen mit einem Molekulargewicht kleiner 300 [g mol^{-1}] zeigt sich, dass Modelle mit zwei charakteristischen Parametern meistens ausreichend sind, um Aussagen und Vorhersagen treffen zu können. Diese Parameter umfassen die leicht zugänglichen Messwerten Siedetemperatur, Molekulargewicht, kinematische Viskosität, Dichte, Brechungsindex sowie das Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff. [13].

Für diese Arbeit bedeutende Charakteristika werden im Folgenden erläutert.

1.2.3.1. Chemische Zusammensetzung

Die Elementaranalysen der angebotenen Rohölsorten besitzen trotz ihrer unterschiedlichen Herkunft eine gewisse Ähnlichkeit, wie sie in Tabelle 2 aufgelistet sind.

Tabelle 2: chemische Zusammensetzung von Rohöl [14]

chemisches Element	Gewichts Anteil	
Kohlenstoff	83,0 – 87,0	[m%]
Wasserstoff	10,0 – 14,0	[m%]
Schwefel	0,05 - 6,0	[m%]
Stickstoff	0,1 – 0,2	[m%]
Sauerstoff	0,05 – 2,0	[m%]
Nickel	< 120	[ppm]
Vanadium	<12000	[ppm]

Die Hauptbestandteile Kohlenstoff und Wasserstoff variieren in einem relativ engen Bereich. Dennoch setzte sich eine Einteilung auf Edukt Seite nach diesem Verhältnis nicht durch, wie sie im Bereich der Kohlen erfolgte.

Die beiden chemischen Hauptbestandteile bilden Kohlenstoffwasserstoffverbindungen mit unterschiedlichen Anteilen an Paraffinen (lineare und verzweigte Alkane), Naphthenen (cyclische Alkane, zumeist aus fünfer oder sechser Ringen aus Kohlenstoff), sowie Aromaten (Benzenderivaten und polyaromatische Verbindungen) und nachweisbaren Spuren an Olefinen (ungesättigte, nicht aromatische Kohlenstoffwasserstoffe) [15]. Mögliche Variationen der Zusammensetzung der

chemischen Gruppen der Kohlenwasserstoff Verbindungen von Rohöl bietet Abbildung 13, in der auch die zugehörigen Siedepunkte angegeben sind und die Bezeichnung „leichtes“ und „schweres“ Rohöl verdeutlicht wird.

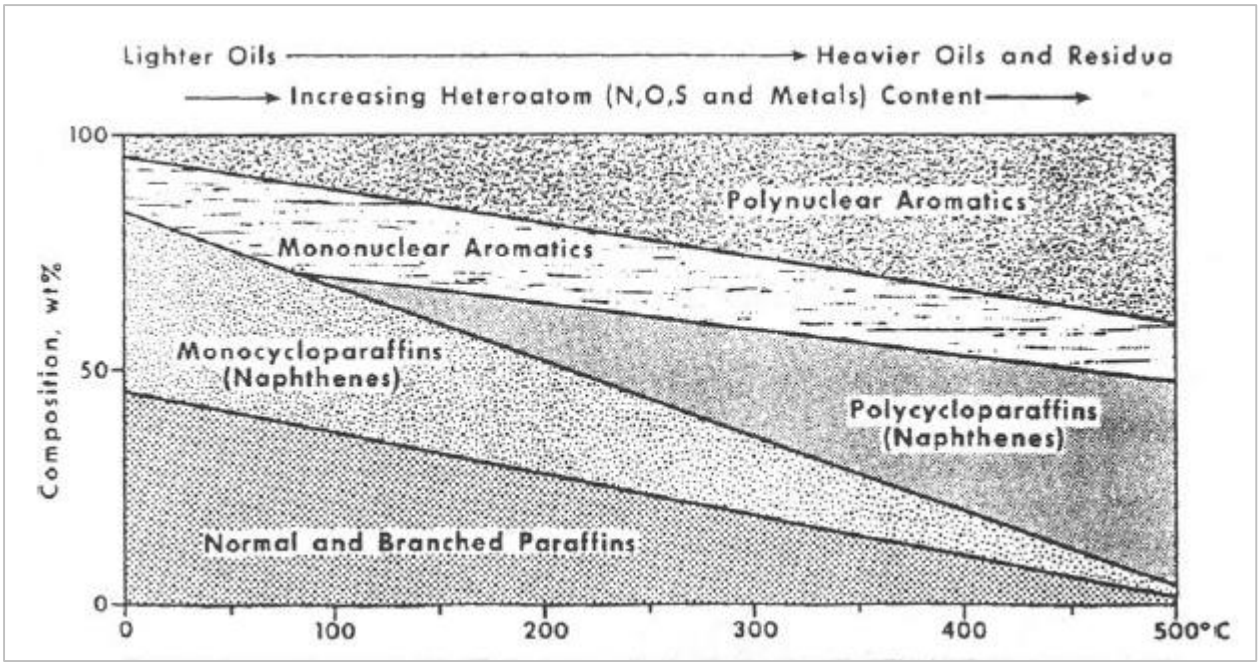


Abbildung 13: Zusammensetzung von Rohöl und Siedebereich der chemischen Gruppen

In geringeren Mengen sind Verbindungen mit Metallen vorhanden, wie Nickel, Vanadium und Natrium, sowie Verbindungen mit ein oder mehreren Heteroatomen mit Schwefel, Stickstoff oder Sauerstoff. Sie sind im Allgemeinen unerwünschte Komponenten und müssen auf Grund von zu erwartenden Störungen im Prozess, Qualitätsminderungen in Produkten oder vorgegebenen Umweltauflagen entfernt oder vermindert werden.

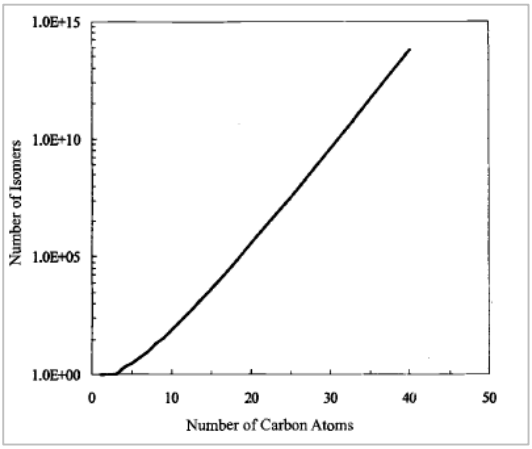


Abbildung 14: Anzahl der Isomere von KWs in Abhängigkeit der Kohlenstoff Anzahl [13]

Die Anzahl der Kohlenstoffatome in einer Kohlenstoffwasserstoffverbindung ist theoretisch unlimitiert. Mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome nimmt die Zahl der möglichen Isomere exponentiell zu (siehe Abbildung 14). Aufgrund dieser Vielfalt werden die Kohlenstoffwasserstoffverbindung je nach praktischem Zweck zusammengefasst. Die Einteilung erfolgt nach Kohlenstoffanzahl oder entsprechend dem Verwendungszweck der Produkte (siehe Abbildung 12 und Abbildung 13).

1.2.3.2. Physikalische Eigenschaften

- Siedetemperatur und Siedekurven

Der Siedepunkt eines flüssigen Reinstoffes ist durch die Siedepunktkurve seines Druck-Temperatur-Phasendiagramms gegeben. Im Weiteren wird sich der Begriff Siedepunktkurve nur mehr auf den Verlauf bei einer isobaren Destillation beziehen.

Einen üblichen Siedeverlauf von Rohöl gibt Abbildung 15 wieder, Abbildung 12 listet die abdestillierbaren Stoffgemische mit ihren jeweiligen Siedebereichen auf. Bei Siedekurven muss zwischen einem batchweise kontinuierlich aufgenommenen Verlauf und diskreten gemittelten Siedetemperaturen von Fraktionen unterschieden werden.

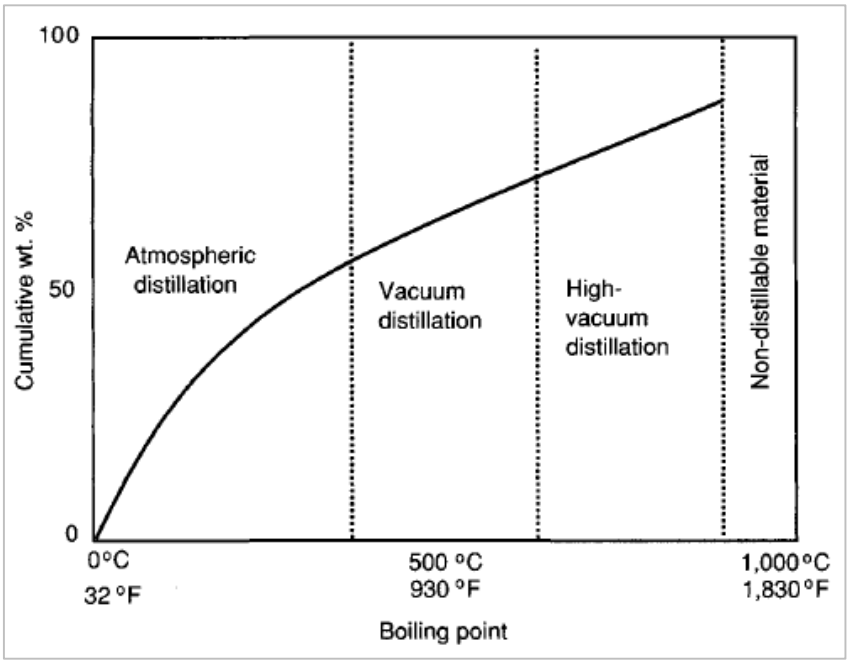


Abbildung 15: auf Atmosphärendruck bezogener Siedeverlauf bei destillativer Trennung von Rohöl [12]

Bei der destillative Auftrennung von Rohöl im Raffinerieprozess liegt auf Grund der hohen Anzahl an Isomeren eine enge Verteilung der Siedepunkte vor, wie überschneidende Bereiche der Produktklassen (vergleichend hierzu Abbildung 12). Dies und die Limitierung der Trennstufen realer Rektifikationskolonnen führen dazu, dass die abgezogenen Seitenströme und der Sumpf immer eine Multi-Komponenten Mischung darstellen.

- Dichte

Die Dichte eines Stoffes ist durch sein relatives Verhältnis zur Dichte von Wasser bei jeweils gleicher Temperatur definiert. Innerhalb der Kohlenstoffwasserstoffe besitzen Aromaten die höchste und Paraffine die niedrigste Dichte. Sie ist, wortwörtlich, bei sogenannten „leichten" Ölen geringer und vice versa bei „schweren" (siehe hierzu Abbildung 16). Die vom American Petroleum Institut definierte °API-Dichte dreht diese Aussagen um, da sie auf dem reziproken Wert der spezifischen Dichte bei 60° Fahrenheit beruht.

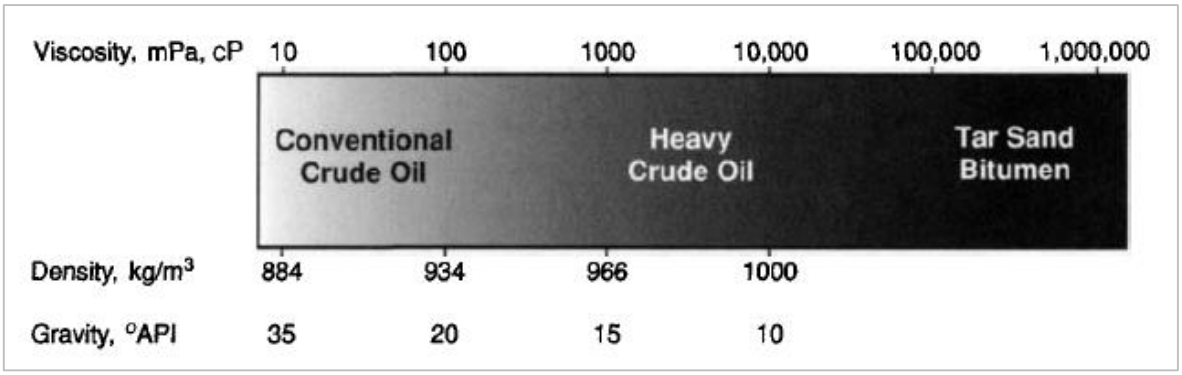


Abbildung 16: Dichte und Viskosität von Rohölen [12]

Formel 1: Dichte nach ASTM (D1298)

$$°API = \frac{141{,}5}{Dichte\ (60\ °F)} - 131{,}5$$

- Oktanzahl

Die Oktanzahl stellt einen Vergleichswert bei Benzin dar, der dessen Klopffestigkeit in Ottomotoren beschreibt. Unter Klopfen wird das hörbare Geräusch verstanden, das bei einer frühzeitigen, unkontrollierten Selbstzündung entsteht. Das Zündverhalten eines Treibstoffes wird mit Prüfmotoren ermittelt und einem Referenzgemisch äquivalenten Verhaltens zugeteilt. Das Referenzmaterial ist ein Gemisch aus n-Heptan und Isooktan, dessen prozentuale Volumen Zusammensetzung als Oktanzahl definiert wird. Durch Extrapolation werden Oktanzahlen über 100 erfasst.

Je nach Prüfbedingungen werden verschiedene Oktanzahlen definiert: die Motor-Oktanzahl (MOZ, MON *motor octane number*) bei hoher Motorlast, sowie die Erforschte Oktanzahl (ROZ, *researched octane number*) bei geringer Motorlast.

Da sich die Oktanzahl von Benzin aus der Summe seiner Bestandteile ergibt, kann sie bei Bedarf durch Zusätze (wie Ethyl-tertiär-Butylether, ETBE) oder Mischen (*blending*) von Produktströmen aus Prozesseinheiten angepasst werden. Der jeweilige Gehalt an Olefinen und Aromaten spiegelt sich in der Oktanzahl wieder.

1.2.4. Der FCC-Prozess

1.2.4.1. Entwicklung des FCC-Prozesses

Untersuchung und Verwendung von katalytisch aktivem Material für Crackprozesse in der Erdölraffination begannen Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts. 1911 wurde von Ubbelode und Voronin die katalytische Aktivität von Tonerden und deren Nutzung entdeckt, und ab Ende der zwanziger Jahre von Eugene J. Houdry um deren Aktivierungen mittels Säuren erweitert. Gegen Ende der dreißiger Jahre realisierte E.J. Houdry die erste kommerzielle Anlage, die auf einem mehrteiligen System aus Festbettkammern beruhte, in welchen jeweils getrennt die Crack-, Strip- und Regenerierzyklen stattfanden. Die Ergebnisse waren damals qualitativ wie quantitativ beachtlich, und das Verfahren nach Houdry wurde in den folgenden Jahrzehnten weiter optimiert, jedoch während des Siegeszuges der Wirbelschichttechnologie vom Markt verdrängt.

Die durch den Einsatz von Wirbelschichten erkannten Vorteile und gewonnenen Erfahrungen konnten auch in einer Vielzahl anderer industriellen Anlagen übernommen werden, so dass zur heutigen Zeit die überwiegende Mehrheit der Chemieerzeugnisse mittels katalytischer Prozesse hergestellt werden. Im Bereich des Raffinerie-Prozesses erfolgten, und erfolgen immer noch, stetige Weiterentwicklungen. Ihre historische Entwicklung ist in Abbildung 17 abgebildet. In Folge der früheren geopolitischen Interessen und der vorhandenen Patente gibt es von Betreiber zu Betreiber unterschiedliche technische Bauweisen.

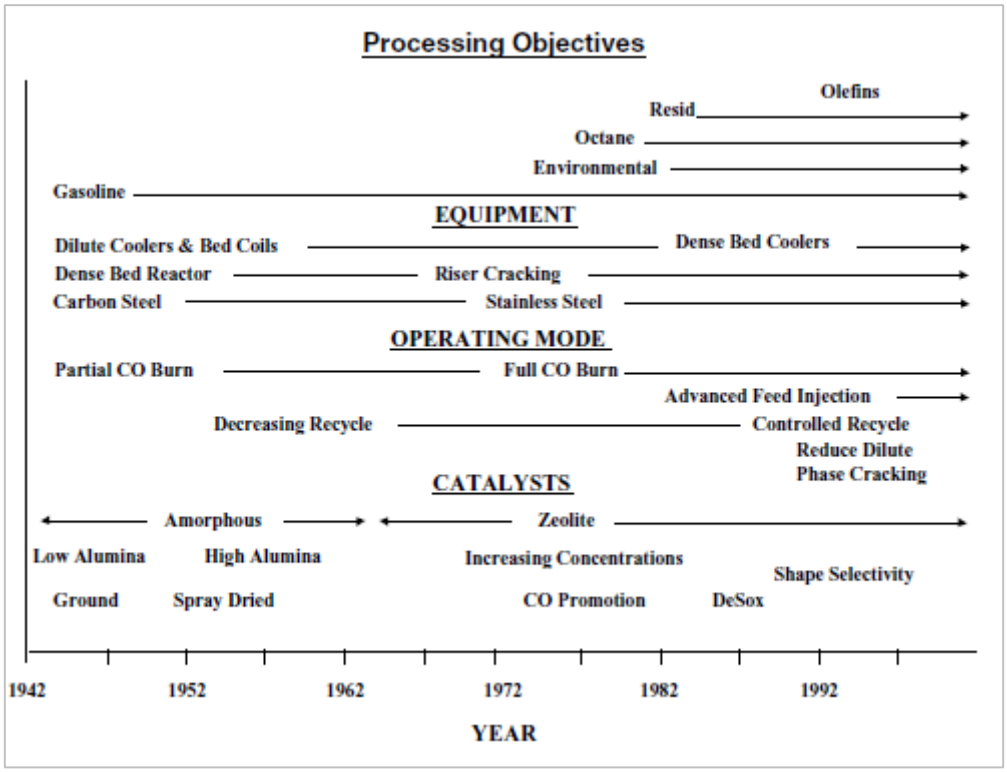


Abbildung 17: Historische Entwicklung der Apparatur und Einsatzstoffe im FCC-Prozess [15]

Die erste großtechnische Realisierung des katalytischen Crackprozesses mittels Wirbelschicht (*fluid catalytic cracking*, FCC) verfolgte die damalige *Standard Oil of New Jersey*. 1942 legten sie mit ihrer Anlage PCLA#1 in Baton Rouge (Louisiana, USA) den ersten Grundstein für diese kommerzielle Fließbett-Anwendung.

Der fluidisierte Zustand in den verwendeten Reaktoren erlaubte sowohl den Transport von Wärme, wie auch des Katalysators wie bei kommunizierenden Gefäßen und ermöglichte einen kontinuierlichen Betrieb der Anlange. Des Weiteren ermöglichte die cyclische Regeneration des Katalysatormaterials besser und zielgerichteter auf das Problem der Inaktivierung des Katalysators durch die prozessbedingte Koksablagerungen eingehen zu können.

In den fünfziger Jahren wandelte sich der Reaktorkessel zu einem Steigrohr, dem *feed riser*, als einzigem Reaktorraum. Dieses grundlegende Konzept findet sich heutzutage in allen Anlagen der unterschiedlichen Betreiber wieder. Spätestens in den Sechzigern wurde das Cracken von immer schwerer werdenden Einsatzstoffen umgesetzt, mit entsprechend steigenden Anforderungen an das Anlagenmaterial und den Katalysator, vorwiegend aufgrund höherer Betriebstemperaturen. Vor allem die erlangten Erkenntnisse im Bereich der Katalyse ermöglichten weiterführende Fortschritte. Anfänglich wurden natürlich vorkommende Tonerden als katalytisches Material verwendet, dessen amorphe Struktur ein relativ inaktives Verhalten aufweist und große Mengen an ungecracktem Feed mussten daher in Kreis geführt werden.

Ab den sechziger Jahren konnte durch die Synthese von Zeolithen begonnen werden, zielgerichtet auf die katalytische Selektivität und Aktivität einzugreifen. Durch Verwendung vielfach aktiveren Bettmaterials fiel anlagentechnisch weit weniger ungecrackter Feed an, jedoch wurde die Störung des Prozesses durch verbleibende Koksablagerungen am Katalysator ausgeprägter.

Mit den Neunzigern kam der sogenannte *deep catalytic cracking process* auf, wie dessen Weiterentwicklung zum *catalytic pyrolysis process*, da gasförmige Produkte eine immer größer werdende Wertschöpfung erfuhren. Das Hauptaugenmerk lag anfänglich auf Propen – umgangssprachlich auch Propylen bezeichnet – für die Polymerisation zu Polypropen („Polypropylen“) gefolgt von einer wachsenden Anzahl petrochemischer Produkte wie Butene und aromatischer Verbindungen. So gibt es unter Anderem heutzutage spezielle Petro-FCC Einheiten, wie von der Firma UOP, mit einer Propylen Ausbeute von über zwanzig Massenprozent und nachgeschalteter Benzen-Toluen-Xylene Gewinnung aus der Flüssigfraktion.

Ein weiteres Anwendungsgebiet, das in der Forschungsgruppe *„fluidized bed systems and refinery technology*“ am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften der Technischen Universität Wien untersucht wird, ist der Einsatz und das Potential alternativer Einsatzstoffe für den FCC-Prozess. Erfolgreiche Möglichkeiten bieten hierbei nachwachsende Rohstoffe, vor allem pflanzliche Öle, so wie das Upcycling von anfallenden Kunststoffresten.

1.2.4.2. Der FCC-Prozess in der Raffinerie

Abbildung 18 stellt den schematischen Ablauf einer FCC-Einheit dar. Die Einheit lässt sich in zwei FCC-Prozessbereiche aufteilen, einem Reaktor- und einem Regenerator-Teil, verbunden mit einem Leitungs- und Steuerungssystem, sowie einem nachgeschalteten Bereich zur Fraktionierung der Produkt Gase.

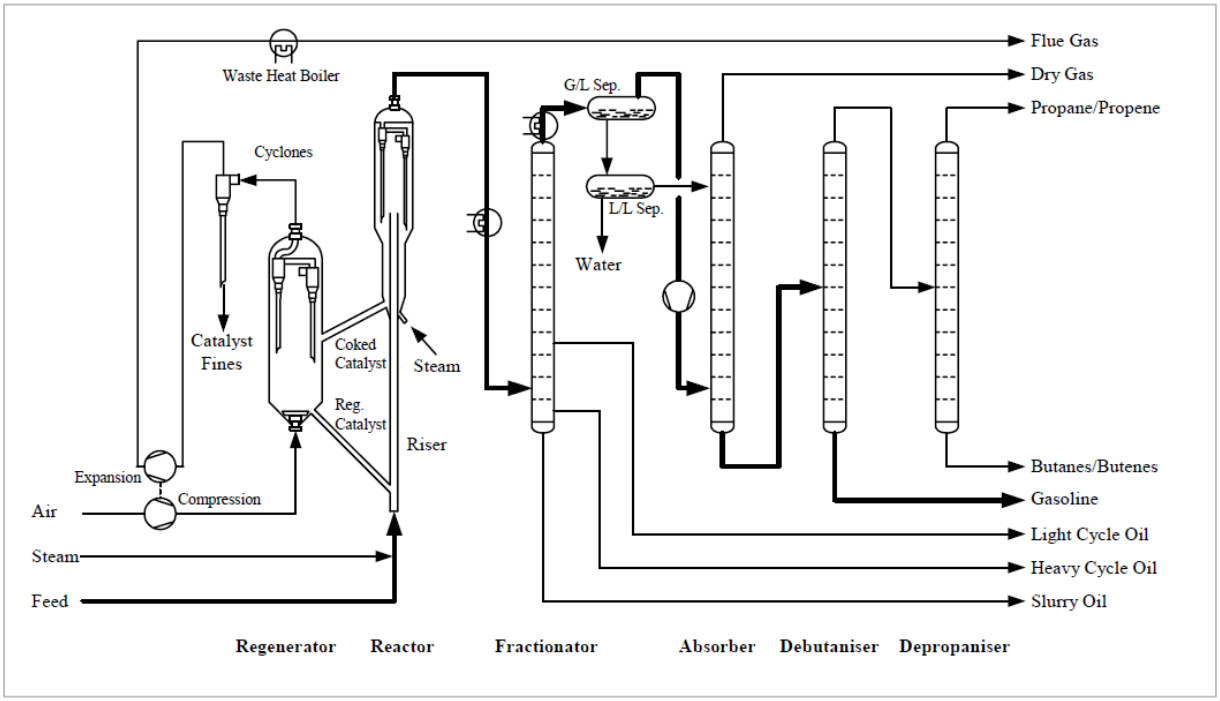


Abbildung 18: Schema einer FCC-Einheit, bestehend aus einem Reaktor- und Regenerator Bereich, wie nachgeschalteter Fraktionierung der Produktgase [10]

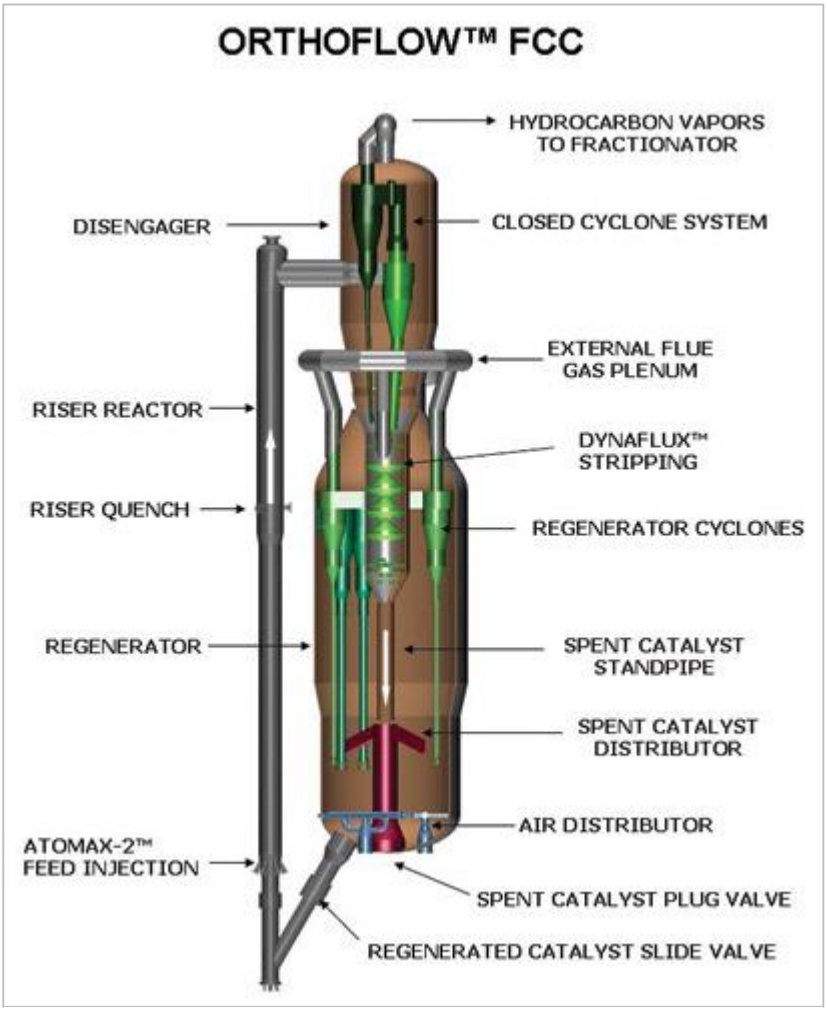


Abbildung 19: Lizensierte FCC-Einheit „Orthoflow" der Firma KBR

Der Prozessablauf eines FCC-Reaktors wird im Folgenden anhand des kompakten Modells „Orthoflow" der Firma KBR[2] beschrieben (Abbildung 19), in dem der zyklische Verlauf des katalytischen Bettmaterials einmal nachvollzogen wird. Solch ein Bettmaterialzyklus wird hier willkürlich beim Feed Einleitungssystem (*feed injection*) begonnen, wo heißes, regeneriertes Katalysatormaterial mit vorgewärmten Feed in Kontakt gebracht wird. In diesem Reaktionsbereich wird vorausgesetzt, dass dort virtuell sämtliche, endothermen Crackprozesse ablaufen. Er stellt somit den wichtigsten Bereich dar. Idealerweise verdampft der Feed nach dem Einleiten sofort, wobei die Reaktionstemperatur erreicht und sich eine aufsteigende Kolbenströmung bildet, in der die Crackprozesse ablaufen. Die im Riser Reaktor aufsteigende, heterogene Gas-Partikel Mischung strömt im Kopfbereich des Reaktors (*disengager*) aus, wo Einbauten und Massekraftabscheider (*cyclone system*) eine partikuläre Trennung vollziehen. Die abgetrennten Kohlenstoff-Wasserstoff Dämpfe werden dem Produktstrom der fraktionierten Auftrennung zugeführt. Das vom Zyklon zurückbleibende Bettmaterial in einem Striper-System überführt, wo es mittels Dampf von nutzbaren Kohlenwasserstoffen befreit wird. Das verbrauchte Bettmaterial (*spent catalyst*) wird anschließend über einen Verteiler in den Regeneratorbereich eingetragen. Dort werden die kohlenstoffreichen Rückstände des von der Katalyse stammenden Koks, die das katalytische Potential des Bettmaterials hemmen, unter Sauerstoffatmosphäre (Luft) abgebrannt. Ein Ventilsystem regelt das Ausscheiden alten Bettmaterials, sowie den Massestrom an regenerierten Katalysator (*regenerated catalyst slide valve*) zum Riser, wodurch sich dieser Bettmaterial Zyklus wiederholt. Solche ein beschriebener Bettmaterialzyklus wiederholt sich bei einer Großanlage üblicherweise einhundert bis vierhundert Mal am Tag. [15]

Die Katalysatoraktivität kann durch abgelagerten Koks, wie auch durch Schädigungen am Katalysator selbst, auf Grund hoher Temperaturen oder Katalysatorgiften, beeinflusst werden. Eine Überwachung und sukzessive Erneuerung des katalytischen Bettmaterials ist eine Voraussetzung, um die Produktselektivität gewährleisten zu können. Überschlagsmäßig kann mit einem Pfund Katalysator pro

[2] KBR – Kellog, Brown and Root

Barrel Feed gerechnet werden, so dass etwa ein fünf prozentiger Anteil des Bettmaterials aus der FCC-Einheit ausgeschieden wird. Jene Raffinerie, in der Nektor™ eingesetzt wird, verbraucht rund ein dreiviertel Kilogramm an neuem Katalysator pro Tonne Feed. Dies entspricht einem durchschnittlichen, täglichen Bedarf von dreieinhalb Tonnen Bettmaterial.

1.2.4.3. Kontrolle und Steuerung der FCC-Einheit

Zur Überwachung und Kontrolle des komplexen Prozesses einer FCC-Einheit werden vorwiegend lokale Temperaturen und Druckdifferenzen herangezogen. Mit Hilfe von Computermodellen und Erfahrungswerten sind sie entscheidend für die Führung und den Feinabgleich der FCC-Anlage, um die gesetzten Ziele zu erreichen. Schematisch ist dies in Abbildung 20 abgebildet. Die Zielsetzungen (*targets, economics*) können auf einer Maximierung des betrieblichen Gewinns, des Feed Durchsatz, der Gesamtkonversion des Feeds oder der Konversion einer einzelnen Wertstoffgruppe wie Olefine, Benzin oder LCO ausgerichtet sein.

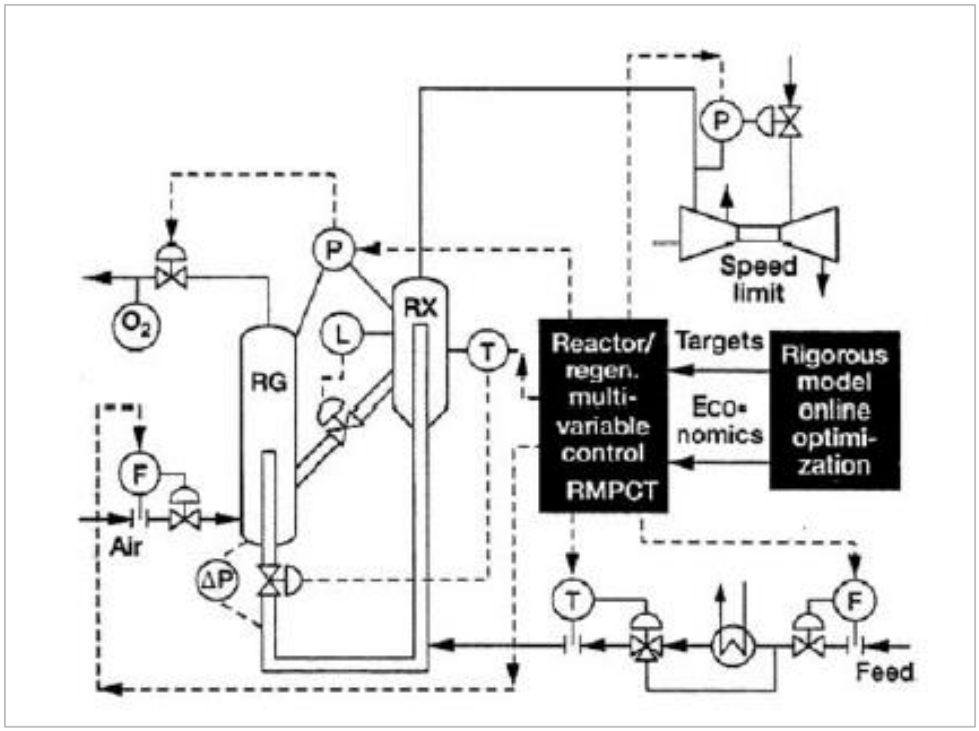


Abbildung 20: Kontrolle und Steuerung der Zielsetzungen im FCC-Prozess [15]

Die Prozess Variablen einer FCC Einheit ergeben sich zum einen aus ihrem Design, zum anderen durch die Manipulationen während des Betriebes. Die Betriebs-Variablen können aus Sicht des Anlagenoperators in unabhängigen oder abhängigen Variablen unterteilt werden. [16]

- Die unabhängigen Betriebsvariablen können direkt kontrolliert werden, und umfassen die Temperatur im Riser-Austritt, die Recycling-Raten des schweren Flüssigproduktes im zugeführten Feed, wie dessen Vorwärm-Temperatur, den Anteil an ausgetauschtem Katalysatormaterial und den gesetzten Schnittpunkt zwischen der Benzin und LCO Fraktion.
- Die abhängigen Betriebsvariablen stellen jene Parameter dar, auf die der Operator keinen direkten Einfluss nehmen kann, wie die Temperatur im Regenerator, die Konversion oder das Verhältnis des eingesetzten Katalysator- zum Feed-Massenstrom, das sogenannten C/O-

Verhältnis (*catalyst to oil ratio*).

Variablen die vom Design der Anlagenteile beeinflusst werden, sind unter anderem die Dispersion des Feeds durch Injektionsdüsen, die Führung der Verbrennung im Regeneratorbereich durch vollständige oder partielle CO Verbrennung, mögliche Einbauten zur Wärmeabfuhr im Regenerator, die Vorwärmer des Feeds, sowie die Drücke im Regenerator und Gasabtrennungsbereich.

Die Temperatur im Reaktionsbereich, des *feed risers*, wird maßgeblich von der Menge an heißem, regenerierten Katalysator vorgegeben. Üblich sind Temperaturen von 490-560 [°C], durch ein Ventilsystem kann sie abhängig vom zugeführten Enthalpiestrom des regenerierten Bettmaterials variiert werden.

Einer Erhöhung der Riser-Temperatur führt ebenso zu einer gesteigerten Regenerator-Temperatur, aufgrund des wärmeren Bettmaterials und einer verstärkten Ablagerung von Koks. Nach Wiederherstellung eines Gleichgewichtszustandes liegen höhere Umlaufraten mit höheren Reaktionstemperaturen vor, die eine Steigerung der Konversion mit sich bringen, vor allem im Bereich C_3- und Trockengas, sowie eine Erhöhung der Oktanzahl im Benzinanteil. [16]

Die Überwachung der Druckdifferenz vor der Produktgasableitung und im Regenerator-Bereich vor der Rauchgasableitung dient dazu, eine konstante Druckdifferenz für das Reaktor-Regenerator System zu gewährleisten und so eine optimale Zirkulation des Bettmaterials zu erreichen.

Die Einleittemperatur des Feedstroms nimmt ebenso Einfluss auf die ersten Momente des Kontakts mit dem Katalysator und den resultierenden Reaktionstemperaturen. Sie ist nach oben durch einsetzende thermische Crackprozesse begrenzt, die im Worst-Case-Szenario zu einem Verkoken der Zubringerleitungen führen.

Die Temperatur im Regenerator-Bereich ergibt sich aus Art und Menge der Kohlenstoffverbindungen, sowie der Führung der Verbrennung durch vollständige oder partielle Verbrennung zu Kohlenstoffmonoxid. Eine vollständige Oxidation von Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid erfolgt bei Reaktortemperaturen von 690-732 [°C], die partielle bei 620-675 [°C] ([15]. Der thermischen Belastung von Material und Katalysator steht hierbei die Notwenigkeit einer nachgeschalteten Verbrennung der Abgase gegenüber. Eine gestufte Verbrennung bei der die anfängliche Verbrennungsrate durch einen niederen Sauerstoff Partialdruck kontrollierter wird, bietet auch einen vorteilhafteren Abbrand der rascher reagierenden Wasserstoffverbindungen. Durch sie kann Feuchtigkeit im Regenerationsprozess entstehen, die sich bei diesen Temperaturen destruktiv auf den Katalysator auswirken kann.

1.2.4.4. Einsatzstoffe und Produkte des FCC-Prozesses

Den ursprünglichen Feed Stock einer FCC-Einheit stellt Vakuum Gasöl dar, das als Kopfprodukt der Vakuumdestillation erhalten wird. Unter Atmosphärendruck liegt dessen Siedebereich zwischen etwa 350 bis 550 [°C]. Von Beginn an wurde der FCC-Feed Stock auch von der Visbreaking- und Coker-Einheit, sowie mit deasphaltiertem Öl (DAO) gespeist. Mit der Entwicklung des Prozesses konnten immer schwerer werdende Feed Stocks, wie atmosphärische straight-run Destillationsrückstände, unter Beibehaltung der Koks Konversion realisiert werden. Eine hydrierende Vorbehandlung des Feeds trägt deutlich zur qualitativen Leistungssteigerung einer FCC-Einheit bei.

In Abbildung 21 ist schematisch der FCC-Konversionsprozess durch die Veränderung der Siedekurve wiedergegeben, im oberen Teil sind die Siedebereiche der jeweiligen Fraktionen abgebildet, die im Folgenden diskutiert werden. Die qualitative Zusammensetzung der fraktionierten Produktströme

wird maßgeblich vom gesetzten Siedeschnitt beeinflusst, so dass beispielsweise zwei bis drei Siedeschnitte für die Benzinfraktion gesetzt werden.

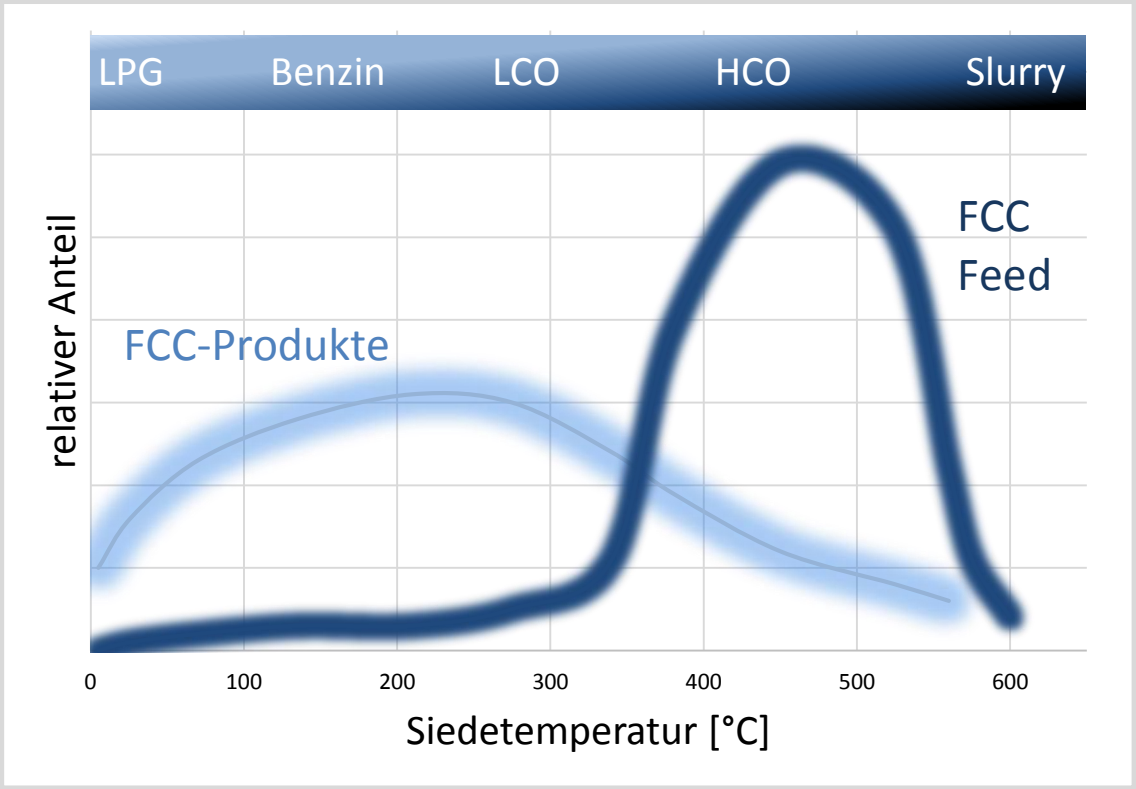


Abbildung 21: schematische Darstellung des Siedeverlaufs des Feeds und der Produkte einer FCC-Einheit. Die Siedetemperaturen sind auf Atmosphärendruck bezogen

Die Produkte des FCC-Prozesses lassen sich in folgende Stoffgruppen zusammenfassen:

- Trockengas (*dry gas*)

Unter dem Begriff Trockengas werden C_2-Verbindungen und leichtere Gase, wie Wasserstoff und gegeben Falls Schwefelwasserstoff oder andere saure Gase, zusammen gefasst. Sie sind eher unerwünschte Produkte, die meistens innerhalb der Raffinerie als Brenngas verwendet werden. Der enthaltene Anteil an Wasserstoff kann abgetrennt werden, um in anderen Raffinerie-Units eingesetzt zu werden. Die Bildung von Trockengasen wird vorwiegend von thermischen und nicht selektiven Crackprozessen gefördert, sowie durch im Feed anwesende Metalle, wie in folgenden Kapiteln noch erläutert wird.

- Flüssiggas (*Liquified Petroleum Gas*, LPG)

Der Begriff Flüssiggase wird für Mischungen der C_2 bis C_4 Kohlenstoffwasserstoffe verwendet, die für den Transport oft verflüssigt werden. Der Siedebereich erstreckt sich von -0,5 [°C] für n-Butan bis zu -103,8 [°C] für Ethen[3]. Die Produktgase des FCC-Prozesses sind reich an olefinischen Komponenten der Butene und Propen, die im *debutaniser* beziehungsweise *depropaniser* (siehe Abbildung 18) abgetrennt werden. Diese Olefine wurden häufig zur Steigerung der Oktanzahl beim Veredeln des

[3] Daten aus GESTIS-Stoffdatenbank; http://www.dguv.de/ifa/Gefahrstoffdatenbanken/GESTIS-Stoffdatenbank/index.jsp

Benzin-Pools verwendet. Verschärfte Regulierungen des Dampfdruckes von Benzin-Produkten und vor allem die Wertsteigerung bestimmter Olefine führten zu ihrer verstärkten petrochemischen Nutzung. Propen wird heutzutage verstärkt für die Polymerisation zu Polypropen eingesetzt, weitere Olefine im Bereich der Alkylierungs-Prozesse, die auch innerhalb der Raffinerie durchgeführt werden können.

- Benzin (*gasoline*)

Unter Benzin wird die flüssige Fraktion mit einem finalen Siedepunkt unter 215 [°C] bezeichnet. Das mit dem FCC-Prozess gewonnene Benzin besitzt eine hohe Oktanzahl und stellt immer noch das Hauptprodukt dieser Einheit dar. Rund die Hälfte des Benzin Pools wird mit diesem Verfahren bereitgestellt, wobei rund ein Drittel des gesamten Rohöls durch diese Einheit geleitet wird.

- LCO (*light cycle oil)* und HCO (*heavy cycle oil)*

Der Begriff cycle oil beruht darauf, dass zur Benzin Maximierung diese Fraktionen wieder dem FCC-Prozess zugeführt wurde, mit dem Ziel der vollständigen Umbesetzung zu Benzin, Gas und Koks. Das LCO stellt den leichter siedenden Anteil der Flüssigfraktion mit einen Siedebereich bis rund 350 [°C] dar. Es besteht hauptsächlich aus aromatischen Komponenten, die bis zu dreiviertel des Massenanteils ausmachen können, wobei vorwiegend di- und tri-aromatische Verbindungen vorliegen. Es findet Einsatz als Zumischung von Heizölen und Dieselkraftstoffen. Letztere Nutzung gewinnt in Zeiten erhöhter Dieselnachfrage eine wichtigere Bedeutung. Das HCO stellt den flüssigen Anteil mit einem Siedebereich bis etwa 500 [°C] dar. Es findet Einsatz im Bereich der schweren Heizöle, wie auch als Rußöl zur Herstellung von industriellem Ruß.

- Sumpföl

Diese Rückstandsfraktion des FCC-Prozesses ist oft noch mit Katalysatorpartikeln beladen. Die breiartige Suspension wird dementsprechend im Englischen mit *slurry* bezeichnet, das geklärte Sumpf Öl decanted oil (DO). Es besitzt die geringste Wertschöpfung der FCC-Produkte, so dass hierbei eine minimale Konversion angestrebt wird. Es findet Einsatz als Rußöl und wird bei manchen Raffinerien wieder dem FCC-Prozess zugeführt.

- Koks

Die kohlenstoffreichen Koksverbindungen stellen eher ein Abfallprodukt dar, welches zur Regenerierung des Katalysators abgebrannt werden muss. Die bei diesem notwendigen Prozessschritt gewonnene Wärme wird zur Bereitstellung der nötigen Reaktionsenergie der endothermen Crackprozesse verwendet, wodurch FCC-Raffinerieanlagen autotherm betrieben werden können.

1.2.5. Wirbelschichten

"*Für die Masse eines körnigen Festkörpers, welche durch aufsteigendes Gas gelockert und in Bewegung gebracht wird, ist vor mehr als 35 Jahren von F. Winkler die Bezeichnung "Wirbelnde Schicht" geprägt worden. [...] Als nun vor etwa 15 Jahren in den Vereinigten Statten für das katalytische Cracken praktisch die gleiche Verfahrensmethode, nämlich die sogenannte Fluidized-Bed-Technik entwickelt wurde und darauf in rascher Folge zahlreiche theoretische Anwendungsmöglichkeiten gefunden wurden, suchte man nach einem geeigneten deutschen Ausdruck. Staubfließverfahren oder Fließbetttechnik schienen möglich, aber schließlich hat sich die Bezeichnung Wirbelschichttechnik durchgesetzt*." [17]

Die im einleitenden Zitat aus dem Jahr 1969 erwähnten Winkler-Generatoren wurden in den zwanziger und dreißiger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts als erste industrielle Anlagen mit einer Wirbelschicht errichtet. Sie waren Wirbelschichtvergaser, in denen die vorhandene deutsche Braunkohle unter Atmosphärendruck zu Synthesegas vergast wurde, einem Gemisch vorwiegend aus

Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid. Diese Produkte waren von der aufstrebenden chemischen Industrie dringend benötigte Ausgangsstoffe für die Ammoniaksynthese oder der Methanol Herstellung.

Die eingesetzte Wirbelschichttechnologie ermöglichte, dass kontinuierlich große Mengen des Einsatzstoffes unter stationären Bedingungen umgesetzt werden konnten. Je nach Einsatz wird die Wirbelschichttechnik in unterschiedlichen Existenzbereichen realisiert, wie in Abbildung 22 dargestellt ist, die sich durch unterschiedlich starke Fluidisierungen ergeben. Aufgrund des konstanten Querschnitt einer Apparatur, wird der durchgeleitete Gasvolumenstrom $\dot{V}_{Gas}$ auf den freien Querschnitt der Apparatur bezogen, womit sich eine vergleichbare Geschwindigkeit ergibt, die sogenannte Leerrohrgeschwindigkeit U (*linear gas velocity*):

Formel 2: Leerrohrgeschwindigkeit U

$$U = \frac{\dot{V}_{Gas}}{A}$$

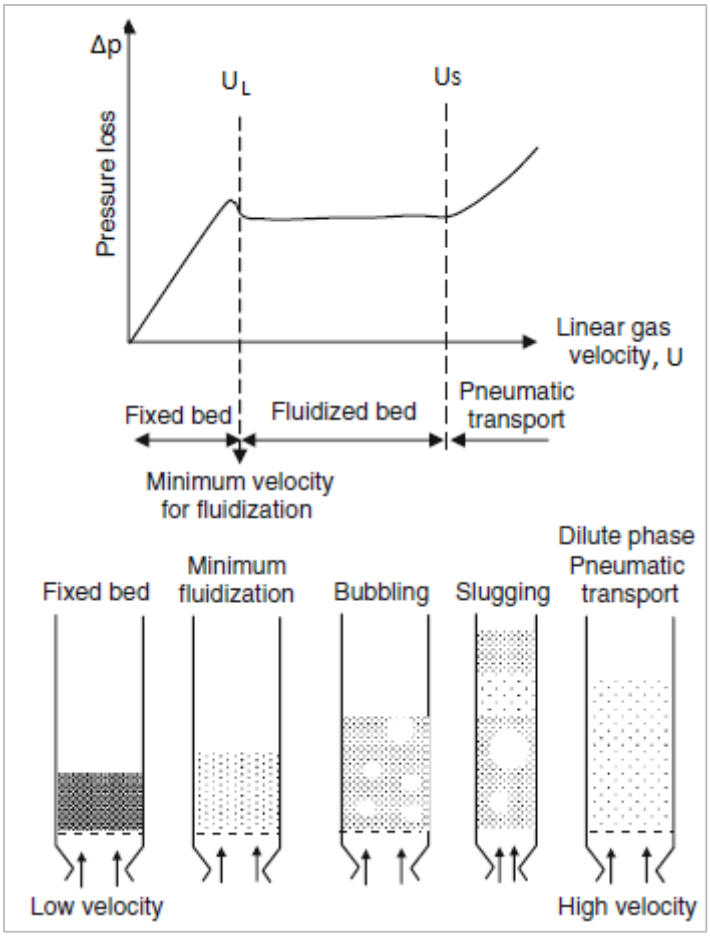


Abbildung 22: schematischer Zusammenhang der Leerrohrgeschwindigkeit U und Druckabfall eines fluidisierbaren Schüttgutes

Im Folgenden werden für den praktischen Umgang vereinfachte Korrelationen verwendet, auf Vertiefungen und ausführliche Herleitungen sei unter anderem auf die Vorlesungen [18] und [19] verwiesen.

Wie in Abbildung 22 gezeigt, nimmt der Druckverlust eines Festbettes (*fixed bed*) proportional mit steigender Leerrohrgeschwindigkeit zu, bis der sogenannte Lockerungspunkt mit der Lockerungsgeschwindigkeit U_L erreicht wird. Dies gilt als Beginn des Wirbelzustandes, bei der die heterogene Gas-Feststoff Mischung einen fluidähnlichen Zustand annimmt. Eine von der Leerrohrgeschwindigkeit an sich unabhängige Druckdifferenz Δp ist für den Wirbelschichtbereich charakteristisch. Erst mit einsetzten des pneumatischen Transports ab der Schwebegeschwindigkeit U_S verändert sich die Druckdifferenz Δp signifikant.

Die unterschiedlichen Strömungszustände, die sich bei der Fluidisierung von Schüttgütern ergeben, sind im Wesentlichen nicht nur von der Gasgeschwindigkeit abhängig, sondern auch von den Eigenschaften des Gases und der Partikel. Eine Einteilung hinsichtlich ihrer Fluidisierbarkeit erfolgte von Geldart, der die Kriterien Dichtedifferenz zwischen Partikel und Fluid dem entsprechenden Partikeldurchmesser gegenüberstellte.

Das im FCC-Prozess eingesetzte Bettmaterial fällt in der Schüttgutunterteilung nach Geldart in die Gruppe A, welches beim Überschreiten des Lockerungspunktes zuerst homogen expandiert und erst bei höherer Gasgeschwindigkeit eine blasenbildende Wirbelschicht ausbildet. Die Materialien innerhalb dieser Gruppe sind besonders gut für stark expandierende Wirbelschichten geeignet, sowie auch gut pneumatisch transportierbar – eben jene Voraussetzungen, wie sie im FCC-Prozess benötigt werden: eine blasenbildende Wirbelschicht im Regenerator-Teil, wie eine schnelle Wirbelschicht im Riser-Bereich, die das Bettmaterial austrägt.

Die Druckverlustformel einer Wirbelschicht der Höhe H ergibt sich aus dem Kräftegleichgewicht der Widerstandskraft der Gasströmung auf das Schüttgut und dessen Gewicht abzüglich dessen Auftriebs. Sie stellt gleichzeitig die fundamentale Fluidisierungsbedingung dar:

Formel 3: fundamentale Fluidisierungsbedingung

$$\Delta p = (1 - \varepsilon) \cdot (\rho_{Partikel} - \rho_{Gas}) \cdot g \cdot H$$

Auf Grund der um Potenzen größeren Dichte der Feststoffpartikel gegenüber Gas ergibt sich näherungsweise für den Druckverlust von Gas/Feststoff-Wirbelschichten:

Formel 4: Vereinfachter Druckverlust für Gas/Feststoff-Wirbelschichten

$$\Delta p \approx \frac{m_{Bettmaterial} \cdot g}{A}$$

1.2.6. Bettmaterial des FCC-Prozesses

Die ersten verwendeten Materialen des katalytischen Crackens waren natürliche Tonmineralien wie Montmorillonite, ein häufig vorkommendes Schichtsilikat. Durch Behandlung mit Mineralsäuren wurde sowohl die räumliche Struktur, durch Vergrößerung der Porosität und spezifischer Oberfläche, wie auch die chemische, durch Entfernen inhibierender Ionen, modifiziert. Die Stabilität dieser Katalysatoren war noch unbefriedigend, und die Entwicklungen wurden anfänglich auf Basis von Kaolin unternommen, um eine ausreichend mechanische Stabilität zu erlangen. Mit dem Aufkommen von synthetisierten Zeolithen als Katalysatormaterial in den sechziger Jahren konnte abermals ein wichtiger Schritt in Richtung aktivere, wie auch stabilere Einsatzmaterialien gesetzt werden. Schon 1968, sechs Jahre nach deren Einführung, verwendeten 85% der katalytischen Crackverfahren in den USA und Westeuropa Katalysatoren auf Basis von Zeolithen [20] und heutzutage werden sie exklusiv in diesem Prozess verwendet.

Im Allgemeinen werden folgende grundlegende Anforderungen an das katalytische Bettmaterial gestellt:

- passende fluidmechanische Eigenschaften zum Führen der gewünschten Regime in den Wirbelschichtbetten
- hohe Stabilität gegenüber mechanischen, hydrothermsichen und thermischen Belastungen, vor allem im Bereich der Regeneration, wie bei der Behandlung mit Wasserdampf beim Strip-Prozess
- geeignete dreidimensionale und poröse Struktur, dass größere Moleküle zu den aktiven Zentren gelangen können und zur Vermeidung einer zu raschen Deaktivierung durch Verkoken

- hohe Aktivität, die maßgeblich mit der Acidität der Hydroxygruppe der Aluminiumatome im Zeolithkristall verbunden wird

Das eingesetzte Bettmaterial entspricht einem Schüttgut, dass nach der Einteilung Geldart der Geldart-Gruppe A zugeteilt wird. Die Kugel ähnlichen Einzelpartikel (*microspheres*) bestehen aus Zeolith Kristallen, eingebettet in einer Matrix aus Aluminium-Silikat Verbindungen, gemeinsam mit Bindern, Füllern sowie Additiven. Abbildung 23 stellt dies schematisch dar, und folgend wird auf die Komponenten des Einzelpartikels des Bettmaterials eingegangen.

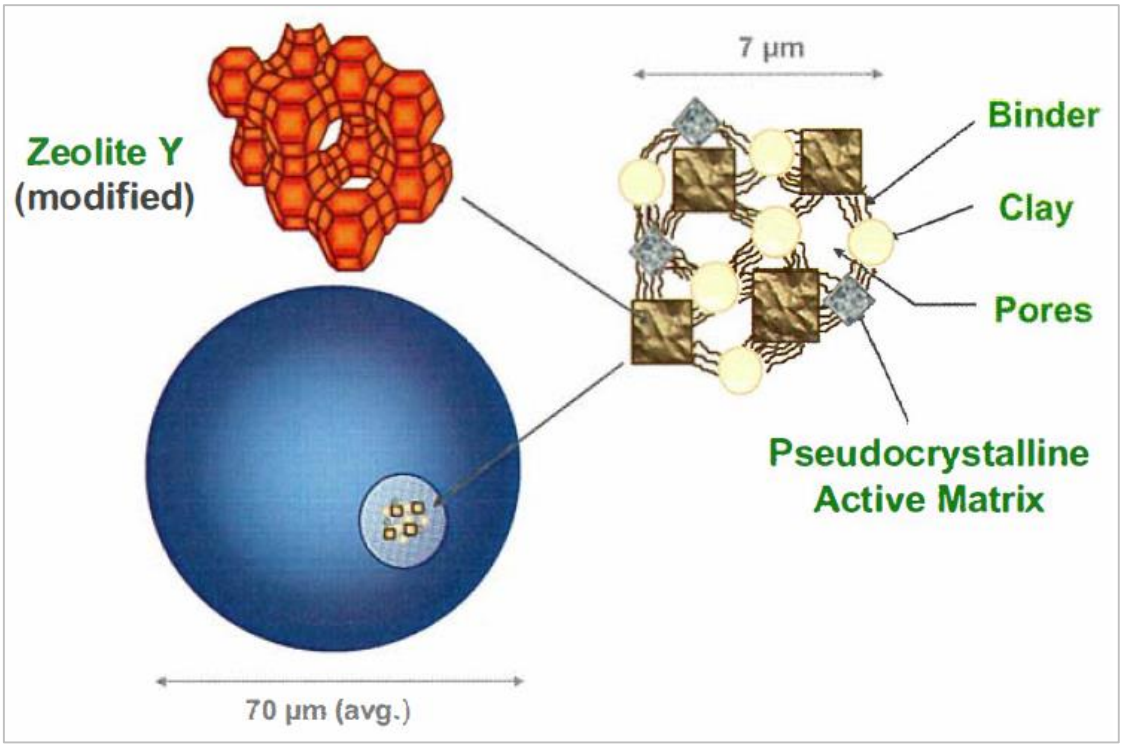


Abbildung 23: schematische Darstellung eines FCC-Katalysator Einzelpartikels [21]

- <u>Zeolithe</u>

Die Zeolithkristalle machen 5-16 [%] der Masse des Einzelpartikels aus, und besitzen einen Durchmesser von 2-20 [µm] [20]. Sie sind wesentlich an den katalytischen Crackreaktionen beteiligt, und werden auf Grund ihrer Bedeutung im weiteren Verlauf dieser Arbeit eingehender betrachtet. Ein Einsatz von kleineren Durchmessern bis zu 0,1 [µm] wird ebenso untersucht, mit dem Ziel die Ausbeute an Alkenen zu erhöhen, auf Kosten des Anteils an Aromaten [14].

- Matrix

Sie besteht aus soliden Partikeln, meist Silikate und Alumosilikate, die natürlichen Ursprungs sein können oder synthetisiert werden. Im Gegensatz zu den Zeolithkristallen besitzen sie eine amorphe, mesopore Struktur mit einer geringeren Anzahl an aktiven Zentren, sowie keine ausgeprägte, dreidimensionale Struktur. An jenen können große Komponenten erste Crackreaktionen unterlaufen, womit eine Diffusion in die Mikroporen des Zeolithen überhaupt ermöglicht werden kann. Die Zusammensetzung der Matrix wirkt sich demnach nicht nur auf mechanische Eigenschaften wie Dichte oder Abriebbeständigkeit, sondern auch direkt auf das Crackverhalten, die Koksselektivität, den CO-Abbrand, wie den Anteil an Trockengas aus [15].

- Füller, Binder

Als Füller werden zumeist Kaoline verwendet, um als Lückenfüller die Gesamtaktivität herab zu setzen. Binder aus Kaolin oder Bentonit beeinflussen die Form des Agglomerats und sind für dessen Stabilität verantwortlich.

- Additive

Additive werden hinzugefügt, um bestimmten geforderten Prozessbedürfnissen nachkommen zu können. Diese können die Reduktion an Emissionen (NO_x, SO_x), Passivierung von Metallen, wie auch die Crackprozesse selber umfassen. Ebenso können weitere Zeolithe als Additive eingesetzt werden, wie vom Typ ZSM-5, die die Olefinbildung und Isomerisierungsreaktionen beeinflussen.

Die Verwendung eines solchen Agglomerats bietet mehrere Vorteile gegenüber einem Einsatz von ausschließlich Zeolithen. Zu einem wären die Anschaffungskosten für das Bettmaterial um ein Vielfaches höher, bei gleichzeitig höherem Verschleiß. Außerdem wären konventionelle Anlagen hierfür ungeeignet, aufgrund der exzessiven katalytischen Aktivität „unverdünnter“ Zeolithe, und vor allem wegen deren unterschiedlicher Fluideigenschaften. Die vielfach kleinere Partikelgröße der synthetisierten Kristalle würde einem Schüttgut der Gruppe C nach Geldart entsprechen, deren ausgeprägte kohäsive Kräfte eine Fluidisierung extrem erschweren.

1.2.6.1. Zeolithe - Geschichte

Namensgeber für die Stoffgruppe Zeolithe war der schwedische Chemiker Axel F. Cronstedt, der im achtzehnten Jahrhundert das Mineral Stilbit untersuchte, in dem er durch Erhitzen das darin adsorbierte Wasser zum Verdampfen brachte. Den Namen Zeolith (*zeolite*) setzte er aus den altgriechischen Wörtern *zèo* und *líthos* zusammen, welche „sieden, ich siede“ und „Stein“ bedeuten.

Die Verwendung von Zeolithen beschränkte sich lange Zeit auf große, farbenprächtige Ausstellungstücke und der Katalogisierung und Klassifizierung der Zeolithgruppe. Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts erfolgten Erkenntnisse über ihre Synthese und technologische Anwendungen [22], welche so erfolgreich waren, dass sie baldigst Anwendung in den Bereichen der Adsorption, Katalyse und als Ionentauscher fanden.

Die ersten synthetisierten Zeolithe fanden in Anwendungsbereichen ihren Einsatz, welche die grundlegenden Eigenschaften dieses Materials wieder spiegeln:

- In der Adsorptionstechnik, wo die dreidimensionale Struktur von essentieller Bedeutung ist. Mitte der fünfziger Jahre wurden Zeolithe als Adsorbens bei der Trocknung von gasförmigen Kühlmitteln und Erdgas (*natural gas*) eingesetzt. Es folgten Anwendung von Zeolithen des Typs-A bei der Separation von n- und iso-Butan. Im Besonderen seien hier die Anwendungen im

Bereich der Druckwechsel-Adsorption (PSA, *pressure swing adsorption*) erwähnt. Es folgten Verfahren, um aus einem Strom gemischter Kohlenstoffwasserstoffe die n-Paraffine durch selektive Adsorption von den iso- und cyclischen Komponenten zu trennen.

- In der Katalyse, wo ab Ende der fünfziger Jahre mit Typ X und Y Zeolithen Isomerisationsverfahren realisiert wurden, gefolgt vom Einsatz im Crack Prozess (1962), wie sie in dieser Arbeit besprochen werden.
- Im Bereich der Ionenaustauscher, wo ab Mitte der siebziger Jahre Zeolithe (Typ A) in Detergenzien eingesetzt wurden, wo sie die umweltbedenklichen Polyphosphate ersetzten.

1.2.6.2. Nomenklatur der Zeolithe

In der Gruppe der Molekularsiebe, welche Zeolithe miteinschließt, existiert keine einheitlich systematische Nomenklatur. Die ersten Bezeichnungen, wie Typ-A, X oder Y wurden willkürlich festgelegt, gefolgt von firmeneigenen Akronymen wie ZSM-5.

Die International Zeolite Association (IZA), welche „The Atlas of Zeolite Structure Types" veröffentlicht, verwendet zur Unterteilung einen dreistelligen Buchstabencode, der ausschließlich auf die Raumstruktur, nicht aber deren Komponenten, Bezug nimmt. Dies führte auch dazu, dass auch Nichtalumosilikate als Zeolith klassifiziert werden können. Unter anderem werden Zeolithe mit der Topologie von Faujasite (Type X, Y) der Code FAU zugewiesen, oder jene mit Silikatstruktur (ZSM-5) MFI. Die Organisation listet in ihrer Datenbank[4] insgesamt 218 unterschiedliche Strukturtypen auf, von denen 48 natürlich vorkommen. Für die Anwendung im FCC-Bereich werden heutzutage ausschließlich synthetisierte Zeolithe basierend auf der Faujasit Struktur verwendet, die auch mit Typ Y bezeichnet werden.

Für die chemische Zusammensetzung existieren mehrere Versionen vereinfachter empirischer Formeln. Nach der empfohlen Richtlinie der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)[5] wird die chemische Formel wie folgend aufgebaut [23]:

|Gast Spezies| [Wirt Spezies] {Wirt Struktur} {Poren Struktur} (Symmetrie) – IZA Code

Die ersten beiden Terme beschreiben die jeweilige chemische Zusammensetzung, während die drei folgenden Informationen der Wirt-Struktur, den Poren und der vorliegenden Symmetrie enthalten. Der letzte Term, so vorhanden, weist darauf hin, dass es sich um einen Zeolithen handelt, der nach Richtlinie der IZA klassifiziert wurde. Für das Strukturgerüst Faujasit ergibt sich nach der Datenbank der IZA folgende Nomenklatur:

$$\mathbf{|}(Ca^{2+},Mg^{2+}Na^{+}{}_2)_{29}\,(H_2O)_{240}\mathbf{|}\ \mathbf{[}Al_{58}Si_{134}\,O_{384}\mathbf{]}\text{-}\mathbf{FAU}$$

1.2.6.3. Aufbau der Zeolithe

Zeolithe werden im Allgemeinen der großen Gruppe der Molekularsiebe zugeordnet. Unter dem Begriff Molekularsieb werden poröse Feststoffe zusammengefasst, deren Poren im molekularen Größenbereich von 0,3-2,0 [nm] Durchmesser liegen, was Gläser, gewisse Kohlenstoff- und Oxydverbindungen, wie auch Zeolithe umfasst [24].

Generell stellt eine Zeolith-Struktur (*zeolite framework*) ein anorganisches, poröses Material dar, dessen dreidimensionale Wirt-Struktur aus vollständig eckverknüpften Tetraedern derselben

[4] IZA Database of Zeolite Structures (http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xsl)
[5] IUPAC, http://pac.iupac.org

Topologie besteht. Die häufigsten Vertreter der Zeolithe sind kristalline Alumosilikate der Alkali- und Erdalkaligruppe, deren mikroporöse Grundstruktur aus SiO_4 und sowie AlO_4 Tetraedern (generell „TO_4“ bezeichnet) aufgebaut ist. Im Zentrum dieses Tetraeders befindet sich das Kation, an den Ecken jeweils die Sauerstoffatome, welche zur leichteren grafischen Darstellung oft weggelassen werden. Diese primären Bausteine werden nach der Richtlinie der IUPAC mit *basic building units* (BBU) bezeichnet, die daraus miteinander verbundenen Atome dieser Grundstruktur mit *host* (Wirt).

Aus ihrer charakteristischen Anordnung ergibt sich eine Vielzahl an sekundärer Baueinheiten (CBU, *composite building units*, auch als SBU, *secondary building units,* bezeichnet), welche vor allem Ring- und Doppelringsysteme darstellen, wie sie in Abbildung 24[6] aufgelistet sind. Die unter den Formen abgebildeten Zahlen stellen die Anzahl der BBU dar, aus der sie aufgebaut sind, der Wert in der Klammer ihre Häufigkeit ihrer Bildung.

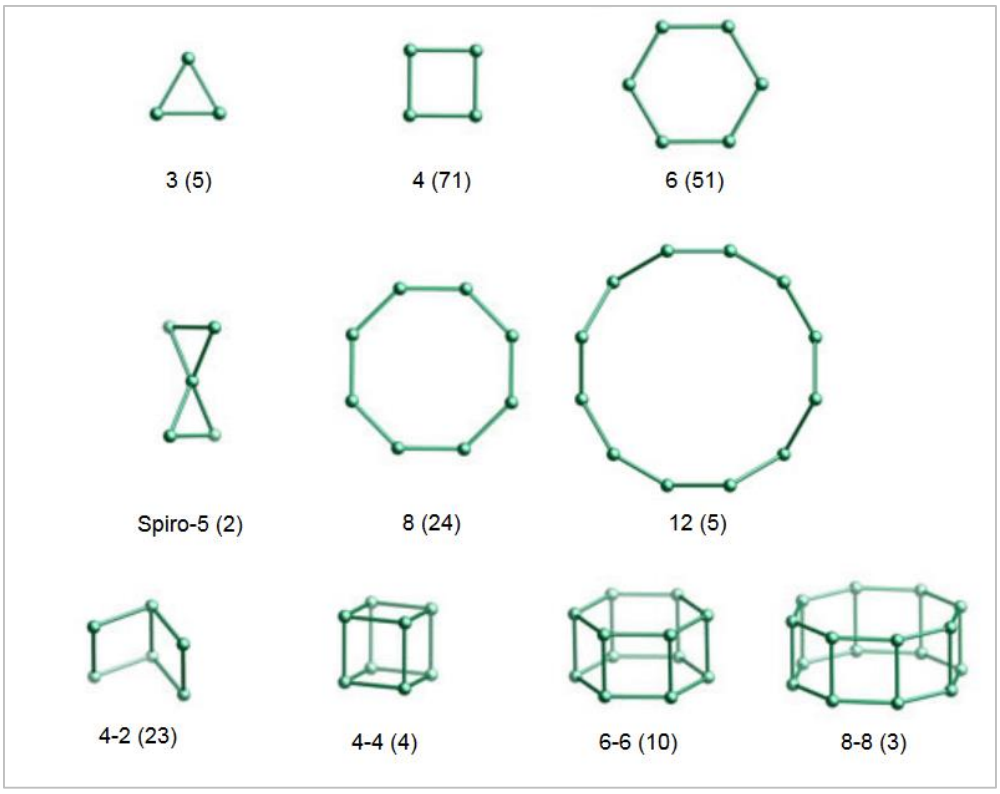


Abbildung 24: Auswahl an CBUs und Anzahl ihrer jeweiligen BBUs (sowie deren Häufigkeit)

Unter den polyedrischen CBUs stellt der Sodalitkäfig (*beta cage*) eine Schlüsseleinheit für viele wichtige Zeolith-Vertreter dar, wie es beim Typ A, sowie X und Y der Fall ist. Je nach Synthesebedingung und verwendeter Ausgangstoffe - vor allem des Kations betreffend – ergibt sich deren unterschiedliche Topologie. Bei einer Verbindung der Sodalitkäfige über zwei vierer Ringe ergibt sich der Aufbau des Zeolithens Typ A. Eine Vernetzung über doppelte sechser Ringe führt zu den sogenannten Superkäfigen (*supercages*), einer besonderen Charakteristik der Faujasit Struktur, wie sie beim Typ X oder Y vorkommt. Die jeweils erwähnten Formen sind in Abbildung 25 abgebildet.

[6] Abbildungen und Daten aus *Database of Zeolite Structures* der IZA (http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/SBUList.htm)

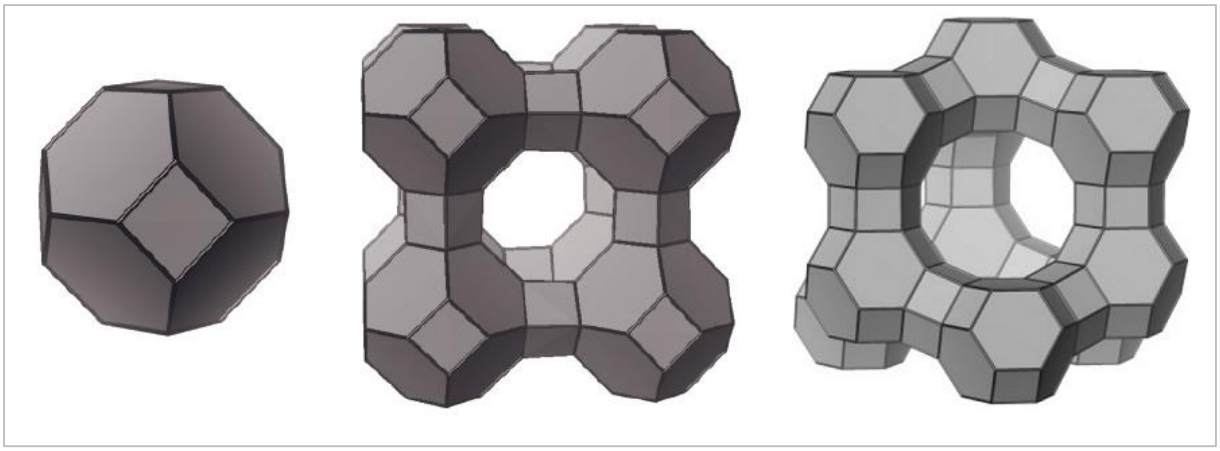


Abbildung 25: BBU Sodalithkäfig (links), über vierer Ringe vernetzter Typ A Zeolith (mittig), über sechser Ringe vernetzte Faujasit Struktur (rechts) [24]

Die Anzahl der Tetraeder Einheiten pro Ring ergibt zwingend eine essentielle Tatsache, nämlich dessen freien Durchmesser und der daraus resultierenden freien Fläche, der Pore, die auch als Fenster bezeichnet werden kann. Tabelle 3 gibt eine Übersicht der Porengrößen der Ringsysteme wieder, sowie die kinetischen Durchmesser diverser Moleküle. Nur Moleküle mit einem ausreichend geringen kinetischen Durchmesser können diese Lücken passieren.

Tabelle 3: oben: CBU Ringsysteme und ihr jeweiliger maximaler freier Durchmesser; unten: diverse Moleküle und ihr kinetischer Durchmesser (Daten nach [24])

Anzahl der TO_4 Einheiten des Ringes	**Maximaler freier Durchmesser [nm]**
4	0,16
5	0,15
6	0,28
8	0,43
10	0,63
12	0,80

Molekül	**Kinetischer Durchmesser [nm]**
H_2O	0,27
CO	0,38
CO_2	0,33
CH_4	0,38
C_2H_2	0,33
C_2H_4	0,39
Propan, n-Butan,…, n-Decan	0,43
Propen	0,45
i-Butan	0,50
Benzen	0,59
Ethylbenzen	0,60
Cyclohexan	0,60

Ringsysteme, die aus nicht mehr wie 6 TO_4 Einheiten aufgebaut sind, haben demnach einen solchen freien Durchmesser, dass Moleküle mit einem kinetischen Durchmesser größer als der von Wasser zurückgehalten werden. Polyeder, dessen Seitenflächen von sechs oder weniger zählenden TO_4

Einheiten aufgebaut sind, werden als Käfige (*cages*) bezeichnet – wie der erwähnte Sodalitkäfig. Besitzt ein Polyeder zumindest eine Seitenfläche mit einem Ring aus sechs oder mehr TO_4-Einheiten, wird er als Hohlraum oder Kaverne (*cavity*) bezeichnet, sofern er nicht ins Unendliche erweiterbar ist, und demnach als Kanal (*channel*) bezeichnet wird.

Der kristalline Aufbau gibt demnach entscheidende Voraussetzungen für den Massetransport innerhalb der dreidimensionalen Struktur vor. Die Synthese unterschiedlicher Zeolithen ermöglicht daher ein breites Spektrum an Werkzeugen und ermöglicht deren zielgerechtere Entwicklung.

1.2.6.4. Synthese und Nachbehandlung von Zeolithen

Die Vielfältigkeit der Zeolithe spiegelt sich in der Anzahl an Variationen der Synthese wieder. Im Bereich der FCC-Katalysatoren gibt es zwei generelle Herstellungsprozesse, je nachdem ob die Synthese des Zeolithens und dessen Mischung mit den Matrix Bestandteilen in einem Schritt (Methode nach Grace und Akzo) oder getrennt erfolgt (Methode nach Engelhard) [22].

Ein generelles Schema der Zeolith Synthese für den Typ Y nach Engelhard und deren Nachbehandlung bietet Abbildung 26, welche auch die historischen Entwicklungsstufen der Zeolith-Katalysatoren abbildet.

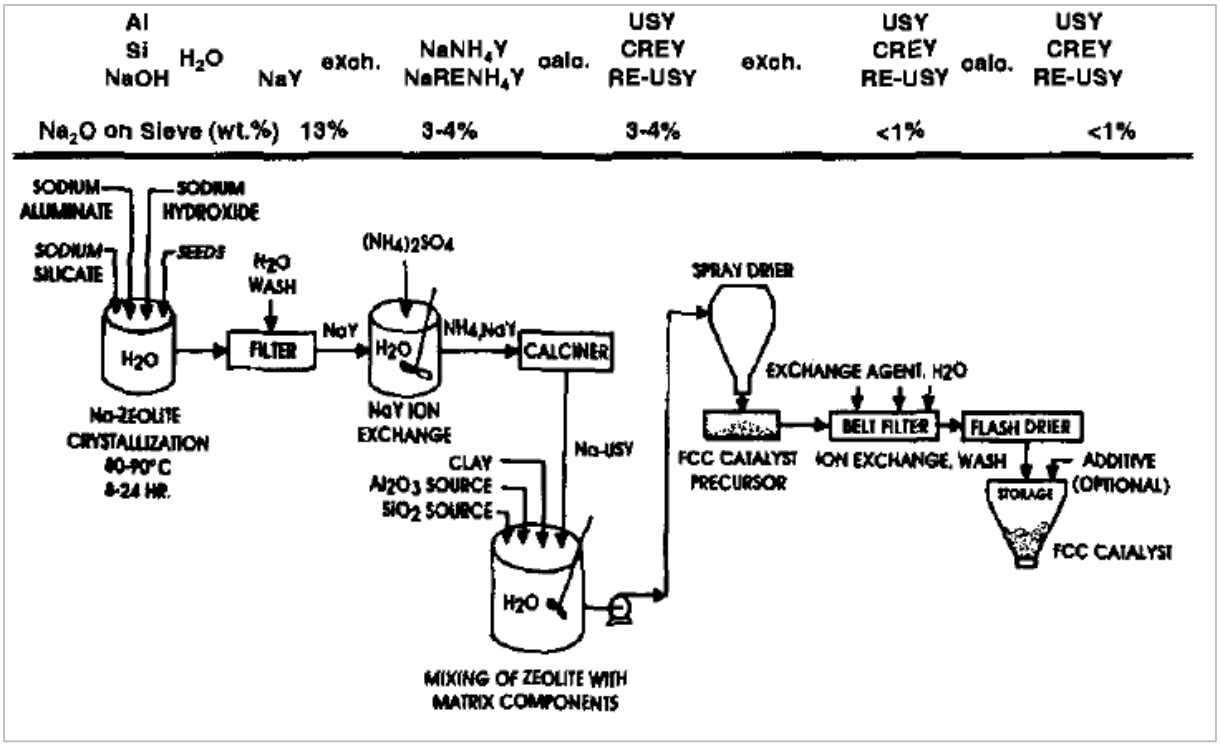


Abbildung 26: Schematisches Verfahren der Zeolith Synthese nach Engelhard; im oberen Teil sind die Edukte und Produkte mit dessen Natrium Gehalt gelistet, im unteren Teil die Verfahrensgrundschritte

Die meist pulverförmigen Ausgangsstoffe, Gemische aus Natriumaluminaten, Natriumsilikaten, werden in einer wässrigen, alkalischen Lösung durchmischt und mit Kristallsamen versetzt. Unter gemäßigten hydrothermischen Einflussfaktoren von Druck und Temperatur werden im Verlauf von ein bis zwei Tagen Zeolithe in kristalliner Form ausgefällt. Diese synthetischen Zeolith Kristalle besitzen hierbei eine Partikelgröße von etwa 0,3-2,0 [µm], die für technische Anwendungen im Bereich der Katalyse geeignet sind. Jedoch lassen sich für die meisten Zeolithe nur bestimmte Si/Al-Verhältnisse,

sowie Edukt bedingt die mit Natrium beladene NaY-Form realisieren – zwei entscheidende Faktoren für die Stabilität und Reaktivität, die durch nachfolgende Prozessschritte optimiert werden können.

Die hydratisierten Natriumkationen können, sofern sie sich in Kavernen des Porensystems befinden, durch Fremdkationen mittels Ionenaustausch gewechselt werden. Dies erfolgt in ammoniakalischer Lösung, die Ammonium NH_4^+ für den Kationentausch bereitstellt. Dieser Lösung können industrielle Lanthanid-Mischungen zugefügt werden, so dass Seltenerdenmetalle wie Cer oder Lanthan („*rare earth elements*“ RE) in die Kristallstruktur eingebracht werden. Durch hydrothermische Behandlung, Kalzinieren und Steamen mit Wasserdampf, wird eine *ultra stabile* Form der Zeolithe erhalten, die sogenannten USY-, bzw. REUSY-Zeolithe mit Seltenerdenanteilen. Diese hydrothermische Behandlung führt auch zur Zerstörung thermisch instabiler Verbindungen in den mikroporösen Zeolithen, so dass eine intrakristalline, mesoporöse Struktur geschaffen wird. Die erhaltenen Zeolithe werden im weiteren Herstellungsprozess mit den übrigen Komponenten des zukünftigen Bettmaterials vermengt und granuliert, sowie einer Reihe an Nachbehandlungen und Waschschritten unterzogen. Häufig erfolgt eine Imprägnierung mit aktiven Metallen, um Katalysatorgiften des Feeds entgegen wirken zu können, oder als Abbrandpromotoren beim Regenerationsprozess zu dienen

Generell erfolgt eine verbesserte Stabilität der Zeolithe mit sinkendem Aluminium- und Natriumgehalt und bei steigender Kristallgröße. Zeolithen mit niederem Siliziumgehalt besitzen eher hydrophilen Charakter, jene mit hohem Silizium Anteil eher hydrophoben.

Das Si/Al-Verhältnis kann durch Dealuminierungsprozesse erhöht werden, vollzogen durch chemische Substitution mittels siliciumhaltiger Einsatzstoffe (wie gasförmigen $SiCl_4$, flüssigem $(NH_4)_2SiF_6$) oder durch Extraktion mittels Chelaten (wie EDTA). Ebenso erfolgt auch beim Steamen mit Wasserdampf eine Dealuminierung der Zeolithen, durch Entfernen von Aluminium aus der Gerüststruktur in Form von Aluminiumhydroxid $Al(OH)_3$. Dadurch nimmt zwangsmäßig die Reaktivität des Katalysators ab, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Man bezeichnet einen solchen Katalysator auch equilibriert, beziehungsweise E-Katalysator. Ebenso als equilibrierten Katalysator wird FCC-Bettmaterial bezeichnet, dessen Reaktivität durch die Konversions- und Regenerationsprozesse bis zu einem gewissen „Gleichgewichtszustand“ abgenommen hat.

1.2.6.5. Einfluss der Kristallstruktur

Die Variationen der Synthesemöglichkeiten und nachfolgender Modifikationen ermöglichen eine breite Gestaltung der aktiven Zentren der Zeolithe. So ist es möglich saure, basische, sauer-basische, Redox- oder bifunktionelle Katalysatoren bereit zu stellen. Im FCC-Bereich werden ausschließlich Zeolithe mit Faujasit Struktur eingesetzt, deren Aktivität eng mit ihrem sauren Charakter verbunden ist.

Ein Grundgerüst, aufgebaut auf ausschließlich SiO_4 Tetraedern, ist ladungsneutral. Eine aliovalente Substitution mit Aluminiumatomen ($Si^{4+} \leftrightarrow Al^{3+}$) führt zu einer negativen Gesamtladung, die durch Gegenkationen ausgeglichen wird. Ist das Gegenkation ein Proton, liegt eine Brønsted-Säure vor, die als Protonendonator fungieren kann. Diese protonischen Stellen sind demnach direkt durch die Anzahl der Aluminiumatome der Zeolithstruktur festgelegt und begrenzt. Viele Transformationen und die meisten chemischen Reaktionen von Kohlenwasserstoffen erfolgen exklusiv über diese protonischen Stellen. [22]

Das Verhältnis von Silizium zu Aluminium im Gerüst kann nicht beliebige Werte annehmen. Schon 1953 wies Löwenstein nach, dass direkte Verbindungen zweier AlO_4 Tetraeder nicht stabil sind. Das

Verhältnis von Silizium zu Aluminium kann demnach theoretisch Werte von eins zu unendlich bis höchstens eins zu eins annehmen. Natürlich vorkommende Zeolithe haben üblicherweise ein Si/Al Verhältnis von eins bis fünf [22], eine Größenordnung ähnlich der ersten synthetisierten.

Neben der Anzahl ist die jeweilige Acidität der aktiven Stellen von wesentlicher Bedeutung. Sie wird durch eine Vielzahl an Faktoren beeinflusst:

- der Stellung der OH Gruppe im Grundgerüst

Das von Rabo und Gajda [22] aufgestellte Resonanzmodell der Al(OH)Si Verbindung stellt die beiden möglichen Grenzbereiche zwischen einer Hydroxyl Brücke und einem terminalen Silanol dar. Erstere Form überwiegt bei den Zeolithen, zweite bei amorphen Aluminosilikaten. Die höhere Acidität der Zeolithe kann demnach durch Schwächung der OH Bindung aufgrund des Einflusses des Aluminiumatoms bei der Übergangsverbindung erklärt werden.

- der benachbarten Spezies

Nach der Löwensteinregel kann ein AlO_4 Tetraeder in direkter Umgebung nur mit SiO_4 Tetraedern verknüpft sein, erst die nächst nahesten Nachbarn („*next nearest neighbors*“, NNN [22]) in dieser zweiten Ebene können variabel sein. Nach dem NNN-Model wird die Säurestärke maximal, wenn die nächst nahesten Nachbarn nur Siliziumatome sind, und sie sinkt mit wachsender Präsenz von Aluminiumatomen.

- der Anwesenheit fremder Metalle im Grundgerüst

Bei der Synthese können andere trivalente Elemente wie Bor, Eisen, Indium oder Gallium die Plätze von Aluminiumatomen einnehmen, wodurch die Säurestärke zielgerichtet beeinflusst werden kann. Sie nimmt in folgender Reihe ab: Al(OH)Si < Ga(OH)Si < Fe(OH)Si << In(OH)Si < B(OH)Si

- der Zugänglichkeit zur Hydroxyl Gruppe

Je nachdem, ob die aktiven Zentren eher in seitlichen oder großen Kanälen, Käfigen oder Kavernen vorliegen, können nur selektiv Moleküle geeigneter Größe und Form zu ihnen gelangen.

Weitere Einflüsse auf die Acidität sind unter anderem durch den Winkel der T-O-T Bindungen, Vorhandensein weiterer Aluminium Spezien oder anderer Gast-Moleküle gegeben. Die Grundstruktur der Zeolithe sollte weiter nicht als komplett starr, sondern etwas flexibel gesehen werden. Nicht nur intermediäre Gast-Spezien sondern auch die Temperatur bewirken Veränderungen an den Abständen innerhalb des Gerüstes [24].

1.2.7. Crack - Reaktionsmechanismen

Die chemischen Reaktionen der Komponenten im Reaktorteil des FCC-Prozesses ergeben sich auf Grund der Betriebstemperatur sowie der Anwesenheit eines Katalysators.

Theorien und Modelle zur Beschreibung von ablaufenden Konversionen basieren auf einfachen Modellkomponenten und ihrem Verhalten beim thermischen und katalytischen Cracken. Die Crackprodukte beider Spaltungsprozesse sind exemplarisch für die Modellkomponente Hexadecan in Abbildung 27 abgelichtet. Ihre jeweilige statistische Verteilung weist auf deren unterschiedliche Reaktionsabläufe hin.

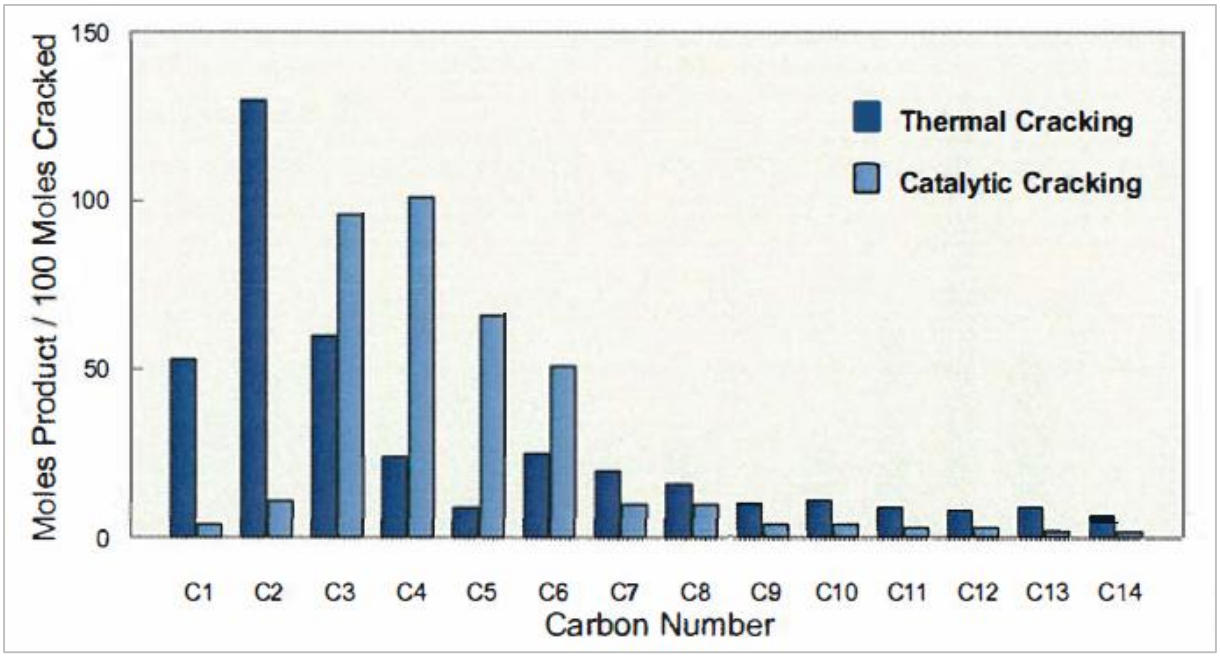


Abbildung 27: Verteilung der Spalt-Produkte beim thermischen und katalytischen Cracken der Modellsubstanz n-Hexadecan bei 500 [°C] [21]

In der Praxis ergibt die Vielzahl an Komponenten eine Reihe an noch ungeklärten Reaktionswegen. Die Resultate zeigen, dass beide Crackprozesse ablaufen, wobei die katalytischen um Potenzen schneller ablaufen und daher überwiegen. Die Summe der Parallel- und Folgereaktionen führt zu der finalen Produktverteilung, die durch die relativen Raten der Reaktionen kontrolliert wird [20].

1.2.7.1. Thermisches Cracken

Das thermische Cracken wird durch hohe Temperaturen im Bereich von rund 425 bis 650 [°C] initiiert, bei denen Kohlenwasserstoffverbindungen homolytisch gespalten werden. Die zwei gebildeten freien Radikale können ihrerseits am α- oder β-Kohlenstoff gespalten werden, ein Reaktionsweg zur bevorzugten Bildung niedermolekulare Gase und α-Olefinen, oder propagieren unter Bildung schwerer werdender Komponenten, bis hin zur Koksbildung.

Bei der Spaltung von einem Kohlenwasserstoff in β-Stellung entsteht das Olefin Ethylen und ein primäres freies Radikal von entsprechend geringerer Kohlenstoff Anzahl.

Bei der thermodynamisch weniger bevorzugten α-Spaltung wird ein Methyl-Radikal abgetrennt. Dieses kann Wasserstoff von einem neutralen Kohlenstoffwasserstoff-Molekül übernehmen, so dass sich Methan und ein neues, sekundäres oder tertiäres freie Radikale ausbildet [25].

Eine schematische Übersicht der ablaufenden thermischen Crackreaktionen der unterschiedlichen Kohlenstoffwasserstoff-Familien bietet Abbildung 28.

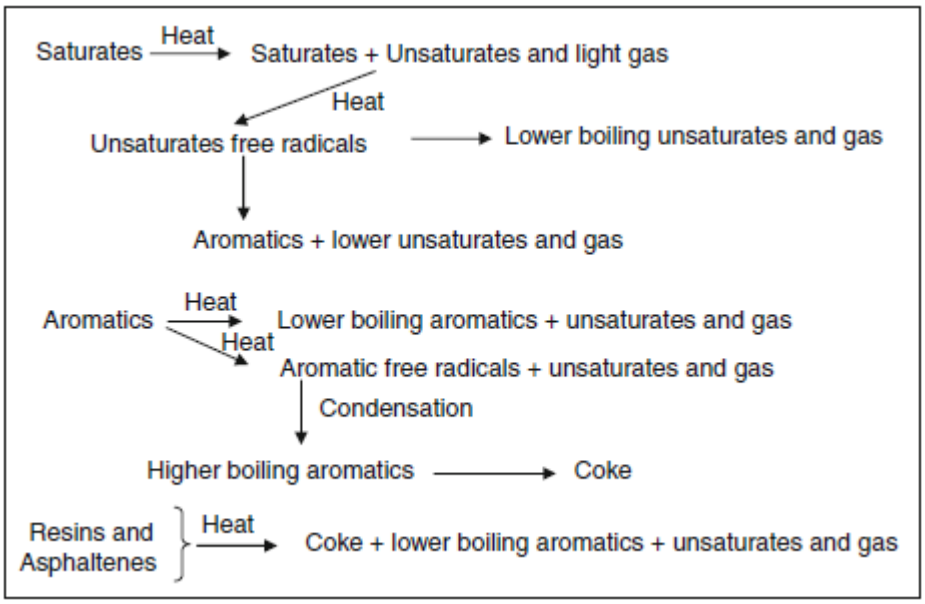


Abbildung 28: Reaktionswege der KW-Familien beim thermischen Cracken [11]

Die flüssigen Produkte des thermischen Crackens besitzen einen hohen Anteil an Olefinen und aromatischer Verbindungen. Im Gegensatz zum katalytischen Cracken erfolgen weniger Isomerisierungen.

1.2.7.2. Katalytisches Cracken

Während beim thermischen Cracken freie Radikale die reaktive Spezies darstellen, basiert das katalytische Cracken auf Reaktionen von Carbokationen an den sauren Zentren des Katalysators.

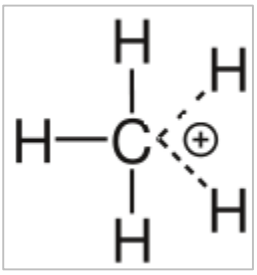


Abbildung 29: pentavalent koordiniertes Carbonium Ion

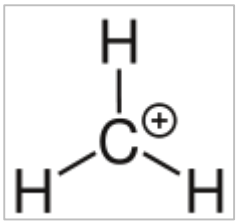


Abbildung 30: trivalent koordiniertes Carbenium Ion

Unter Carbokationen werden geladene Kohlenstoffwasserstoffe aufgefasst, die ein dreifach (Carbenium) oder fünffach (Carbonium) koordiniertes Kohlenstoffatom besitzen. Fast alle Produkte der katalytischen Reaktionen sind auf die stabileren trivalenten Carbenium Verbindungen zurückzuführen, im Besonderen auf die gebildeten α-n-Olefine. Die Stabilität der Carbeniumionen ist beim Methylkation am geringsten, und steigert sich von der primären, über die sekundäre bis hin zur tertiären Form. Dieser Stabilitätsgewinn begünstigt intramolekulare Isomerisierungsreaktionen eines primären Carbeniums zu einem sekundären bzw. tertiären Carbeniums. Eine katalytische Spaltung erfolgt bevorzugt beim tertiären Carbenium, gefolgt vom sekundären.

Die klassische Carbokation-Chemie kann mit Modellen erweitert werden, unter anderem der *surface alkoxide complexes* (SAC). Hierbei werden die geladenen Carbokationen als Oberflächen-Alkoxid-Komplexe aufgefasst, die adsorbiert am Zeolith-Gitter mittels Bindung von kovalentem Charakter

stabilisiert werden [10]. Entsprechend werden die Carbokationen nach dieser Darstellung mit den sauren Zentren verbunden, wie es in späteren Abbildungen gezeigt wird.

Bildung von Carbokationen und deren Folgereaktion

Im Allgemeinen sind mehrere mögliche Reaktionspfade der Carbokationen anerkannt. Eine heterolytische Spaltung, äquivalent zur homolytischen beim thermischen Cracken, scheint nicht stattzufinden ([25], [20]).

Anhand von Modellkomponenten können drei grundlegende Reaktionsschematas aufgestellt werden, die parallel ablaufen und mit einander agieren können, wie in Abbildung 31 dargestellt ist. Sie umfassen das monomolekulare, protolytische Cracken von Alkanen unter Bildung von Alkenen (**1**), die Isomerisierung und β-Spaltung von Alkenen (**2**), sowie die (teils bimolekulare) Crackreaktion auf Grund eines Hydrid Transfers (**3**). Aromatische Verbindungen sind unter den üblichen Bedingungen im FCC-Prozess an sich stabil und können nicht aufgespalten werden. Jedoch unterliegen Alkyl-Seitenketten den Crackprozessen, und eine Dealkylierung kann am Ringsystem erfolgen, so die Seitenkette zumindest aus drei Kohlenstoffatomen besteht [15].

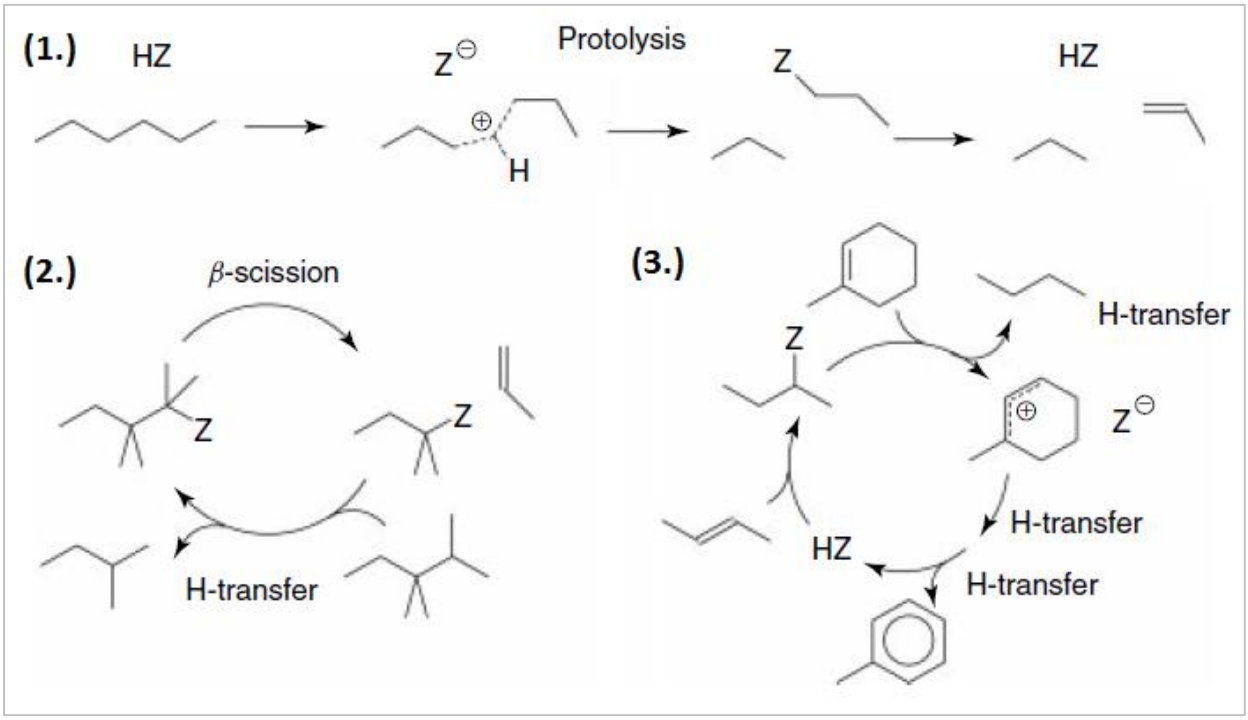


*Abbildung 31: Grundlegende Reaktionswege des katalytischen Crackens; protolytische Cracken von Alkanen (**1**), Isomerisierung und β-Spaltung von Alkenen (**2**), Crackmechanismus mit Hydrid Transfer (**3**). „Z" stellt das katalytische Zentrum des Zeolithen dar. Abbildung nach [26]*

Die höchste Rate zur Bildung eines Carbeniumions dürfte durch Addition eines Kations an den Kohlenstoffwasserstoffen erfolgen, vorrangig über die Protonierung durch Brønstedt-Säuren an olefinischen Komponenten, gefolgt von paraffinischen. Olefine werden hierbei nach Adsorption an der energiereicheren π-Bindung durch die Brønstedt-Säure protoniert (**a** bis **b,** Abbildung 32), und nach

Ausbildung eines Übergangszustandes (*transition state*, **c**) als Carbeniumion-Verbindung am Kristallgitter stabilisiert.

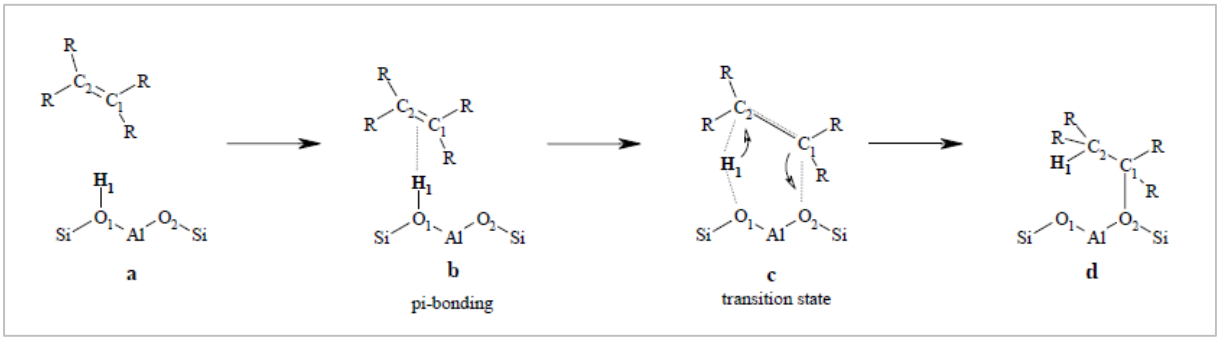


*Abbildung 32: Carbenium Bildung (**d**) durch Protonierung eines Alkens, Darstellung als SAC [10]*

Bei Paraffinen, und teils Cycloalkanen, führt die Protonierung über die Brønstedt-Säure zu einem instabilen Carbonium (**2**) wie in Abbildung 33 dargestellt.

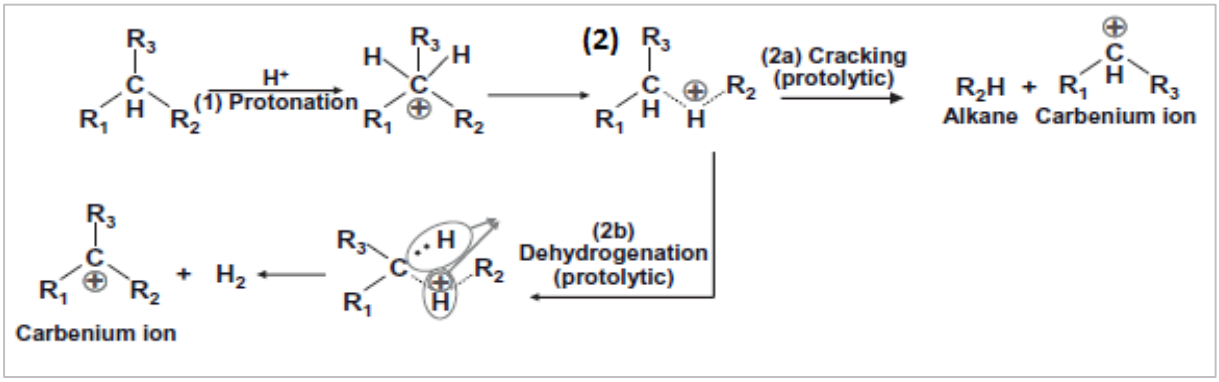


Abbildung 33: Reaktionswege beim Cracken von Alkanen

Dieses kann in einer Crack-Reaktion, dem protolytischen Cracken, zu einem Alkan und einem Carbeniumion zerbrechen (**2a**). Letzteres verweilt wiederum an der sauren Stelle. Alternativ ist eine Dehydrogenierung des instabilen Carboniums möglich, die wiederum in der Bildung eines Carbeniumions endet.

Eine Carbenium Bildung kann ebenso durch Extraktion eines Hydrids aus einem neutralen Kohlenstoffwasserstoff erfolgen. Der Transfer des Hydrids erfolgt an der Lewis Stelle (L) des Zeolithen, einem elektrophilen Elektronenpaarakzeptor, das das gebildete Carbenium stabilisiert [20]. Vereinfacht kann die Reaktion in der Form: $R\text{-}H + L \rightarrow R^+ + HL^-$ dargestellt werden, oder wie in Abbildung 34 als heteroatomige Reaktion, bei der das Carbenium als Lewis Säure fungiert.

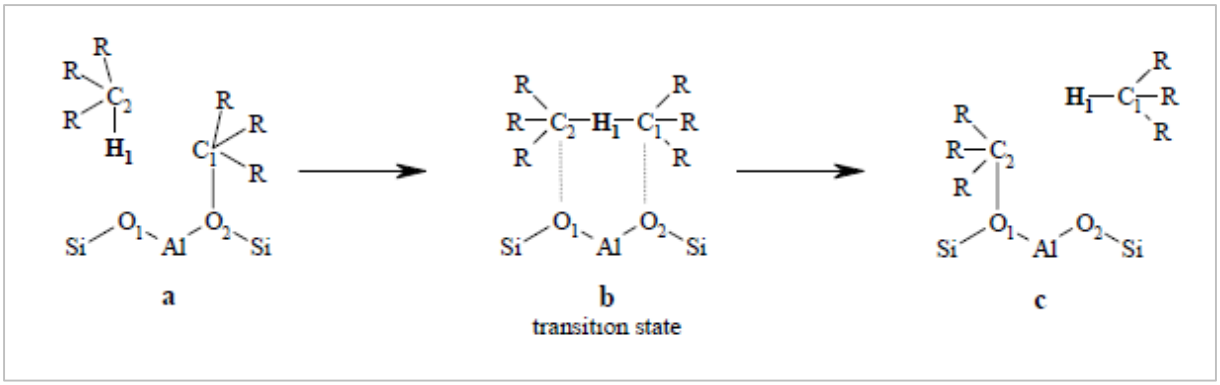


Abbildung 34: Hydrid Transfer über die Lewis Säure

Das jeweils gebildete Carbenium (**c** Abbildung 34, **2a** Abbildung 33, **d** Abbildung 32) ist sehr reaktiv und generell sehr kurzlebig. Von den möglichen Reaktionen ist im Besonderen die β-Spaltung des Carbenium Ions von Bedeutung. Ein instabileres primäres Carbenium strebt durch intramolekulare H^+ Umlagerung die tertiäre bzw. sekundäre Form an, wie sie in **a** der Abbildung 35 dargestellt ist.

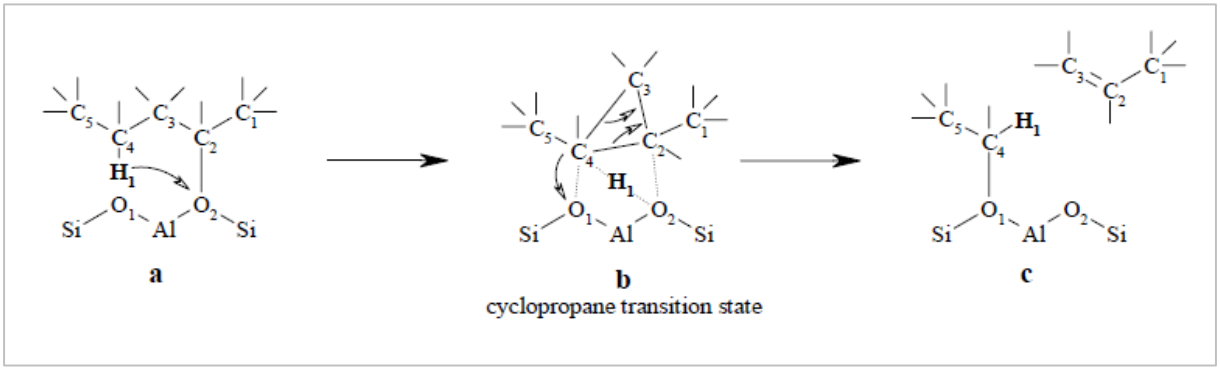


Abbildung 35: β-Spaltung eines stabilisierten Carbeniums

Aus dem Übergangszustand heraus kann eine intramolekulare Spaltung in β-Stellung des Carbenium Zentrums erfolgen (Abbildung 35, **b** nach **c**). Dadurch wird ein α-n-Olefin abgespalten und ein entsprechend verkürztes Carbenium wird gebildet. Dieses wiederrum kann eine erneute intramolekulare H^+ Umlagerung für eine weitere β-Spaltung vollziehen, oder durch Wasserstoff Transfer als Alkan desorbiert werden, wie in Abbildung 31 aufgezeigt wurde.

Eine Darstellung der β-Spaltung anhand typischer FCC-Feed Komponenten bietet Abbildung 36. Die möglichen Produktfragmente der aromatischen und paraffinischen Ausgangsverbindungen können weiteren Folgereaktionen unterliegen (durch die grauen Pfeile angedeutet), so sie eine ausreichende Kohlenstoffkette besitzen.

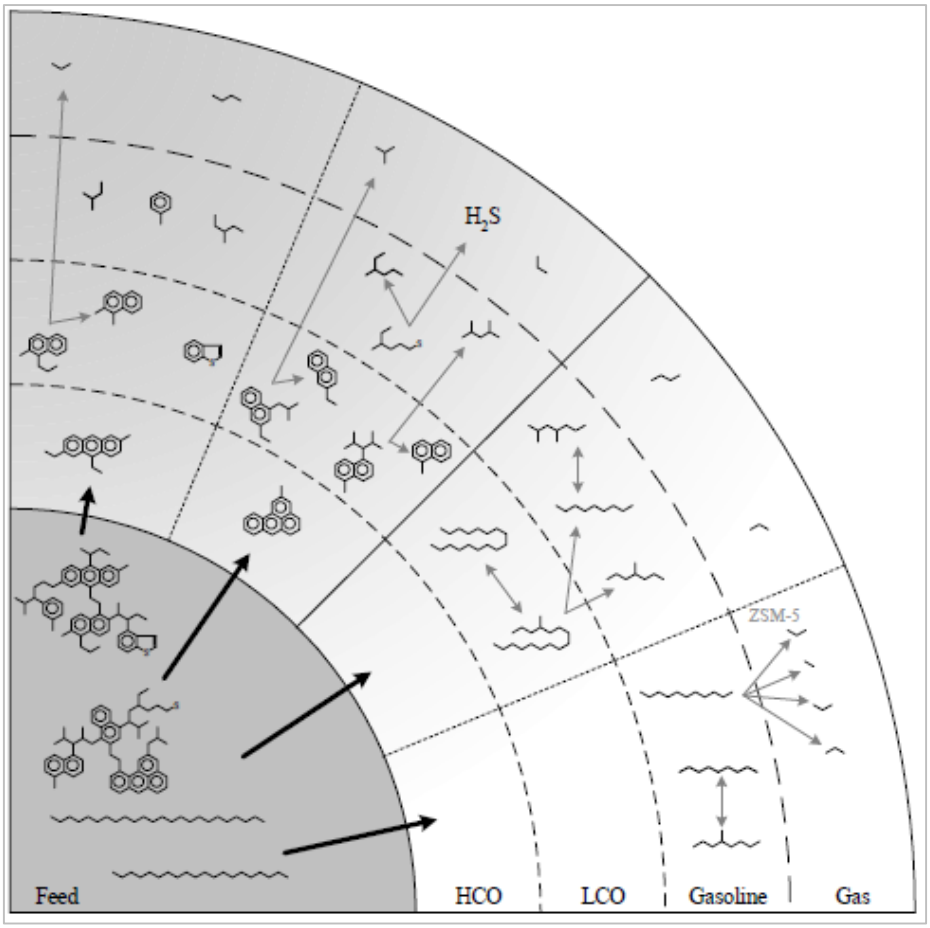


Abbildung 36: Exemplarische Produktfragmente und Folgereaktionen der β-Spaltung [10]

Katalysatoren wie ZSM-5 (MFI) bevorzugen auf Grund einer reduzierten Aktivität des Hydrid-Transfers die Abspaltung von α-n-Olefinen, die im weiteren katalytischen Prozess Propen und eine neue, verkürzte Carbenium-Verbindung bilden. In den Zeolith Kanälen bildet sich auf diese Weise ein Propen-Zyklus aus, wie er in Abbildung 37 dargestellt ist. Dieser Zyklus wird durch eine Hydrid-Transfer Reaktion oder aufgrund zu geringer Länge der Kohlenstoffkette terminiert. Die dem Faujasit unterschiedliche Kanalstruktur begünstigt zusätzlich die Spaltprozesse der Benzinfraktion.

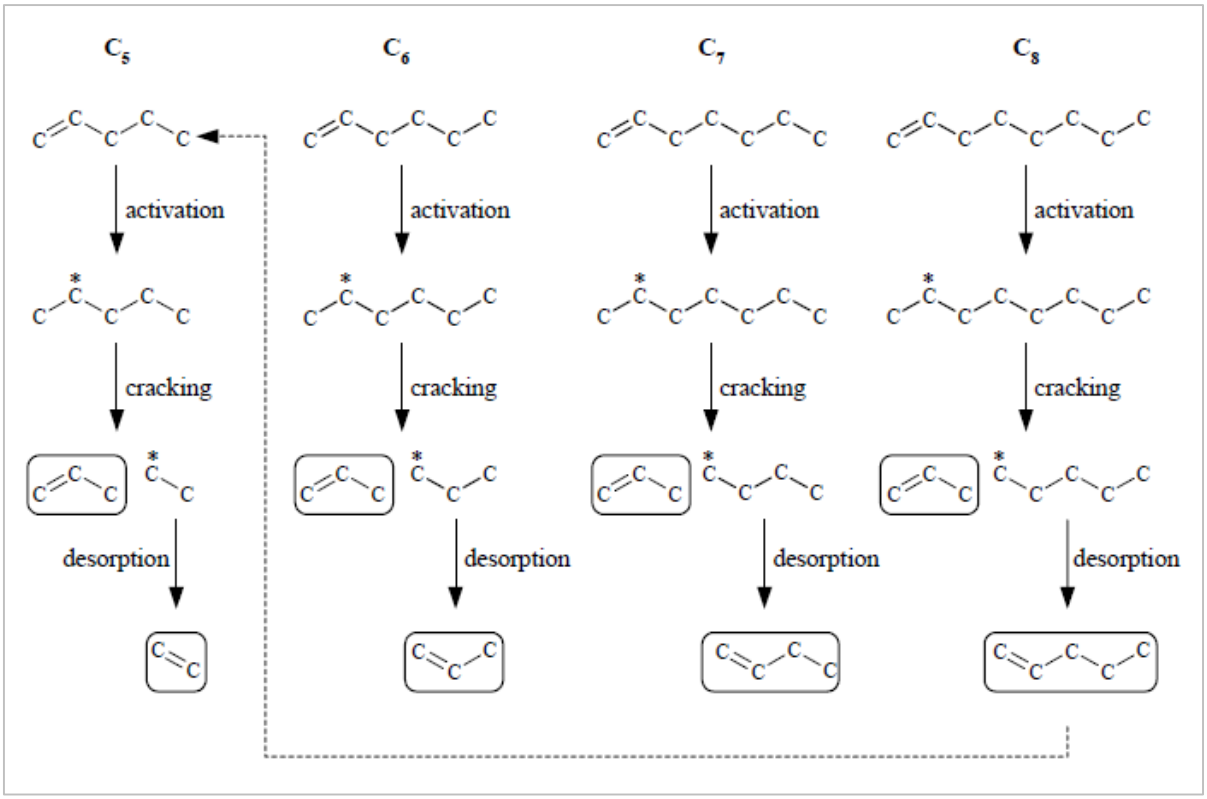


Abbildung 37: Zyklus zur Bildung von Propen und entsprechend verkürzter KW-Verbindung [10]

Das kleinste α-n-Olefin, das durch β-Spaltung gecrackt werden kann, ist n-Penten, wodurch Ethen und Propen entsteht. Der Propen Bildungszyklus spiegelt sich signifikant im erhöhten Ethen Anteil wieder.

In Summe bilden die Parallel- und Folgereaktionen ein komplexes Reaktionsnetzwerk aus. Eine schematische Darstellung hierfür bildet Abbildung 38. Unter den primären Crackreaktionen werden die gewünschten Spaltreaktionen verstanden, die zur Bildung der Produktgase, des Benzins und LCOs führen.

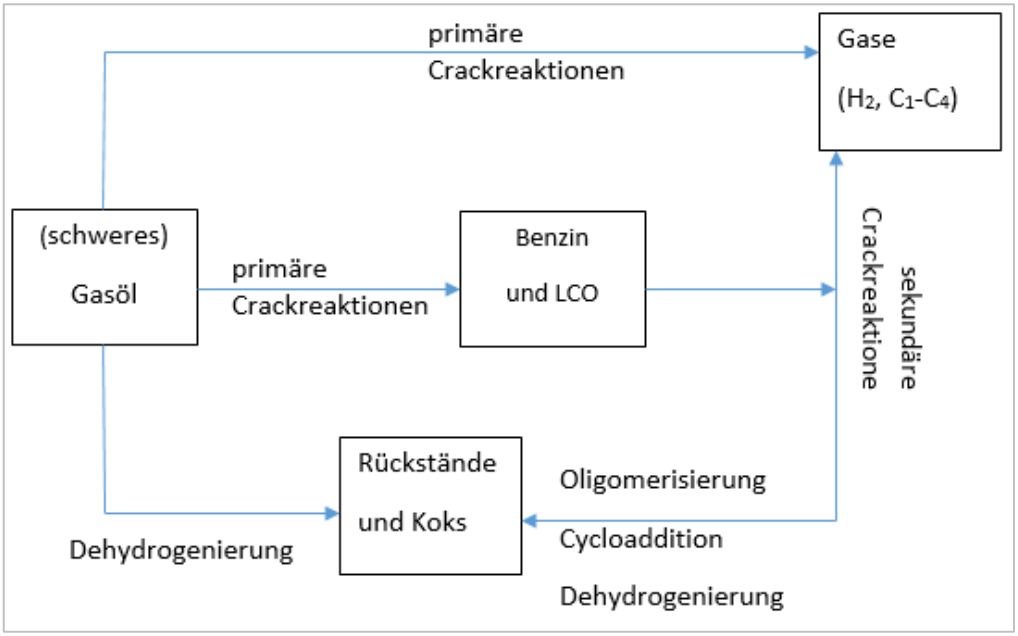
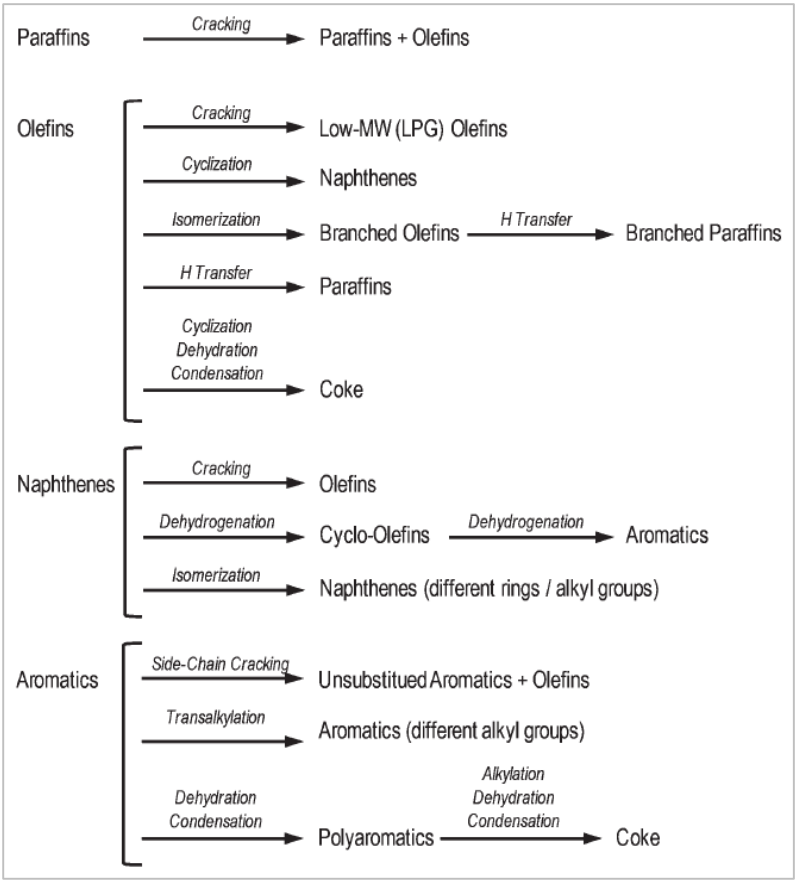


Abbildung 38: schematische Darstellung des Reaktionsnetzwerkes beim FCC-Prozess



Die meisten der sogenannten sekundären Crackreaktionen werden durch Wassertoff-Transfer-Mechanismen bei Olefinen ausgelöst (wie Oligomerisierung, Cycloaddition und Dehydrogenierung) und sind meistens unerwünscht. Sie werden möglichst durch ein angepasstes Design des Reaktors und des Katalysatormaterials unterdrückt. In Abbildung 39 sind die Kohlenstoffwasserstoff-Gruppen und ihre möglichen Reaktionswege im Verlauf des FCC-Crackprozesses zusammengefasst.

Abbildung 39: Zusammenfassung der Crackreaktionen des FCC-Prozesses [27]

1.2.7.3. Koksbildung

Durch thermische Prozesse können Koksverbindungen entstehen. Sie stellen kondensierte, quervernetzte Polymere dar, dessen Großteil der Kohlenstoffatome aromatische Strukturen aufbauen. Das atomare Verhältnis C/H erhöht sich von 1,1-1,25 mit steigender Reaktionstemperatur auf bis zu 2-4 [20]. Die Koksbildung erfolgt nicht direkt aufgrund der thermischen Zersetzung, sondern über mehrere nachfolgende Schritte der fortgeschrittenen Konversion. Generell wird folgender Verlauf angenommen:

Kohlenstoffwasserstoffe → Harze → Asphalte → Koks

Die Mechanismen und Reaktionsraten für diesen Verlauf hängen sehr von der Struktur der Aromaten ab, sowie vom Anteil der bi- und polycyclischen Aromaten, welche direkt Kondensationsreaktionen unterlaufen können, die am Ende in der Koksbildung resultieren. Abbildung 40 zeigt eine mögliche Kondensationsreaktion.

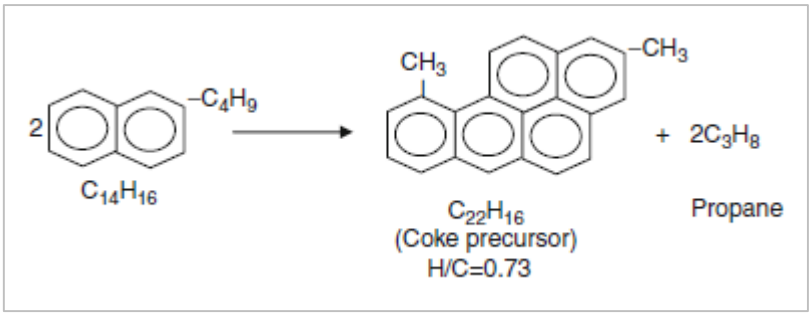


Abbildung 40: Kondensationsreaktion aromatischer Verbindungen bei der strufenweise Koksbildung [11]

Untersuchungen [10] zeigen, dass die ersten 50 [ms] der Verweilzeit im Riser essentiell für die Koksabscheidung sind. In diesem Zeitfenster wird die Koksbildung von radikalischen Reaktionen dominiert, und flaut danach rasch ab.

2. Die FCC-Technikumsanlage

Die FCC-Technikumsanlage des Instituts für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der Technischen Universität Wien ist eine Heißanlage im Pilot-Maßstab. Sie wurde Mitte der neunziger Jahre von Hofbauer und Reichhold entwickelt. Mit ihr wurden unter Anderem fluiddynamische Untersuchungen, Katalysatorstudien wie Feed Variationen, mit einem besonderen Schwerpunkt auf alternativen, biogenen Einsatzstoffen, durchgeführt.

Eine zweite Anlage mit erhöhter Kapazität und zusätzlichen Modifikationen wurde mit den Arbeiten von Bielansky und Weinert realisiert [28] [29]. Der weitere Verlauf dieser Arbeit bezieht sich ausschließlich auf die erste Anlage.

2.1. Schematischer Aufbau und Funktionsweise der Anlage

In Abbildung 41 ist ein Fließbild der FCC-Technikumsanlage dargestellt. Es lässt sich in die Bereiche Feed-Vorbereitung, FCC-Reaktorsystem, Abgasmessung und Produktkondensation beziehungsweise Probennahme einteilen.

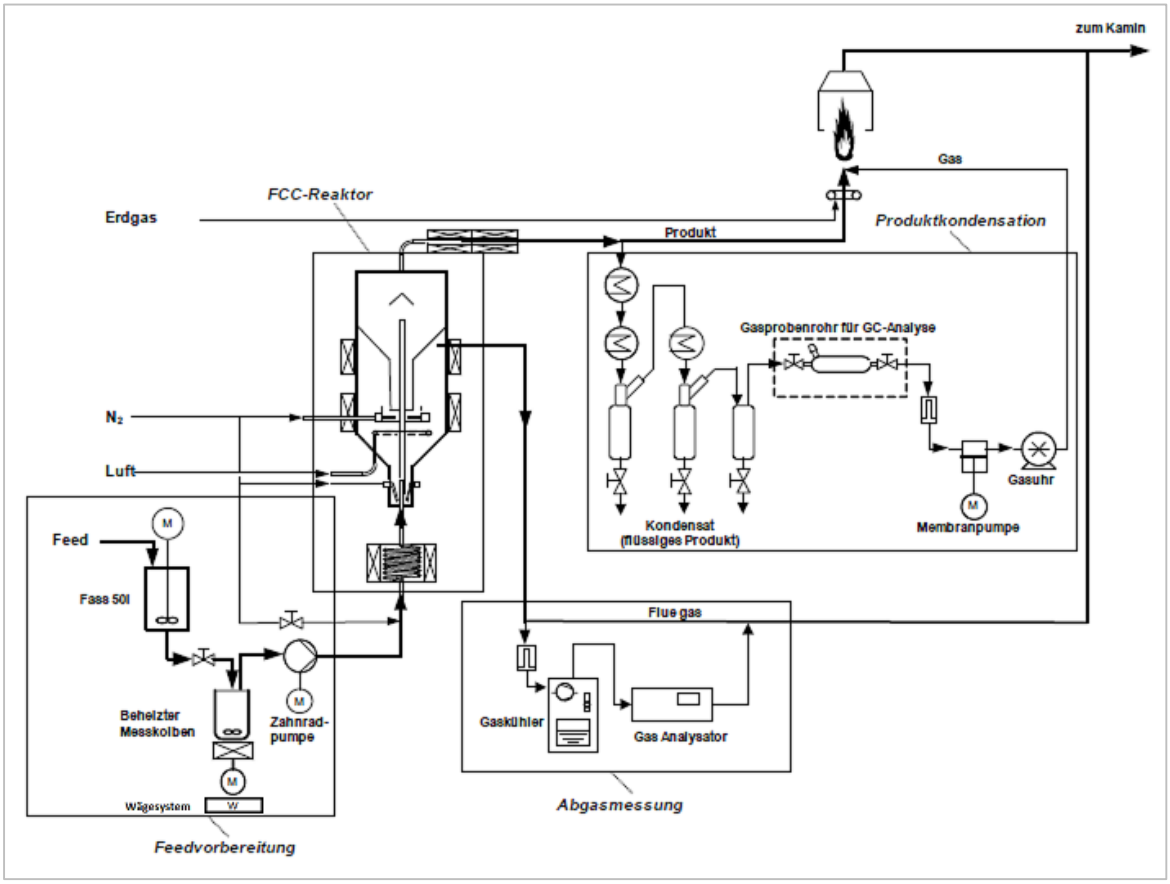


Abbildung 41: Fließbild der FCC-Anlage und deren Unterteilung in die Bereiche Feed-Vorbereitung, FCC-Reaktorsystem, Abgasmessung und Produktkondensation

Im Gegensatz zum industriellen Raffinerieeinsatz wird der FCC-Prozess der Technikumsanlage nicht bei örtlicher Trennung des Regenerator- und Reaktionsbereiches, sondern durch eine intern zirkulierende Wirbelschicht realisiert. Abbildung 42 zeigt die kompakte Bauweise, bei der der zentrale Riser thermisch mit dem umgebenden Regeneratorteil gekoppelt ist.

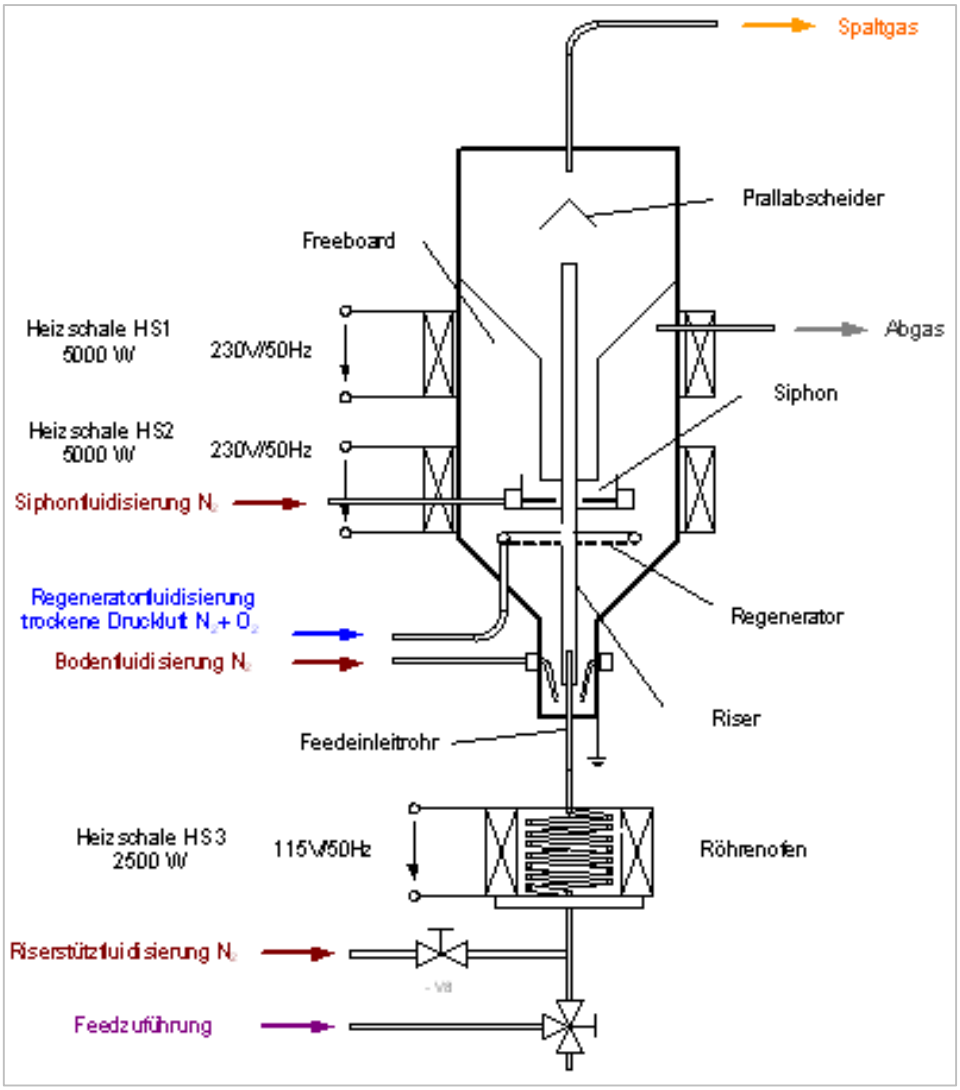


Abbildung 42: Reaktorsystem und Röhrenofen der FCC-Anlage

Die zusätzlichen externen Schalenheizungen ermöglichen einen steuerbaren Einfluss auf die Reaktionstemperatur. Hierin liegt ein weiterer Unterschied zur Praxis vor, bei der die Reaktionstemperatur maßgeblich durch die Ventilsteuerung des heißen, regenerierten Bettmaterials vorgegeben wird. Weiter besitzt die Technikumsanlage keinen eigenständigen Bereich zum Strippen des Bettmaterials vor der Regenerierung. Ein vergleichbarer Strippprozess erfolgt bei der Technikumsanlage im Rücklaufbereich zum Regenerator durch die Stickstofffluidisierung des Siphons.

In Tabelle 4 sind die Eckdaten der FCC-Anlage im Rahmen der hier durchgeführten Experimente aufgelistet.

Tabelle 4: Eckdaten der FCC-Anlage

Höhe	2,5	[m]
Länge Riser	2,022	[m]
Durchmesser, innen - Riser	0,0205	[m]
Durchmesser, innen - Regenerator	0,18	[m]
Katalysator, Typ	Formstabiler Zeolith	
Katalysator, Masse	≈ 9	[kg]
Temperatur, Riser	520 – 550	[°C]
Temperatur, Regenerator	≈ 610	[°C]
Feedrate	≈ 2	[kg h-1]
Katalysator-zu-Öl Verhältnis	7 ~ 12	[kg kg^{-1}]
Verweilzeit im Riser	≈ 0,8	[s]
Druck	atmosphärisch	

Anhand Abbildung 42 wird folgend die Funktionsweise rudimentär beschrieben. Der eingesetzte Feed in einem Vorratsbehälter, der auf einem heizbaren Magnetrührer abgestellt ist, wird zwecks Pumpfähigkeit auf rund 80 [°C] erhitzt. Der vorgewärmte Feed wird über eine regulierbare Zahnradpumpe durch einen Röhrenofen befördert der ihn auf etwa 300 [°C] aufheizt. Eine Bodenfluidisierung in der Feed-Einzugszone unterstützt einen gleichmäßigen Einzug von regeneriertem Bettmaterial an dem der vorerhitzte Feedstrom schlagartig im unteren Riser Bereich verdampft. Dies und die ablaufenden Crackreaktionen führen zu einer Volums-Vergrößerung, so dass die Partikeln mit dem Gasstrom aufwärts gefördert werden. Die Verweilzeit im Riser-Reaktor beträgt ungefähr eine Sekunde. Als Reaktionstemperatur wird der gemittelte Wert aus Riser-Eintritts- und Riser-Austrittstemperatur herangezogen. Am oberen Ende, im Bereich des Riser Austritts, befindet sich ein kegelförmiges Prallblech, an dem eine partikuläre Abtrennung erfolgt. Der heiße Produktgasstrom wird am Kopf der Reaktoreinheit abgezogen und aus Sicherheitsgründen abgefackelt, so nicht ein Teilstrom zur Produktanalyse abgezogen wird. Die zurückbleibenden, inhibierten Partikeln gelangen über einen Rücklauftrichter mit einem Siphon in den Regenerator-Bereich, wo die angelagerten Kohlenstoffwasserstoff Verbindungen in der blasenbildenden Wirbelschicht unter Sauerstoffatmosphäre (Luft) abgebrannt werden. Das idealerweise von sämtlichen Koks befreite Bettmaterial wird im weiteren Verlauf wieder im Bodenbereich in den Riser eingezogen, so dass der Bettmaterialzyklus geschlossen wird.

Die Stützfluidisierungen im Boden- und Siphon des Rückführbereiches sorgen für eine Unterstützung der Fluidisierbarkeit, um eine gleichbleibende Umlaufrate des Bettmaterials erzielen zu können. Weiter sollen Reaktionen mit Sauerstoff ausschließlich im Regenerator Bereich ablaufen. Hierfür wird der Boden- und Siphonbereich mittels Stickstoff fluidisiert, um eine sauerstoffhaltige Leckage aus dem Regeneratorbereich zu verhindern.

Die FCC-Anlage produziert demnach einen getrennten Ab- und Produktgasstrom. Aus dem Abgasstrom wird der Anteil an Sauerstoff, Kohlenstoffmonoxid und -dioxid für die Bilanzierung erfasst, die Produktgaszusammensetzung wird gaschromatographisch durch eine getrennte Untersuchung des bei Raumtemperatur gasförmigen und des flüssigen Anteils bestimmt.

2.2. Peripherie und Datenaufnahme

Die Mess- und Regelstellen der Heißanlage werden in Abbildung 43 gezeigt.

Die Druckmessungen erfolgen über Differenzdrucksensoren (**P1** bis **P4**), die der Temperaturen über Thermoelemente (**T1** bis **T6**). All diese inline gemessenen Werte werden in Sekundenschritten, gemeinsam mit den Daten der Gasanalysatoren, vom Mess- und Steuerungssystem aufgezeichnet. Die sogenannte mittlere Risertemperatur ergibt sich aus dem arithmetischen Mittel des Risereintrittsbereiches (**T2**) und des Riseraustrittsbereiches (**T5**).

Die Bestimmung des Feed Massenstroms erfolgt über die Wägung des Feed Vorratsbehälters. Der Behälter und der heizbare Magnetrührer befinden sich auf einem digitalen Wäge System (**M1**), mit welchem manuell die zeitliche Massenänderung bestimmt wird.

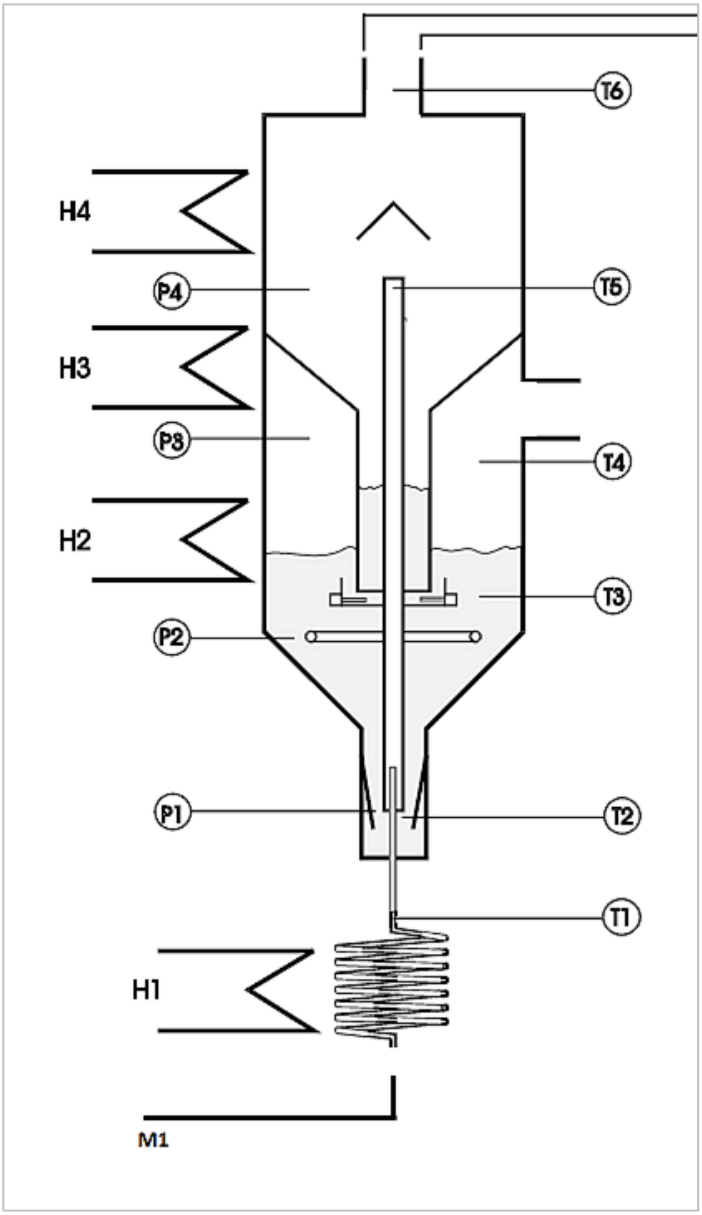


Abbildung 43: Messstellen für Temperatur, Druck und Masse, sowie externe Heizschalen des FCC-Reaktors

Bei der Gasmessung kann über ein mechanisches Ventil entweder das Produkt- oder der Regenerator-Gasstrom den beiden gekoppelten Gasanalysatoren zugeführt werden. Mit ihnen der Anteil an Sauerstoff, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenstoffdioxid online registriert. Ein Teil des Produktgasstroms wird vor dem Abfackeln über eine Membranpumpe abgesaugt. Über ein Intensiv-kühlersystem wird der kondensierbare Anteil für die offline Messung mittels Gaschromatograph abgetrennt. Die verbleibende Gasphase wird durch einen Balgengaszähler geleitet, wobei eine Gasmaus zur Probenentnahme zwischen geschalten werden kann, um sie atline mittels Gaschromatographen analysieren zu können.

Zusammenfassend ergeben sich folgende Prozessparameter die zur Versuchs-auswertung notwendig sind, die vom Operator vorgegeben werden können oder sich abhängig vom Gesamtprozess ergeben:

Ein einstellbarer Feed Massenstrom und eine gemittelte Reaktionstemperatur, die durch externe Heizschalen variiert werden kann, sowie die abhängige Umlaufrate des Bettmaterials und die Zusammensetzung des Ab- und Produktgases.

- Gasanalysatoren

Die beiden verwendeten Gasanalysatoren (siehe Tabelle 5) unterscheiden sich im Arbeits- und entsprechend im Kalibrationsbereich der einzelnen Gaskomponenten, wie in optionalen Messeinheiten für NO_x oder SO_2.

Der aus der Anlage abgezweigte Gasstrom wird durch ein Partikelfilter geleitet und durch einen Gaskühler geleitet. Jener sorgt neben dem Auskondensieren vorhandenen Wassers für einen konstanten Volumenstrom an die nachgeschalteten, gekoppelten Gasanalysatoren.

Tabelle 5: Eingesetzte Gasanalysatoren und ihre Messmodule

	Module			
Fischer-Rosemount	Messkomponente	Messprinzip	Kalibrierbereich und Referenzmaterial	
NGA 2000 MLT 3.2	O_2	Paramagnetisch	0 [%], N_2	20,9 [%], atm. Luft
	CO_2	NDIR		15 [%], Prüfgas
	CO	NDIR		1000 [ppm], Prüfgas

Die Kalibrierung der Gasanalysatoren erfolgt mittels externer Referenzmaterialien. Für den Nullwert bei der Kalibration wurde reiner Stickstoff eingesetzt. Für den oberen Kalibrationspunkt der beiden Kohlenstoffoxide stand ein referenziertes Gasgemisch zur Verfügung, für den des Sauerstoffs wurde Umgebungsluft aus dem Druckluftsystem verwendet.

- Gaschromatographen

Zur gaschromatographischen Untersuchung wurden Gaschromatographen der Marke Shimadzu Typ LC17A in zwei unterschiedlichen Ausführungen eingesetzt.

Modell I (Eckdaten: siehe Tabelle 6) verfügt über zwei getrennte Säulen mit unterschiedlichen Detektoren. Es kommen sowohl ein Flammenionisationsdetektor (FID) für Kohlenstoffwasserstoff-Verbindungen, wie auch ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zum Einsatz. Der destruktiv massenflussabhängig arbeitende FID ermöglicht fast universell alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen zu erfassen. Bei reinen Kohlenstoffwasserstoffen, wie sie in der petrochemischen Raffination vorkommen, ist die Detektorempfindlichkeit in etwa proportional zur Anzahl der Kohlenstoff Atome in dieser Verbindung. Der nicht-destruktive konzentrationsabhängige WLD ist ein universell einsetzbarer Detektor, der unempfindlicher reagiert, als ein FID:

Modell I wird für die Analyse der bei Raumtemperatur gasförmigen Probe eingesetzt. Die Anteile der C_5-Kohlenwasserstoffe werden bei der Auswertung dem Benzinanteil der flüssigen Fraktion zugeordnet.

Der flüssige Anteil des Produktes wird vor der Analyse mit dem GC-Modell II (Eckdaten: siehe Tabelle 7) filtriert, um mitgerissene Partikel abzutrennen. Zur Identifizierung der Kohlenwasserstoff Verbindungen wird ein Flammenionisationsdetektor eingesetzt.

Tabelle 6: Eckdaten Gaschromatograph Modell I zur Analyse der gasförmigen Probenfraktion

	Gaschromatograph	
Säule	I II	Varian CP-Al_2O_3/Na_2SO_4 CP Carboplot
Stationäre Phase	I II	100% Polydimethylsiloxan Carbon Porous Layer
Detektor	I II	Flammenionisationsdetektor, 200°C Wärmeleitfähigkeitsdetektor, 105°C
Dimensionen	I II	50m x 0,25mm ID x 4µm df 27,5m x 0,53mm x 25µm df
Ofenprogramm		50°C auf 200°C, 30min Analysezeit
Trägergas		Helium
Injektor		Splitless, 100µL sample
Detektor	I II	FID @ 200°C WLD @ 105°C

Tabelle 7: Eckdaten Gaschromatograph Modell II zur Analyse der flüssigen Probenfraktion

Säule	Zebron ZB-1
Stationäre Phase	100% Polydimethylsiloxan
Dimensionen	30m x 0,32mm ID x 0,25µm df
Ofenprogramm	35°C auf 350°C, 22min Analysezeit
Trägergas	Wasserstoff
Injektor	Split 30.1, 1µL sample @ 350°C
Detektor	FID @ 350 °C

2.3. Feed und Bettmaterial

Die angelieferten Katalysatoren Nektor™ und ProtAgon™ stammen direkt von den beiden Raffinerien. Sie wurden nach der Regeneration aus dem Prozess entnommen. Das angelieferte unhydrierte Vakuumgasöl stammt aus jener Raffinerie, die den Katalysator Nektor™ einsetzt. Zur vereinfachenden Bezeichnung wird in dieser Arbeit jene Raffinerie, die den Katalysator Nektor™ verwendet, als „Raffinerie Nektor“ bezeichnet. Die andere Raffinerie, die den Katalysator ProtAgon™ einsetzt, wird folgend „Raffinerie ProtAgon“ genannt.

2.3.1. FCC-Katalysatoren Nektor™ und ProtAgon™

Die Bezeichnung der eingesetzten Katalysatoren bezieht sich eigentlich auf eine jeweilige Produktfamilie des Produzentens. Innerhalb dieser Produktfamilien können unterschiedliche Verhältnisse von Zeolith und Matrix vorliegen, sowie durch die breite Auswahl an Additiven verschiedenste, speziell getrimmte Katalysatoren bereitgestellt werden. Die jeweilige genaue Zusammensetzung wird aus Interessensgründen von den Produzenten nicht bekannt gegeben.

Die beiden kommerziellen Katalysatoren werden vom Hersteller Grace-Davison folgend beschrieben:

- **Nektor™** [7]

Dieser FCC-Katalysator wird vom Hersteller beschrieben, dass er: „*cracks the very bottom of the oil barrel*“, also für das Cracken von schweren Gasölen ausgerichtet ist. Hierfür ist er verstärkt mit Additiven versetzt, um vorhandene metallische Katalysatorgifte zu inhibieren, und die Neigung zur Koksbildung gering zu halten. Beides ist essentiell beim Einsatz schwerer Gasöle, um eine gleichbleibend hohe Aktivität gewährleisten zu können. Der Seltenerdengehalt wird mit rund 3,1 [m%] angegeben.

- **ProtAgon™** [8]

Dieser FCC-Katalysator ist für den Einsatz Petrochemischer FCC-Einheiten konzipiert, die hohe Propylen Ausbeuten im Bereich von 10-20 [m%] anstreben. Realisiert wird dies im Besonderen auf Basis von ZSM-5 Zeolithen als Additive, die abhängig von der angestrebten Propylenausbeute zugesetzt werden. Auf Grund der unterschiedlichen Zeolithstrukturen (MFI und FAU), bezeichnet der Hersteller sein Produkt als integrales Katalysatorensystem.

Für die beiden Katalysatoren und den unhydrierten Einsatzstoff wurden vom Projektpartner grundlegende Daten zur Verfügung gestellt, die im Folgenden aufgearbeitet wurden.

Für die beiden eingesetzten Katalysatoren Nektor™ und ProtAgon™ lagen charakteristische Kontrollparameter aus dem laufenden Betrieb vor. Ihre Jahresmittelwerte sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Kontrollparameter der eingesetzten Katalysatoren aus dem laufenden Betrieb

	Raffinerie		**Einheiten**
Bezeichnung	Nektor	ProtAgon	
Kontrollparameter			
Oberfläche	144,3	181,2	[$m^2\ g^{-1}$]
Porenvolumen	0,3	0,4	[$cm^3\ g^{-1}$]
Unit Cell Size	k.A.	24,23	10^{-10} [m]
Kohlenstoffanteil am Partikel	0,1	0,1	[m%]
Seltenerden Bestandteil	2,1	1,0	[m%]
Aluminium Bestandteil	49,1	42,9	[m%]
weitere Anteile			[ppm]
Phosphor (P_2O_5)	k.A.	1,6	[ppm]
Eisen	0,6	0,35	[m%]
Nickel	658	53,8	[ppm]
Vanadium	189	80,5	[ppm]
Natrium	0,3	0,2	[m%]
Partikelgrößenverteilung (q_3)			
0 – 20 [µm]	0,8	0,3	Summen Anteil [µm]
0 – 40 [µm]	5,1	2,9	
0 – 60 [µm]	24,2	46,2	
0 – 80 [µm]	49,3	k.A.	
0 – 105 [µm]	72,9	72,1	
0 – 149 [µm]	92,9	93,3	
Medianwert (x_{50})	80,6	83,0	

[7] https://grace.com/catalysts-and-fuels/en-us/Documents/Nektor%20PDS%20Final%20050114.pdf
[8] https://grace.com/catalysts-and-fuels/en-us/Documents/PROTAGON_PI_sheet.pdf

Die charakteristischen Kontrollparameter geben die erwähnten Unterschiede der beiden Katalysatoren wieder: dem Seltenerdengehalt, der Oberfläche, dem Porenvolumen und dem Aluminiumgehalt der Zeolithstruktur. Die abweichenden Anteile der weiteren Metalle, vor allem Nickel und Vanadium, dürften aus Ablagerungen des mit mehr an Schwermetallen belasteten Feeds in der Raffinerie Nektor herrühren.

Die Partikelgrößenverteilung und deren Verteilungssumme [30] ist in Abbildung 44 dargestellt, in der die blauen Markierungen den Katalysator Nektor™ und die schwarzen den Katalysator ProtAgon™ darstellen.

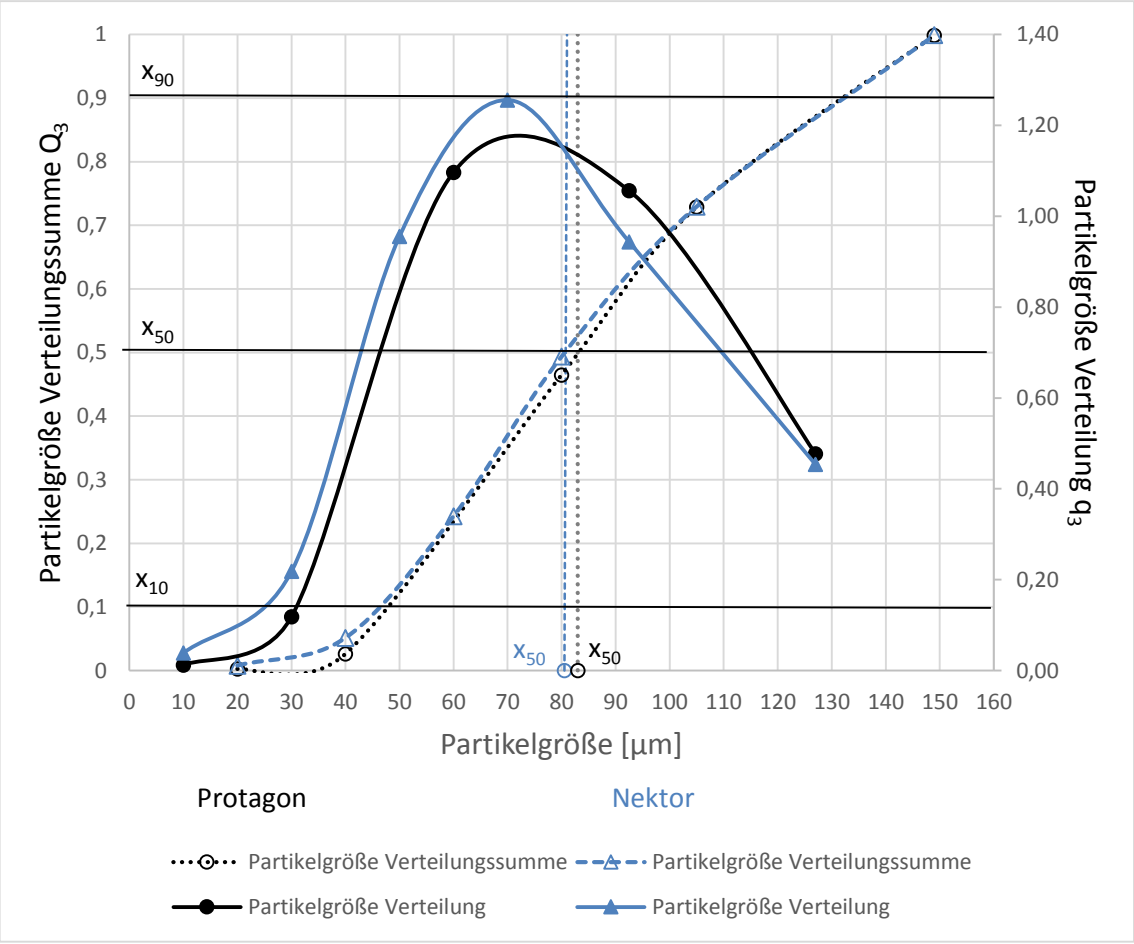


Abbildung 44: Partikelgrößen Verteilung und Verteilungssumme von Nektor™ und ProtAgon™ und deren statistische Größen x_{10}, x_{50} und x_{90}

Der Medianwert (x_{50}) für Nektor™ liegt mit 80,6 [µm] nahe an dem von ProtAgon™ mit 83,0 [µm]. Die ebenso sehr ähnliche statistisch minimale ($x_{10} \approx 45$ [µm]) und maximale ($x_{90} \approx <150$ [µm]) Korngröße der beiden Partikelmischungen zeigt, dass eine fluiddynamische Ähnlichkeit aufgrund der Partikelgrößen und deren Verteilung gegeben ist.

2.3.2. FCC-Feed Raffinerie Nektor

Der für die Technikums-Versuche angelieferte Feed mit der Bezeichnung „008812“ wurde als Mischung von rund 80 [m%] VGO und 20 [m%] HCGO angegeben. Für die qualitative Zusammensetzung des Feeds standen Kontrolldaten zweier Einzelproben (hier mit A und B bezeichnet) aus dem laufenden Prozess zur Verfügung. Beide stellen Mischungen aus über 80 [m%] VGO und unter 20 [m%] schweren Coker Gasölen (HCGO) dar. Eine Auflistung der üblichen, charakteristischen Kontrollparameter ist in Tabelle 9 abgebildet. Sie legen dar, dass der FCC-Feed zu gut einem Drittel aus aromatischen Verbindungen besteht.

Tabelle 9: Qualitative Parameter von Feed-Proben der Raffinerie Nektor

Charakteristik	**Probe**		**Einheit**
	A	B	
Dichte (15 [°C])	925	927	[kg m^{-3}]
Viskosität (40 [°C])	k.A.	43,9	[mm^2 s^{-1}]]
Viskosität (50 [°C])	23,3	27,6	[mm^2 s^{-1}]]
Viskosität (100 [°C])	k.A.	5,8	[mm^2 s^{-1}]]
Bestandteile			
Schwefel	0,32	0,34	[m%]
Stickstoff	1643	1540	[ppm]
Natrium	4,9	12,5	[ppm]
Vanadium	<2	<1	[ppm]
Nickel	3,1	7,3	[ppm]
Aromatengehalt (HPLC)			
Mono-	16,9	17,1	[m%]
Di-	10,7	10,3	[m%]
Tri-	8,6	7,3	[m%]
Poly-	19,3	17,6	[m%]
Gesamt	36,2	34,7	[m%]

Die Siedekurven der beiden Proben sind in Abbildung 45 dargestellt. Die Lage der beiden Kurven gibt anschaulich die Ähnlichkeit der beiden Einsatzstoffe wieder.

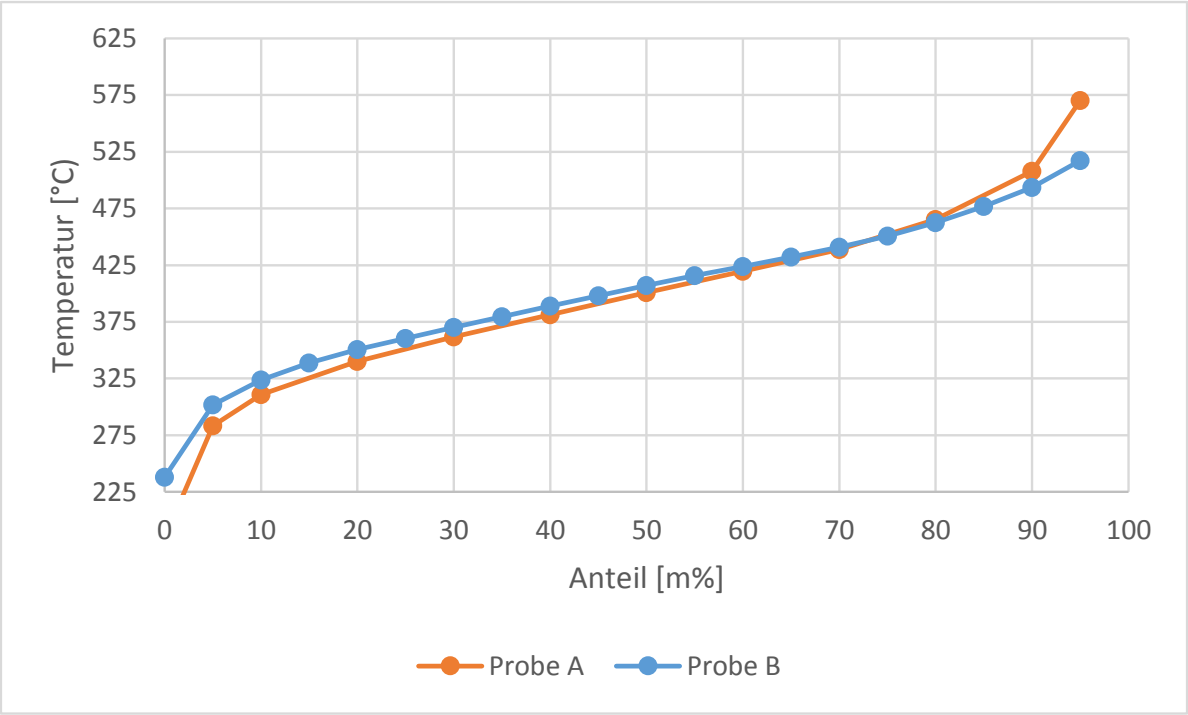


Abbildung 45 Siedekurvenverlauf zweier Feed-Proben "A" und "B"

Es ist anzumerken, dass im realen FCC-Prozess die Zusammensetzung des Feeds immerzu gewissen Schwankungen unterliegt, je nach Verfügbarkeit aus vorherigen Prozessen. Dies soll im Folgenden durch die quantitative Zusammensetzung des Feedstroms aus den verschiedenen Prozesseinheiten der Raffinerie Nektor verdeutlicht werden. In Tabelle 10 sind Tageswerte zu Beginn der Monate 9 bis 12 und der Mittelwert in diesem Zeitrahmen abgebildet. Der eingesetzte Feed besteht vorwiegend aus unhydriertem VGO der Vakuumdestillation und aus Gasölen der Coker-Einheit. Ebenso werden zeitweise schwere, saure Fraktionen aus der atmosphärischen Destillation, sowie Coker-Gase in die FCC-Einheit eingetragen.

Tabelle 10: Feedstrom Zusammensetzung innerhalb der Raffinerie Nektor

	MW		**Monat 9**		**Monat 10**		**Monat 11**		**Monat 12**	
Einheiten	[t d^{-1}]	[m%]	[t d^{-1}]	[m%]	[t d^{-1}]	[m%]	[t d^{-1}]	[m%]	[t d^{-1}]	[m%]
Feed Komponente										
VGO	3828	80,2	3876	82,1	4098	83,9	4030	82,1	3487	82,2
Coker Gase	166	3,5	227	4,8	0	0	1889	3,8	0	0
Schweres Coker Gasöl	716	15,0	620	13,1	788	16,1	689	14,0	563	13,3
Schwere Gasöle	64	1,4	0	0	0	0	0	0	194	4,6
Gesamt Feed	4778		4723		4886		4908		4244	

3. Auswertung der Messergebnisse

Über die gemessenen Abgaswerte während eines Versuches und der gaschromatographischen Untersuchung der erhaltenen Produkte kann der Umsatz des FCC-Prozesses bilanziert werden. Durch Gruppierung der Vielzahl an Einzelkomponenten können die Ergebnisse in übersichtlicher Form dargestellt werden.

3.1. Lump-Modellierung

Das sogenannte „Lump"-Modell bietet eine vereinfachte mathematische Darstellung der Vielzahl an ablaufenden Reaktionen des Reaktionsnetzwerkes (siehe Abbildung 38). Die Versuchsdaten der Edukte und Produkte werden hierbei in abgegrenzte Gruppen mit definiert ähnlichen Eigenschaften zusammengefasst, die als Lumps bezeichnet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier Produkt-Lumps festgelegt, wie sie in Abbildung 46 dargestellt sind.

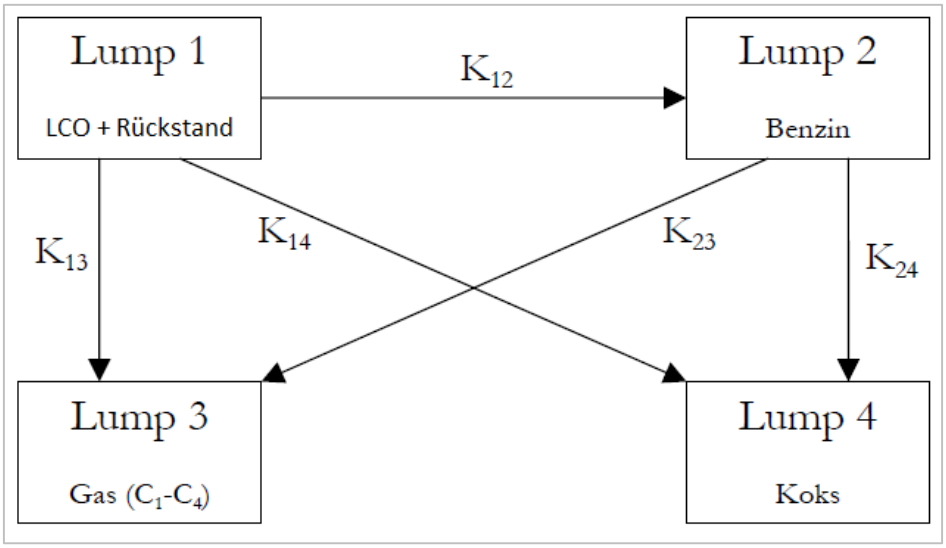


Abbildung 46: Schematische Darstellung des 4-Lump-Modells (nach Lee et al., 1989)

Das Modell beruht auf der Erhaltung der Masse und ist durch die Gesamtmassenbilanz gegeben (siehe Formel 5), die Reaktionsraten $K_{<xy>}$ fassen die möglich ablaufenden Parallel- und Folgereaktionen zusammen.

Formel 5 : Gesamt-Massenbilanz von Einsatz und Produkte

$$m_{Feed} = m_{Gas} + m_{Benzin} + m_{LCO+Rückstand} + m_{Koks}$$

Für eine Vertiefung dieser Modellierung und eine ausführliche Bilanzierung sei unter anderem auf Arbeiten der Forschungsgruppe (Weinert, Ramakrishnan) verwiesen.

Die verwendeten Produkt-Lumps bilden sämtliche Produkte ab, und stellen die massenbezogene Gesamtkonversion des Eduktes zum Produktspektrum ab, wie in Abbildung 47 gezeigt wird.

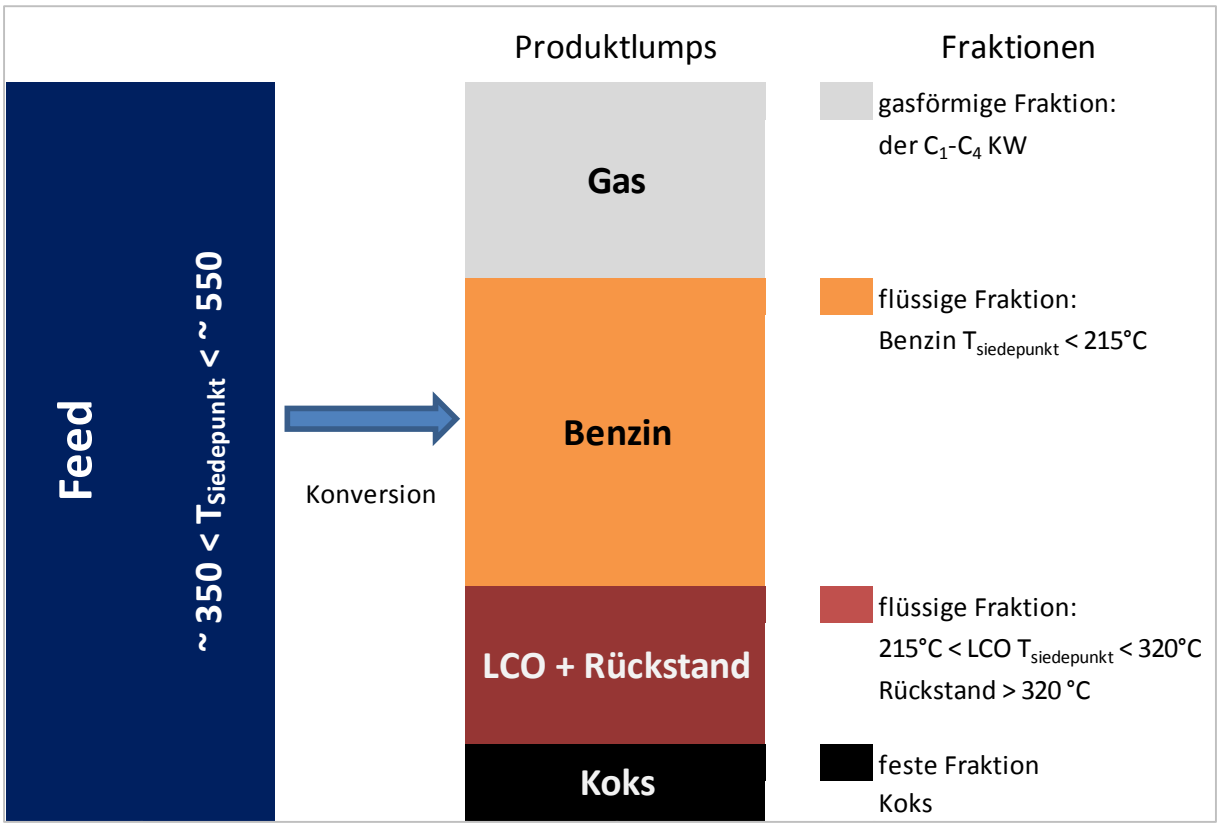


Abbildung 47: Vier-Lump Darstellung des FCC Prozesses

Im FCC-Bereich wird im allgemeinem mit Konversionsgrad die „*total fuel conversion*“ (*siehe* Formel 6) bezeichnet, dem Massenverhältnis der gebildeten Wertstoffe Benzin und Crack-Gase zum eingesetzten Feed. Er bezieht sich im Rahmen der durchgeführten Versuche auf den Produkt Anteil an Brennstoffen mit einem Siedepunkt unterhalb 215 [°C].

Formel 6 : Massenbezogene „total fuel conversation“

$$Konversion = \left(\frac{m_{Benzin} + m_{Crackgas}}{m_{Feed}}\right) \cdot 100\ [\%]$$

Nach dem Modell sind die vier Produkt-Lumps folgendermaßen festgelegt:

- <u>Koks-Lump</u>

  Der Koks-Lump besteht aus den am Katalysator verweilenden Kohlenstoffwasserstoff Verbindungen, die im Regeneratorbereich abgebrannt werden. Die Bilanzierung erfolgt über die Molströme von CO-, CO_2- und H_2O- im Abgas des Regenerators, durch die Messung der CO-, CO_2- und O_2-Gehalte vom abgezweigten Volumenstrom.

- <u>Gas-Lump</u>

  Unter dem Gas-Lump werden die Crack-Gase der C_1-C_4 Fraktionen zusammengefasst. Zur Bilanzierung werden die gaschromatischen Messungen und die Gaskonzentrationen der Gasanalysatoren herangezogen.

- Zwei Flüssigkeits-Lumps

  Unter den Flüssigkeits-Lumps werden die Fraktionen der Komponenten mit mehr als vier Kohlenstoffatomen zusammengefasst. Aufgrund seiner Wichtigkeit wird die Benzin Fraktion als eigenständiger Lump des flüssigen Produktanteils festgelegt. Die Abgrenzung der beiden Lumps und ihre Unterteilung in Stoffklassen erfolgt über ihren Siedeverlauf.

3.2. Bestimmung des Katalysator-zu-Öl Verhältnisses und der Umlaufrate

Die Menge des zirkulierenden Bettmaterials und dessen Verhältnis zum zugeführten Feed ist ein wesentlicher Einflussfaktor für das Crackverhalten. Dieses dimensionslose Katalysator-zu-Öl Verhältnis C/O ist definiert als Massenstrom-Verhältnis vom katalytischen Bettmaterial zum zugefügten Feedstrom im Reaktionsbereich:

Formel 7: Katalysator zu Feed Verhältnis, C/O

$$C/O = \frac{\dot{m}_{Katalysator}}{\dot{m}_{Feed}}$$

Die Messung des Massenstroms des zirkulierenden Katalysatormaterials, sprich dessen Umlaufrate, ist in der Technikums Anlage nicht direkt zugänglich. Reichhold [31] entwickelte hierfür ein einfaches Verfahren, das folgend erläutert wird.

3.2.1. Umlaufratenmessung

Bedingung für einen stationären Betrieb ist eine konstante Umlaufrate. Ebenso müssen die Masse an Bettmaterial im Regeneratorbereich, und der entsprechende Überdruck, konstant bleiben. Die über den Boden ausgetragene Masse entspricht der über den Siphon eingetragenen. Wird die Zufuhr über den Siphon durch Ausschalten der Fluidisierung unterbrochen, erfolgt nur mehr ein Austrag, deren Massen- und Überdruckänderung vom Messsystem registriert wird. Entsprechende Daten der Versuchsreiche PB M100 sind in Abbildung 48 dargestellt. Durch Auswertung mittels Regressionsgerade wird somit die zeitliche Druckänderung bestimmt, anhand derer die Umlaufrate berechnet wird.

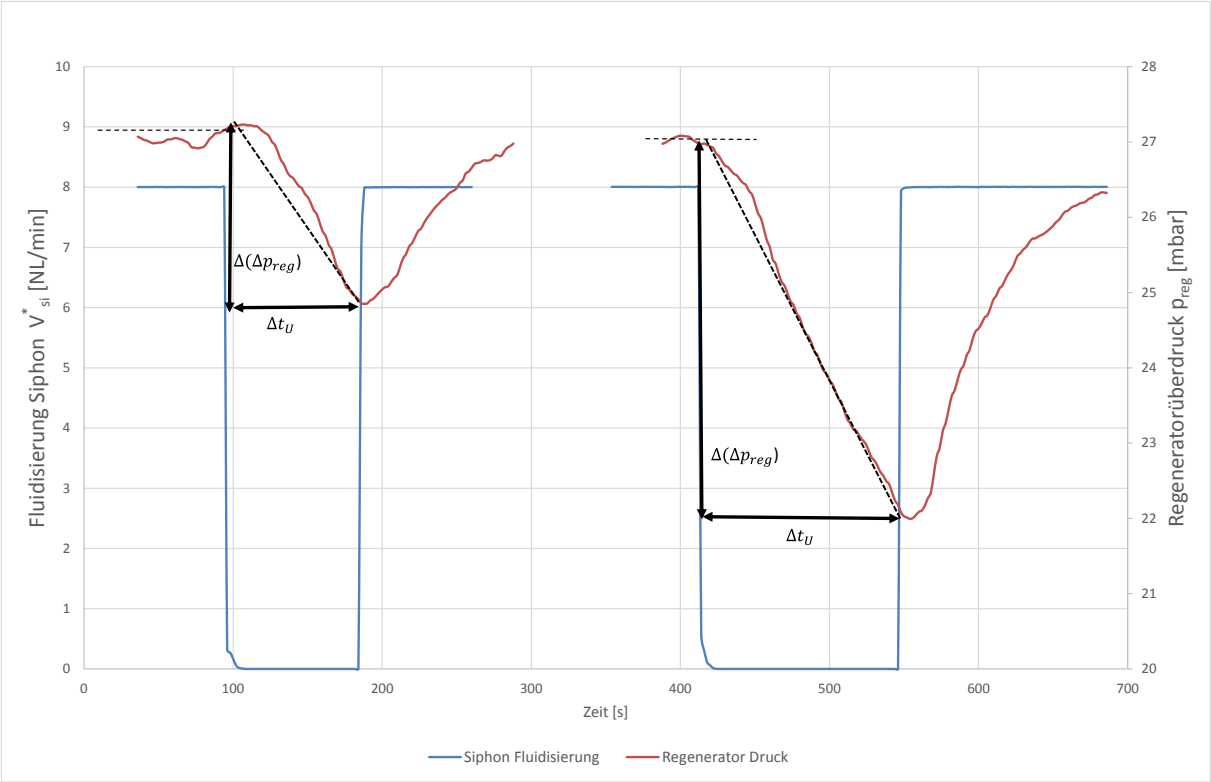


Abbildung 48: Darstellung der Bestimmung von Umlaufraten bei Versuchsreiche PB M100

Aus der vereinfachten fundamentalen Fluidisierungsbedingung ergibt sich bei bekannter Druckänderung:

Formel 8: Umlaufrate des Katalysators:

$$\dot{m}_{Katalysator} \approx \frac{A_{Regenerator}}{g} \cdot \left(\frac{\Delta(\Delta p_{reg})}{\Delta t_u}\right)$$

Die Bestimmung der Umlaufrate durch diese Unterbrechung sollte von ausreichend kurzer Dauer sein, um sich nicht zu sehr vom Betriebspunkt zu entfernen. Aufgrund der geringen, aber dennoch vorhandenen, Auswirkungen auf die Fluiddynamik wurden Umlaufratenmessungen prinzipiell nicht während der Probennahme durchgeführt.

3.3. Auswertung der flüssigen und gasförmigen Produktfraktion

Wie vorher erläutert, werden die flüssige und gasförmige Produktfraktion getrennt gaschromatographisch untersucht, und die Messresultate den einzelnen Lumps zugeordnet. Weiter wird aus den Chromatogrammen durch Verknüpfen der Siedetemperaturen der entsprechenden Einzelsubstanzen eine Siedekurve abgeleitet. Dieses Verfahren wird als simulierte Destillation („SimDest“) bezeichnet.

Die zur Analyse der gasförmigen Probe verwendete Säule „Varian CP-Al_2O_3/Na_2SO_4“[9] ist speziell für den Einsatz der C_1-C_5 Kohlenstoffwasserstoffe und deren Isomere konzipiert. Der Einsatz von Na_2SO_4 bewirkt eine erhöhte Retentionszeit ungesättigter Verbindungen, was deren Selektivität erhöht. Die Anteile der nicht kondesierbaren C_5- und C_6-Komponenten der gasförmigen Probe werden bei der Erstellung der SimDest-Kurve einbezogen.

Die für die flüssige Probe verwendete Säule „Zebron-1“ ist schwach polar und hat eine hat eine höhere Temperatur-Grenze. Die Anteile der C_1- bis C_4-Komponenten der flüssigen Probe werden bei der Erstellung der SimDest-Kurve nicht einbezogen und dem gasförmigen Anteil zugeordnet.

Da sich die zu bestimmenden Einzelkomponenten der einzelnen Messproben nur quantitativ unterscheiden und sich die Reihenfolge der Peaks nicht verändert, vereinfacht sich die Auswertung der erhaltenen Chromatogramme. Ein solch idealisiertes Chromatogramm ist in Abbildung 49 dargestellt.

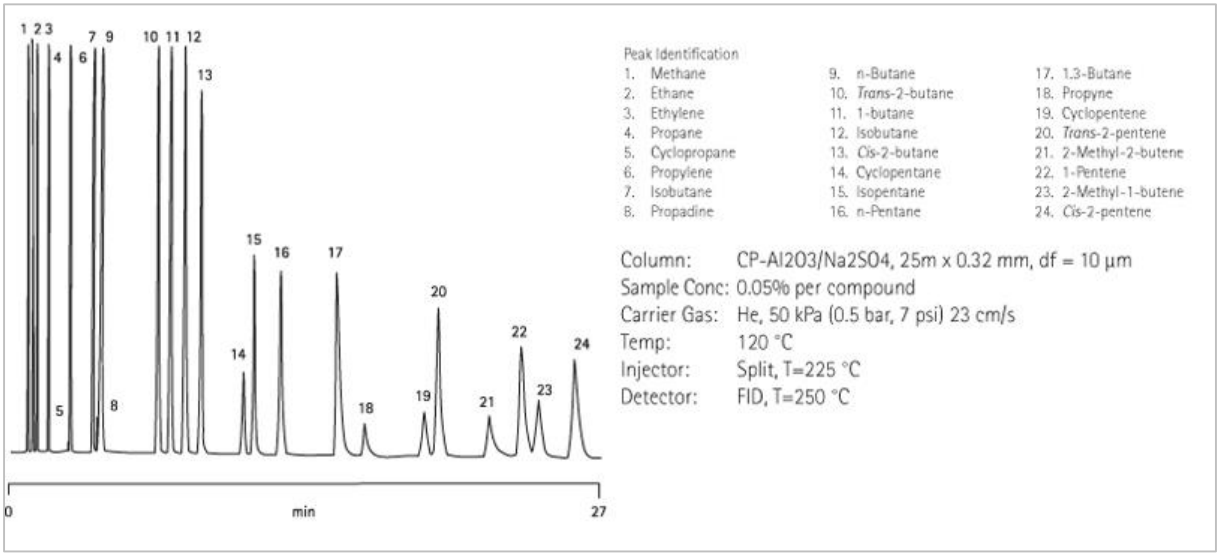


Abbildung 49: Idealisiertes Chromatogramm der GC-Säule Varian CP-Al_2O_3/Na_2SO_4 der Firma CrawfordScience

Aus dem Verhältnis der massenabhängigen Peakflächen ergibt sich die massenbezogene Zusammensetzung der untersuchten Probe. Durch die Verknüpfung der entsprechenden Siedetemperaturen ergibt sich die simulierte Siedekurve für die bei Raumtemperatur flüssigen C_{5+}-Komponenten, wie in Abbildung 50 schematisch dargestellt.

[9] http://www.crawfordscientific.com/varian_plot.htm

Wie vorhergehend schon erläutert worden ist, bietet die Siedekurve eine einfache wie auch aussagekräftige Möglichkeit zur Charakterisierung dieser Vielkomponentengemische.

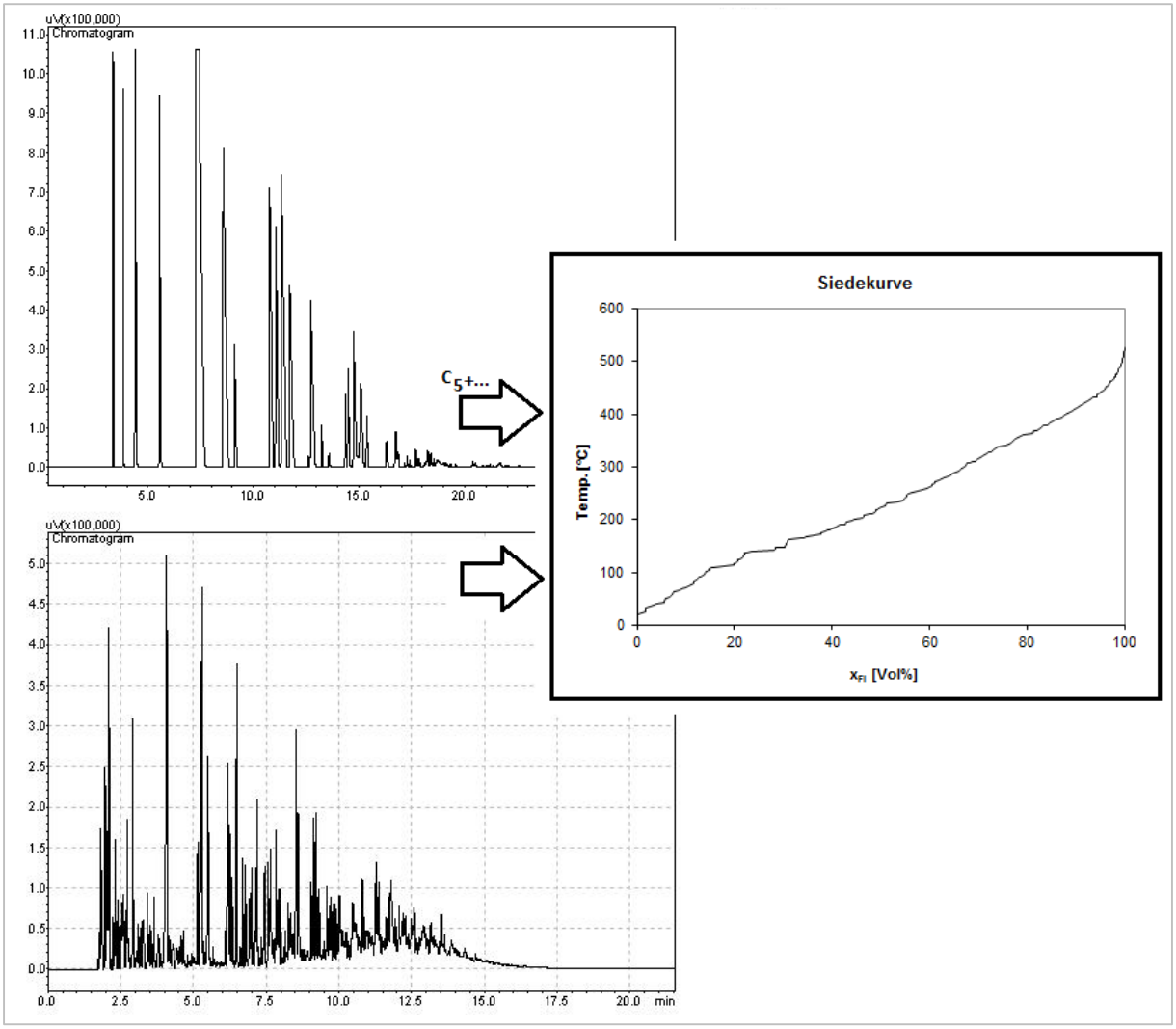


Abbildung 50: Chromatogramme der Probe PBM100 (linke Seite; oben gasförmige Fraktion, unten flüssige) und die daraus resultierende SimDest der C_{5+}-Komponenten (rechts)

4. Experimentelle Arbeit

4.1. Aufgabenstellung

Im Rahmen eines in der Arbeitsgruppe „Fluidized Bed Systems & Refinery Technology“ durchgeführten Projektes, war es das Ziel die Änderung des Produktspektrums bei Zumischung eines zweiten Katalysatortyps aus einer anderen Raffinerie zu untersuchen. Im Hintergrund stand die Überlegung, ob verwendetes Katalysatormaterial – nach entsprechender Aufbereitung – aus der Raffinerie ProtAgon noch in der rumänischen Raffinerie Nektor eingesetzt werden könnte. Somit sollte eine Kosteneinsparung erzielt werden können.

In der Raffinerie ProtAgon wird beim FCC-Prozess hydriertes VGO unter Einsatz des Katalysators mit dem Handelsnamen ProtAgon™ eingesetzt. In der Raffinerie Nektor erfolgt dies mit unhydriertem VGO und dem Katalysator Nektor™. Beide Katalysatoren werden von der Firma Grace-Davison[10] hergestellt.

Neben ihrer Bauweise und den eingesetzten Materialien unterscheiden sich die beiden Anlagen auch im angestrebten Produktsprektrum. Bei der Raffinerie ProtAgon nimmt die Produktion von Petroolefinen einen wichtigen Stellenwert ein und besitzt eine integrierte Petrochemie-Produktion. Ein Abnehmer ist der Chemieproduzent Borealis, der seine modernste Kunststoffproduktionsstätte mit einer jährlichen Polyolefin-Kapazität von rund einer Million Tonnen in unmittelbarer Nachbarschaft errichtete. Weiter sank in den letzten Jahren in Österreich der Kraftstoffverbrauch, vor allem der von Benzin. Die Raffinerie Nektor ist auf die Verarbeitung von rumänischem Rohöl ausgerichtet. Die Anlage wurde zwischen 2009 und 2012 modernisiert, um die Kapazitäten einer stillgelegten Raffinerie zu übernehmen, und um der gestiegenen Nachfrage an Dieselkraftstoffen nachkommen zu können. Die Dieselnachfrage muss in Rumänien über Importe gedeckt werden, während eine Überkapazität bei der Benzinproduktion vorliegt[11].

Daraus folgt, dass der Anteil der flüssigen Produkte, im Besonderen des LCO, der FCC-Anlage in der Raffinerie Nektor nicht verringert werden sollte.

4.2. Versuchsplan

Im Versuchsplan wurden die Versuchsreihen festgelegt. Sie umfassen den Einsatz von ausschließlich Nektor™ wie ProtAgon™ und Mischungen mit 15 sowie 30 Prozent Massenanteil an ProtAgon™. Die Versuchsreihe des Katalysators Nektor™ stellt den Referenzpunkt („base-case“) zur Raffinerie Nektor dar und wird im Folgenden mit “PB BC“ beziehungsweise “BC“ abgekürzt. Für die Mischungsverhältnisse werden im Weiteren die Abkürzungen “M*(Massenanteil ProtAgon™)*“ verwendet, beziehungsweise M100 für den Einsatz von ausschließlich ProtAgon™. Für jede Versuchsreihe wurde eine Serie an Versuchen durchgeführt, die zusammengefasst in der Auswertung wiedergegeben werden.

Für einen entsprechenden Standardpunkt zu der FCC-Anlage in der Raffinerie Nektor wurde eine mittlere Riser-Temperatur von 535 [°C] in der Technikumsanlage festgelegt.

Zusätzlich zu den festgelegten Durchführungen wurde der experimentelle Bereich erweitert. Es wurden im Vorhinein fluiddynamische Untersuchungen ohne Feed-Zufuhr und Vorversuche mit Feed

[10] https://grace.com/catalysts-and-fuels/en-us/fcc-catalysts
[11] http://www.adz.ro/artikel/artikel/mehr-diesel-aus-der-raffinerie-petrobrazi/

an der Versuchsanlage vollzogen. Vor dem eigentlichen Versuchsplan konnte demnach die Funktionalität der Anlage und die Messdatenerfassung unter Realbedingungen überprüft werden.

4.2.1. Durchführung der Versuche

Im Folgenden werden die Arbeitsschritte einer Versuchsreihe anhand experimenteller Daten erläutert. Sie stammen aus einer Base-Case Versuchsserie mit den Einsatzstoffen der Raffinerie Nektor - dem Katalysatormaterial Nektor™ und unhydriertem VGO/HCO Feed.

Der allgemeine Betrieb der Versuchsanlage ist vom Anlagenbauer gut dokumentiert, und wurde bei der Versuchsdurchführung als schrittweise Checkliste herangezogen.

Die eingestellten Ströme der Fluidisierungen im Boden-, Siphon- und Regeneratorbereich sind bewährte Erfahrungswerte. Sie sollen eine möglichst gute Fluidisierung des Bettmaterials ermöglichen. Der Siphonbereich dient wie erwähnt zur Gastrennung zum sauerstoffhaltigen Regeneratorbereich. Im Wesentlichen beschränkte sich die Regulierung der Gasströme auf ein Abgleichen der Regenerator-Fluidisierung, um einen möglichst vollständigen Koksabbrand und niederen Kohlenstoffmonoxid Anteil im Abgas zu erhalten.

Der Betriebspunkt der Anlage wurde als stationär betrachtet, wenn die vorliegenden Drücke und mittlere Risertemperatur, innerhalb eines Toleranzrahmens, konstant vorlagen. Während der ersten Versuche mit Nektor™-haltigem Bettmaterial traten Druckschwankungen der zirkulierenden Wirbelschicht und zeitgleiche Schwankungen der Risereintrittstemperatur auf, die im Folgenden noch erläutert werden.

Vorbereitungen und Aufheizen

Am Abend vor einer Versuchsreihe wurde mit dem Fluidisieren der Anlage mit Druckluft bei Umgebungstemperatur begonnen, um am Folgetag eine stabile Zirkulation gewährleisten zu können. Ebenso wurden die Gas Analysatoren eingeschaltet, um die notwenige Betriebstemperatur der Messzellen sicher zu stellen.

Frühmorgens wurden die Heizschalen des Reaktors eingeschaltet. In dieser Phase wird die Anlage bis zum Erreichen der gewünschten mittleren Risertemperatur von 535 [°C] ausschließlich durch die externen Heizschalen aufgeheizt. Für dieses konkrete Beispiel waren sie auf $T_{Freeboard}$ = 680 und $T_{Regenerator}$= 630 [°C] eingestellt.

Zur Ressourcenschonung erfolgen die Fluidisierungen im Boden- und Siphonbereich bis zum Einsatz von Feed mittels Druckluft, die vor dem Edukt Einsatz unbedingt auf Stickstoff umgestellt werden müssen.

Der Aufheizvorgang ist in Abbildung 51 dargestellt. Der geringer werdende Abstand der Drucklinien zwischen Riser Eintritts- und Regeneratorbereich (dunkelblaue und aquamarinfarbene Datenlinie) ist typisch für den Aufheizvorgang in der Versuchsapparatur. Im Verlauf von ein bis zwei Stunden wird dieser Gap konstant, wobei die Versuchsanlage die angestrebte mittlere Risertemperatur frühestens nach drei Stunden erreicht.

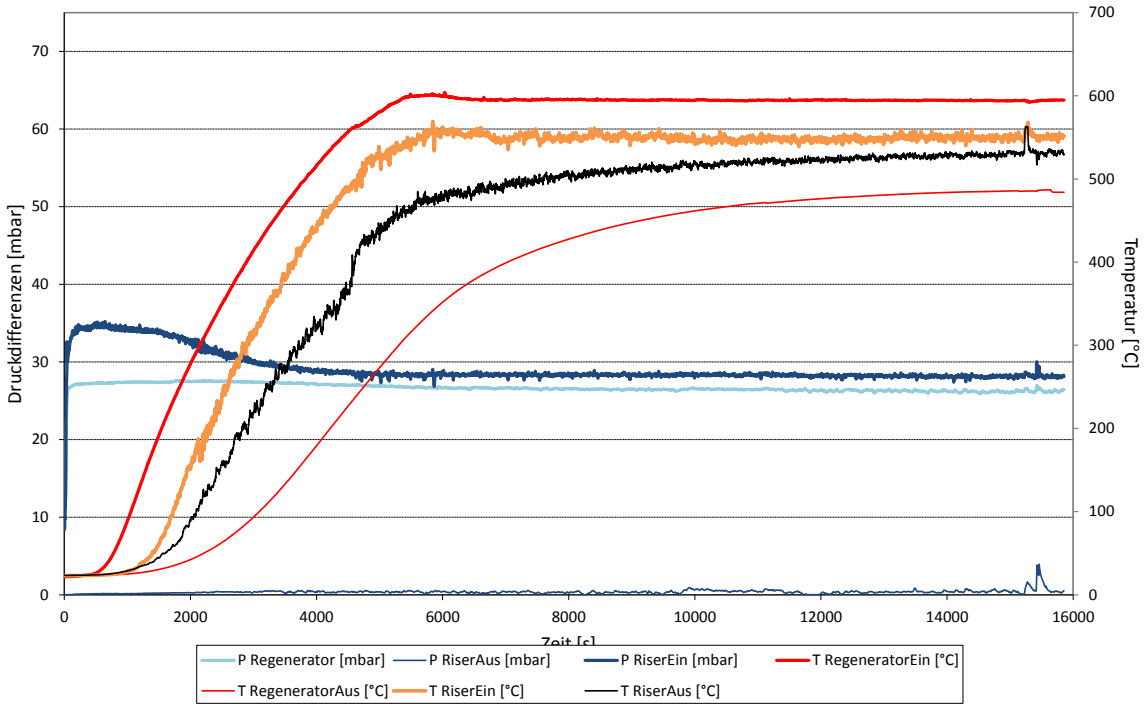


Abbildung 51: Messwerte für Temperatur- und Druckverlauf beim Aufwärmen der FCC-Technikumsanlage

Betrieb mit Feedzufuhr

Ein langfristiges Abwarten auf die Einstellung eines konstanten Zustandes wie in Abbildung 52 ist beim Aufheizen der Versuchsanlage jedoch nicht zwingend notwendig. Beim Wechsel von der Stütz Fluidisierung $\dot{V}_{Riser}$ auf den Feedstoff ergibt sich zwingend ein anderes Regime innerhalb der Wirbelschicht, welche sich wieder auf einen stationären Zustand einpendeln muss. Dieser Übergang zum Feed erfolgt in Abbildung 52 bei 1500 [s], da zur Verkleinerung der Datensätze die Zeitnahme vor dem Feed neugestartet wurde.

Anhand Abbildung 52 zeigt sich bei 1500 [s] deutlich der Einfluss der in Summe endothermen Reaktionsabläufe, wie auch das Abkühlen des Bettmaterials durch den zugeleiteten, siedenden Feed. Aufgrund dieses Temperaturabfalls wird beim Aufheizen eher eine erhöhte mittlere Risertemperatur akzeptiert. Das Regime innerhalb der zirkulierenden Wirbelschicht pendelt sich nach gut einer Stunde wieder ein. Der Temperaturverlauf des abgeleiteten Produktgases zeigt auf, dass die Versuchsanlage weitere Stunden benötigt, um einen stationären Temperaturverlauf über die gesamte Versuchsapparatur zu erhalten. Die Druckdifferenz im Freeboard-Bereich sollte minimal bleiben, da Abweichenungen auf einen gestörten Prozess hinweisen. Ähnlich wie im Riser Austrittsbereich, wo Druckschwankungen vor allem nach Umlaufratenmessungen auftreten.

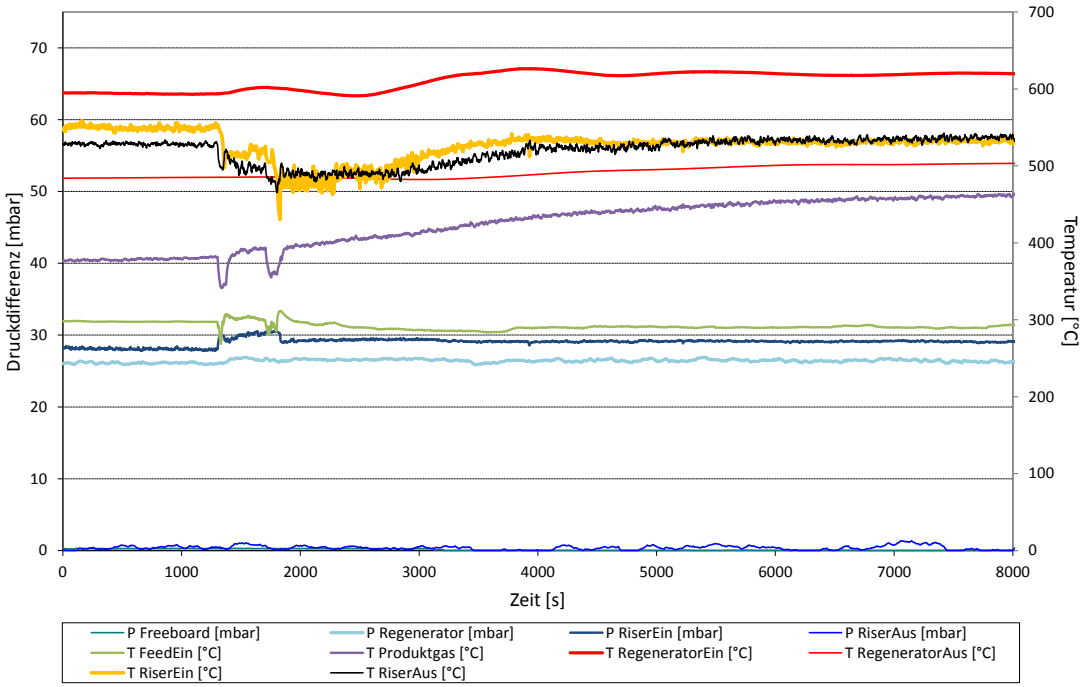


Abbildung 52: Messwerte für Temperatur- und Druckverlauf beim Wechsel von Stützfluidisierung auf Feed

In Abbildung 53 sind die zeitlichen Verläufe der Messparameter für den stationären Betrieb dargestellt, in der die Probenziehung und Umlaufratenbestimmung erfolgten. Für die mittlere Risertemperatur zeigt sich, dass sie gemittelt dem angepeilten Betriebspunkt von 535 [°C] entspricht, sich jedoch im unteren Riser Bereich unterscheidbare Temperaturschwankungen ergeben. Sie stammen vermutlich von variierenden Anströmungen der heterogenen Phase an der Temperatursonde, die sich beim Verdampfung des Feeds und Mitreißen der Katalysatorpartikel ergeben.

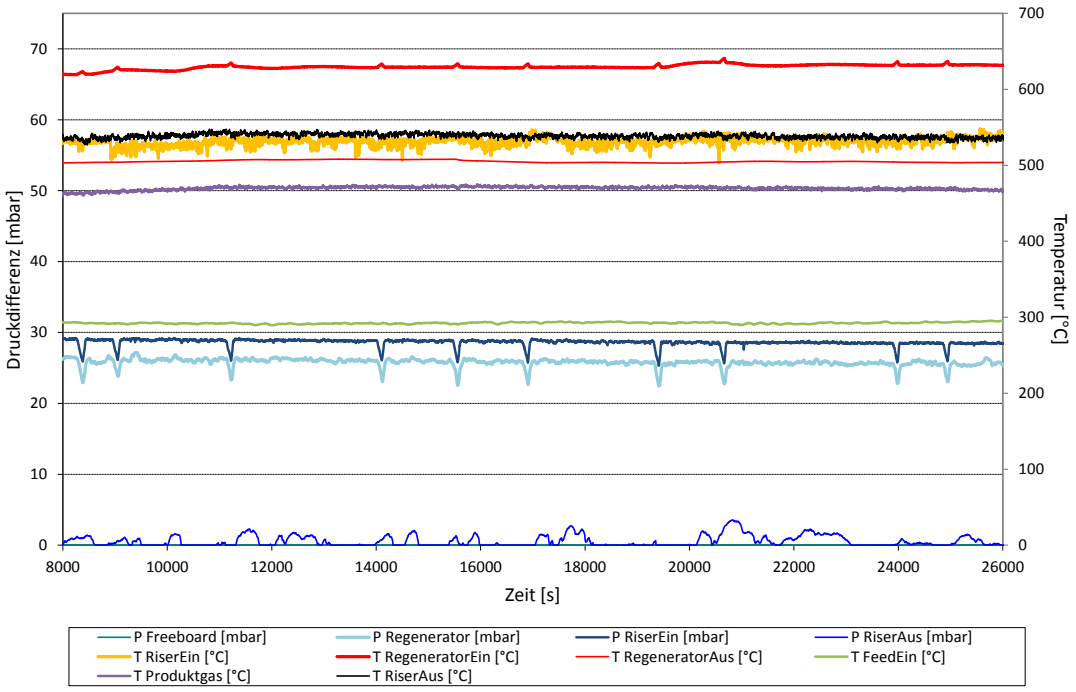


Abbildung 53: Messwerte für Temperatur- und Druckverlauf bei Feed, stationärem Betrieb und Probenahmen

Die ausgeprägten Peaks des Drucks im Regenerator und Riser-Eintritt stellen die durchgeführten Umlaufratenmessungen dar. Die gezogenen Proben vor den Zeitpunkten 11, 14, 17 und 19 [10^3 s] sind in der Darstellung nur durch die anschließend durchgeführten Umlaufraten Messungen ersichtlich.

Die Feed-Zufuhr erfolgte mit einer stufenlos regulierbaren Zahnradpumpe. Die Feedpumpe musste im Laufe der Versuchsvorbereitung getauscht werden, da ihre Funktionalität nicht mehr gewährleistet werden konnte. Die Förderbarkeit des Einsatzstoffes wurde mit der Aufnahme der Pumpenkennlinie bestimmt, bei der die Fördermenge bei variierter Förderleistung ermittelt wird. Ihr linearer Verlauf, wie in Abbildung 54 dargestellt, belegt die Funktionalität der Pumpe und ein rasches Einstellen der Feedrate.

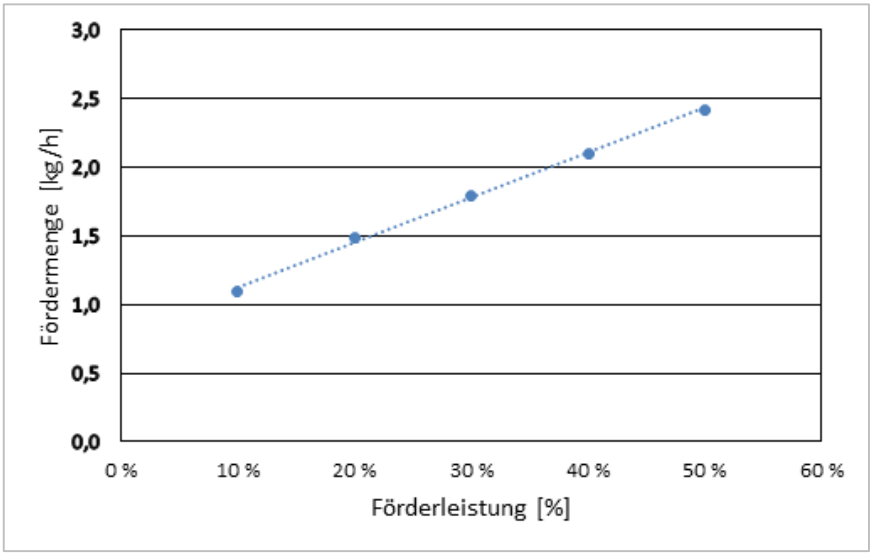


Abbildung 54: Pumpenkennlinie der eingesetzten Zahnradpumpe

Probennahme

Die zeitlich notierte Probennahme erfolgte nach dem Erreichen eines stationären Betriebs. Sämtlicher kondensierbare Anteil des abgezweigten Produktstroms wurde in einem Auffanggefäß gesammelt, aus dem übrigen Gasstrom wurde mittels Gasmaus eine Gasprobe gezogen.

Herunterfahren der Versuchsanlage und Nachbearbeitungen

Das Herunterfahren der Anlage, dargestellt in Abbildung 55, besteht aus dem „Ausheizen“ der Anlage und letztlich dem Auskühlen. Das „Ausheizen“ der Anlage erfolgt nach dem Stopp der Feed-Zufuhr, um durch erhöhte Temperaturen in der Apparatur verbleibende Kohlenwasserstoff-Ablagerungen zu entfernen und einer Verstopfungen der Produktgasleitung vorzubeugen. Beim Herunterfahren der Anlage wird aus Ressourcengründen wieder gänzlich Druckluft als Fluidisierungsmittel eingesetzt.

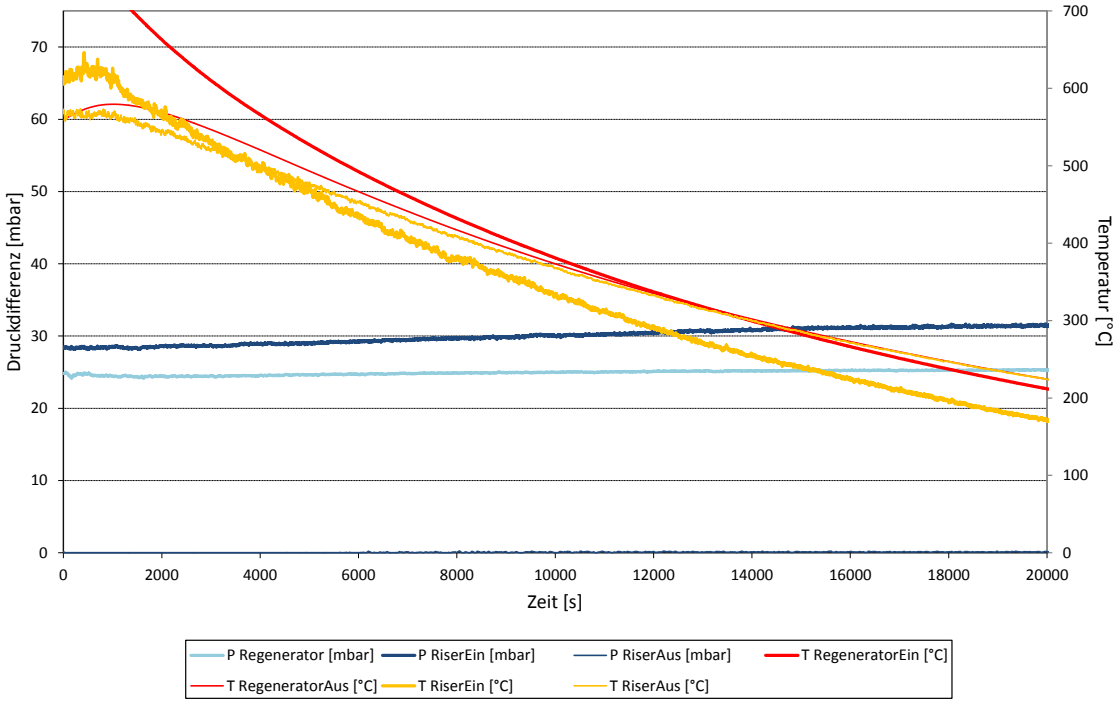


Abbildung 55: Messwerte für Temperatur- und Druckverlauf beim Abkühlen der FCC-Technikumsanlage

Nach jedem Versuchsteil mit einer Katalysatormischung wurde die Technikumsanlage geöffnet, um das Bettmaterial zu entleeren und den Reaktorinnenteil mit Druckluft säubern zu können. Weiter wurden die Abgasrohre zum Kamin überprüft, und der darin befindliche Anteil des ausgetragenen Bettmaterials entfernt. In der Produktgasleitung vor der Fackeln sammelte sich ebenso, in weit geringerer Menge, ausgetragenes Bettmaterial an. Zusätzlich sammelten sich in ihr zähflüssige Rückstände von auskondensiertem Produktgas an, so dass sie nach jedem Versuchsteil entleert und gereinigt werden musste.

Die Zuleitungen zu den Gasanalysatoren wurden regelmäßig überprüft, ob die zwischengeschalteten Partikelfilter nicht verstopft waren oder sich kondensiertes Wasser im Abgasschlauch angesammelt hatte.

Austausch des Bettmaterials

Beim Entleeren des Bettmaterials aus der Versuchsanlage wurde der Zusammenhang zwischen der Druckdifferenz ($p_{Regenerator_ein}$ und $p_{Regenerator_aus}$ (**P2** beziehungsweise **P3**, siehe Abbildung 43)) und Masse des Bettmaterials der blasenbildenen Wirbelschicht des Regeneratorbereichs untersucht. Dies erfolgte im Kaltbetrieb. Die Fluidisierungen erfolgten mit den üblichen Einstellungen, mit Ausnahme des Einleitbereiches. Dieser wurde nicht fluidisiert, da aus diesen das Bettmaterial ausgelassen wurde. In diskreten Schritten wurde über das Feed-Einleitrohr das Katalysatormaterial ausgelassen und der sich einstellende Regeneratordruck aufgezeichnet. Abbildung 56 gibt dies für einen der Base-Case Versuche wieder.

Es ist anzumerken, dass sich die Druckdifferenz-Messstelle knapp über dem Fluidisierungsring befindet. Somit konnten nur Messdaten für den sich oberhalb befindlichen Anteil des Bettmaterials erfasst werden.

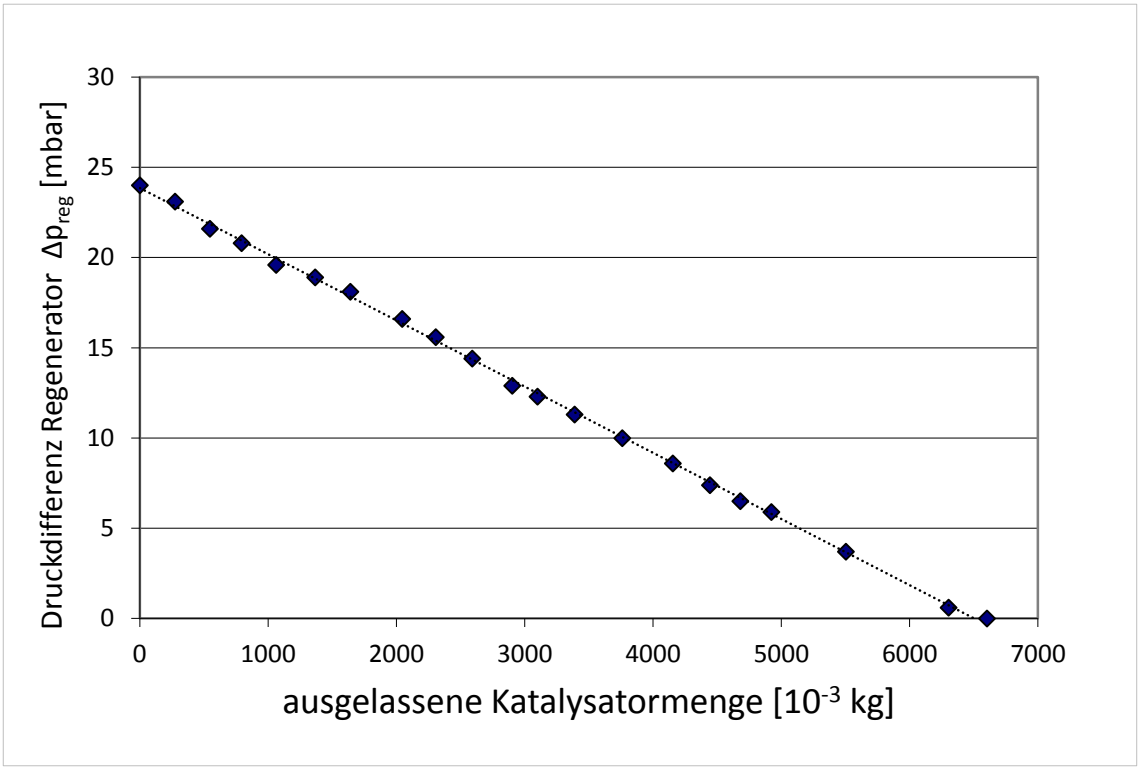


Abbildung 56: aufgezeichneter Regeneratordruck bei diskreter Entleerung des Katalysators Nektor™

Bei diesem Auslassen wog das gesammelte Bettmaterial rund 6,6 [kg] für den Bereich über der Messstelle **P2** und rund 1,9 [kg] aus der restlichen Versuchsapparatur. Verglichen mit dem ursprünglichen Einsatz von rund 9,0 [kg] ergibt sich ein Verlust von rund 0,5 [kg] Bettmaterial für diese Vorversuchsreihe. Bei Heißversuchen mit Feed wurde üblicherweise im Verlauf der Versuchstage rund ein Viertelkilogramm Bettmaterial ausgetragen.

Analog zur Umlauftratenmessung kann aus den Kräftegleichgewichten der Zusammenhang von Druckdifferenz und Masse des Bettmaterials abgeleitet werden. Aus dieser fundamentalen Fluidisierungsbedingung ergibt sich vereinfacht:

Formel 9: Berechnung der Katalysatormasse:

$$m_{Katalysator} \approx \frac{A_{Regenerator} \cdot \Delta p_{Regenerator}}{g}$$

In Abbildung 57 wird die gemessene Masse des ausgelassenen Bettmaterials der bei diesem Überdruck theoretischen Masse gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass der Massenunterschied zur vereinfachten Berechnung gleichbleibend um rund zehn Prozent erhöht ist.

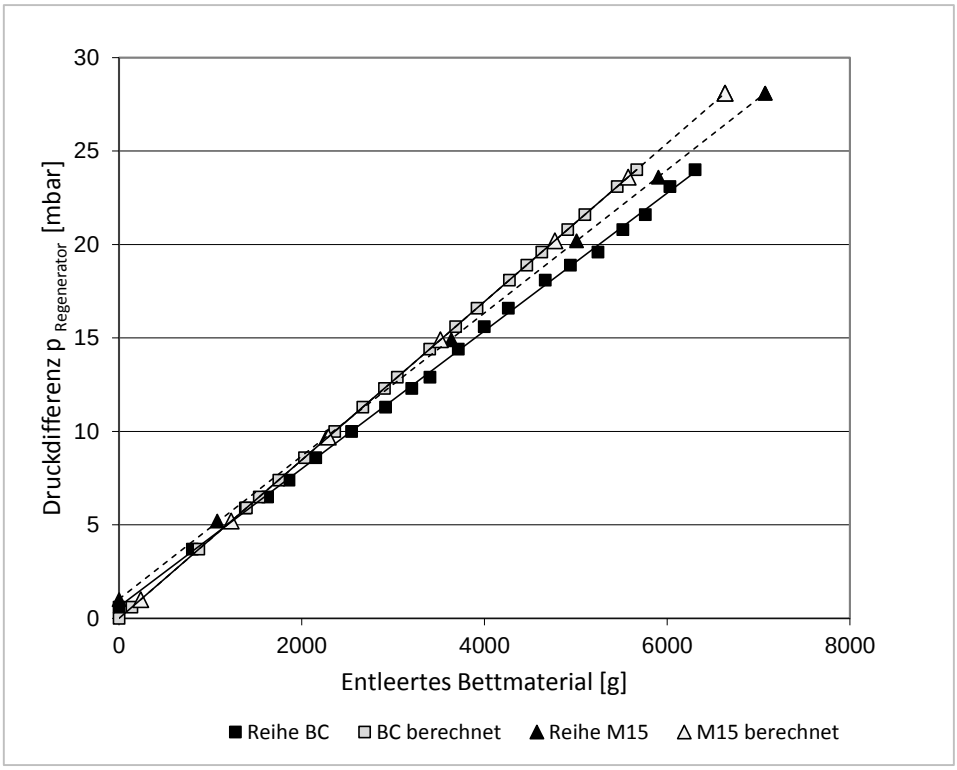


Abbildung 57: Vergleich Berechnung und Messung des entleerten Bettmaterials

Bettmaterial / instationärer Betrieb

Während den Versuchen mit Bettmaterial aus der Raffinerie Nektor ereigneten sich anfänglich Unregelmäßigkeiten, die einen stationären Betrieb verhinderten. Dieses instationäre Verhalten ist in Abbildung 58 abgebildet. In ihr ist jeweils mit der roten Linie die Schwankung des Überdruckes im Bodenbereich (oberer Teil) wie auch die Temperatursprünge im Risereintritt (unterer Bereich) zu sehen.

Beide Verhalten deuteten auf wechselnde Bedingungen des Katalysatoreinzuges der zirkulierenden Wirbelschicht hin, da bei der Überprüfung der Messstellen und der Peripherie keine Fehlerquellen festgestellt werden konnten. Die ersten Versuche wurden abgebrochen, und da eine Überprüfung im kalten Zustand keine weiteren Ergebnisse brachte, wurde die Anlage entleert und inspiziert.

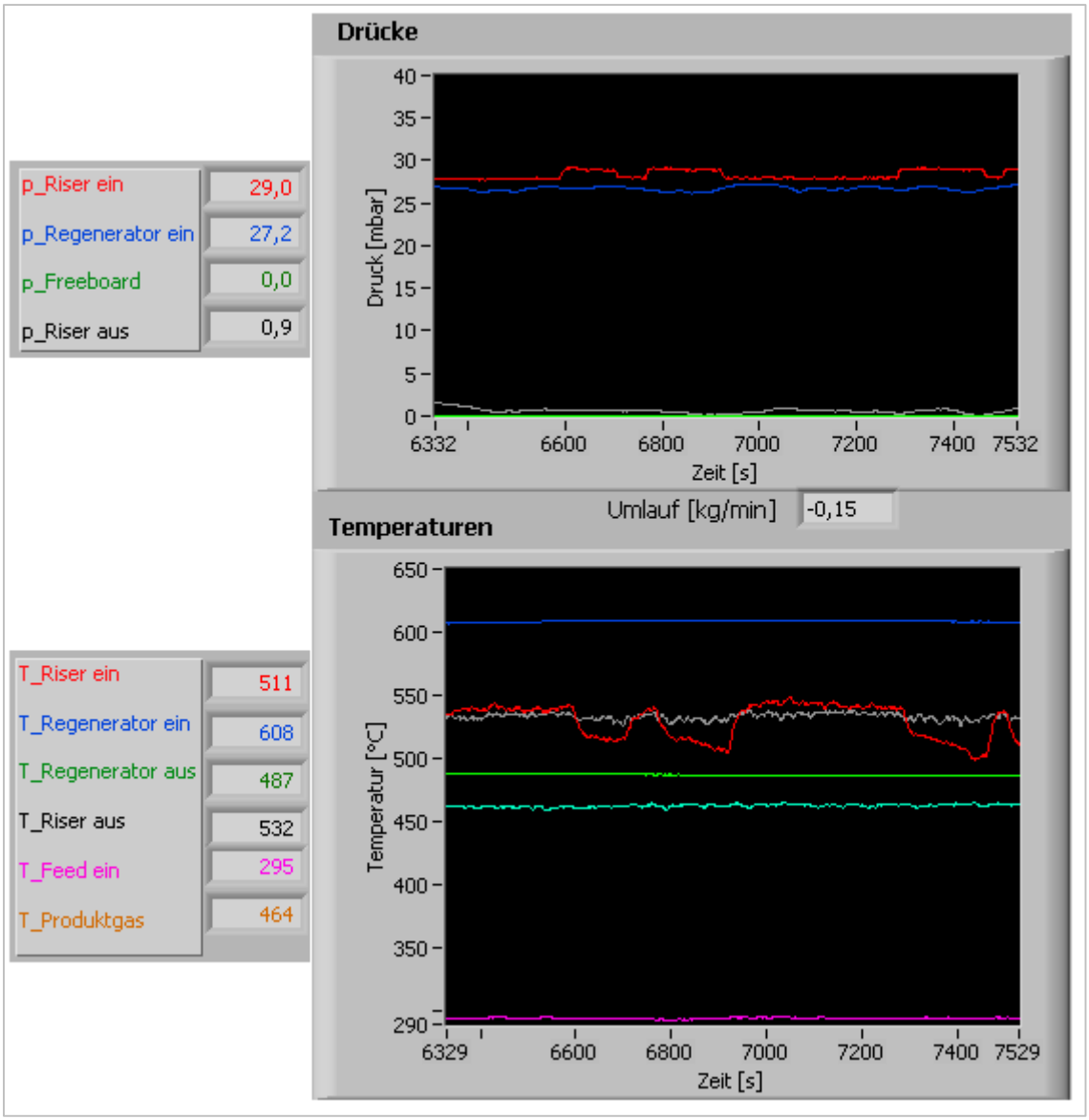


Abbildung 58: Druck und Temperatur Schwankungen, ausgelöst durch Fremdpartikel im Bettmaterial

Es zeigte sich, dass Öffnungen der Bodenfluidisierungsdüsen und des Feedeinleitrohrer durch Partikel verstopft waren. Ebenso wurden Feststoffagglomerate von vielfacher Katalysatorgröße im Boden- und Siphonbereich und weiter noch Stücke von Metalldrähten im Regeneratorbereich vorgefunden. Diese Kontamination konnte eindeutig auf das angelieferte Bettmaterial zurückgeführt werden, so dass es einer Siebung unterzogen wurde. In Abbildung 59 sind die Rückstände der rund zwanzig Kilogramm Bettmaterial abgelichtet, bei Einsatz eines Siebes mit 300 [µm] Maschenweite. Das Material sah nach einer Mischung aus Mörtelstücken und Schotter aus. Eine ebenso durchgeführte Siebung des Katalysators der Raffinerie ProtAgon ergab keinerlei Rückstände.

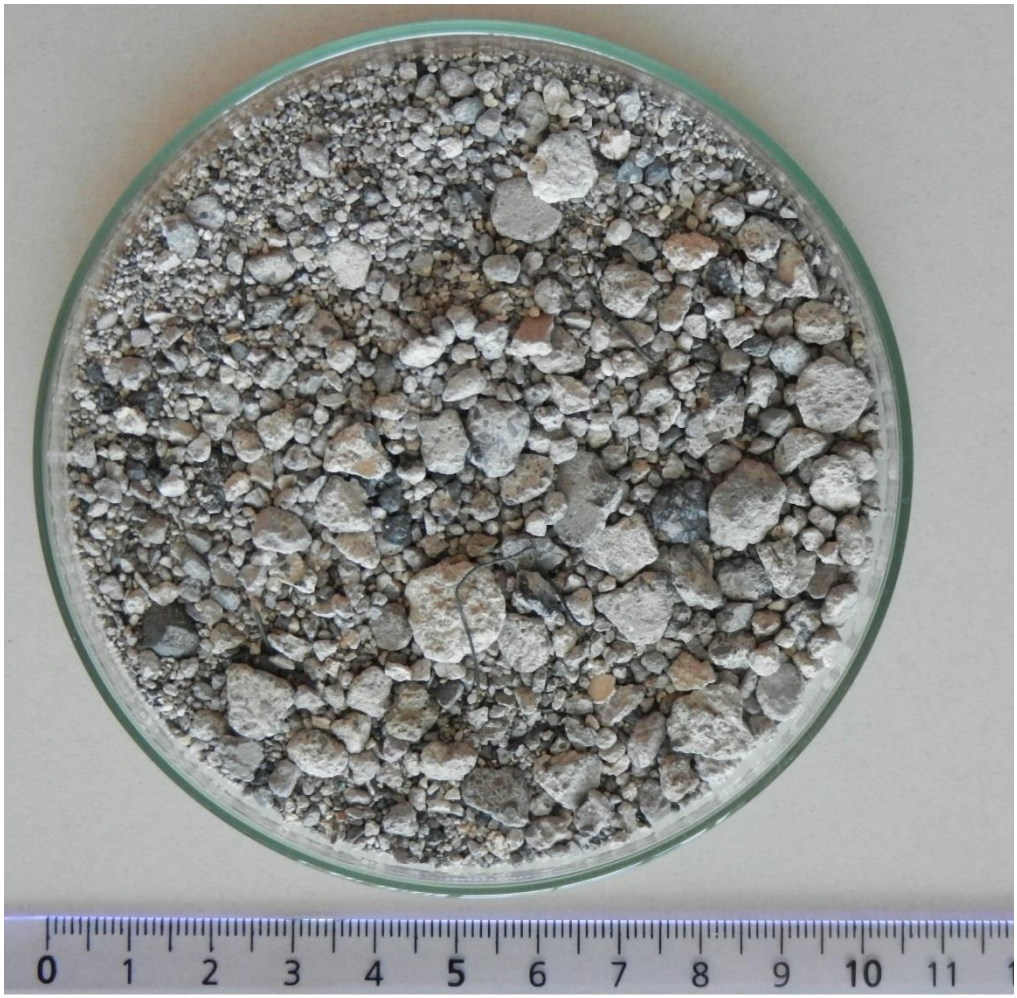


Abbildung 59: Siebrückstände des Katalysators aus der Raffinerie Nektor bei einer Maschenweite von 300 [µm]. Abgebildeter Maßstab in [cm]

Nach Rücksprache mit dem Projektpartner liegt die Vermutung nahe, dass der Eintrag der Fremdpartikel durch Abrasion der Ausmauerung im Regeneratorbereich erfolgt.

5. Versuchsergebnisse

5.1. Fluiddynamische Vorversuche

5.1.1. Bestimmung des Lockerungspunktes

Die folgende Bestimmung des Lockerungspunktes erfolgte im Regeneratorbereich im Heißzustand ($T_{Regenerator} \approx 480$ [°C]). Die Fluidisierung erfolgte einzig durch die Regeneratorfluidisierung, alle weiteren waren abgeschalten. Aufgrund zusätzlicher Haftkräfte, die in einem Festbett vorherrschen, ist es bei der praktischen Bestimmung des Lockerungspunktes empfehlenswert im Zustand der Wirbelschicht zu beginnen und schrittweise den Gasvolumenstrom zu reduzieren [17]. Abbildung 60 gibt die erhaltene Druckdifferenzänderung bei Reduzierung der Regeneratorfluidisierung wieder. Der Schnittpunkt der annähernd linearen Geraden des Festbettes mit der der Wirbelschicht ergibt die Lockerungsgeschwindigkeit U_L des Bettmaterials.

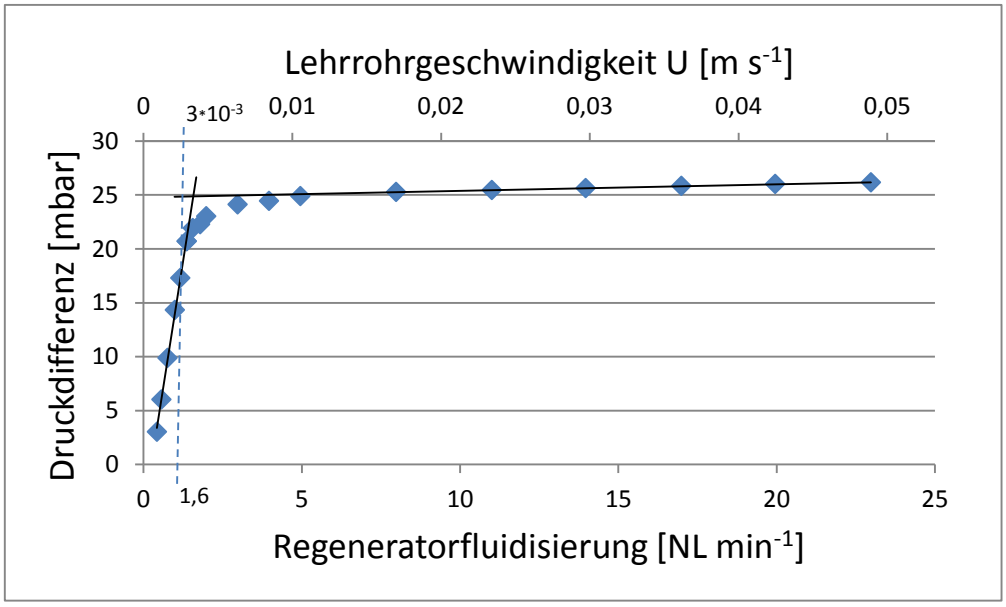


Abbildung 60: Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit im Heißzustand des Katalysators Nektor™

Der Lockerungspunkt setzt demnach bei einer Regeneratorfluidisierung von rund 1,6 [NL min^{-1}] ein, was einer Lockerungsgeschwindigkeit U_L von rund $3 \cdot 10^{-3}$ [m s^{-1}] entspricht. Ohne Berücksichtigung entstehender Verbrennungsgase oder der Leckage aus dem Bodenbereich der Versuchsanlage, ergibt eine üblich eingestellte Regeneratorfluidisierung von 23 [NL min^{-1}] eine Leerrohrgeschwindigkeit U von rund $48 \cdot 10^{-3}$ [m s^{-1}]. Dies entspricht dem 16-fachen Wert der Lockerungsgeschwindigkeit U_L, womit das Regime einer blasenbildenen Wirbelschicht im Regeneratorbereich sichergestellt wird.

Eine vereinfachte Formel zur Berechnung der Lockerungsgeschwindigkeit, die sich in der Praxis für Reynoldszahlen von 0,001 bis 4000 gut bewährt hat, bietet Formel 10 [18].

Formel 10: Vereinfachte Formel zur Berechnung der Lockerungsgeschwindigkeit U_L

$$U_L = \frac{\mu_{Gas}}{\rho_{Gas} \cdot d_{SV}} \cdot \left(\sqrt{33{,}7^2 + 0{,}0408 \cdot Ar} - 33{,}7\right);\ mit\ Ar = \frac{\rho_{Gas} \cdot {d^3}_{SV} \cdot (\rho_{Partikel} - \rho_{Gas}) \cdot g}{{\mu^2}_{Gas}}$$

Für kugelförmige oder näherungsweise kugelförmige Partikel gilt, dass der oberflächen- zu volumenbezogener Durchmesser d_{SV} annähernd dem Siebdurchmesser $d_{Partikel}$ entspricht. Somit

ergibt sich aus Formel 10 eine Lockerungsgeschwindigkeit von $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ [m s^{-1}] bei einer Archimedes-Zahl von 2,4 [-]. Es zeigt sich, dass die experimentell bestimmte Lockerungsgeschwindigkeit in der Größenordnung gut mit der berechneten übereinstimmt.

5.1.2. Bestimmung der Schwebegeschwindigkeit

Die Schwebegeschwindigkeit U_S - auch als Sinkgeschwindigkeit gezeichnet - begrenzt das Gebiet der Wirbelschicht nach oben. Mit dem Überschreiten der Schwebegeschwindigkeit setzt ein pneumatischer Transport wie Austrag der Partikel ein. Die Schwebegeschwindigkeit wird rechnerisch ermittelt. Ausgehend vom Kräftegleichgewicht am Einzelpartikel ergibt sich für kugelförmige Partikel Formel 11.

Formel 11: Schwebegeschwindigkeit für kugelförmige Partikel

$$U_S = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_{Partikel} - \rho_{Gas}}{\rho_{Gas}} \cdot \frac{d_{Partikel} \cdot g}{C_W}} \quad ; \; mit \; C_W = f(Re)$$

Der Strömungswiderstandsbeiwert C_W ist abhängig von der Reynoldszahl (siehe Formel 12), einer dimensionslosen Kennzahl die zur Charakterisierung des Strömungsbereiches verwendet wird. Für eine Reynoldszahl kleiner 0,2 liegt eine laminarer Strömung vor, für Werte zwischen 0,2 und 1000 ein Übergangsbereich zwischen laminarer und turbulenter.

*Formel 12: Strömungswiderstandswert C_W für den laminaren (**a.**) Bereich und den Übergangsbereich (**b.**)*

$$\mathbf{a.)} \quad C_W = \frac{24}{Re} \qquad \mathbf{b.)} \quad C_W = \frac{24}{Re} + \frac{4}{\sqrt{Re}} + 0{,}4 \quad , \qquad mit \; Re = \frac{\rho_{Gas} \cdot U_S \cdot d_{Partikel}}{\mu}$$

Für den Fall einer laminaren Strömung ergibt sich aus Formel 11 und Formel 12(**a**.) die Stokes'sche Schwebegeschwindigkeit:

Formel 13: Stokes'sche Sinkgeschwindigkeit für kugelförmige Partikel

$$U_{S,Stokes} = \frac{(\rho_{Partikel} - \rho_{Gas}) \cdot g \cdot d^{\,2}{}_{Partikel}}{18 \cdot \mu}$$

Für den Fall einer Strömung im Übergangsbereich erfolgt die Berechnung der Schwebegeschwindigkeit iterativ anhand Formel 11 und Formel 12(**b**.).

Tabelle 11 gibt die Parameter zur Berechnung der Schwebegeschwindigkeit wieder. Unter der Annahme, dass laminare Bedingungen vorliegen, ergibt sich eine Stokes'sche Schwebegeschwindigkeit von 0,15 [m s^{-1}], bei einer Reynoldszahl von rund 0,1. Für die Annahme einer Strömung im Übergangsbereich ergibt die iterative Berechnung eine Schwebegeschwindigkeit von 0,14 [m s^{-1}], bei einer Reynoldszahl von 0,13. Somit liegt die Schwebegeschwindigkeit noch im laminaren Strömungsbereich, nahe dem des Übergangsbereiches.

Verglichen mit der Lockerungsgeschwindigkeit ($U_L \approx 3{*}10^{-3}$ [m s^{-1}]) wird die fünfzigfache Geschwindigkeit zum Erreichen der Schwebegeschwindigkeit ($U_S \approx 0{,}15$ [m s^{-1}]) benötigt.

Tabelle 11: Parameter zur Berechnung der Schwebegeschwindigkeit

Katalysatorpartikel				**Gas (Luft bei 550 [°C])**			
Dichte	$\rho_{Partikel}$	1500	kg m^3	Dichte	ρ_{Gas}	0,42	kg m^3
Durchmesser	$d_{Partikel}$	$82 \cdot 10^{-4}$	m	dynamische Viskosität	μ	$3{,}8 \cdot 10^{-5}$	Pa s

5.1.3. Umlaufrate bei Variation der Riserfluidisierung

Höhere Strömungsgeschwindigkeiten im Riser führen zu einer Zunahme der Umlaufrate, wie es in Abbildung 61 dargestellt ist. Hierbei wurde im Heißzustand und ohne Feedzufuhr bei einer mittleren Risertemperatur von 535 [°C] die Riserfluidisierung variiert und die jeweilige Umlaufrate des Bettmaterials gemessen.

Es zeigt sich, dass im Heißzustand für eine Umlaufrate von rund 2 [kg h^{-1}] eine Strömungsgeschwindigkeit notwendig ist, die einer Riserfluidisierung von mindestens 20 [NL min^{-1}] entspricht. Bei einem Innendurchmesser von 20,5 [mm] ergibt dies eine Leerrohrgeschwindigkeit U von rund 1 [m s^{-1}] bei Raumtemperatur, beziehungsweise rund 3 [m s^{-1}] bei einer Risertemperatur von 535 [°C). Die im Vergleich zum Regeneratorbereich sehr hohen Lehrrohrgeschwindigkeiten führen zum pneumatischen Transport und Austrag des Bettmaterials aus dem Riserbereich.

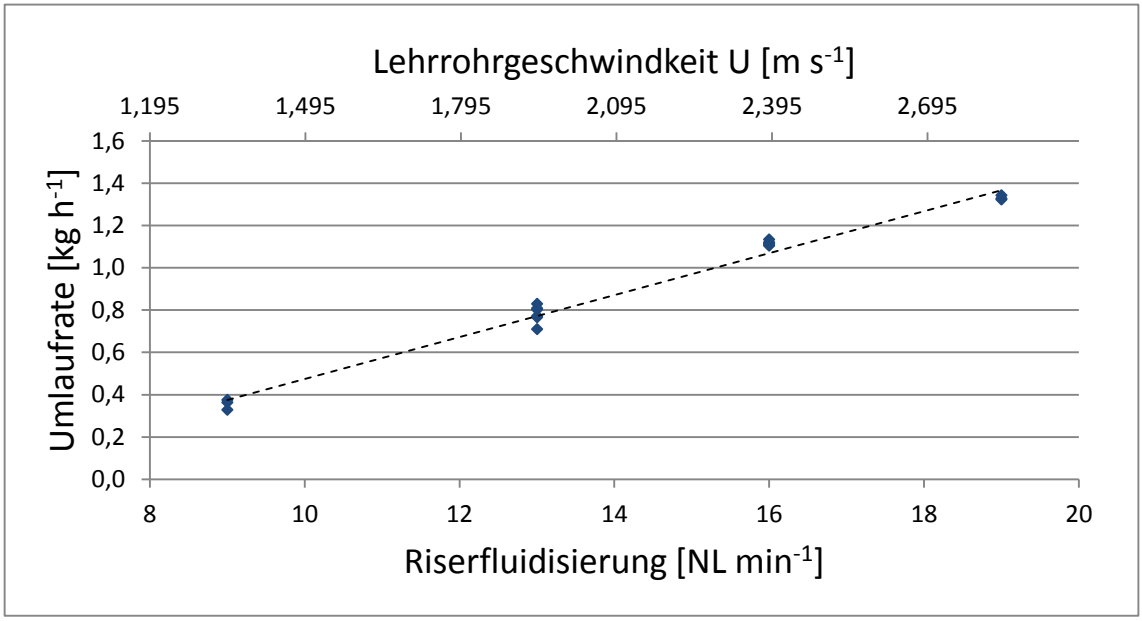


Abbildung 61: Messungen der Umlaufraten mit dem Katalysator Nektor™ bei Variation der Riser-Fluidisierung

5.2. Vorversuche mit Feed

Diese Vorversuche im Heißbetrieb dienten der Überprüfung der technischen Anlage und deren Peripherie, der Messauswertung und dem praktischen Umgang der Versuchsdurchführung.

Es wurden Heißversuche mit schon bekannten Einsatzstoffen durchgeführt. Als Bettmaterial wurde ein für die Olefin-Produktion optimierter Katalysator mit dem Handelsnamen „*E-Space*“ und hydriertes Vakuum Gasöl als Feed eingesetzt.

Die Betriebseinstellungen entsprachen den FCC-Standardbedingungen. Die Resultate dieses Vorversuches sind in Abbildung 62 dargestellt. Ihnen gegenübergestellt sind Ergebnisse eines früheren Projektes, bei dem auch diese Einsatzstoffe verwendet wurden. Die jeweiligen Betriebsparameter sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Der Vergleich der beiden Produktspektren (siehe Abbildung 62) weist eine gute Übereinstimmung auf. Abweichungen liegen beim flüssigen Anteil vor: rund 1,7 [%] beziehungsweise 1,8 [%] für den Anteil

von Benzin beziehungsweise von LCO+Rückstand. Bei den Betriebsparametern der jeweiligen Versuchsreihen liegen Unterschiede im abweichenden Katalysator zu Öl Verhältnis vor, resultierend aus der höheren Feed- und Umlaufrate der eigenen Versuche.

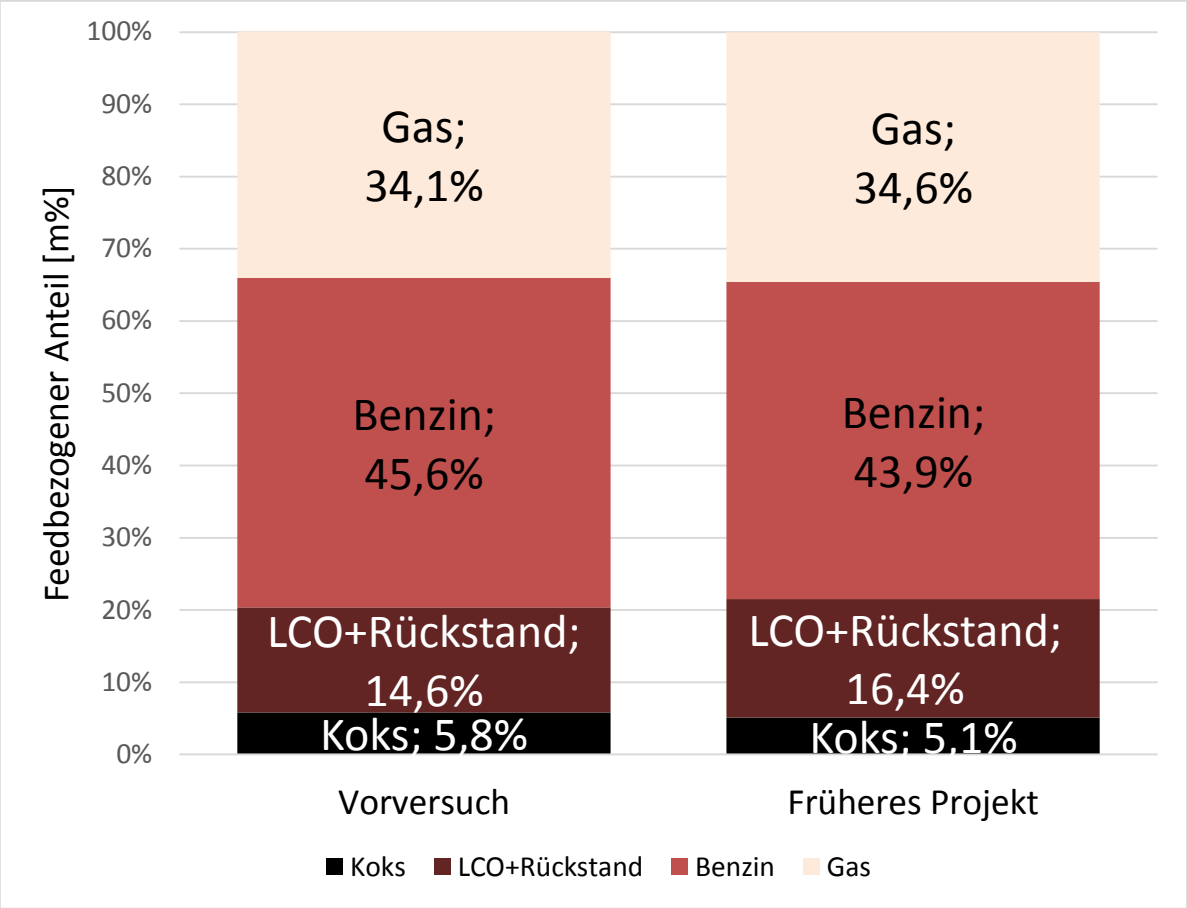


Abbildung 62: Konversionen des Vorversuches mit hydriertem VGO und E-Space, im Vergleich zu den Resultaten eines früheren Projektes

Tabelle 12: Betriebsparameter der Versuche mit hydriertem VGO und Katalysator E-Space

Betriebsparameter	Vorversuch	Früheres Projekt	Einheit
Feedrate	2,1	1,7	[kg h^{-1}]
mittlere T_{Riser}	549	553	[°C]
ΔT_{Riser}	1,8	11,3	[°C]
$\dot{m}_{Katalysator}$	0,7	0,4	[kg h^{-1}]
C/O	21,0	15,5	[-]

5.2.1. Temperaturvariation der mittleren Risertemperatur

Bei dieser Vorversuch-Reihe wurden das unhydrierte Gemisch aus Vakuum-Gasöl und schwerem Coker-Gasöl, sowie der Katalysator Nektor™ der Raffinerie Nektor eingesetzt. Ziel war die Untersuchung des Konversionsverhaltens bei Veränderung der mittleren Riser Temperatur.

Die Betriebsparameter der Temperatur-Variation Reihe sind in Tabelle 13 abgebildet.

Tabelle 13: Betriebsparameter der Vorversuch-Reihe mit Nektor™ bei Variation der mittleren Risertemperatur

m^*_{Feed}	mittlere T_{Riser}	ΔT_{Riser}	Umlaufrate	C/O	$T_{Feedvor}$	$T_{Freeboard}$	$T_{Regenerator}$
[kg h^{-1}]	[°C]	[°C]	[kg min^{-1}]	[-]	[°C]	[°C]	[°C]
2,2	521	-2,3	0,4	10,7	320	660	620
2,2	535	1,8	0,4	12,5	320	680	630
2,2	548	2,2	0,5	12,9	320	695	642

Abbildung 63 gibt die Feed bezogene Konversion zu den einzelnen Produkt-Lumps und die *total fuel conversion* (TFC) wieder.

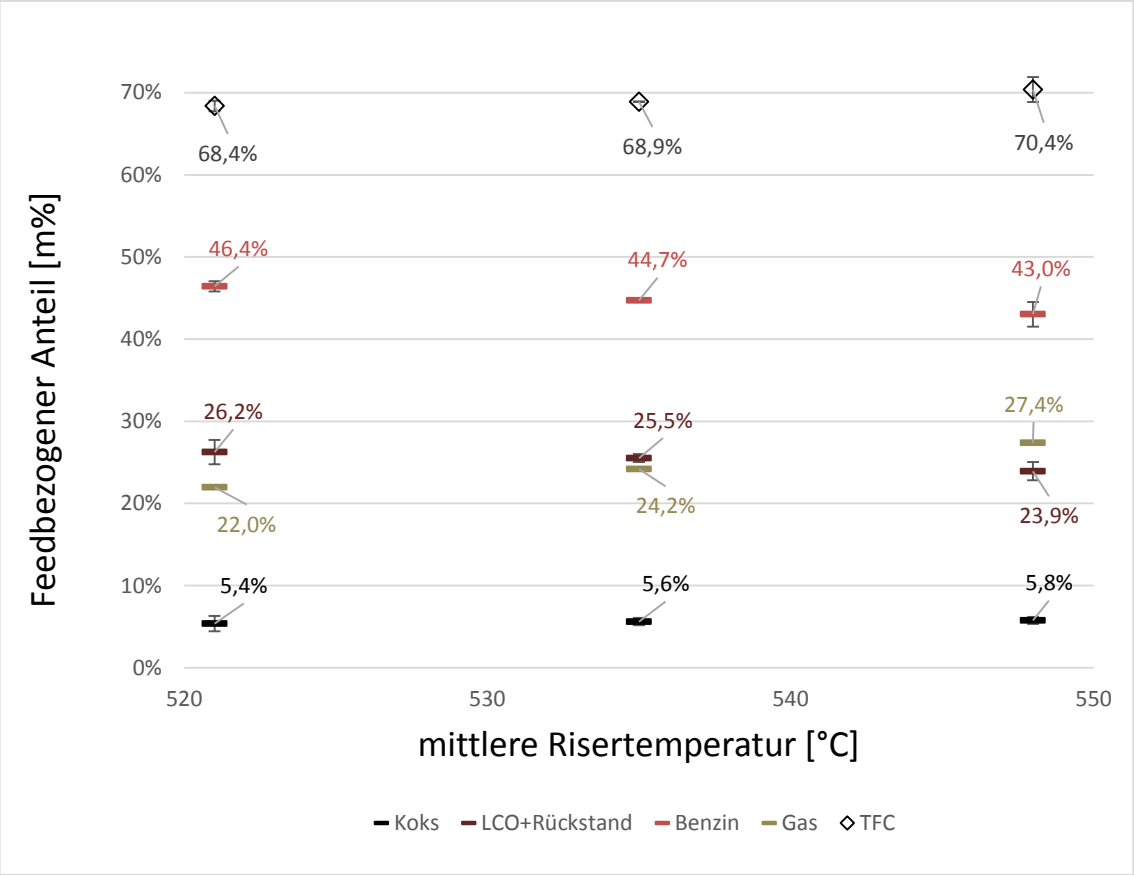


Abbildung 63: Feedbezogene Konversion bei Variation der mittleren Risertemperatur, bei Einsatz von unhydriertem VGO und Nektor™

Es zeigt sich, dass der massenbezogene Anteil der gasförmigen Produkt-Fraktion mit steigender Temperatur zunimmt. Diese Zunahme des Gas-Lumps geht gleichzeitig mit einer Abnahme der beiden Flüssigkeits-Lumps einher, wobei der Abfall des Benzin Anteils etwas ausgeprägter ist. Die bei höherer Reaktionstemperatur vermehrt auftretenden thermischen und sekundären Crackreaktionen tragen zu diesem Ergebnis bei. Mit der Temperaturerhöhung steigt neben dem erhöhten Gas-Strom im Riser ebenso die Umlaufrate, und mit ihr einhergehend das C/O-Verhältnis.

Der Trend, dass bei einer Temperaturerhöhung der Gas-Lump auf Kosten der flüssigen Lumps ansteigt, ist in Arbeiten innerhalb der Forschungsgruppe belegt worden [32]. Ebenso wurde bei industriellen FCC-Prozessen eine Erhöhung der Reaktionstemperatur erfolgreich umgesetzt, besonders im Bereich der Petro-Olefin Produktion.

Die Betrachtung des Olefin-Gehaltes der Gas-Fraktion zeigt, dass eine quantitative wie auch qualitative Veränderung bei der Temperatur-Variation eintritt. In Abbildung 64 ist die Feed bezogene Konversionsänderung des Olefin-Anteils wiedergegeben, die sich bei allen betrachteten Olefin-Komponenten mit steigender Temperatur erhöhte.

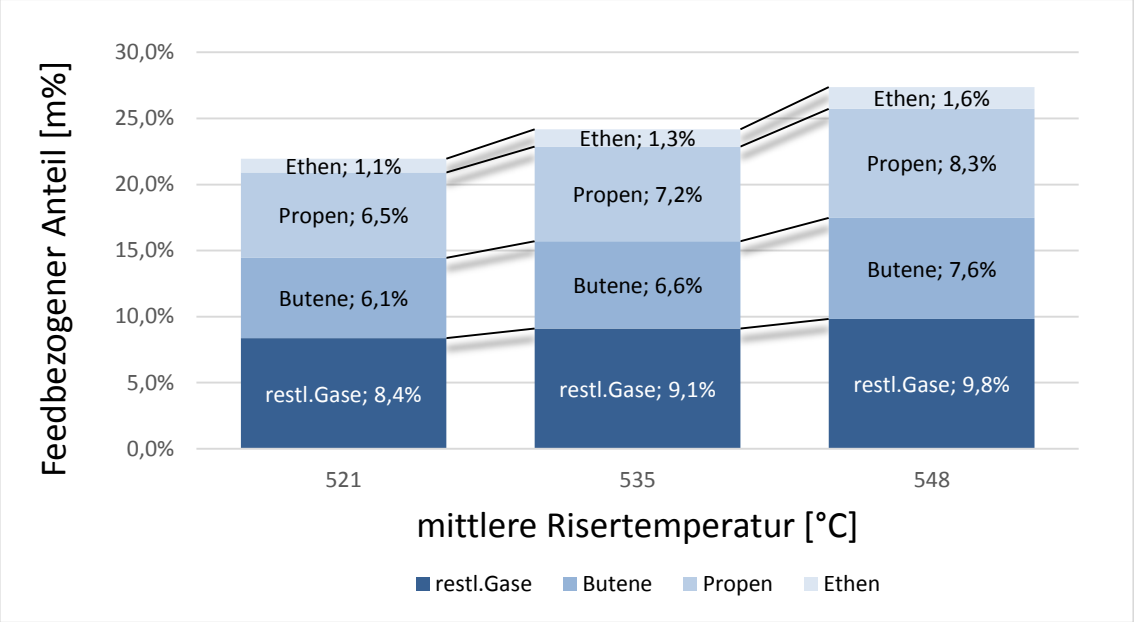


Abbildung 64: Feedbezogene Zusammensetzung der C_2-C_4 Olefine bei Variation der mittleren Riser-Temperatur, bei unhydriertem VGO und Nektor™ als Katalysator

Die Verhältnisse der einzelnen Olefine im Gas-Lump sind in Abbildung 65 abgebildet. Es zeigt sich, dass mit steigender Temperatur das Verhältnis der Alkane zu Alkenen sich zu Gunsten der zuletzt genannten verschiebt. Die Zunahme des Anteils von Ethen ist mit 11-12 [%] relativ pro Temperatursprung deutlich größer, als der ein bis zwei prozentige von Propen.

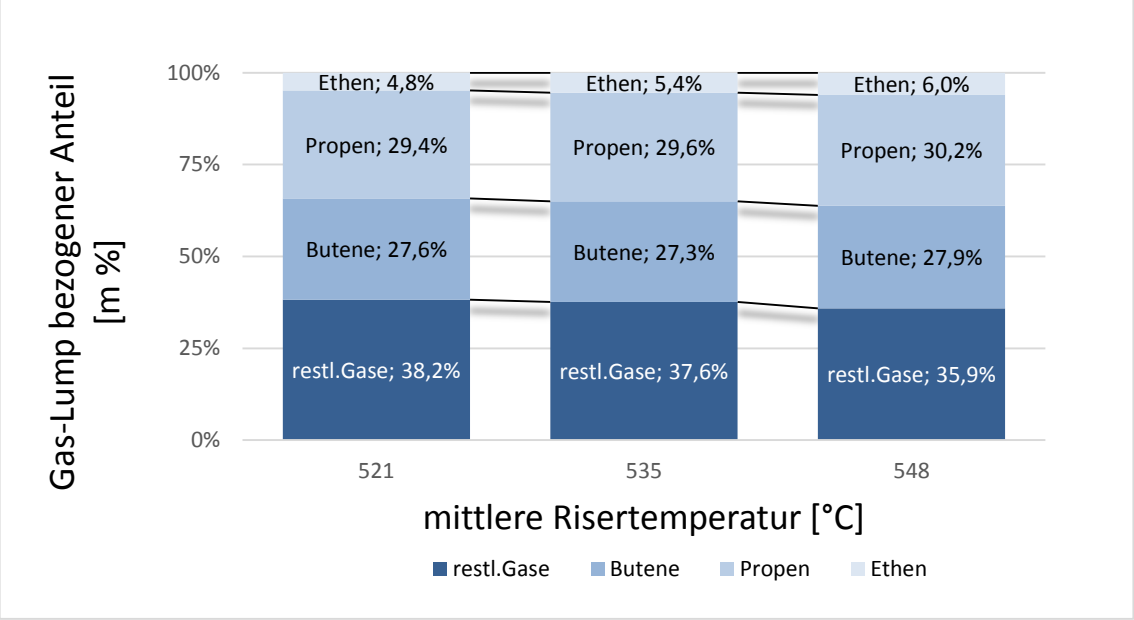


Abbildung 65: Massenbezogene Zusammensetzung des Gas-Lumps der C2-C4 Olefine bei Variation der mittleren Riser Temperatur, bei unhydriertem VGO und Nektor™

5.3. Versuchsreihen

Die Versuchsserien mit purem Nektor™ beziehungsweise purem ProtAgon™ als Katalysator stellen die beiden Basispunkte gegenüber den Mischungen dar. Die Versuchsserie mit unvermischtem Nektor™ stellt die Referenzwerte zur FCC-Anlage in der Raffinerie Nektor dar und wird mit „Base Case“ (folgend mit BC abgekürzt) bezeichnet.

5.3.1. Versuchsreihe mit Nektor™

Die Betriebsparameter für die Base-Case Reihe ist in Tabelle 14 abgebildet.

Tabelle 14: Betriebsparameter der Base-Case Versuchsreihe

m^*_{Feed}	mittlere T_{Riser}	ΔT_{Riser}	Umlaufrate	C/O	$T_{Feedvor}$	$T_{Freeboard}$	$T_{Regenerator}$
[kg h^{-1}]	[°C]	[°C]	[kg min^{-1}]	[-]	[°C]	[°C]	[°C]
2,1	538	-18,4	0,3	7,5	325	693	607

Die auf den Feed bezogenen Konversionen und die Aufspaltung des Gas-Lumps sind in Abbildung 66 abgebildet.

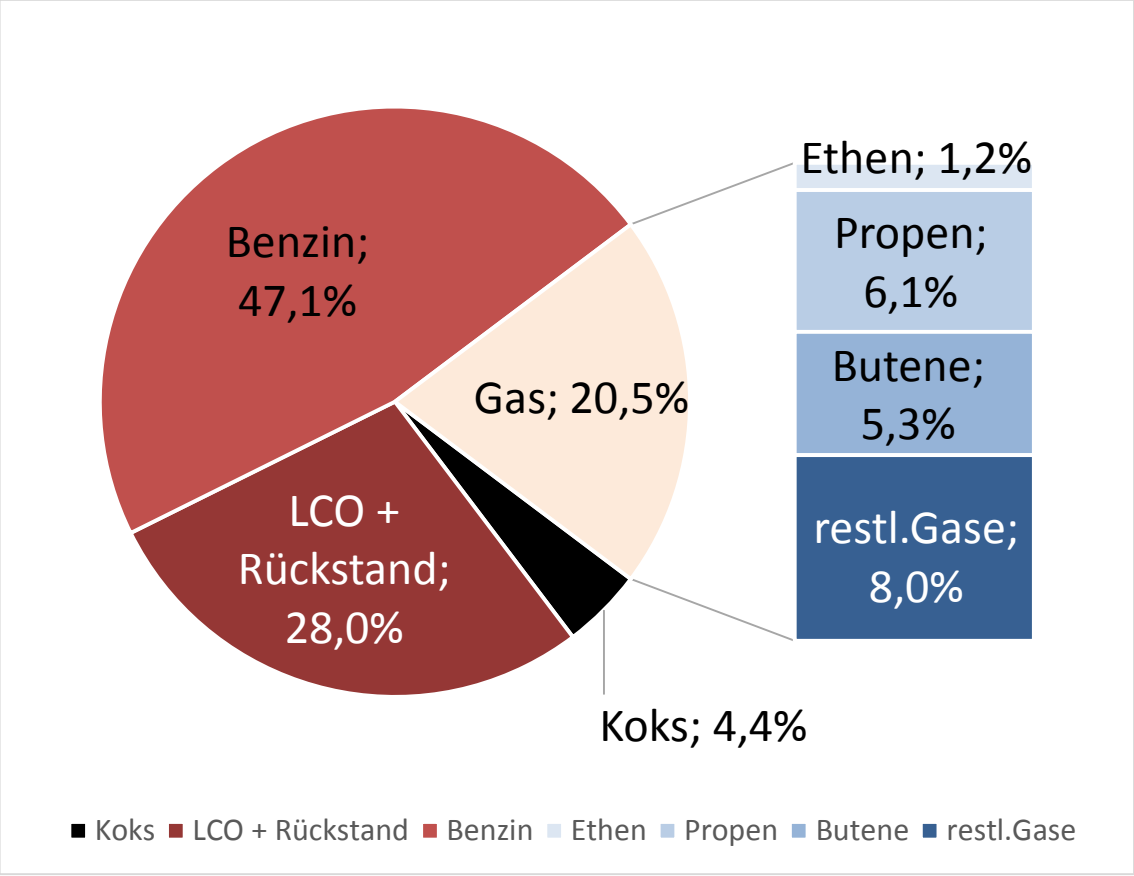


Abbildung 66: Feedbezogene Gesamtkonversion der Base-Case Versuchsserien an der Technikumsanlage

Die auf den Feed bezogene Konversion zum Gas-Lump beträgt 20,5 Massenprozent, 47,1 [m%] für den Benzin-Lump, 28,0 [m%] für den LCO-Rückstand-Lump und 4,4 [m%] für den Koks-Lump. Dies ergibt eine 67,6 massenprozentige Konversion für die *total fuel conversion*.

Der Gas-Lump setzt sich zu 5,7 [m%] Ethen, 29,6 [m%] Propen, 25,8 [m%] Butene und 38,9 [m%] restlicher Gaskomponenten zusammen. Der Olefin-Gehalt des Gas-Lumps beträgt 60,1 [m%] beziehungsweise 12,5 [m%], wenn er auf den eingesetzten Feed bezogen wird.

5.3.1.1. Vergleich Base Case mit Variation der mittleren Risertemperatur

Wenn das Produktspektrum der Base-Case Versuchsreihe (Abbildung 66) mit jenem der Temperatur-Variation (Abbildung 63) bei gleicher mittleren Risertemperatur von 535 [°C] vergleichen wird, zeigen sich Abweichungen im niederen, einstelligen Massenprozent-Bereich. Bei der Versuchsreihe mit Variation der Temperatur wird ein 1,2 [m%] höherer Koks-Lump und 3,7 [m%] höherer Gas-Lump erzielt, auf Kosten des Benzin- (-2,4 [m%]) und des LCO+Rückstand-Lumps (-2,5 [m%]). Diese Abweichungen lassen sich weitgehend auf das C/O-Verhältnis zurückführen, welches sich bei den beiden Versuchsreihen deutlich unterscheidet (siehe Tabelle 13 und Tabelle 14). Der Einfluss des C/O-Verhältnisses auf das Produktspektrum wurde innerhalb der Forschungsgruppe an der TU-Wien (unter anderem von [33]) untersucht und befindet sich im Einklang mit den hier präsentierten Ergebnissen: ein höheres C/O-Verhältnis bei gleicher Reaktionstemperatur führt zu einer kaum veränderten *total fuel conversion*, einem erhöhten Gas- und Koks-Lump bei Verminderung der beiden flüssigen Lumps.

Weiter ist anzumerken, dass bei dem Vorversuch mit Variation der mittleren Riser-Temperatur dem Prozess eine geringere Einstelldauer der Reaktionstemperatur gewährt wurde, um die Versuchsreihe an einem Tag durchführen zu können und eine Aussage über den zu erwartenden Trend im Vordergrund stand.

5.3.1.2. Vergleich Produktspektrum FCC-Unit Raffinerie Nektor mit Base Case

Vom Projektpartner wurden Daten der FCC Einheit in der Raffinerie Nektor zur Verfügung gestellt (siehe Tabelle 10), aus denen die Werte der Gesamtkonversion ermittelt wurden, wie im Folgenden erörtert wird. Sie sind mit den Werten des Base-Case Versuches (BC) in Abbildung 67 gegenübergestellt.

Aufgrund der unterschiedlichen Stoffströme aus deren sich der FCC-Feed zusammensetzt (siehe Tabelle 10), ergeben sich einhergehend variierende Produktspektren. In Abbildung 67 sind die Konversionen der Monatsproben „Monat9“ bis „Monat12“, ein Mittelwert („MW“) über das betrachtete Quartal, sowie die Versuchsserie für den Base-Case angegeben. Es ist anzumerken, dass von der Raffinerie Nektor von wichtigen Prozessparameter nur wenige, wie die Temperatur im Riserbereich, zur Verfügung standen.

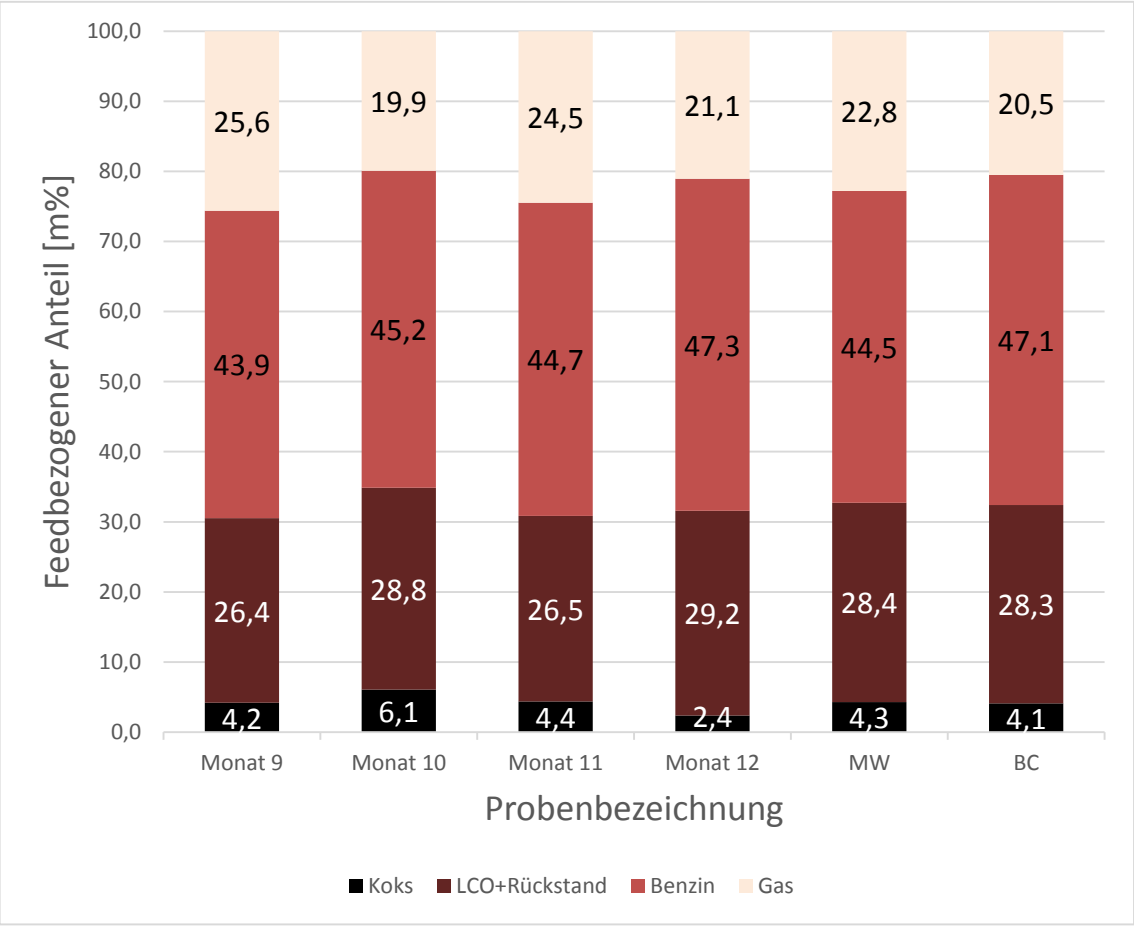


Abbildung 67: Feedbezogenes Produktspektrum der FCC-Unit Raffinerie Nektor (Monatswerte und Mittelwert) und der Base-Case Versuchsserie

Zum Vergleich des Feeds der Raffinerie Nektor eignet sich am ehesten der Tageswert „Monat10“, da hierbei keine Zumischung von schweren Gasölen oder Coker-Gasen erfolgte. Ebenso zeigt Abbildung 67 anschaulich die Schwankungen des FCC-Produkt Spektrum dieser Raffinerie Anlage, die mehrere Massenprozent betragen kann. Aufgrund der vorhandenen Abweichung der Zusammensetzung des bereitgestellten und der in der Raffinerie verwendeten Feeds, sowie mangelnder Informationen über vergleichbare Prozessparameter, ist das direkte Gegenüberstellen der Produktspektren nur bedingt aussagekräftig.

5.3.2. Versuchsreihe mit ProtAgon™

Die Versuchsserien mit ausschließlich ProtAgon™ (M100) stellen den zweiten Basispunkt gegenüber den Versuchen mit Mischungen dar. Die entsprechenden Betriebsparameter sind in Tabelle 15 abgebildet:

Tabelle 15: Betriebsparameter der ProtAgon™ (M100) Versuchsreihe

m^*_{Feed}	mittlere T_{Riser}	ΔT_{Riser}	Umlaufrate	C/O	$T_{Feedvor}$	$T_{Freeboard}$	$T_{Regenerator}$
[kg h^{-1}]	[°C]	[°C]	[kg min^{-1}]	[-]	[°C]	[°C]	[°C]
2,1	526	6,5	0,4	12,1	350	685	609

Im Vergleich zur Base-Case Reihe lag bei der M100-Reihe eine um 5 bis 17 [°C] geringere durchschnittliche Reaktionstemperatur im Riser-Reaktor vor. Die gemessene Temperaturveränderung zwischen Riser-Eintritt und Riser-Austritt befand sich bei der M100-Reihe in einem um rund ein Drittel engeren Bereich. Bei annähernd gleicher Wärmezufuhr durch die externen Heizschalen ergab sich eine gemäßigte Temperaturzunahme (6,5 [°C]) zum Riser-Austritt hin. Bei gleicher Menge an Feed-Zufuhr stellte sich bei der M100-Reihe eine höhere Umlaufrate des Bettmaterials ein, wodurch sich ebenso ein höheres C/O-Verhältnis ergibt. Eine erhöhte Umlaufrate kann durch die verstärkte Bildung niedermolekularer Crack-Produkte erklärt werden. Sie führt zu einem höheren Volumenstrom im Riser-Rohr, somit zu einer erhöhten Lehrrohrgeschwindigkeit und verstärktem pneumatischen Austrag des Bettmaterials.

Die auf den Feed bezogenen Konversionen und die Aufspaltung des Gas-Lumps sind in Abbildung 68 dargestellt.

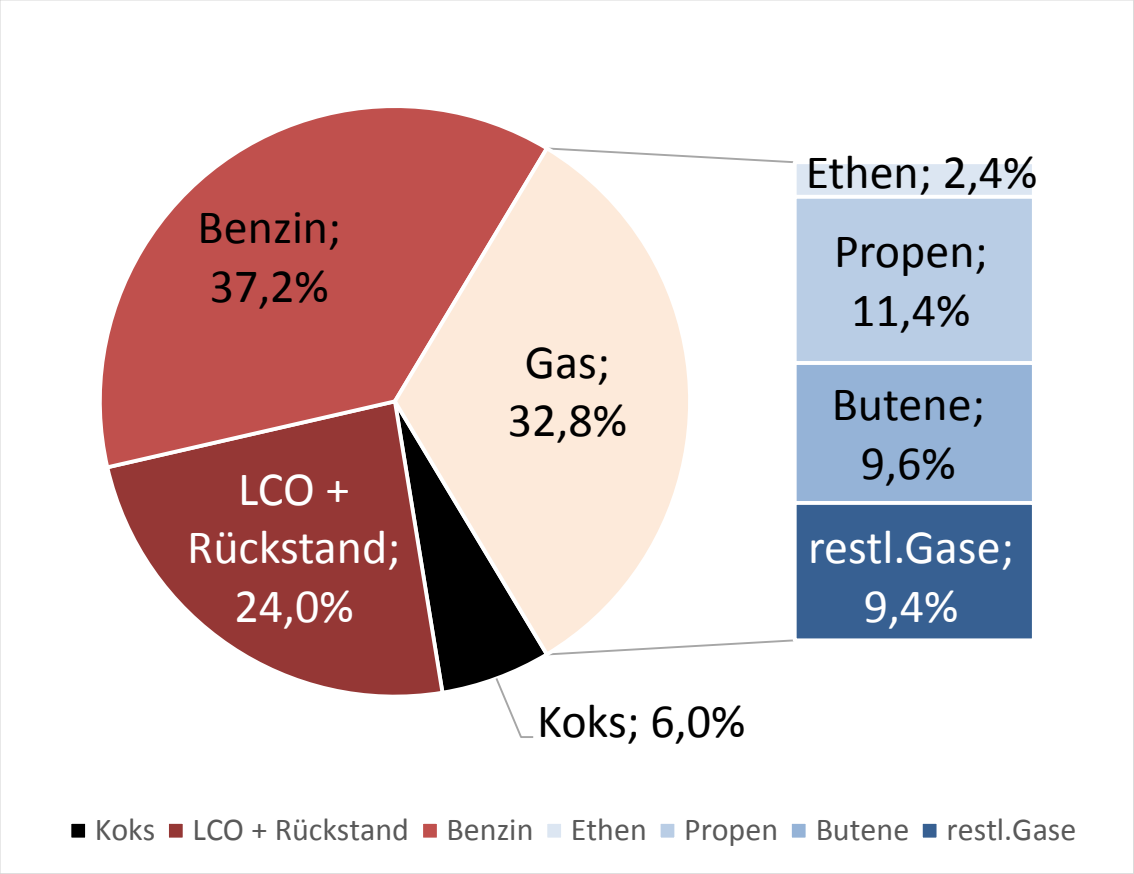


Abbildung 68: Feedbezogene Gesamtkonversion der Versuchsserien M100 mit purem ProtAgon™ an der Technikumsanlage

Die auf den Feed bezogene Konversion zum Gas-Lump beträgt 32,8 Massenprozent, 37,2 [m%] für den Benzin-Lump, 24,0 [m%] für den LCO-Rückstand-Lump und 6,0 [m%] für den Koks-Lump. Dies ergibt eine 70,0 massenprozentige Konversion für die *total fuel conversion*.

Der Gas-Lump setzt sich zu 7,2 [m%] Ethen, 34,7 [m%] Propen, 29,3 [m%] Butene und 28,8 [m%] restlicher Gaskomponenten zusammen. Der Olefin-Gehalt des Gas-Lumps beträgt 71,2 [m%] beziehungsweise 23,4 [m%], wenn er auf den eingesetzten Feed bezogen wird.

5.3.3. Versuchsreihen der Katalysatormischungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Versuchsreihen der Katalysatormischungen von Nektor™ und ProtAgon™ wiedergegeben. In Tabelle 16 sind die Betriebsparameter der Versuchsreihen M15 und M30 wiedergegeben. Die gemessene Temperaturveränderung zwischen Riser-Eintritt und Riser-Austritt befand sich bei der M30 Reihe in einem etwa halb so engen Bereich, verglichen zur M15 Reihe. Bei gleicher Feed-Zufuhr wurde bei höherem ProtAgon™-Anteil der M30-Reihe eine marginal höhere Umlaufrate gemessen, die sich ebenso in einem leicht höherem C/O-Verhältnis wiederfindet.

Tabelle 16: Betriebsparameter der Versuchsreihen M15 und M30 (15 bzw. 30 [m%] ProtAgon™)

m^*_{Feed}	mittlere T_{Riser}	ΔT_{Riser}	Umlaufrate	C/O	$T_{Feedvor}$	$T_{Freeboard}$	$T_{Regenerator}$
[kg h^{-1}]	[°C]	[°C]	[kg min^{-1}]	[-]	[°C]	[°C]	[°C]
M15							
2,1	537	-12,0	0,3	8,1	340	695	605
M30							
2,1	537	-5,7	0,3	8,9	327	682	619

Die auf den Feed bezogenen Konversionen der M15 und M30 Mischungs-Reihe sind gemeinsam mit denen der ungemischten Katalysatoren in Abbildung 69 dargestellt.

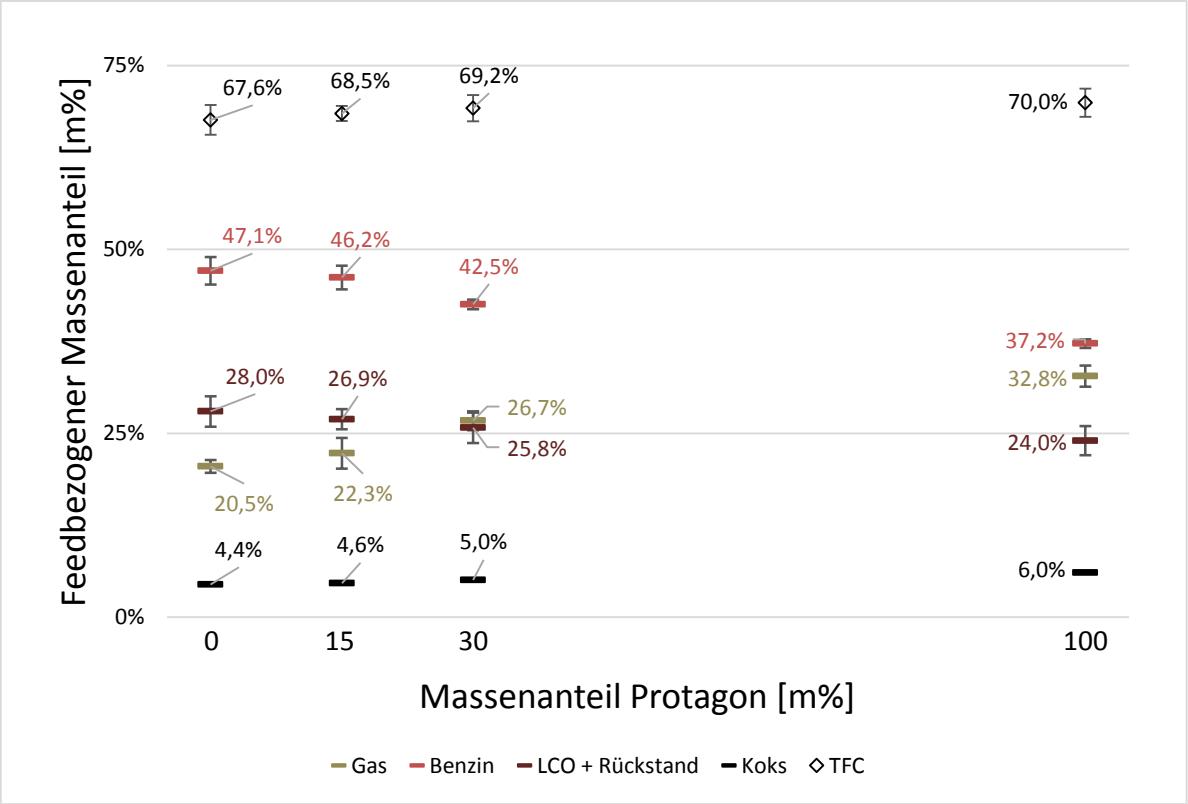


Abbildung 69: Feedbezogene Konversionen der Technikumsanlage Wien, bei Einsatz verschiedener Katalysator Mischungen und unhydriertem VGO als Feed

Ausgehend vom Einsatz des unvermischten Katalysators Nektor™ (BC) steigt die Konversion zu den gasförmigen Komponenten mit der Zumischung von ProtAgon™. Ausgehend von 20,5 Massenprozent im Fall BC, auf 22,3 [m%] bei M15 und 26,7 [m%] bei M30, bis zu 32,8 [m%] bei M100. Eine gegenläufige

Tendenz weist die Konversion zum Benzin-Lump auf. Ein Maximum ist im BC-Fall vorhanden (47,1[m%]), das über die Mischungen M15 und M30 auf 46,2 und 42,5 [m%] fällt und mit M100 mit 37,2 [m%] sein Minimum erreicht. Die Zunahme des Gas-Lumps, bei ansteigendem ProtAgon™ Gehalt, ist stärker ausgeprägt, als die Abnahme des Benzin-Lumps. Somit ergibt sich eine Zunahme für die kombinierte *total fuel conversion* bei steigendem Gehalt an ProtAgon™. Die Konversion zum Koks-Lump erhöht sich von 4,4 [m%] auf 4,6 beziehungsweise 5,0 [m%] bei der Zumischung von ProtAgon™ und erreicht sein Maximum bei dessen alleinigen Einsatz.

Es zeigt sich, dass sich mit dem Grad der Zumischung ein annähernd linearer Trend der Produktverteilung einstellt. Der direkte Vergleich von Nektor™ und ProtAgon™ gibt die vom Hersteller Grace-Davison hervorgehobenen Spezifikationen wieder (siehe Kapitel: 2.3.1). Der durch ZSM-5 Additive verstärkte ProtAgon™ weist eine gut 60 Prozent höhere Gas-Lump Bildung auf, während der Koks-Lump mit Nektor™ seinen niedrigsten Wert besitzt. Die Steigerung des Gas-Lumps bei der Zumischung von ProtAgon™ ergibt sich auf Kosten des LCO und Rückstand-Lumps und signifikanter beim Benzin Anteil. Durch die höhere Konzentration des ZM5-Additiv erfolgen verstärkt dessen (Folge-)Reaktionen wie bei Abbildung 36 gezeigt wurden, beziehungsweise der erwähnte Propen Bildungszyklus (siehe Abbildung 37), bei der Komponenten der Benzin-Fraktion weiter gespalten werden.

Eine Abweichung vom Verhältnis der Zumischung zur Veränderung der Produkt-Lumps ergibt sich vom Übergang der 15 zur 30 [m%] Mischung. Es wird vermutet, dass der katalytische Effekt des ProtAgon™ Additivs innerhalb dieses Mischungsgrades verstärkt einsetzt, was sich in der stärkeren Abnahme des Benzin Anteils gegenüber der restlichen flüssigen Fraktion wiederfinden lässt. Auch fluiddynamische Veränderungen im System können diese Abweichung erklären. Ein erhöhter Volumenstrom im Riser-Reaktor und dem einhergehend höherem Katalysator-zu-Öl-Verhältnis, ausgelöst durch den steigenden Anteil niedermolekularer Crack-Produkte, vermag für diesen Sprung verantwortlich zu sein.

5.3.3.1. Vergleich der Olefin-Gehalte

Die Verteilung der betrachteten Olefine und des restlichen Gasanteils der jeweiligen Mischungsserie ist in Abbildung 70 und Abbildung 71 dargestellt.

Abbildung 70 gibt die auf die Feedmasse bezogenen Anteile der gasförmigen Komponenten wieder (linke Ordinate) und deren Summe zum Gas-Lump (rechte Ordinate). Generell ergibt sich eine deutliche Zunahme des Gas-Lumps bei Steigerung der Zumischung an ProtAgon™.

Abbildung 71 gibt die Anteile der Komponenten des Gas-Lumps wieder. Es zeigt sich, dass mit steigendem ProtAgon™-Gehalt im Besonderen die Olefin-Bildung gefördert wird. Der Gehalt der olefinischen Komponenten im Gas-Lump steigt von 61,1 [%] im Fall BC auf 62,6 beziehungsweise 63,9 [%] bei den Reihen M15 und M30, und erreicht ein Maximum von 71,2 [%] bei reinem ProtAgon™.

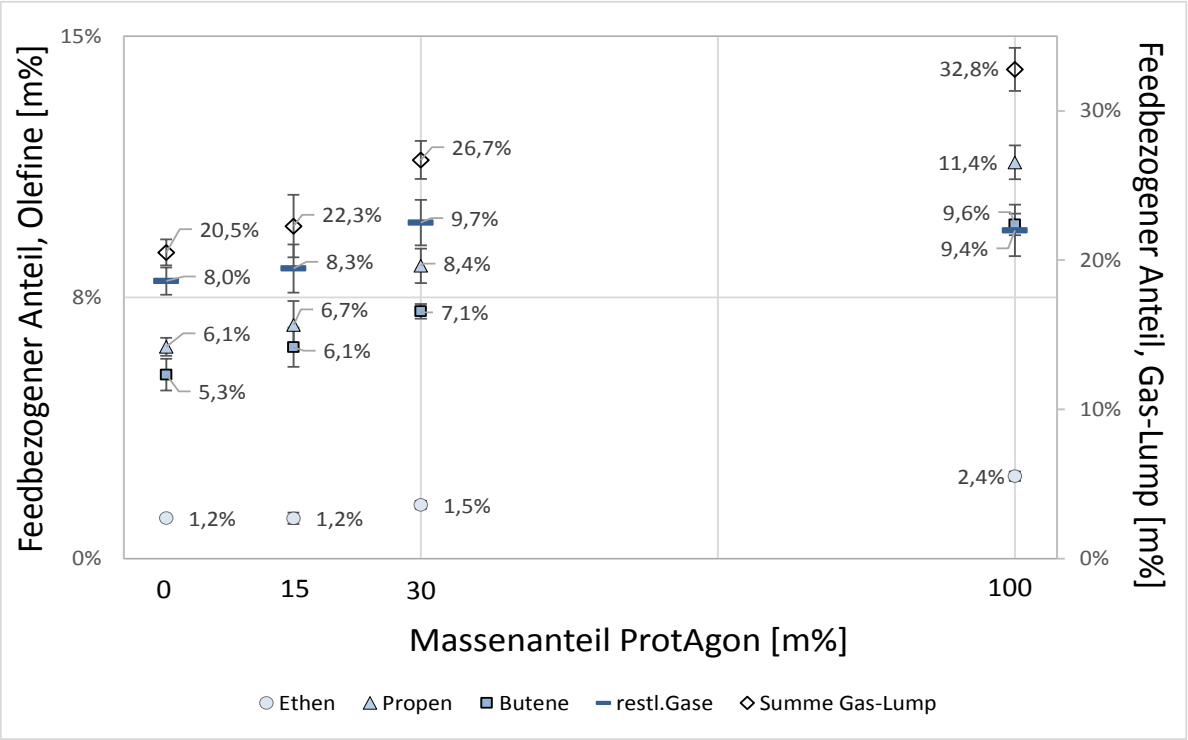


Abbildung 70: Feedbezogene Konversion der Gas-Lump Komponenten (C_2-C_4 Olefine und restliche Gase), bei Einsatz der verschiedener Katalysator Mischungen und unhydriertem VGO

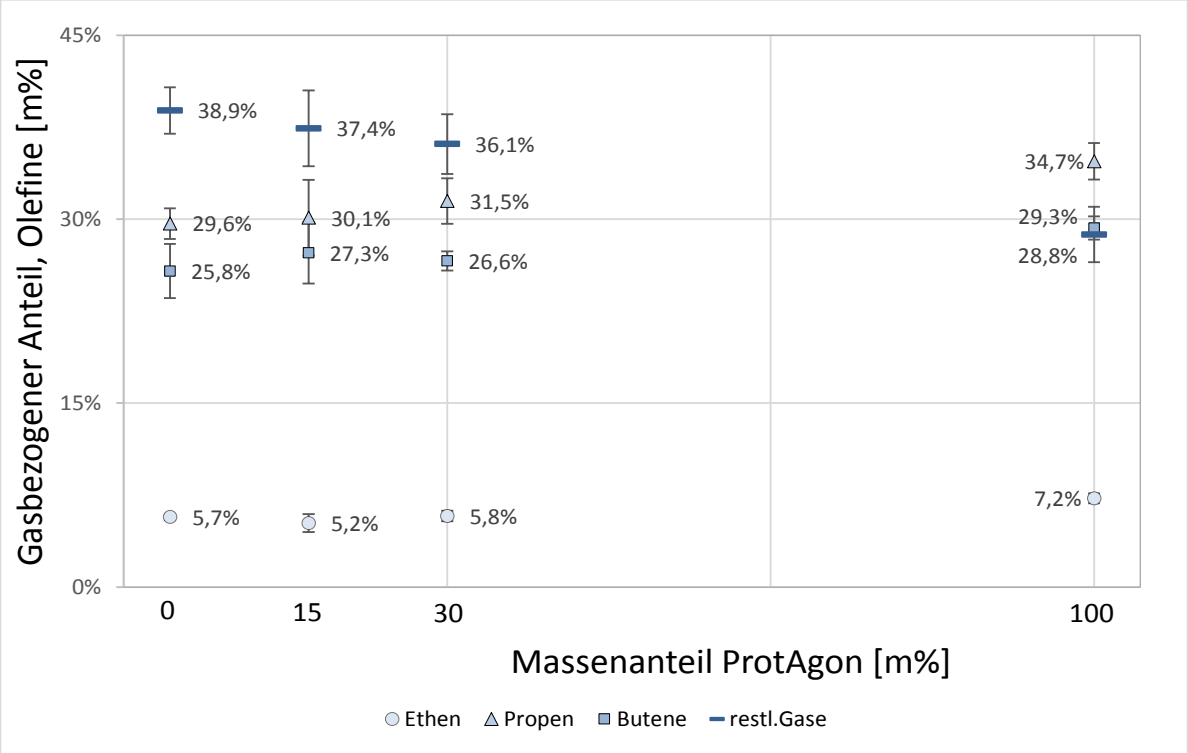


Abbildung 71: Massenbezogene Zusammensetzung des Gas-Lumps, bei Einsatz der verschiedenen Katalysator-Mischungen und unhydriertem VGO

Diese qualitative Änderung der Zusammensetzung lässt sich wieder mit dem Einfluss des ZSM-5 Additivs erklären. Auffällig ist, dass diese qualitative Veränderung der Gas-Lump Zusammensetzung keinem erwähnt ausgeprägten „Sprung“ beim Übergang der 15 zur 30 prozentigen Mischung aufweist, wie bei der quantitativen Darstellung der Lumps.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ein Blick auf die derzeitige Weltwirtschaft zeigt, dass die Menschheit noch eine nicht-abschätzbare Zeit von Raffinerieprodukten des Petroleums abhängig sein wird. Für die Betreiber von Raffinerieanlagen liegen in Zukunft die Herausforderungen in der Verfügbarkeit von Rohöl und ausreichend geschultem Personal, und im Besonderen im Wandel der Nachfrage der Produkte.

Die Bereitstellung maßgeschneiderter Katalysatoren für den FCC-Prozess ermöglicht neben den Einsatz immer schwerer werdender Einsatzstoffe ebenso eine direkte Steuerung des Produktspektrums, ohne aufwendige bauliche Maßnahmen umsetzen zu müssen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde an einer FCC-Heißversuchsanlage der Einsatz zweier verschiedener Katalysatoren, Nektor™ und ProtAgon™ der Firma Gace-Davison, sowie Mischungsstufen der beiden Katalysatoren beim katalytischen Cracken von unhydriertem Gasöl untersucht. Die zu klärende Fragestellung war, ob und inwieweit sich das Produktspektrum durch das Zumischen von ProtAgon™ zu Nektor™ verändert. Es stand die wirtschaftliche Überlegung im Raum, ob aufgearbeitetes FCC-Katalysatormaterial der Raffinerie ProtAgon in der Raffinerie Nektor wiederverwertet werden könne. Somit sollten erhebliche Einsparungen realisiert werden können. Hierbei sollte sich Produktspektrum der FCC-Anlage der Raffinerie Nektor kaum ändern, da deren Zielsetzung primär auf die Produktion von Fahrzeugkraftstoffen ausgelegt ist und vertraglich festgelegte Liefermengen erfüllt werden müssen.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Vorversuche zeigen, dass die verwendete Versuchsanlage funktionstüchtig war und reproduzierbare Versuchsergebnisse erzielt werden konnten. Die fluiddynamischen Vorversuche und die Versuche selber zeigen, dass die beiden verwendeten Katalysatoren einwandfrei, auch als Mischung, im Prozess eingesetzt werden können.

Die experimentell untersuchten Basispunkte der ungemischten Katalysatoren spiegeln die vom Hersteller angegebenen Spezifikationen wieder. Der Katalysator Nektor™ besitzt eine niedere Tendenz zur Koks-Bildung bei maximierter Ausbeute an Fahrzeugkraftstoffen, während ProtAgon™ auf die Bildung von Olefinen optimiert ist.

Die eigentlichen Versuche konnten ohne Auffälligkeiten durchgeführt werden. Aus den Versuchsreihen der unterschiedlichen Mischungen lässt sich ein annähernd lineares Verhalten zum produzierten Produktsprektrum ableiten. Es zeigte sich, dass schon eine geringfügige Zumischung vom ZSM-5 haltigen ProtAgon™ zu Nektor™ die Konversionen signifikant verändert. So die Zielsetzung beim Betrieb der FCC-Anlage auf ein möglichst gleichbleibendes Verhältnis des Produktspektrums der Wertstoffe festgelegt ist, erweist sich eine Zumischung des gasoptimierten ProtAgon™ als nicht unbedingt zweckmäßig. Es würde sich eine Verschiebung der Produkte der flüssigen Anteile zu den gasförmigen ergeben.

Um ein gleichbleibendes Produktspektrum trotz Zumischen von ProtAgon™ erzielen zu können, müsste die Prozessführung verändert werden. Eine Option, wie auch in dieser Arbeit präsentiert, wäre die Reaktionstemperatur im Riser zu variieren. Jedoch müsste im Vorfeld unter anderem auch untersucht werden, ob die eingesetzten Katalysatoren ein ähnliches Langzeitverhalten besitzen. Im konkreten Fall, ob der Katalysator ProtAgon™ gleichsam resistent gegenüber den Verunreinigungen reagiert wie Nektor™, der für den schwereren, unhydrierten und mit Metallen belasteteren Feed eingesetzt wird.

Eine wesentliche Schlussfolgerung dieser Arbeit ist, dass der Einsatz von Zumischungen von Katalysatoren ein weiteres Werkzeug für die Optimierung dieses Prozesses bieten kann.

7. Literaturverzeichnis

[1] BP - British Petrol, „statistical review of world energy June 2013," 2013.

[2] R. Stiftner, *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, Band 158, Heft 10,* pp. 395-409, 2013.

[3] L. Weber und R. Stiftner, raw materials are the future, Band 2: contribution to a resilient raw materials policy, Wien: Verein zur Förderung des Bergmanntages, der Rohstoffinitiative sowie der Aus- und Weiterbildung auf dem Gebiet der Rohstoffe, 2013.

[4] OPEC, „world oil outlook," Organisation of the Petroleum Exporting Countries, Vienna, 2012.

[5] E.I.A., „U.S. Energy Information Administration," 30 Dezember 2013. [Online]. Available: http://www.eia.gov/countries/cab.cfm?fips=ni.

[6] chemiereport.at, 20 2 2014. [Online]. Available: http://www.chemiereport.at/omv-ergebnis-im-bereich-rm-waechst-um-85-prozent.

[7] E.U., „best available techniques reference document on mineral oil and gas refineries," 2003.

[8] UKPIA, „UKPIA - refining britain's fuel," März 2014. [Online]. Available: http://www.ukpia.com/files/pdf/therolefutureoftheukrefiningsector.pdf.

[9] J. Moulijn, M. Makkee und A. van Diepen, chemical process technology, New York: John Wiley & Sons Ltd, 2001.

[10] X. Dupain, Fluid Catalytic Cracking - feedstocks and reaction mechanism, Dissertation, Wageningen: Ponsen&Looijen, 2006.

[11] M. Fahim, T. Al-Sahhaf und A. Elkilani, Fundamentals of Petroleum Refining, Amsterdam: Elsevier, 2010.

[12] J. G. Speight, Handbook of Petroleum Analysis, New York: Wiley Interscience, 2001.

[13] M. Riazi, Characterization and Properities of Petroleum Fractions, Philadelphia, PA: ASTM international, 2005.

[14] J. G. Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum 4th Edition, London: CRC Press, 2006.

[15] D. Jones und P. R. Pujadó, Handbook of Petroleum Processing, Springer, 2006.

[16] R. A. Meyers, Handbook of Petroleum Refining Processes 3rd Edition, McGraw Hill Companies, 2004.

[17] F. Schytil, Wirbelschichttechnik, Berlin: Springer, 1961.

[18] H. Hofbauer, Wirbelschichttechnik, Vorlesungsunterlagen, TU Wien, 2012.

[19] A. Reichhold, Raffinerietechnik und Wirbelschichtsysteme, Vorlesungsunterlagen, TU Wien, 2013.

[20] S. Raseev, Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining, Ney York: Marcel Dekker Inc., 2003.

[21] Grace and Company, „FCC Technology Workshop," Worms, 2010 September.

[22] M. Guisnet und J. P. Gilson, Zeolites for Cleaner Technologies - Catalytic Science Series Vol 3, London: Imperial College Press , 2002.

[23] IUPAC, „nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts," *Pure Appl. Chem. Vol 73,* pp. 381-394, 2001.

[24] S. Kulprathipanja, Zeolites in Industrial Separation and Catalysis, Weinheim: Wiley-VCH Veerlag, 2010.

[25] R. Sadeghbeigi, Fluid Catalytic Cracking Handbook 2nd Edition, Woburn, USA: Butterworth-Heinemann, 2000.

[26] J. Cejka, A. Corma und S. Zones, Zeolites and Catalysis, Weinheim: Wiley-VCH, 2010.

[27] Talmadge, „a perspective on oxygenated species in the refinery integration of pyrolysis oil," *Green Chem., 2014,16, 407-453,* 2014.

[28] P. Bielansky, Alternative Feedstocks in Fluid Catalytic Cracking, Dissertation, TU Wien, 2012.

[29] A. Weinert, Durchführung von Crackversuchen an einer Technikumsanlage im Rahmen der Entwicklung eines FCC-Konzepts mit Aspekten der Nachhaltigkeit, Dissertation, TU Wien, 2013.

[30] G. Mauschitz, Partikelmesstechnik, Vorlesungsunterlagen, TU Wien, 2012.

[31] A. Reichhold, Entwicklung von Reaktions/Regenerationsstemen für Adsorptions/Desorptionsprozesse und für katalytisches Cracken auf Basis von intern zirkulierenden Wirbelschichten, Dissertation TU Wien, 1996.

[32] J. Fimberger, „improved fully continuous FCC pilot plant for conversion of biomass," in *22nd European Biomass Conference and Exhibition (DOI: 10.5071/22ndEUBCE2014-3CV.2.43)*, 2014.

[33] G. Hofer, Steuerung des Katalysator/Öl-Verhältnisses einer FFC-Pilotanlage mit inter zirkulierender Wirbelschicht, Diplomarbeit, TU Wien, 2014.

[34] T. Wallin und J. Ira, international crude oil market handbook, second edition, 1998.

[35] chemiereport.at, 10 08 2011. [Online]. Available: http://www.chemiereport.at/omv-weniger-geschaeft-mit-raffinerien.

8. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Entwicklung des gesamten weltweiten Energieverbrauchs [1] 3
Abbildung 2: Historische Preisentwicklung von Rohöl [1] 4
Abbildung 3: Geschichtlicher Verlauf der geschätzten weltweiten Rohölreserven [1] 5
Abbildung 4: weltweite Mineralöl-Nachfrage [4] 6
Abbildung 5: Prognose Mineralölbedarf 2035, nach Regionen [4] 6
Abbildung 6: Entwicklung der Destillationskapazitäten und der Öl Destillat Nachfrage [4] 6
Abbildung 7: Prognose der Abnehmer Sparten von Raffinerie Produkten [4] 7
Abbildung 8: Modell der Gewinnmargen der Erdöl Raffination [1] 8
Abbildung 9: Steigerung der Anlagenkomplexität bei optimiertem Produktspektrum [8] 9
Abbildung 10: Verfahrensfließbild einer typischen Raffinationsanlage, katalytische Prozesseinheiten sind grau schattiert, die FCC-Einheit rot umrandet [9] 10
Abbildung 11: Stoffströme einer Raffinerieanlage und Konversionsprozesse mit ihrem Einfluss auf das Wasserstoff zu Kohlenstoff Verhältnis 11
Abbildung 12: Generelles Produktspektrum einer Raffinerie und dessen Einteilung nach Siedebereich und Anzahl der Kohlenstoff Atome [11] 11
Abbildung 13: Zusammensetzung von Rohöl und Siedebereich der chemischen Gruppen 15
Abbildung 14: Anzahl der Isomere von KWs in Abhängigkeit der Kohlenstoff Anzahl [13] 15
Abbildung 15: auf Atmosphärendruck bezogener Siedeverlauf bei destillativer Trennung von Rohöl [12] 16
Abbildung 16: Dichte und Viskosität von Rohölen [12] 17
Abbildung 17: Historische Entwicklung der Apparatur und Einsatzstoffe im FCC-Prozess [15] 18
Abbildung 18: Schema einer FCC-Einheit, bestehend aus einem Reaktor- und Regenerator Bereich, wie nachgeschalteter Fraktionierung der Produktgase [10] 20
Abbildung 19: Lizensierte FCC-Einheit „Orthoflow“ der Firma KBR 21
Abbildung 20: Kontrolle und Steuerung der Zielsetzungen im FCC-Prozess [15] 22
Abbildung 21: schematische Darstellung des Siedeverlaufs des Feeds und der Produkte einer FCC-Einheit. Die Siedetemperaturen sind auf Atmosphärendruck bezogen 24
Abbildung 22: schematischer Zusammenhang der Leerrohrgeschwindigkeit U und Druckabfall eines fluidisierbaren Schüttgutes 26
Abbildung 23: schematische Darstellung eines FCC-Katalysator Einzelpartikels [21] 28
Abbildung 24: Auswahl an CBUs und Anzahl ihrer jeweiligen BBUs (sowie deren Häufigkeit) 31
Abbildung 25: BBU Sodalithkäfig (links), über vierer Ringe vernetzter Typ A Zeolith (mittig), über sechser Ringe vernetzte Faujasit Struktur (rechts) [24] 32
Abbildung 26: Schematisches Verfahren der Zeolith Synthese nach Engelhard; im oberen Teil sind die Edukte und Produkte mit dessen Natrium Gehalt gelistet, im unteren Teil die Verfahrensgrundschritte 33
Abbildung 27: Verteilung der Spalt-Produkte beim thermischen und katalytischen Cracken der Modellsubstanz n-Hexadecan bei 500 [°C] [21] 36
Abbildung 28: Reaktionswege der KW-Familien beim thermischen Cracken [11] 37
Abbildung 29: pentavalent koordiniertes Carbonium Ion 37
Abbildung 30: trivalent koordiniertes Carbenium Ion 37
Abbildung 31: Grundlegende Reaktionswege des katalytischen Crackens; protolytische Cracken von Alkanen (**1**), Isomerisierung und β-Spaltung von Alkenen (**2**), Crackmechanismus mit Hydrid Transfer (**3**). „Z“ stellt das katalytische Zentrum des Zeolithen dar. Abbildung nach [26] 38

Abbildung 32: Carbenium Bildung (**d**) durch Protonierung eines Alkens, Darstellung als SAC [10] 39
Abbildung 33: Reaktionswege beim Cracken von Alkanen 39
Abbildung 34: Hydrid Transfer über die Lewis Säure 40
Abbildung 35: β-Spaltung eines stabilisierten Carbeniums 40
Abbildung 36: Exemplarische Produktfragmente und Folgereaktionen der β-Spaltung [10] 41
Abbildung 37: Zyklus zur Bildung von Propen und entsprechend verkürzter KW-Verbindung [10] 42
Abbildung 38: schematische Darstellung des Reaktionsnetzwerkes beim FCC-Prozess 42
Abbildung 39: Zusammenfassung der Crackreaktionen des FCC-Prozesses [27] 43
Abbildung 40: Kondensationsreaktion aromatischer Verbindungen bei der strufenweise Koksbildung [11] 44
Abbildung 41: Fließbild der FCC-Anlage und deren Unterteilung in die Bereiche Feed-Vorbereitung, FCC-Reaktorsystem, Abgasmessung und Produktkondensation 45
Abbildung 42: Reaktorsystem und Röhrenofen der FCC-Anlage 46
Abbildung 43: Messstellen für Temperatur, Druck und Masse, sowie externe Heizschalen des FCC-Reaktors 48
Abbildung 44: Partikelgrößen Verteilung und Verteilungssumme von Nektor™ und ProtAgon™ und deren statistische Größen x_{10}, x_{50} und x_{90} 52
Abbildung 45 Siedekurvenverlauf zweier Feed-Proben "A" und "B" 54
Abbildung 46: Schematische Darstellung des 4-Lump-Modells (nach Lee et al., 1989) 55
Abbildung 47: Vier-Lump Darstellung des FCC Prozesses 56
Abbildung 48: Darstellung der Bestimmung von Umlaufraten bei Versuchsreiche PB M100 58
Abbildung 49: Idealisiertes Chromatogramm der GC-Säule Varian CP-Al_2O_3/Na_2SO_4 der Firma CrawfordScience 59
Abbildung 50: Chromatogramme der Probe PBM100 (linke Seite; oben gasförmige Fraktion, unten flüssige) und die daraus resultierende SimDest der C_{5+}-Komponenten (rechts) 60
Abbildung 51: Messwerte für Temperatur- und Druckverlauf beim Aufwärmen der FCC-Technikumsanlage 63
Abbildung 52: Messwerte für Temperatur- und Druckverlauf beim Wechsel von Stützfluidisierung auf Feed 64
Abbildung 53: Messwerte für Temperatur- und Druckverlauf bei Feed, stationärem Betrieb und Probenahmen 64
Abbildung 54: Pumpenkennlinie der eingesetzten Zahnradpumpe 65
Abbildung 55: Messwerte für Temperatur- und Druckverlauf beim Abkühlen der FCC-Technikumsanlage 66
Abbildung 56: aufgezeichneter Regeneratordruck bei diskreter Entleerung des Katalysators Nektor™ 67
Abbildung 57: Vergleich Berechnung und Messung des entleerten Bettmaterials 68
Abbildung 58: Druck und Temperatur Schwankungen, ausgelöst durch Fremdpartikel im Bettmaterial 69
Abbildung 59: Siebrückstände des Katalysators aus der Raffinerie Nektor bei einer Maschenweite von 300 [µm]. Abgebildeter Maßstab in [cm] 70
Abbildung 60: Bestimmung der Lockerungsgeschwindigkeit im Heißzustand des Katalysators Nektor™ 71
Abbildung 61: Messungen der Umlaufraten mit dem Katalysator Nektor™ bei Variation der Riser-Fluidisierung 73

Abbildung 62: Konversionen des Vorversuches mit hydriertem VGO und E-Space, im Vergleich zu den Resultaten eines früheren Projektes 74
Abbildung 63: Feedbezogene Konversion bei Variation der mittleren Risertemperatur, bei Einsatz von unhydriertem VGO und Nektor™ 75
Abbildung 64: Feedbezogene Zusammensetzung der C_2-C_4 Olefine bei Variation der mittleren Riser-Temperatur, bei unhydriertem VGO und Nektor™ als Katalysator 76
Abbildung 65: Massenbezogene Zusammensetzung des Gas-Lumps der C2-C4 Olefine bei Variation der mittleren Riser Temperatur, bei unhydriertem VGO und Nektor™ 76
Abbildung 66: Feedbezogene Gesamtkonversion der Base-Case Versuchsserien an der Technikumsanlage 77
Abbildung 67: Feedbezogenes Produktspektrum der FCC-Unit Raffinerie Nektor (Monatswerte und Mittelwert) und der Base-Case Versuchsserie 79
Abbildung 68: Feedbezogene Gesamtkonversion der Versuchsserien M100 mit purem ProtAgon™ an der Technikumsanlage 81
Abbildung 69: Feedbezogene Konversionen der Technikumsanlage Wien, bei Einsatz verschiedener Katalysator Mischungen und unhydriertem VGO als Feed 82
Abbildung 70: Feedbezogene Konversion der Gas-Lump Komponenten (C_2-C_4 Olefine und restliche Gase), bei Einsatz der verschiedener Katalysator Mischungen und unhydriertem VGO 84
Abbildung 71: Massenbezogene Zusammensetzung des Gas-Lumps, bei Einsatz der verschiedenen Katalysator- Mischungen und unhydriertem VGO 84

Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bedeutung
A	m^2	Querschnittsfläche
Ar	-	Archimedeszahl
C_W	-	Strömungswiderstandsbeiwert einer Einzelkugel
ε	-	Porosität
g	$m\ s^{-2}$	Erdbeschleunigung
H	m	Höhe, bzw Betthöhe
m	kg	Masse
$\dot{m}$	$kg\ s^{-1}$	Massenstrom
μ	Pa s	dynamische Viskosität
p	Pa	Druck
Δp	Pa	Druckverlust
ρ	$kg\ m^{-3}$	Dichte
Re	-	Reynoldszahl
T	°C	Temperatur
U	$m\ s^{-1}$	Leerrohrgeschwindigkeit
U_L	$m\ s^{-1}$	Lockerungsgeschwindigkeit
U_S	$m\ s^{-1}$	Schwebegeschwindigkeit
$\dot{V}$	$Nl\ min^{-1}$	Volumenstrom

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
C/O	Katalysator zu Öl Verhältnis
FCC	*fluidised catalytic cracking*
GSO	Geklärtes Sumpföl
HCO	*heavy cycle oil*
LCO	*light cycle oil*
VGO	Vakuumgasöl