



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna University of Technology

Diplomarbeit

Steuerung des Katalysator/Öl-Verhältnisses einer 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
Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann Hofbauer
Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Alexander Reichhold

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Gerhard Hofer
Lortzinggasse 3/21
A-1140 Wien
Matr.Nr. 0625553

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Alexander Reichhold für die Ermöglichung dieser Arbeit, die stets fachlich sowie sozial wertvollen Gespräche und für den tollen Umgang in der gesamten Arbeitsgruppe bedanken.

Ein herzlicher Dank gilt auch meinen beiden Kollegen und Betreuern, Dipl.-Ing. Josef Fimberger und Dipl.-Ing. Mark Berchtold. Sie luden mich ein, um in deren Arbeitsgruppe in Form dieser Diplomarbeit mitzuwirken und standen jederzeit mit Rat und Tat zur Seite um mir die Arbeit zu erleichtern. Nicht nur deswegen entstand aus einem kollegialen Verhältnis ein freundschaftliches.

Ebenso möchte ich mich bei Benjamin Lukitsch und Cornelius Lagat bedanken, die mich im Zuge ihrer Bachelorarbeit sowie der Tätigkeit als Praktikant tatkräftig bei der Durchführung der Versuche unterstützt haben.

Ein ganz besonderer Dank sei meinen lieben Eltern gewidmet, die mir das gesamte Studium überhaupt erst ermöglichten. Ich würde mir wünschen, dass jeder Student Eltern hinter sich stehen hat, welche ihm die nötige Zeit und den Freiraum bieten sich nicht nur fachlich, sondern auch menschlich positiv entwickeln zu können. Ich habe Respekt vor der Geduld und Liebe, die mich stets begleitet.

Abschließend möchte ich mich bei meinem besonderen Studienkollegen und vor allem Freund Matthias Binder sowie meiner tollen Lebensgefährtin Raphaela Stipsits bedanken, welche Tag für Tag auf vielfältigste Art mein Leben bereicherten und bereichern.

Kurzfassung

Am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften der Technischen Universität Wien wurde eine vollkontinuierliche, katalytische Crackanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht entwickelt. Hinsichtlich der Prozessparameter soll diese Technikumsanlage bei ähnlichen Bedingungen betrieben werden, wie dies bei industriellen Anlagen der Fall ist. Deswegen ist unter anderem die gezielte Beeinflussung des C/O-Verhältnisses (Katalysator/Öl-Verhältnis) von Interesse.

Im Zuge dieser Arbeit wurde ein modifizierter, justierbarer Kegel konstruiert und installiert, welcher bei Bedarf die freie Querschnittsfläche am Reaktoreintritt verringert um folglich den Katalysatoreinzug zu hemmen.

Unter Variation ausgewählter Betriebsparameter wurden umfangreiche Katalysator-Umlaufratenmessungen durchgeführt, um den quantitativen Arbeitsbereich unter Verwendung des neuen Kegels festzulegen. Bei diesen Versuchen kam kein Feed zum Einsatz, die Reaktorfluidisierung geschah ausschließlich mit Luft. Es konnten Katalysator-Umlaufraten von etwa 0,2-2,8kg/min erzielt werden.

Nach erfolgreicher Absolvierung dieser „Trockenversuche“ wurden korrelierende Crack-Versuche durchgeführt, bei denen unter anderem das C/O-Verhältnis in einem Bereich von 12-39 variiert wurde. Es konnte verifiziert werden, dass ein erhöhtes C/O-Verhältnis die Ursache für den erheblichen Anstieg von dem am Katalysator abgeschiedenen Koks ist.

Abstract

At the Institute of Chemical Engineering of the Vienna University of Technology a fully continuous, catalytic cracking unit with internally circulating fluidized bed has been developed. In terms of the operating parameters, it is desirable to operate this pilot plant at similar conditions as industrial plants. This is why the adjustment of the C/O-ratio (catalyst/oil-ratio) is of specific interest.

Therefore an adjustable cone was designed and installed which, if required, decreases the free cross-sectional area at the reactor inlet to inhibit the catalyst transport.

Under variation of selected operating parameters extensive catalyst circulation rate measurements were performed to determine the quantitative working range of the new cone. In these experiments no feed was used and just air fluidized the reactor. Catalyst circulation rates of about 0.2-2.8kg/min were achieved.

After successful completion of these experiments feed-correlated tests were carried out in which, among other things, the C/O-ratio was varied in a range of 12-39. It could be verified that a high C/O-ratio is the cause of the significant increase of the deposited coke at the catalyst.

1	Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen	2
2.1	FCC-Verfahren	2
2.1.1	Mechanismus	3
2.1.2	Prozessparameter	4
2.1.2.1	Cracktemperatur	5
2.1.2.2	C/O-Verhältnis	5
2.1.2.3	Feedmassenstrom	5
2.1.2.4	Katalysatoraktivität	5
2.1.2.5	Feedqualität	5
2.1.2.6	Kontaktzeit zwischen Feed und Katalysator	6
2.1.3	Einsatzstoffe & Produkte	6
2.1.3.1	Feed	6
2.1.3.2	Katalysator	6
2.1.3.3	Produktspektrum	7
2.1.4	Das FCC-Verfahren im industriellen Maßstab	8
2.2	Fluidmechanische Grundlagen einer Wirbelschicht	12
2.2.1	Allgemeines	12
2.2.2	Druckverlust im Festbett	14
2.2.3	Druckverlust in der Wirbelschicht	14
2.2.4	Lockerungsgeschwindigkeit	15
2.2.5	Schwebegeschwindigkeit	15
2.2.6	Klassifikation von Schüttgütern	17
3	Die FCC-Technikumsanlage	19
3.1	Anlagenbeschreibung	19
3.1.1	Funktionsbeschreibung	21
3.1.2	Steuerung des C/O-Verhältnisses	22
3.1.2.1	Feedmassenstrom, Feedeigenschaften, Temperatur	22
3.1.2.2	Bodenfluidisierung	23
3.1.2.3	Katalysator-Füllstand im Regenerator, Länge des Feedeinleitrohres	23
3.1.2.4	Freie Querschnittsfläche im Katalysator-Einzugsbereich des Risers	24
3.1.2.5	Konstruktive Maßnahmen	25
3.2	Einsatzstoffe	26
3.2.1	Katalysator	26
3.2.2	Feed	26

3.3 Analytik und Auswertung.....	27
3.3.1 C/O-Verhältnis	27
3.3.1.1 Messung der Katalysator-Umlaufrate.....	28
3.3.1.2 Messung der Feedrate.....	29
3.3.2 Produktanalyse.....	29
3.3.2.1 Flüssige Produktfraktion	30
3.3.2.2 Gasförmige Produktfraktion.....	30
3.3.3 Abgasanalyse.....	31
3.3.4 Konversionsgrad.....	32
3.4 R&I-Fließbild.....	33
4 Experimentelle Arbeit.....	34
4.1 Versuchsergebnisse der Umlaufratenmessungen.....	34
4.1.1 Temperaturabhängigkeit der Kennzahlen U/U_L und U/U_S	34
4.1.1.1 Berechnung der temperaturbezogenen Fluidisierungsvolumenströme	35
4.1.1.2 Temperaturbezogene Fluidisierungsvolumenströme in der Praxis.....	36
4.1.2 Variation der Katalysatormasse.....	38
4.1.3 Einsatz des Boden-Baffles	40
4.1.3.1 Umlaufrate	41
4.1.3.2 Temperaturcharakteristik.....	41
4.1.4 Einsatz des neuen Kegels	42
4.1.4.1 Variation der freien Querschnittsfläche und des Riservolumenstromes.....	43
4.1.4.2 Variation der freien Querschnittsfläche, des Boden- und Riservolumenstromes	45
4.2 Versuchsergebnisse der Crack-Versuche.....	48
4.2.1 Variation der Risermitteltemperatur	48
4.2.1.1 Feedrate 3,70kg/h	49
4.2.1.2 Feedrate 2,45kg/h	52
4.2.2 Variation des C/O-Verhältnisses	55
4.2.3 Variation der Feedrate.....	58
5 Zusammenfassung und Ausblick	62

1 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit sollen an einer vollkontinuierlichen, katalytischen Crackanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht im Technikumsmaßstab umfangreiche Untersuchungen hinsichtlich Katalysator-Umlauftrate inklusive der korrelierenden Crack-Versuche durchgeführt werden. Eine Variation der wichtigsten Betriebsparameter ist angestrebt.

Versuche von Bielansky [1] haben gezeigt, dass an der Pilotanlage eine Tendenz zu hohen Umlaufraten herrscht, wodurch die Einstellung eines zufriedenstellenden C/O-Verhältnisses nur bedingt möglich ist. Um einen zu industriellen Anlagen ähnlichen Betrieb zu ermöglichen, wurde eine Umlaufratenminderung bisher unter anderem durch den Einsatz eines Kegels realisiert, welcher die freie Querschnittsfläche des Reaktoreintrittes reduziert und damit den Katalysatoreinzug mindert. Im Zuge dieser Arbeit soll ein modifizierter Kegel konstruiert und installiert werden, der die Mängel der bisher verwendeten beseitigt und eine hinreichende Einstellung zweckmäßiger Umlaufraten ermöglicht. Es soll gezeigt werden, wie die erzielbaren Umlaufraten von den entscheidenden Betriebsparametern abhängen.

Im Weiteren gilt es Crack-Versuche durchzuführen, welche Auskunft darüber geben, ob das C/O-Verhältnis im Versuchsbetrieb in einem gewünschten Rahmen eingestellt bzw. minimiert werden kann. Die Versuche sind mit unhydriertem Vakuumgasöl und einem Katalysator mit dem Handelsnamen Nektor durchgeführt worden, welche mögliche Einsatzstoffe für den FCC-Prozess darstellen.

2 Grundlagen

Cracken¹ ist ein Verfahren der Erdölverarbeitung, mit dem höhersiedende Fraktionen oder Rückstände unter Sauerstoffausschluss in leichter flüchtige Produkte gespalten werden. Allgemein wird zwischen thermischem und katalytischem Cracken unterschieden.

Thermisches Cracken geschieht bei Temperaturen von mindestens 400°C. Dabei werden die vorliegenden Kohlenwasserstoffmoleküle in Schwingung versetzt, wodurch deren Kohlenwasserstoffketten aufbrechen und sich stabile, kleinere Moleküle bilden. Der Reaktionsmechanismus ist hierbei von radikalischer Natur. Beim thermischen Cracken ist eine Beeinflussung der Selektivität durch Modifikation von Temperatur, Druck und Verweilzeit in engen Grenzen möglich. In den Anfängen der Anwendung dieser Form der Konversion stand die Erhöhung der Benzinausbeute im Vordergrund. Heute wird das thermische Cracken nur noch für spezielle Anwendungen herangezogen.

Gegenwärtig werden zur Herstellung von Kraftstoffkomponenten ausschließlich katalytische Crackverfahren angewendet. Katalytisches Cracken geschieht im Beisein von Katalysatoren, wodurch ein Spalten von Kohlenwasserstoffketten bei einem geringeren Temperaturniveau möglich wird. Die Reaktionen laufen hierbei nach einem ionischen Mechanismus ab. Eine zweckmäßige Wahl des Katalysators ermöglicht die gezielte Beeinflussung des Produktspektrums.

Als Vorteile des katalytischen Crackens gegenüber den thermischen Spaltverfahren seien folgende genannt:

- Höhere Reaktionsgeschwindigkeiten an der Katalysatoroberfläche ermöglichen für gleiche Einsatzmengen kleinere Abmessungen der Anlage.
- Der durch Katalyse geänderte Reaktionsverlauf führt zu verbesserten Eigenschaften der entstehenden flüssigen Crackprodukte. Durch den ionischen Reaktionsmechanismus kommt es verstärkt zu Kettenverzweigung, Ringbildung und Aromatisierung der Moleküle und dadurch zu höheren Oktanzahlen.
- Weitaus höhere Anteile an C₃-/C₄-, verzweigten Kohlenwasserstoffen und Alkenen.

Unter den verschiedenen Crackverfahren wird das FCC²-Verfahren, ein katalytisches Cracken in der Wirbelschicht, weltweit am häufigsten angewendet.

2.1 FCC-Verfahren

Der vorgewärmte Einsatz (Feed) wird mit heißem, pulverförmigem Katalysator in einem als Steigrohr realisierten Reaktor (Riser) zusammengeführt, wobei der Crackvorgang augenblicklich einsetzt. Die Produkte verlassen den Riser im

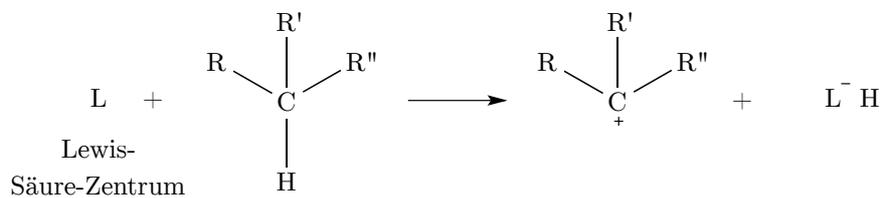
¹ engl. to crack – spalten, aufbrechen

² fluid catalytic cracking

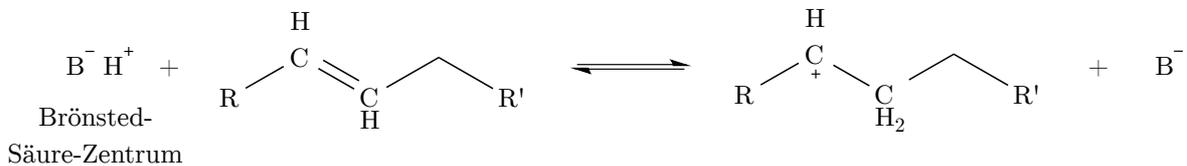
gasförmigen Zustand. Der Katalysator wird abgezogen und in den Regenerator geführt, wo der während des Crackens abgeschiedene Koks abgebrannt wird. Die dabei freiwerdende Wärme heizt den Katalysator wieder auf die für die Crackreaktionen notwendige Temperatur, weshalb eine Kreislaufführung des Katalysators zwischen Reaktor und Regenerator zweckmäßig ist.

2.1.1 Mechanismus

Grundlage aller katalytischen Spalt- und Umwandlungsreaktionen ist die Chemie des Carbeniumions. Die Bildung von Carbeniumionen wird durch stark saure Zentren an der Katalysatoroberfläche (Lewis-Säure-Zentren) bzw. durch Protonen im Inneren des Katalysators (Brönsted-Säure-Zentren) begünstigt.

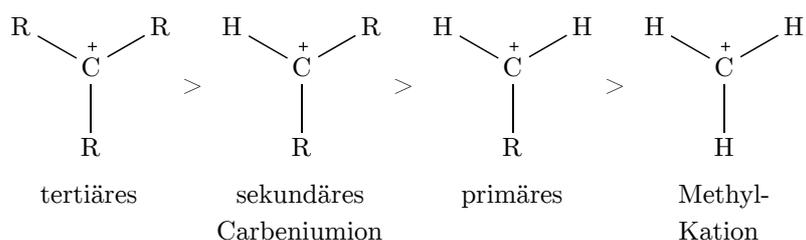


Die Bildung eines Carbeniumions an der Katalysatoroberfläche stellt den bevorzugten Reaktionsweg für Alkane dar.

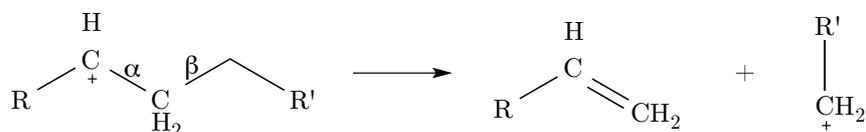


Bei der Bildung eines Carbeniumions im Katalysatorinneren kommt es zur Anlagerung von Protonen an bereits vorhandene, oder durch thermische Dissoziation gebildete C-C-Doppelbindungen aufgrund ihrer hohen Elektronendichte.

Die Stabilität der gebildeten Carbeniumionen ist im Allgemeinen gering und hängt stark von den am Carbokation befindlichen Alkylgruppen ab. Wegen des positiven induktiven Effektes sind tertiäre Ionen stabiler als sekundäre, welche wiederum stabiler als primäre sind. Instabilere Ionen tendieren dazu, sich in stabilere Formen umzulagern.

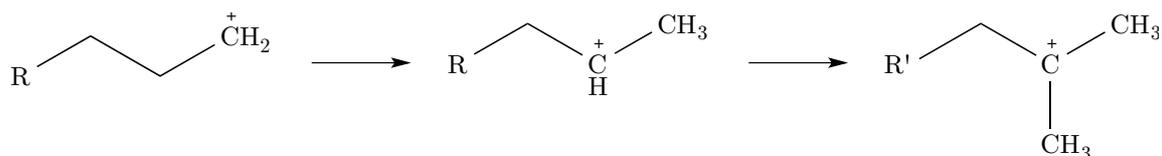


In weiterer Folge kommt es zu den eigentlichen Crackreaktionen. Moleküle mit Carbeniumionen unterliegen einem Zerfall in β -Stellung zum Carbeniumzentrum hin. Es kommt zur Bildung eines Alkens und eines primären Carbeniumions.



Durch weitere β -Spaltreaktionen der gebildeten Alkene tritt schließlich bei diesem Mechanismus als kleinstmögliches Molekül Propen auf. Dies erklärt, weshalb beim katalytischen Cracken vorwiegend C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe, und nicht wie beim thermischen Cracken C_1 - und C_2 -Kohlenwasserstoffe, als Spaltprodukte entstehen.

Die vorliegenden primären Carbeniumionen isomerisieren in ihre stabilere sekundäre bzw. tertiäre Form, was durch Umlagerungsreaktionen im Molekül selbst geschieht.



Kleine Moleküle mit Carbeniumionen stabilisieren sich schlussendlich bevorzugt durch Wasserstoffübertragung aus längerkettigen Kohlenwasserstoffmolekülen.

Neben der β -Spaltung und der Isomerisierung von Carbeniumionen kommt es zur Wasserstoff-Abstraktion, wodurch Cycloalkane zu Cycloalkenen und diese weiter in Aromaten umstrukturiert werden. Dieser Reaktionsmechanismus lässt die Oktanzahlen weit höher ausfallen als jene beim thermischen Cracken.

Bereits vorhandene aromatische Kohlenwasserstoffe werden unter den Bedingungen des katalytischen Crackens nicht gespaltet. Allerdings können, mit Ausnahme von Methylgruppen, etwaige Seitenketten selektiv in Form von Alkenen separiert werden.

Die beim katalytischen Cracken ebenfalls gebildeten hochmolekularen und wasserstoffarmen Reaktionsprodukte werden als Koks am Katalysator abgeschieden, welcher dadurch eine Deaktivierung erfährt.

2.1.2 Prozessparameter

Neben der geeigneten Wahl des Katalysators gibt es die Möglichkeit der gezielten Variation von Prozessgrößen, um eine gewisse Flexibilität hinsichtlich des Produktspektrums zu erzielen. Die wesentlichen Prozessparameter für katalytisches Cracken sind nachfolgend angeführt.

2.1.2.1 Cracktemperatur

Übliche Reaktionstemperaturen bei katalytischem Cracken liegen zwischen 490°C und 560°C. Eine Erhöhung der Temperatur hat die Auswirkung einer zunehmenden Konversion. Die Konversion ist dabei der Quotient aus der Masse des erhaltenen Produktes mit einem Siedepunkt von weniger als 215°C und der Masse des Gesamteinsatzes (siehe 3.3.4). Weiters wird durch eine Temperaturerhöhung die Steigerung der Cracktiefe erreicht, wodurch sich ein gaslastigeres Produktspektrum einstellt. Auf den Einfluss der Cracktemperatur bezüglich der Crackergebnisse wird in 4.2.1 näher eingegangen.

2.1.2.2 C/O-Verhältnis

Das C/O-Verhältnis³ stellt per Definition den Quotienten aus dem eingesetzten Katalysatormassenstrom und dem eingesetzten Feedmassenstrom dar. Übliche C/O-Verhältnisse bewegen sich in einem Rahmen von 4-10 [2]. Dabei ist darauf zu achten, dass mit der Erhöhung des C/O-Verhältnisses eine Koks Zunahme einhergeht. Dies führt in weiterer Folge zur vermehrten Deaktivierung des Katalysators. Auf den Einfluss des C/O-Verhältnisses bezüglich der Crackergebnisse wird in 4.2.2 näher eingegangen.

2.1.2.3 Feedmassenstrom

Der Feedmassenstrom übt einen wesentlichen Einfluss auf die Verweilzeit der im Reaktor befindlichen Komponenten und damit auf die Produktzusammensetzung aus. Auf die Auswirkung des Feedmassenstromes auf die Crackergebnisse wird in 4.2.3 näher eingegangen.

2.1.2.4 Katalysatoraktivität

Grundsätzlich versteht man unter der Aktivität eines Katalysators sein Vermögen, Edukte in Produkte umzuwandeln. Durch die Deaktivierung des Katalysators in Folge von Koksablagerung erfolgt eine Verminderung der Aktivität. Eine niedrige Katalysatoraktivität führt zu Konversionseinbußen, eine zu hohe Aktivität kann zu unerwünscht hoher Gasausbeute und Koksbildung führen. Katalysatoren werden deshalb auf eine definierte Aktivität hin konditioniert.

2.1.2.5 Feedqualität

Störende Komponenten wie Stickstoff, Schwefel oder Schwermetalle sowie die Anteile der im Einsatz vorhandenen chemischen Stoffgruppen selbst haben einen entscheidenden Einfluss auf die Feedqualität. Eine genaue Beschreibung des Feeds wird in 2.1.3.1 gegeben.

³ catalyst to oil ratio

2.1.2.6 Kontaktzeit zwischen Feed und Katalysator

Bei modernen FCC-Anlagen liegt die Kontaktzeit zwischen Feed und Katalysator bei etwa 2s, was ein Indikator für eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei Crackreaktionen ist. Eine verlängerte Kontaktzeit bewirkt ein Cracken zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffmolekülen und, unter der Voraussetzung noch frei zugänglicher aktiver Zentren am Katalysator, zur Abnahme der Benzinfraktion im Produkt. Eine effiziente Trennung von Produktgas und Katalysator ist zur Verhinderung unerwünschter Folgereaktionen sicherzustellen.

2.1.3 Einsatzstoffe & Produkte

2.1.3.1 Feed

Als Feed kann ein weiter Bereich von Vakuumdestillaten und schweren Erdölfraktionen verwendet werden. Bevorzugt sind Vakuumgasöle mit einem Siedebereich von 350-550°C, zusätzlich Crackgasöle, Cokergasöle und vieles mehr [3]. Oftmals wird der Einsatz einer hydrierenden Vorbehandlung unterzogen, wodurch das Öl entschwefelt und entstickt wird.

Die Feedqualität hängt einerseits von den Anteilen an verschiedenen Stoffgruppen und andererseits von den Unreinheiten durch vorhandene Metallverbindungen im Gemisch ab, worauf ein besonderes Augenmerk gelegt werden sollte, da Schwefel- bzw. Metallanteile die Katalysatorfunktionalität herabsetzen. So bewirken zum Beispiel Nickel, Eisen und Vanadium eine vermehrte Produktion von Wasserstoff und Koks, da sie sich an der Katalysatoroberfläche anlagern und es zu Dehydrierungsreaktionen kommt. Vanadium ist als besonders schädlich einzustufen, da es eine irreversible Zerstörung der Zeolithstruktur hervorruft.

2.1.3.2 Katalysator

Voraussetzung für das Ablaufen der in 2.1.1 beschriebenen Reaktionen sind Crack-Katalysatoren mit Lewis-Säure-Zentren an der Oberfläche und Brönsted-Säure-Zentren im Inneren. Derartige Katalysatoren müssen eine adäquate Aktivität sowie zweckmäßigerweise große spezifische Oberflächen besitzen. Außerdem besteht die Voraussetzung einer guten thermischen Beständigkeit, guter Regenerierbarkeit, Abriebfestigkeit und einer größtmöglichen Unempfindlichkeit gegen Deaktivierung.

Die gegenwärtig verwendeten Katalysatoren bestehen aus Zeolithen, die in einer Matrix eingebettet sind. Zeolithe sind kristalline Alumosilikate, die aus einer räumlich vernetzten Struktur von Aluminium-, Silizium- und Sauerstoffatomen bestehen. Der chemische Aufbau von Alumosilikaten ist in Abbildung 1 dargestellt. Für den FCC-Katalysator wird synthetischer Zeolith Y verwendet, dessen Kristallstruktur jener des natürlich vorkommenden Faujasits entspricht. Die Matrix stellt ein mechanisch stabiles Bindemittel zwischen den Zeolithen dar. Sie kann aus unterschiedlichsten Materialien bestehen und selbst eine katalytische Wirkung besitzen.

Swoboda [4] gibt einen umfangreichen Einblick zum Thema Katalysatoren für den FCC-Prozess.

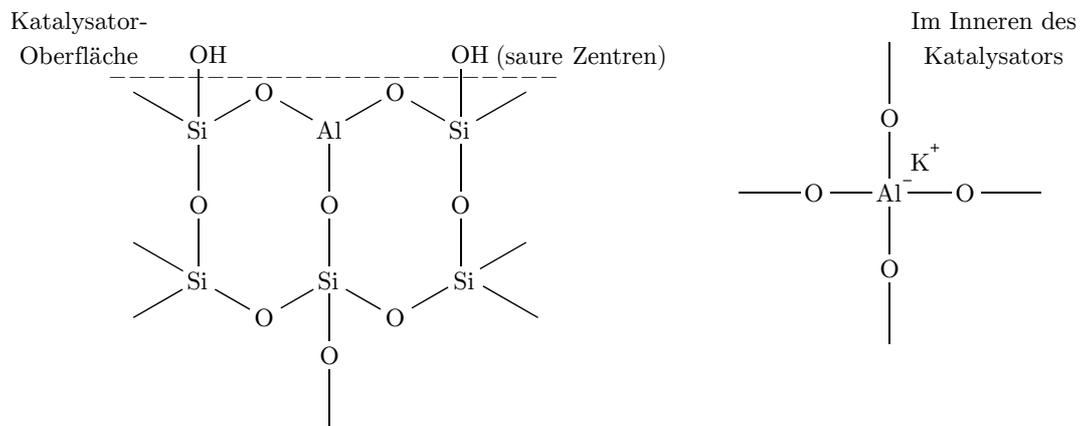


Abbildung 1: Chemischer Aufbau von Alumosilikaten

2.1.3.3 Produktspektrum

Abbildung 2 zeigt eine typische Zusammensetzung der im FCC-Prozess hergestellten Produkte. Traditionell ist Benzin das wichtigste Produkt und stellt mit 50-60m% die größte Produktfraktion dar.

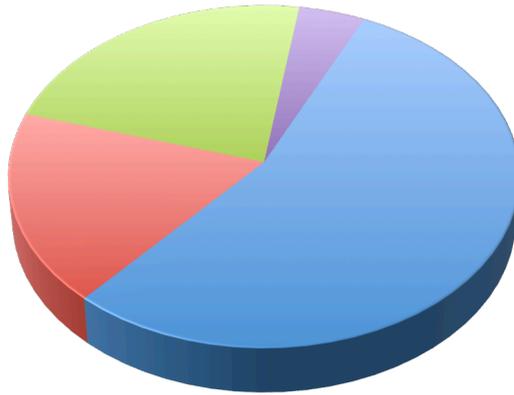
Der Gasanteil liegt in einem Bereich von 10-20m%. Die bevorzugte Bildung von C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffen ist wegen der hohen Nachfrage an petrochemischen Produkten wie Polypropylen erwünscht.

LCO⁴, HCO⁵ sowie GSO⁶ sind erwünschte wie auch unerwünschte Rückstandsöle. LCO dient einerseits als Einsatz für das Hydrocracken, einem weiteren katalytischen Crackverfahren zu Herstellung von Benzin, Kerosin und Diesel. Andererseits wird ein Teil in der FCC-Anlage rezirkuliert um es damit einem erneuten Crackprozess zu unterziehen. HCO enthält für den abermaligen Einsatz als Feed zu viele kondensierte aromatische Strukturen und wird deshalb dem Endprodukt Heizöl schwer beigemennt. GSO fällt nur in geringen Mengen an und kann im sogenannten Coker durch thermisches Cracken in leichter flüchtige Kohlenwasserstoffe und Koks umgewandelt werden.

⁴ light cycle oil, Siedebereich 215-350°C

⁵ heavy cycle oil, Siedebereich 351-500°C

⁶ geklärtes Sumpöl, Siedebereich >500°C



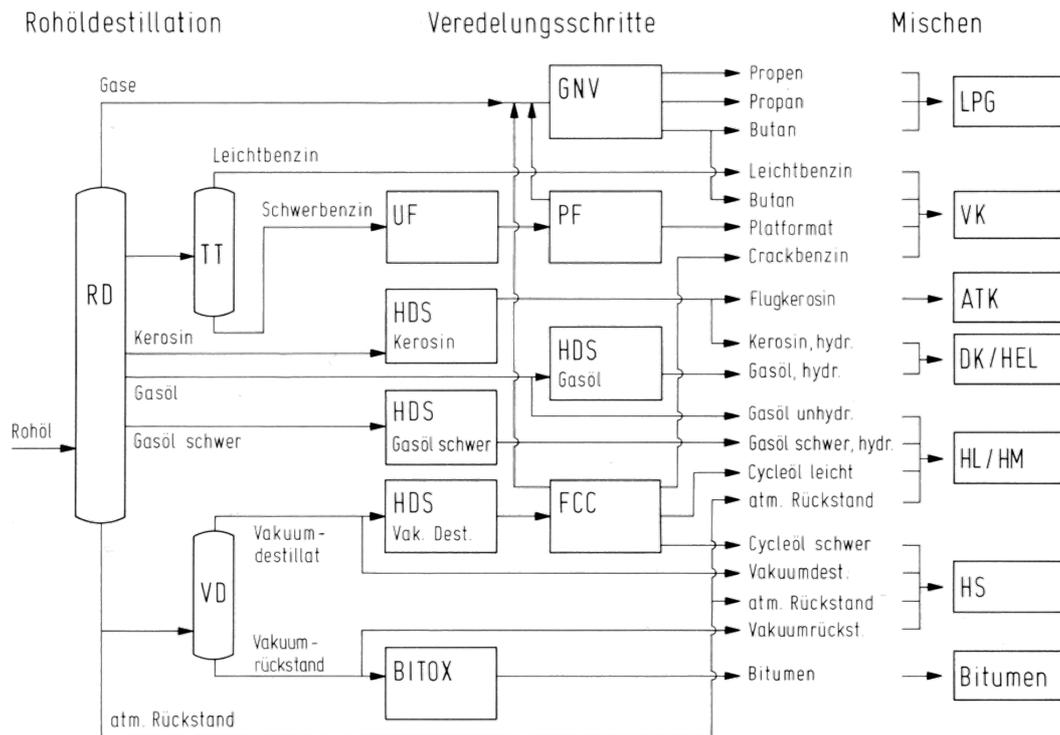
■ Benzin 50-60m% ■ Gas 10-20m% ■ Rückstandsöle 20-30m% ■ Koks 5-10m%

Abbildung 2: Typische Produktzusammensetzung beim katalytischen Cracken [3]

2.1.4 Das FCC-Verfahren im industriellen Maßstab

Rohöle als flüssige Vielstoffgemische werden im ersten Verarbeitungsschritt, der Rohöledestillation bzw. -rektifikation, in Primärprodukte mit bestimmten Siedebereichen aufgetrennt. Die Temperatur ist dabei auf etwa 350°C limitiert, um einem thermischen Cracken vorzubeugen. Für eine Auftrennung des Sumpfproduktes der Normaldruck-Rektifikation ist die weitere Verarbeitung mittels Vakuumdestillation vorgesehen. Der Bedarf an gewissen Produkten wird allerdings nur durch die Anwendung nachgeschalteter Veredelungsprozesse gedeckt. Abschließend werden die einzelnen Fraktionen der verschiedenen Verfahren derart gemischt („Blending“), dass die geforderten Produktspezifikationen der Endprodukte erfüllt werden.

Abbildung 3 gibt in Form eines schematischen Fließbildes Einblick in die Verschaltung der einzelnen Prozesse einer Erdölraffinerie.



RD Rohöldestillation, TT Benzin-Trennteil, VD Vakuumdestillation, UF Unifiner, HDS Hydrierende Entschwefelung, BITOX Bitumen-Oxidation, GNV Gasnachverarbeitung, PF Platformer, FCC Wirbelschicht-Cracken, LPG Flüssiggase, VK Vergaserkraftstoffe, ATK Flugkerosin, DK Dieselkraftstoffe, HEL Heizöl extra leicht, HL/HM Heizöl leicht/Heizöl mittel, HS Heizöl schwer

Abbildung 3: Fließbild einer Raffinerieanlage [3]

Beim FCC-Verfahren, schematisch in Abbildung 4 dargestellt, handelt es sich um ein solches Veredelungsverfahren.

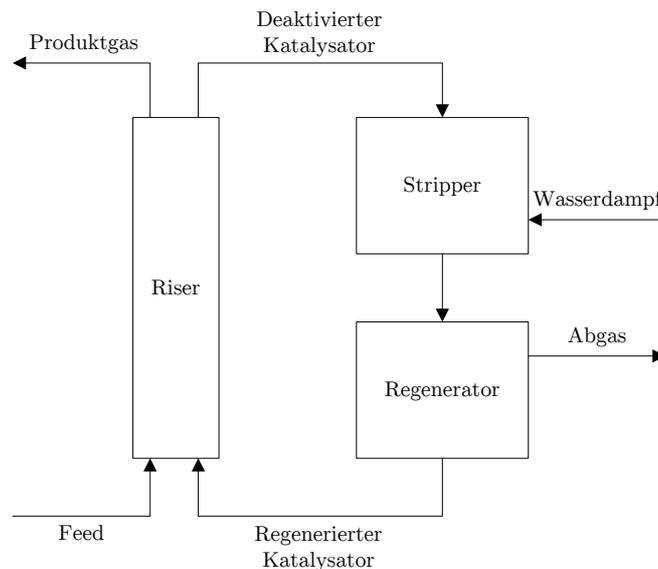


Abbildung 4: Verfahrensschema einer FCC-Anlage

Der vorgeheizte FCC-Einsatz, bestehend aus dem Mitteldestillat der Vakuum-Rektifikation und einem gewissen Anteil LCO, wird mittels Feedpumpen gleichmäßig in den Reaktor eingedüst. Typische Temperaturen bei der Feedvorwärmung bewegen sich in einem Bereich von 200-400°C. Als Wärmequellen dienen dabei entweder separate, gasbefeuerte Vorwärmöfen oder, falls dies prozesstechnisch möglich ist, abzukühlende Stoffströme aus vorangegangenen Verarbeitungsschritten wie z.B. der Normaldruck-Rektifikation.

Die Zerstäubung des Feeds wird bei einigen Bauarten von FCC-Anlagen durch zusätzliche Anwendung von Wasserdampf verstärkt, um somit eine möglichst kleine Tropfengröße mit enger Größenverteilung zu gewährleisten. Auf eine gleichmäßige Verteilung des Feeds und des Katalysators über den gesamten Riserquerschnitt ist zu achten.

Die Crackreaktionen treten unmittelbar nach dem Zusammentreffen der Feedtröpfchen mit dem etwa 650-750°C heißen, pulverförmigen Katalysator ein. Dabei ist die schlagartig entstehende Gasphase die treibende Kraft für die Katalysatorförderung im Riser. Typische Verweilzeiten der im Riser befindlichen Komponenten liegen bei 2-3s.

Der heiße Katalysator stellt einerseits die Energie in Form von Verdampfungswärme, andererseits aber auch als Reaktionswärme für die endothermen Crackreaktionen zur Verfügung. Die übliche Reaktionstemperatur bewegt sich in einem Rahmen von 490-560°C, welche der mittleren Temperatur im Riser entspricht.

Die Regelung einer FCC-Anlage geschieht über die zugeführte Katalysatormasse hinsichtlich der Riseraustrittstemperatur, die meist 500-530°C beträgt. Als Konsequenz der Crackreaktionen lagert sich am Katalysator Koks ab, wodurch dieser eine Deaktivierung erfährt.

Nach erfolgter Reaktion muss der Katalysator möglichst effizient von den gasförmigen Produkten abgetrennt werden. Dies geschieht mittels ein- oder mehrstufiger Zyklone und stellt sicher, dass es kaum zu einem weiteren, unerwünschten Cracken kommt. Das produzierte Gas wird einer nachgeschalteten Rektifikationskolonne zur weiteren Verarbeitung zugeführt.

Trotz der effektiven Trennung des Produktgases vom Katalysator befinden sich in dessen Zwischenräumen und Poren noch Produktgasreste, die großteils mittels „Stripper“ durch das Eindüsen von Wasserdampf im Gegenstrom entfernt werden. Die Verweilzeit im Stripper beträgt 1-2min.

Über ein Ventil, welches bei einem festgelegten Katalysatorfüllstand im Stripper geöffnet wird, kann der deaktivierte Katalysator dem Regenerator zugeführt werden. Der Regenerator hat zum einen die Aufgabe die Aktivität des Katalysators wiederherzustellen, zum anderen soll er die nötige Wärme für die Crackreaktionen liefern. Beide Aufgaben werden durch das Abbrennen des am Katalysator befindlichen Koks erfüllt. Der Abbrand erfolgt mittels eingebrachter Luft, wodurch

der Regenerator im Bereich der blasenbildenden Wirbelschicht betrieben wird. Der regenerierte Katalysator steht nun für eine abermalige Verwendung zur Verfügung.

Der durch das Abgas ausgetragene Feinanteil an Katalysatorpartikel wird meist in mehrstufigen Zyklonanlagen abgeschieden und in den Regenerator rückgeführt.

Abbildung 5 zeigt eine mögliche Realisierung des soeben beschriebenen Verfahrens in Form einer FCC-Anlage (*Universal Oil Products, UOP*).

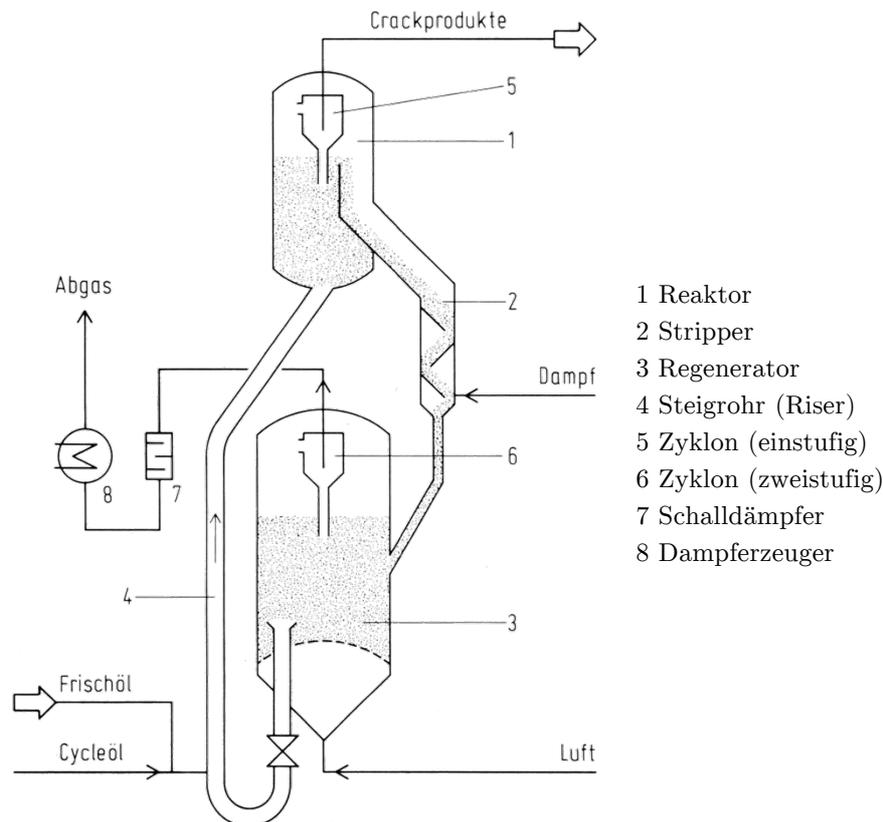


Abbildung 5: Fluid Catalytic Cracking (UOP-Verfahren) [3]

Bei derartigen FCC-Anlagen spricht man von einem extern zirkulierenden Wirbelschichtsystem. Dem gegenüber steht ein von Nicholson [5] erstmalig erwähntes System mit intern zirkulierender Wirbelschicht, nach dessen Prinzip die bei dieser Diplomarbeit verwendete Technikumsanlage funktioniert.

Weltweit sind ungefähr 350 katalytische Crackanlagen mit einer Gesamtverarbeitungskapazität von über 14,7 Millionen barrel pro Tag (entspricht etwa $10^5 \text{ m}^3/\text{h}$) in Betrieb. [2]

2.2 Fluidmechanische Grundlagen einer Wirbelschicht

2.2.1 Allgemeines

Das Wesen einer Wirbelschicht besteht darin, dass eine Feststoffpartikelschüttung mit einer Partikeldichte ρ_P und der Porosität ϵ von unten mit einem Fluid geringerer Dichte ρ_G angeströmt wird. Ist die Anströmgeschwindigkeit groß genug, so kommt es zu einer Auflockerung der Schüttung und damit zur Ausbildung der Wirbelschicht. Man spricht wegen des flüssigkeitsähnlichen Verhaltens des Systems von einem „fluidisierten“ Zustand.

Abbildung 6 zeigt die möglichen Zustände einer Wirbelschicht mit gasförmigem Fluidisierungsmedium, worauf im Folgenden näher eingegangen wird.

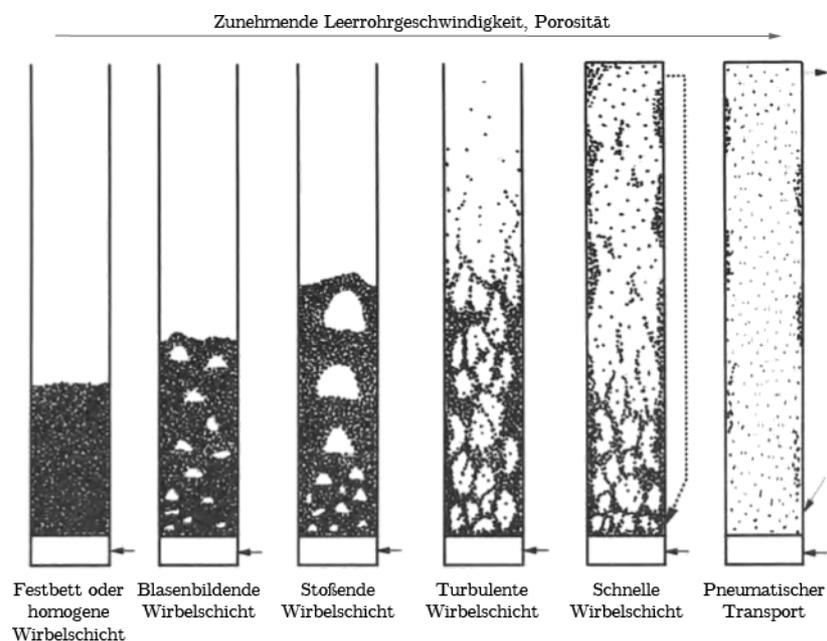


Abbildung 6: Charakterisierung möglicher Zustände einer Wirbelschicht (Gas/Feststoff) [6]

Wird die Gasgeschwindigkeit von Null ausgehend erhöht, so lässt sich bis zu einer bestimmten Geschwindigkeit, der sogenannten Lockerungsgeschwindigkeit U_L , ein Festbett beobachten. Die vom Fluid auf die Partikel ausgeübten Kräfte reichen noch nicht aus um diese zu fluidisieren. Die Feststoffpartikel verweilen in ihrer Position. Der Druckverlust Δp steigt mit der Fluidgeschwindigkeit kontinuierlich an.

Eine Erhöhung der Geschwindigkeit über die Lockerungsgeschwindigkeit hinaus bewirkt sowohl eine Zunahme der Betthöhe wie auch der Schüttungsporosität. Den Einsatz von Gasen als Fluidisierungsmedium vorausgesetzt bildet sich eine heterogene, oder auch blasenbildende Wirbelschicht aus. Charakteristisch für diese Form der Fluidisierung ist der sich einstellende, konstante Druckverlust. Eine Erhöhung der Fluidgeschwindigkeit bewirkt eine weitere Expansion des Wirbelbettes. Wirbelschichten können so über einen weiten Geschwindigkeitsbereich aufrechterhalten werden. Die dominierende Erscheinung in diesem Betriebsbereich ist die

Bildung von Blasen, welche eine effiziente Feststoffdurchmischung gewährleistet. Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit werden die Blasen größer.

Als Spezialfall einer blasenbildenden Wirbelschicht sei die stoßende Wirbelschicht erwähnt. Dabei kommt es zu einem zentralen Aufsteigen der Blasen, wodurch der Feststoff bevorzugt am Behälterrund nach unten strömt. Bei großen Teilchen und hohen Wandrauigkeiten legen sich die Blasen an der Behälterwand an. Soll eine Wirbelschicht mit groben, scharfkantigen oder kohäsiven Partikeln betrieben werden, so kann vor allem bei kleinen Behälterdurchmessern die sogenannte Kolbenströmung auftreten.

Bei einer weiteren Steigerung der Leerrohrgeschwindigkeit nimmt die Intensität der Druckschwankungen zu, um nach dem Überschreiten eines Amplitudenmaximums wieder abzusinken. Das Erreichen dieses Maximums stellt den Beginn der turbulenten Wirbelschicht dar. Im turbulenten Regime sind die aufsteigenden und sich vereinigenden Blasen nicht mehr stabil, wobei ihr Auftreten und Verschwinden in kurzer zeitlicher Abfolge geschieht.

Im Weiteren kommt es zur Ausbildung der schnellen Wirbelschicht und es kann ein allmählicher Anstieg des Druckverlustes beobachtet werden. Die sogenannte Schwebegeschwindigkeit U_S wird überschritten. Ferner kommt es zum pneumatischen Transport der Partikel und zum Austrag der sich bildenden Feststoffstrahlen. Die Porosität der Schüttung geht gegen Eins. Damit ein kontinuierlicher Betrieb in diesem Arbeitsbereich möglich wird, muss dem System ständig neuer Feststoff zugeführt werden, was zum Beispiel durch Rückführung bereits ausgetragener Partikel realisiert wird („zirkulierende Wirbelschicht“).

Abbildung 7 zeigt qualitativ einen typischen Verlauf des Druckverlustes in Abhängigkeit der Leerrohrgeschwindigkeit U einer Wirbelschicht mit körnigem Feststoff. Die Definition der Leerrohrgeschwindigkeit entspricht dabei dem Quotienten aus Fluidvolumenstrom \dot{V} und der Querschnittsfläche A des jeweiligen Behältnisses, in dem die Wirbelschicht betrieben wird. Die Bereiche Festbett/Wirbelschicht und Wirbelschicht/Transport sind durch die jeweiligen Geschwindigkeiten U_L bzw. U_S voneinander getrennt.

Als Anmerkung sei hier angegeben, dass ein abrupter Übergang vom Festbett zur Wirbelschicht lediglich bei einer sehr engen Partikelgrößenverteilung vorhanden ist. Liegt stattdessen ein breites Größenspektrum vor, so findet der Übergang allmählich statt.

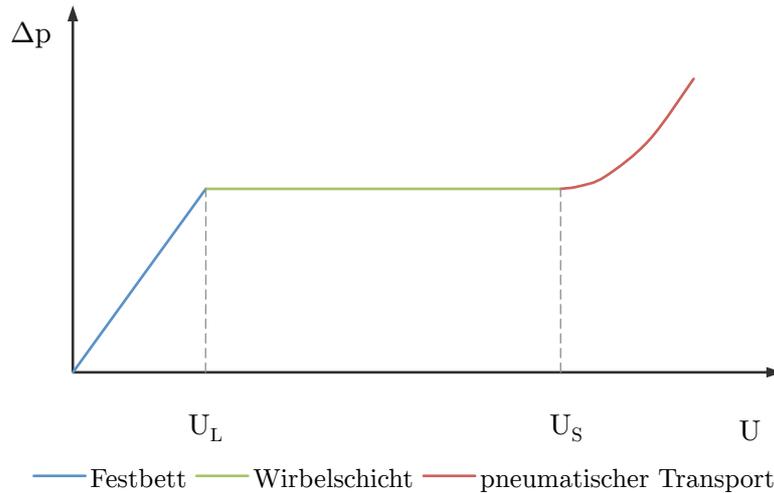


Abbildung 7: Druckverlust-/Geschwindigkeitsdiagramm für Wirbelschichten

2.2.2 Druckverlust im Festbett

Für die Berechnung des Druckverlustes im Festbett hat sich in der Praxis die Gleichung nach Ergun bewährt. Die Korrelation beruht auf der Modellvorstellung, dass die Strömung durch die Partikelschüttung in parallelen, verwundenen Kanälen mit veränderlicher Querschnittsfläche geschieht.

$$\frac{\Delta p}{H} = 150 \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu_G \cdot U}{d_{SV}^2} + 1,75 \cdot \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_G \cdot U^2}{d_{SV}} \quad (1)$$

Im Falle einer laminaren Strömung, wobei $Re < 1$ gilt, dominiert in obiger Gleichung der erste Term. Gilt $Re > 1000$, so handelt es sich um eine turbulente Strömung und der zweite Term dominiert.

2.2.3 Druckverlust in der Wirbelschicht

An einem, vom umströmenden Fluid in Schwebelage gehaltenen, Feststoffpartikel kann ein Kräftegleichgewicht folgendermaßen formuliert werden:

$$\text{Druckkraft} = \text{Gewichtskraft} - \text{Auftriebskraft}$$

Die Druckkraft entspricht dabei dem Druckverlust des umströmenden Gases. Durch Ausformulierung der einzelnen Kräfte resultiert die Druckverlustformel (2).

$$\Delta p = (1 - \varepsilon) \cdot (\rho_P - \rho_G) \cdot g \cdot H \quad (2)$$

Wie bereits erwähnt dehnt sich eine Wirbelschicht bei Erhöhung der Anströmgeschwindigkeit aus. Dies führt dazu, dass die Porosität ε der Schüttung eine Funktion der sich einstellenden Wirbelbetthöhe H ist.

$$\varepsilon = \frac{\text{Zwischenkornvolumen}}{\text{Gesamtvolumen}} = 1 - \frac{m}{\rho_P \cdot A \cdot H} \quad (3)$$

Als vereinfachende Näherung für die Berechnung des Druckverlustes kann bei Gas/Feststoff-Wirbelschichten die Auftriebskraft wegen $\rho_P \gg \rho_G$ vernachlässigt werden und es ergibt sich unter Verwendung von (3) in (2) folgende Gleichung (4).

$$\Delta p \approx \frac{m \cdot g}{A} \quad (4)$$

2.2.4 Lockerungsgeschwindigkeit

Es wird hier lediglich auf die in der Praxis bewährte Berechnung für die Lockerungsgeschwindigkeit eingegangen. Für einen tieferen Einblick sei auf Hofbauer [7] verwiesen.

Folgende Gleichung (5) gilt für einen weiten Reynolds-Bereich, weiters für verschiedenste Materialien und Korndurchmesser.

$$0,001 < Re_L < 4000$$

$$U_L = \frac{\mu_G}{\rho_G \cdot d_{SV}} \cdot \left(\sqrt{33,7^2 + 0,0408 \cdot Ar} - 33,7 \right) \quad (5)$$

Um obige Gleichung lösen zu können ist die Formulierung der Archimedes-Zahl notwendig.

$$Ar = \frac{\rho_G \cdot d_{SV}^3 \cdot (\rho_P - \rho_G) \cdot g}{\mu_G^2} \quad (6)$$

2.2.5 Schwebegeschwindigkeit

Die Schwebegeschwindigkeit, welche der Sinkgeschwindigkeit eines kugelförmigen Einzelpartikels entspricht, lässt sich mit Hilfe eines Kräftegleichgewichtes an einem solchen bestimmen:

$$\text{Gewichtskraft} = \text{Auftriebskraft} + \text{Widerstandskraft}$$

Durch Einsetzen der jeweiligen Terme in das soeben erwähnte Kräftegleichgewicht, und mittels zweckmäßigem Umstellen der daraus resultierenden Gleichung, lässt sich die Schwebegeschwindigkeit anschreiben.

$$U_S = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_P - \rho_G}{\rho_G} \cdot \frac{d_{SV} g}{c_W}} \quad (7)$$

Die Schwierigkeit besteht nun darin den Widerstandsbeiwert c_W zu bestimmen, da dieser eine Funktion der Reynolds-Zahl (8) ist, welche wiederum selbst von U_S abhängt.

$$Re_S = \frac{U_S \rho_G \cdot d_{SV}}{\mu_G} \quad (8)$$

Eine Formel, welche den gesamten Reynolds-Bereich abdeckt, gibt es nicht. Deswegen werden zur Berechnung von c_W drei Abschnitte unterschieden, die samt den zugehörigen Reynolds-Bedingungen im Folgenden erläutert werden.

Laminarer Bereich

$$Re_S < 0,2$$

$$c_W = \frac{24}{Re_S}$$

Aus obiger Beziehung für c_W folgt die in diesem Bereich gültige Gleichung (9) zur Berechnung der Sinkgeschwindigkeit.

$$U_S = \frac{(\rho_P - \rho_G) \cdot d_{SV}^2 \cdot g}{18 \cdot \mu_G} \quad (9)$$

Übergangsbereich

$$0,2 < Re_S < 1000$$

$$c_W = \frac{24}{Re_S} + \frac{4}{\sqrt{Re_S}} + 0,4 \quad (10)$$

Die explizite Bestimmung der Schwebegeschwindigkeit im Übergangsbereich ist nicht möglich. Eine Berechnung hat iterativ zu erfolgen.

Turbulenter Bereich

$$Re_s > 1000$$

$$c_W = 0,43$$

Im turbulenten Bereich kann die Schwebegeschwindigkeit eindeutig mit (11) berechnet werden.

$$U_S = \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{\rho_P - \rho_G}{\rho_G} \cdot \frac{d_{SV} g}{0,43}} \quad (11)$$

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass alle diese Gleichungen ausschließlich für kugelförmige Partikel gelten, was nicht der Realität entspricht. In der Literatur wird deshalb oft ein Formfaktor für nicht kugelförmige Partikel eingeführt, aber auch dieser vermag die auftretenden Effekte nicht adäquat zu beschreiben.

2.2.6 Klassifikation von Schüttgütern

Hinsichtlich ihrer Fluidisierbarkeit ist es sinnvoll die verschiedenen Schüttgüter zu klassifizieren. Geldart hat eine solche Einteilung vorgenommen, wobei als Kriterien der Partikeldurchmesser und die Dichtedifferenz zwischen Partikel und Fluid herangezogen werden. Die Einteilung erfolgt in folgende vier Gruppen und wird zur Anschaulichkeit in Abbildung 8 illustriert.

Gruppe A

Die Partikel sind leicht kohäsiv und besitzen somit ausgeprägte zwischenpartikuläre Kräfte. Dies führt dazu, dass die Wirbelschicht bei Überschreiten der Lockerungsgeschwindigkeit zunächst eine homogene Ausdehnung erfährt. Erst bei höheren Gasgeschwindigkeiten tritt Blasenbildung auf. Partikel dieser Gruppe sind hervorragend geeignet für zirkulierende Wirbelschichten und den pneumatischen Transport. Katalysatoren für den FCC-Einsatz sind somit Partikel der Gruppe A.

Gruppe B

Im Gegensatz zur Gruppe A beginnt bei Partikel der Gruppe B die Bildung von Blasen bereits beim Überschreiten der Lockerungsgeschwindigkeit, was auf die vernachlässigbaren Zwischenpartikelkräfte derartiger Schüttgüter zurückzuführen ist.

Gruppe C

Materialien dieser Gruppe neigen zur Pfropfen- bzw. Kanalbildung, wodurch sie schwer zu fluidisieren sind. Es handelt sich um sehr kleine Partikel, welche einer starken zwischenpartikulären Bindung unterliegen.

Gruppe D

Zu dieser Gruppe zählen große und/oder dichte Partikel. Zum Betrieb derartiger Wirbelschichten, die meist als sogenannte Sprudelschichten ausgeführt sind, ist es notwendig große Gasvolumenströme aufzubringen.

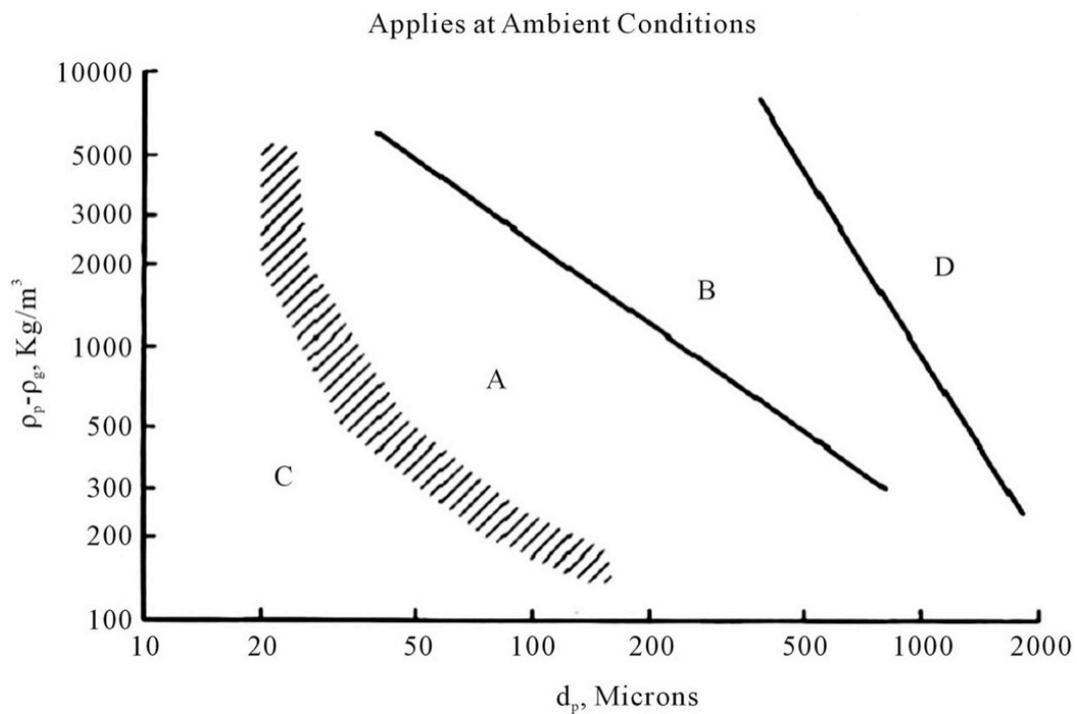


Abbildung 8: Klassifikation von Schüttgütern nach Geldart [8]

3 Die FCC-Technikumsanlage

Für die Erbringung der Versuchsergebnisse dieser Arbeit wurde eine katalytische Crackanlage im Technikumsmaßstab verwendet. Diese FCC-Anlage ist eine Weiterentwicklung von Bielansky [1] und Weinert einer ersten, kleineren Anlage und wurde 2010 im Technikum der Technischen Universität Wien installiert.

3.1 Anlagenbeschreibung

In Abbildung 9 ist die, für diese Arbeit relevante, Anlage schematisch dargestellt und ausgewählte Kenndaten sind in Tabelle 1 einzusehen.

Wie bereits erwähnt, wird die FCC-Technikumsanlage in Form einer intern zirkulierenden Wirbelschicht betrieben. Dies ist durch die konzentrische Anordnung des Regenerators um den Riser realisiert, was eine kompakte Bauweise ermöglicht. Diese Bauweise hat jedoch eine starke thermische Kopplung beider Reaktoren zur Folge. Um dennoch eine gewisse Flexibilität bezüglich des Wärmeeintrages zu erreichen, sind elektrische Heizschalen im Regenerator- und Freeboardbereich installiert. Zusätzlich kann die Katalysatortemperatur vor dem Risereintritt mittels eingebauter Kühler angepasst werden, um so der thermischen Kopplung entgegenzuwirken.

Tabelle 1: Kenndaten der FCC-Technikumsanlage

Gesamthöhe	<i>2900mm</i>
Riserlänge	<i>2505mm</i>
Riserdurchmesser	<i>21,5mm</i>
Risertemperatur	<i>450-650°C</i>
Verweilzeit im Riser	<i>1-2s</i>
Regeneratordurchmesser	<i>330mm</i>
Regeneratortemperatur	<i>500-800°C</i>
Katalysatormasse	<i>40-75kg</i>
Feedrate	<i>1,5-4kg/h</i>
C/O-Verhältnis	<i>6-60</i>
Betriebsdruck	<i>atmosphärisch</i>

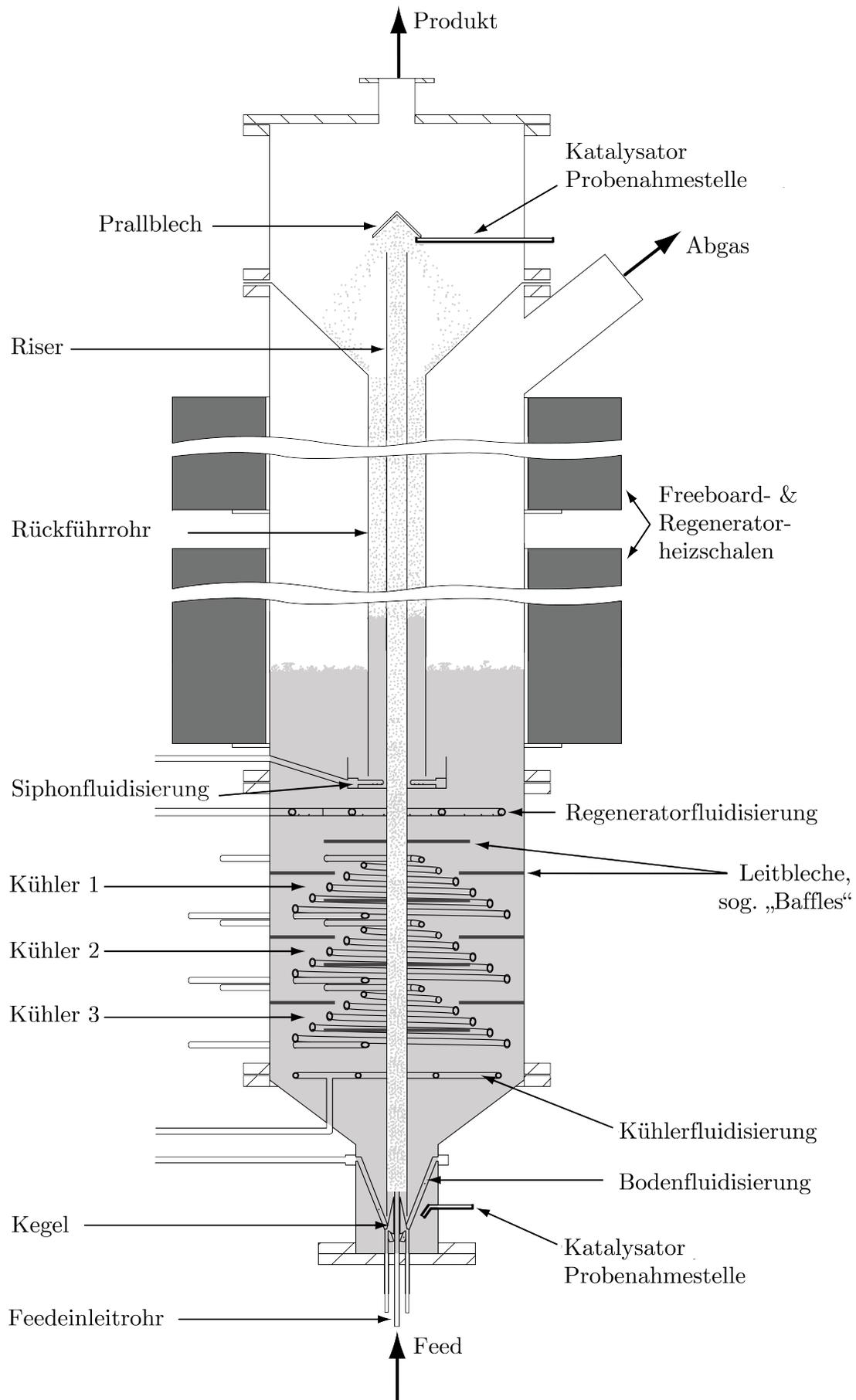


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Technikumsanlage

3.1.1 Funktionsbeschreibung

Der im Vorlagebehälter auf 40-80°C vorgewärmte Feed wird mittels Zahnradpumpe in einen Röhrenofen gefördert. Je nach eingestellter Temperatur ist dort ein Aufheizen des Einsatzstoffes auf eine Temperatur von 300-350°C vorgesehen. Hierbei ist darauf zu achten, dass eine Temperatur von 360°C nicht überschritten wird, da ansonsten bereits im Ofen unerwünschte thermische Crackreaktionen stattfinden.

Über ein Feedeinleitrohr wird nun das teils gasförmige und teils flüssige Edukt in den Riser eingedüst, wo es aufgrund der im Bodenbereich herrschenden Temperaturen von 450-650°C schlagartig vollständig verdampft. Diese Expansion bildet die treibende Kraft zur Förderung des im Bodenbereich befindlichen Katalysators. Dieser strömt von unten in den Riser ein, trifft mit den Feedgasen zusammen und steigt schlussendlich den Riser empor, worin die in 2.1.1 beschriebenen Crackreaktionen ablaufen.

Der mit Koks beladene Katalysator wird am Ende des Risers durch das Absenken der Gasgeschwindigkeit aufgrund einer Querschnittserweiterung von den entstandenen Produktgasen getrennt. Durch den Einsatz eines Prallbleches erfährt der Katalysator eine Impulsumkehr und strömt in einem, um den Riser konzentrisch angeordneten Rückführrohr in den Siphonbereich. Der Siphon besitzt eine Sperr-, Strip- und Beförderungsfunktion. In erster Linie ist sicherzustellen, dass kein wertvolles Produktgas in den Regenerator gelangt, da dies zu einer Verbrennung desselben führen würde. Deshalb soll durch die Fluidisierung etwaig mitgeschlepptes Produktgas gestrippt werden. Weiters ist der Siphon für die Förderung des partiell deaktivierten Katalysators in den Regenerator verantwortlich. Das Produktgas wird am Kopf der Anlage abgezogen und mittels einer Fackel verbrannt.

Im beheizten Regenerator wird der gebildete Koks mit Sauerstoff abgebrannt. Die Einbringung des notwendigen Sauerstoffes erfolgt über die Fluidisierung mit Luft, wodurch der Regenerator im blasenbildenden Milieu betrieben wird. Die durch die Verbrennung entstandenen Abgase verlassen die Anlage über einen Kaminstutzen, welcher am oberen Ende des Freeboardbereiches angebracht ist. Der regenerierte Katalysator kann somit abermals dem Riser zugeführt werden.

Strömt der Katalysator weiter in Richtung Boden, so kann ihm dabei durch die installierten Kühler Wärme entzogen werden. Die drei Kühler können, je nach erforderlicher Kühlleistung, mit Luft oder Wasser betrieben werden. Trotz hoher Regeneratortemperaturen ist es so möglich, niedrige Risertemperaturen zu erzielen.

Die unterschiedlichen Fluidisierungen, deren Funktion und die dabei eingesetzten Fluidisierungsmedien sind in Tabelle 2 erläutert.

Tabelle 2: Fluidisierungen der Technikumsanlage

Fluidisierung	Funktion	Medium
Regenerator	Fluidisierung Sauerstoffzufuhr für den Koksabbrand	<i>Luft</i>
Kühler	Fluidisierung	<i>Stickstoff</i>
Boden	Gastrennung zwischen Regenerator und Riser Gleichmäßiger Katalysatoreinzug in den Riser	<i>Stickstoff</i>
Riser	An- und Abfahren der Anlage Stützfluidisierung während eines Feedversuches	<i>Stickstoff</i>
Siphon	Gastrennung zw. Regenerator und Produktgasbereich Stripeffekt im Rückführrohr Katalysatortransport in den Regenerator	<i>Stickstoff</i>

3.1.2 Steuerung des C/O-Verhältnisses

Aufgrund der herausragenden Bedeutung des C/O-Verhältnisses für den Prozess sei an dieser Stelle auf die Beeinflussung desselben im Versuchsbetrieb der Pilotanlage eingegangen.

Wie in 2.1.2.2 beschrieben, liegt das C/O-Verhältnis bei kommerziellen Anlagen im Bereich von 4-10. Ein ähnliches Verhältnis wird auch bei den Technikumsanlagen angestrebt, allerdings haben bisherige Versuche gezeigt, dass es bei der Pilotanlage in der Regel höher ausfällt.

Gleichung (12) in 3.3.1 zeigt formell, dass sich das C/O-Verhältnis einerseits durch die Änderung der Katalysator-Umlauftrate und andererseits der Feedrate variieren lässt. Aufgrund der Kopplung zwischen Gasvolumenstrom und Katalysator-Umlauftrate bewirkt eine Steigerung der Feedrate nicht zwangsweise eine Reduktion des C/O-Verhältnisses. Im Folgenden soll daher auf jene Merkmale näher eingegangen werden, die Einfluss auf die Umlauftrate haben.

3.1.2.1 Feedmassenstrom, Feedeigenschaften, Temperatur

Der Katalysatortransport im Riser wird durch eine über der Partikel-Schwebegeschwindigkeit liegende Riser-Leerrohrgeschwindigkeit ermöglicht. Eine Erhöhung der Gasgeschwindigkeit bewirkt also den Anstieg der Partikelgeschwindigkeit. Dies führt wiederum zu einem verbesserten Katalysatoreinzug und somit zum Anstieg der Umlauftrate.

Hohe Riser-Leerrohrgeschwindigkeiten können entweder durch einen großen Feedmassenstrom, oder durch eine hohe spezifische Volumenzunahme erzielt werden. Einerseits ist die Verdampfung des Feeds selbst für den Volumenzuwachs verantwortlich. Andererseits spielt die Feedzusammensetzung eine wesentliche Rolle, da sich im Zuge des Crackens die Molekülanzahl erhöht. Als wichtige Parameter für die chemischen Reaktionen seien die Temperatur und das C/O-Verhältnis genannt, welche wiederum selbst eine Funktion der Umlauftrate sind.

3.1.2.2 Bodenfluidisierung

Die Bodenfluidisierung trägt, durch ihre Fluidisierung im Bereich zwischen Riserrohranfang und Feedeinleitrohrende (Δh_2 in Abbildung 10), zur Beweglichkeit der Katalysatorpartikel im Einzugsbereich bei. Somit kann durch einen erhöhten Volumenstrom der Katalysatoreinzug etwas verbessert werden. Die Auswirkung der Bodenfluidisierung auf die Katalysator-Umlaufrate wird in 4.1.4.2 dargestellt.

3.1.2.3 Katalysator-Füllstand im Regenerator, Länge des Feedeinleitrohres

Bei Wirbelschichten kann, wie dies auch bei Flüssigkeiten der Fall ist, das Prinzip der kommunizierenden Gefäße beobachtet werden. Durch eine gezielte Abstandsänderung der „Oberfläche“ der Regeneratorwirbelschicht und des Feedeinleitrohrendes kann die für den Katalysatoreinzug entscheidende Druckdifferenz variiert werden.

Eine entscheidende Höhe ist dabei Δh_1 , die Differenz zwischen der „Oberfläche“ des Wirbelbettes im Regenerator und dem Feedeinleitrohrende, da hier der Übergang von der Wirbelschicht zum pneumatischen Transport erfolgt. Eine Erhöhung von Δh_1 bewirkt einen Druckanstieg im Bereich des Riserrohranfangs, wodurch die Kraft für den Katalysatoreinzug steigt.

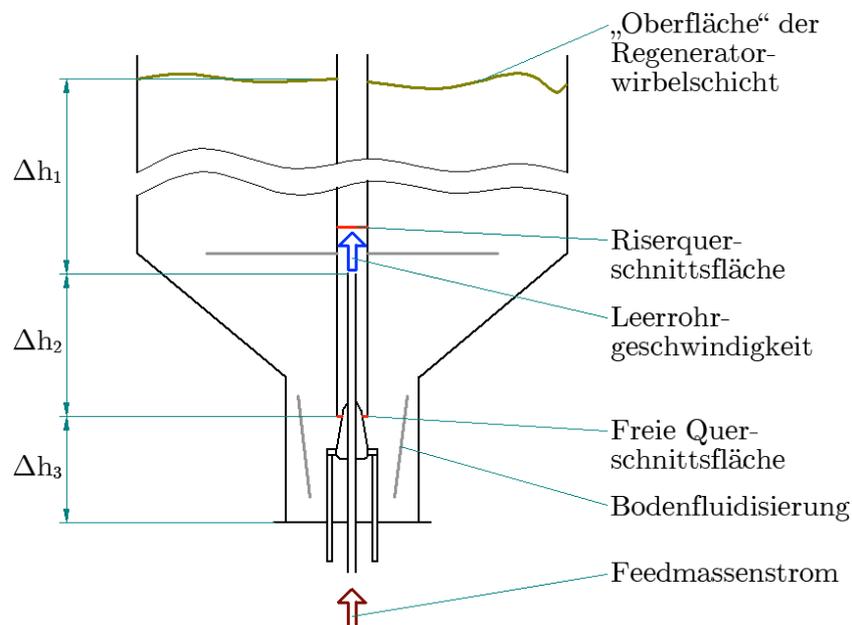


Abbildung 10: Bodenbereich mit ausgewählten Bezeichnungen

Δh_1 kann am einfachsten durch die Änderung der Betthöhe im Regenerator beeinflusst werden. Auf den Einfluss des Regenerator-Füllstandes in Bezug auf die Katalysator-Umlaufrate wird in 4.1.2 näher eingegangen.

Eine weitere Möglichkeit ist die Variation der Feedeinleitrohrlänge, wodurch sich die Abstände Δh_1 und Δh_2 ändern. Ein langes Feedeinleitrohr führt zu einer Abnahme der Umlaufrate, begünstigt dabei allerdings die Koksbildung durch thermisches

Cracken im Rohr. Fimberger [9] legt den Zusammenhang zwischen der Länge des Feedeinleitrohres und der Katalysator-Umlaufrate ausführlich dar.

Δh_3 wird aufgrund der Anlagenkonstruktion in der Praxis nicht variiert.

3.1.2.4 Freie Querschnittsfläche im Katalysator-Einzugsbereich des Risers

Als freie Querschnittsfläche ist in dieser Arbeit die offene Fläche am Riserrohranfang definiert, welche als einschränkender Faktor für den Katalysator-Einzug wirken kann. Diese freie Querschnittsfläche im Katalysator-Einzugsbereich wird mit einem Kegel variiert, welcher, je nach Einstellung, weniger oder mehr in den Riser ragt. Eine Justierung ist während des Versuchsbetriebes möglich. Im Zuge dieser Diplomarbeit galt es einen modifizierten Kegel zu realisieren.

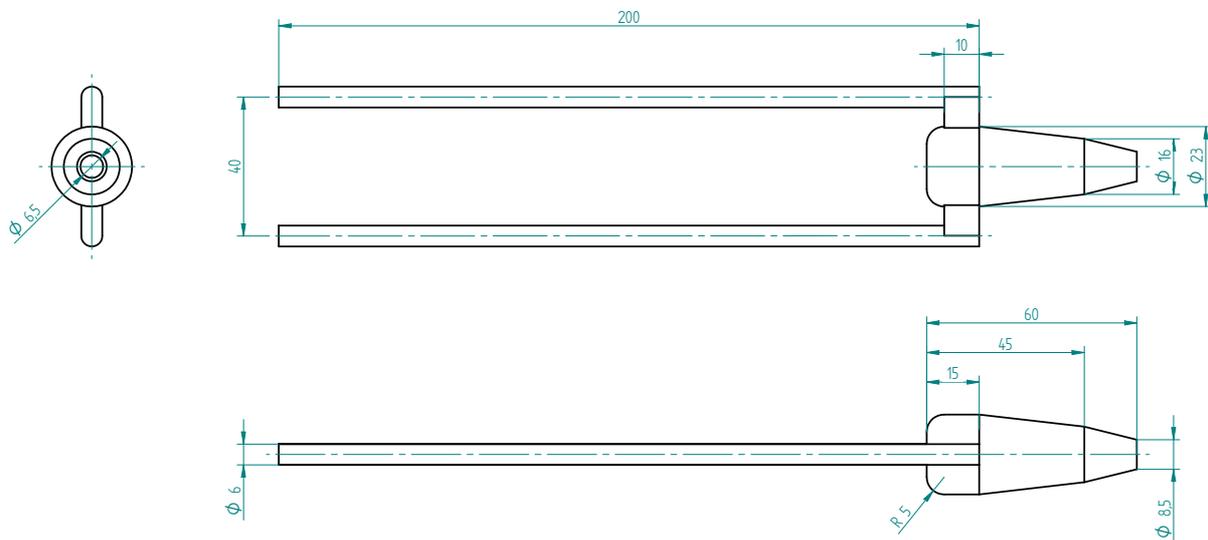


Abbildung 11: Konstruktion des neuen Kegels

Abbildung 11 zeigt die Konstruktion des neuen Kegels, welcher hinsichtlich der Kegelsteigung eine Weiterentwicklung der beiden bisher verwendeten ist. Der Kegelspitz erleichtert durch den etwas stumpferen Winkel das Einführen in den Riser. Der spitzer ausgeführte Teil ermöglicht eine effiziente Steuerung der Katalysator-Umlaufrate.

In der Praxis hat sich ein maximaler Schubweg von 25mm ergeben. Diese 25mm sind in vier gleich große Abschnitte, repräsentiert durch die Kegelstellungen 1-5, unterteilt. Bei Kegelstellung 0 ragt der Kegel nicht in den Riser und es steht die maximale freie Querschnittsfläche von 335mm^2 für den Katalysatoreinzug zur Verfügung. Abbildung 12 stellt den neuen Kegel mit seinen Kegelstellungen und den dazugehörigen freien Querschnittsflächen dar. Es ist ersichtlich, dass bei Kegelstellung 5 das Riserrohr zur Gänze verschlossen werden kann, wodurch ein Katalysatoreinzug theoretisch nicht mehr möglich ist.

Um auch während des Anlagenbetriebes die Kegelstellungen exakt variieren zu können, befindet sich auf einem der beiden Kegelstäbe eine Skala.

Kegel- stellung	Freie Querschnitts- fläche [mm ²]
--------------------	--

0	335
---	-----

1	162
---	-----

2	124
---	-----

3	82
---	----

4	37
---	----

5	0
---	---

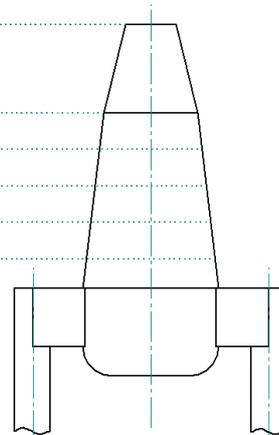


Abbildung 12: Kegelstellungen und deren freie Querschnittsflächen

Eine weitere Unterteilung der Kegelstellung wird in 4.1.4.1 vorgenommen. Die daraus resultierenden freien Querschnittsflächen sind in Abbildung 27 vermerkt.

3.1.2.5 Konstruktive Maßnahmen

Schon im Vorfeld wurden von Bielansky [1] strömungsbeeinflussende Einbauten, sogenannte „Baffles“, realisiert, um den Katalysatortransport im Kühlerbereich positiv zu beeinflussen. In Abbildung 13 sind diese konstruktiven Änderungen in Form der schwarz dargestellten Einbauten dem Ausgangszustand gegenübergestellt.

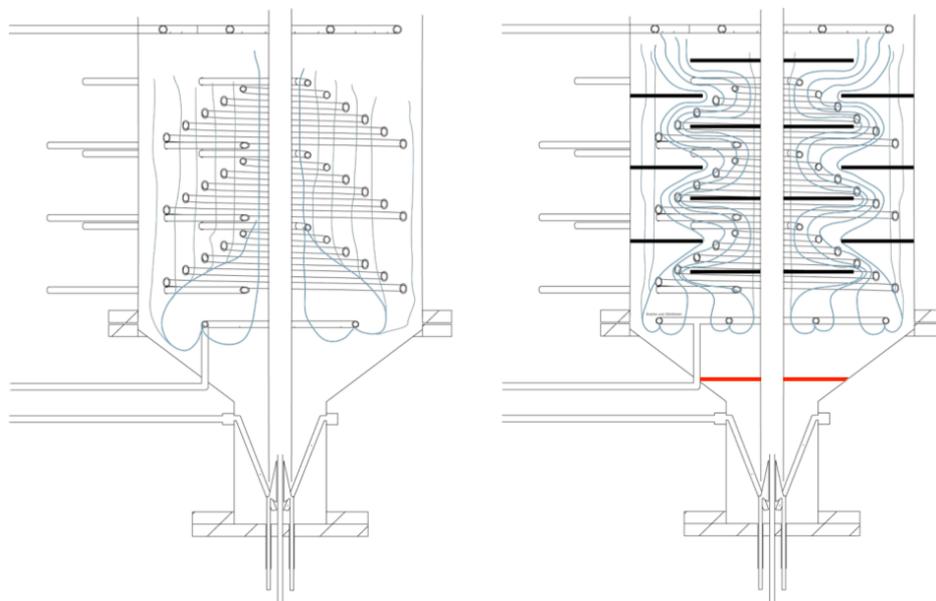


Abbildung 13: Strömungsbeeinflussende Einbauten

Eine ähnliche konstruktive Maßnahme soll eingesetzt werden, um eine Minderung des Katalysator-Umlaufes zu erzielen. Zu diesem Zweck wurde ein, in Abbildung 13 rot dargestelltes, Baffle im Bodenbereich der Technikumsanlage angebracht. Es handelt

sich dabei um eine Platte mit einem Durchmesser von 200mm, welche mit 16 Bohrungen zu je 3mm Durchmesser versehen ist. Der Katalysator hat damit eine verminderte Querschnittsfläche zur Verfügung, um vom Kühler- in den Bodenbereich zu strömen.

Auf die Auswirkungen des Baffles wird in 4.1.3 eingegangen.

3.2 Einsatzstoffe

3.2.1 Katalysator

Bei den Crackversuchen wurde ein Katalysator der Firma Grace Davison mit dem Handelsnamen Nektor eingesetzt. Die bekannten Katalysatordaten sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Wegen der vorherigen Verwendung des Katalysators in der Raffinerie spricht man von einem Gleichgewichtskatalysator. Frischer Katalysator führt meist aufgrund von sich zu Beginn noch stark ändernden Oberflächeneigenschaften zu Problemen bei der Fluidisierung und lässt die Crackprodukte gas- und kokslastiger ausfallen.

Tabelle 3: Spezifikation des verwendeten Katalysators

Hersteller	<i>Grace Davison</i>
Handelsname	<i>Nektor</i>
Typ	<i>Formselektiver Zeolith</i>
Mittlerer Partikeldurchmesser	<i>80μm</i>
Korngrößenverteilung	<i>20-150μm</i>
Schüttdichte	<i>0,91g/cm³</i>
Porenvolumen	<i>0,34cm³/g</i>

3.2.2 Feed

Bei den Crackversuchen wurde als Feed eine Mischung aus 80m% unhydriertem VGO und 20m% HCGO⁷ verwendet, welches im Gegensatz zu hydriertem VGO bei Raumtemperatur in flüssigem Aggregatzustand vorliegt. Die bekannten Feedspezifikationen sind in Tabelle 4 aufgelistet.

⁷ heavy coker gas oil, Siedebereich ca. 250-540°C

Tabelle 4: Spezifikation des verwendeten Einsatzes

Dichte bei 15°C	927kg/m^3
Kinematische Viskosität bei 40°C	$43,87\text{mm}^2/\text{s}$
Kinematische Viskosität bei 100°C	$5,75\text{mm}^2/\text{s}$
Schwefelgehalt	$0,3354\text{m}\%$
Stickstoffgehalt	1540ppm
Natriumgehalt	$12,45\text{ppm}$
Vanadiumgehalt	$<1\text{ppm}$
Nickelgehalt	$7,28\text{ppm}$
Bromzahl	$3,8\text{gBr}/100\text{g}$

Der Siedeverlauf des verwendeten Feeds ist in Abbildung 14 dargestellt. Der Siedebeginn liegt bei 301,9°C und das Siedeende bei 620,8°C. Spezifisch für diesen Einsatz ist der hohe Anteil an schwersiedenden Bestandteilen.

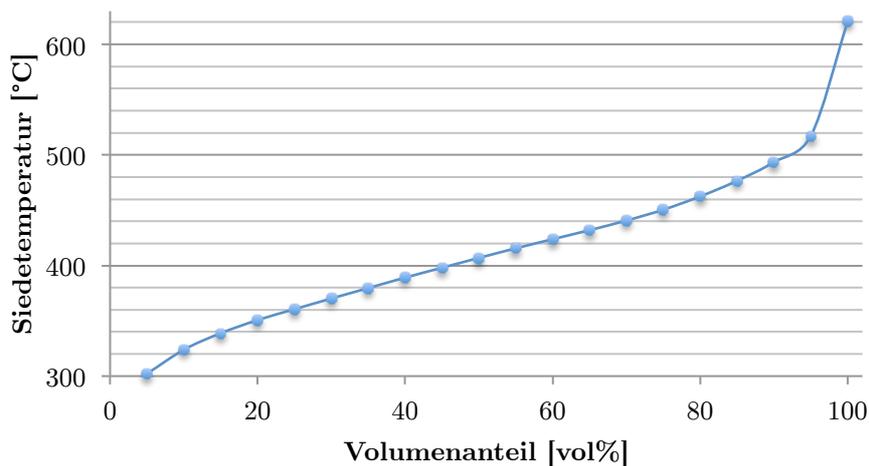


Abbildung 14: Siedeverlauf des verwendeten Einsatzes

3.3 Analytik und Auswertung

Eine Probenahme erfolgt bei stationären Prozessbedingungen. Dabei werden sowohl das Produkt- als auch das Abgas analysiert, sowie weitere prozesscharakteristische Werte erfasst.

3.3.1 C/O-Verhältnis

Die Definition des C/O-Verhältnisses ist in 2.1.2.2 gegeben und sei hier nochmals in Form einer Gleichung dargestellt.

$$C / O = \frac{\text{Umlaufrate}}{\text{Feedrate}} = \frac{\dot{m}_{\text{Katalysator}}}{\dot{m}_{\text{Feed}}} \quad (12)$$

3.3.1.1 Messung der Katalysator-Umlauftrate

Jene Masse an Katalysator die pro Zeiteinheit in der intern zirkulierenden Wirbelschicht im Umlauf ist, wird als Umlauftrate bezeichnet. Reichhold [10] entwickelte eine Methode, diese ansonsten schwer zu bestimmende Größe zu messen.

Dazu wird für die Dauer der Umlaufratenmessung die Siphonfluidisierung deaktiviert, wodurch der Katalysator vom Rückführrohr nicht mehr in den Regenerator gefördert wird und sich dort aufstaut. Der Katalysatortransport durch den Riser läuft indes weiter. Die dadurch stetige Abnahme der im Regenerator befindlichen Katalysatormasse wird in Form eines sinkenden Druckverlustes in der Regeneratorwirbelschicht detektiert und aufgezeichnet, wie dies in Abbildung 15 ersichtlich ist.

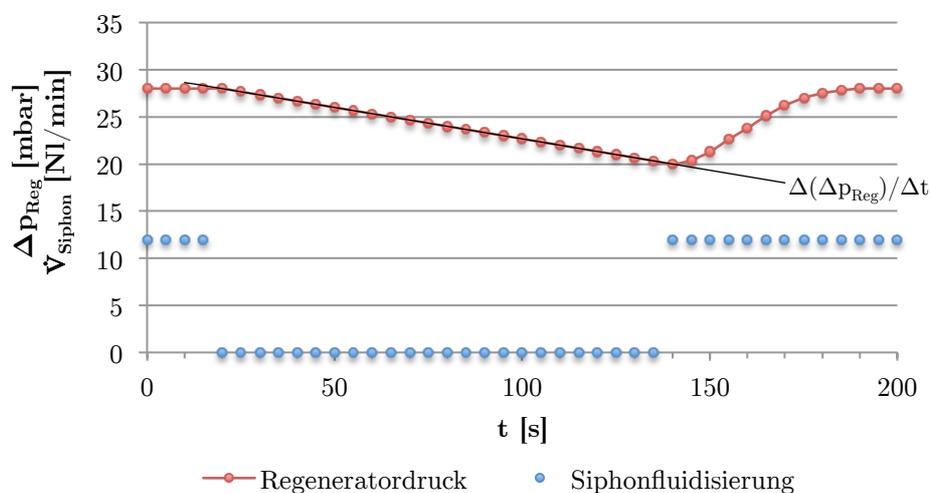


Abbildung 15: Regeneratordruck während der Umlaufratenmessung

Mit der Grundlage von Gleichung (4) kann der Zusammenhang der Katalysatormasse über die Änderung des Druckverlustes wie folgt hergestellt werden.

$$\Delta m_{Katalysator} \approx \frac{\Delta(\Delta p_{Reg}) \cdot A_{Reg}}{g}$$

Die Querschnittsfläche des Regenerators lässt sich mit nachstehender Gleichung explizit bestimmen.

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

Werden nun beide Seiten in obiger Gleichung für $\Delta m_{Katalysator}$ durch einen Zeitabschnitt Δt dividiert, so kann mit (13) die Katalysator-Umlauftrate berechnet werden.

$$\frac{\Delta m_{Katalysator}}{\Delta t} = \dot{m}_{Katalysator} \approx \frac{\Delta(\Delta p_{Reg}) \cdot A_{Reg}}{g \cdot \Delta t} \quad (13)$$

Manchmal ist es von Interesse eine qualitative Bewertung bezüglich einer gemessenen Umlaufrate zu treffen. Geschieht etwa die Abnahme des Druckverlustes in der Regeneratorwirbelschicht gleichmäßig, wie in Abbildung 16 dargestellt, dann ist dies ein Indikator für einen homogenen Katalysatoreinzug in den Riser und einhergehend kann auf eine konstante Reaktortemperatur geschlossen werden. Ein ungleichmäßiger Katalysatoreinzug, in Abbildung 17 dargestellt, ist unerwünscht und kann mit Hilfe des Bestimmtheitsmaßes R^2 der gebildeten Regressionsgerade quantifiziert werden. Somit lässt sich die Qualität Druckverlustabnahme in der Regeneratorwirbelschicht mit Hilfe des Bestimmtheitsmaßes der linearen Regression der Messpunkte beschreiben.

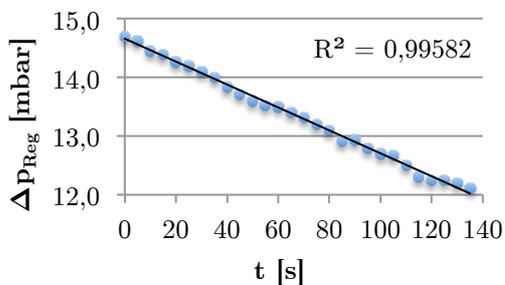


Abbildung 16: gleichmäßiges Absinken des Druckverlustes in der Wirbelschicht

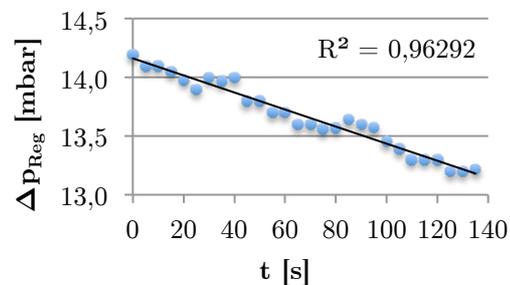


Abbildung 17: ungleichmäßiges Absinken des Druckverlustes in der Wirbelschicht

3.3.1.2 Messung der Feedrate

Die Bestimmung der Feedrate erfolgt durch wiederholtes Wägen der Feedmasse in der Vorlage. Durch Mittelwertbildung der Feedraten mehrerer Zeitintervalle wird die mittlere Feedrate über einen gewünschten Zeitraum, z.B. bei einer Produktabsaugung, bestimmt.

$$\dot{m}_{Feed} = \frac{\Delta m_{Vorlage}}{\Delta t}$$

3.3.2 Produktanalyse

Mittels einer Membranpumpe wird während des Versuchsbetriebes ein gewisser Anteil des Produktgases abgesaugt und durch eine eigens für die Produktanalyse konstruierte Apparatur geführt. Das diese Apparatur passierende Gas brennt anschließend zusammen mit dem restlichen Produktgas in der Fackel ab. Die Dauer einer Produktgasabsaugung wurde mit 15 Minuten festgelegt.

Unmittelbar nach der Entnahme wird ein Teil des Produktgases mit Hilfe von wasserdurchströmten Kühlern kondensiert. Eine weitere Kühlung mittels Kryostat ist

vorgesehen, um leichtere Komponenten wie C₅- bzw. C₆-Produkte ebenfalls zu verflüssigen. Der Kryostat ist dabei auf eine adäquate Temperatur von -15°C eingestellt, sodass die bei Raumtemperaturen noch gasförmigen C₄-Produktgase nicht kondensieren. Bei späterer Erwärmung auf Raumtemperatur gingen diese Produkte verloren und könnten nicht mehr analysiert werden. Das flüssige Produkt wird am Ende der Messung in einem tarierten Probeglas gewogen und aufbewahrt.

Das verbleibende Produktgas wird durch eine Gasmaus geleitet und dessen Volumen mit Hilfe einer Gasuhr bestimmt.

3.3.2.1 Flüssige Produktfraktion

Zunächst muss die bei Raumtemperatur flüssig vorliegende Produktfraktion durch Filtration von den in der Probe vorhandenen Katalysatorpartikel befreit werden.

Die Analyse erfolgt mit Hilfe eines Gas-Chromatographen der Firma Shimadzu des Typs LC17A. Dazu wird eine Probe von 1,6µl in den Injektorblock injiziert, wovon ein Zwanzigstel für die Analyse herangezogen wird. Dieser Probenteil wird sukzessive durch die Temperaturerhöhung im Gas-Chromatographen verdampft und mit Hilfe des Trägergases H₂ durch die unpolare Kapillarsäule geleitet. Am Ende der Säule befindet sich ein FID⁸ für die Detektion der Kohlenwasserstoffe der zu analysierenden Probe. Dieser Detektor ionisiert die Kohlenwasserstoffe thermisch, wodurch freiwerdende Elektronen durch ein Gitter aufgefangen werden und einen Stromfluss bewirken. Diese Ströme können als sogenannte Peaks⁹ inklusive deren Retentionszeiten aufgezeichnet werden. Die Retentionszeit entspricht jener charakteristischen Zeit, die ein bestimmtes Molekül zum Durchwandern der Kapillarsäule benötigt. Die Fläche der einzelnen Peaks gibt Aufschluss über die Quantität der detektierten Moleküle.

Mit einer Kalibrationskurve, deren Erstellung durch die Aufgabe einer homologen Reihe von n-Alkanen erfolgte, werden den Retentionszeiten die zugehörigen Siedepunkte der jeweiligen Substanzen zugewiesen. Summiert man nun die einzelnen Quantitäten nach steigender Retentionszeit, so erhält man die Siedekurve der analysierten Probe. Diese Analyse wird daher simulierte Destillation, kurz SimDest, genannt.

3.3.2.2 Gasförmige Produktfraktion

Die sich in der Gasmaus befindliche und bei Raumtemperatur gasförmige Fraktion wird mit einem Gas-Chromatographen der Firma Shimadzu Typ LC17A analysiert.

Die Injektion von 50µl erfährt eine Teilung in zwei Ströme, wobei jeder Teilstrom mit dem Trägergas Helium in eine eigene Trennsäule geleitet wird.

⁸ Flammenionisationsdetektor

⁹ engl. peak – Zacke, Spitze, Spitzenwert

Wegen der jeweiligen Dampfdrücke der unterschiedlichen Probenkomponenten benötigen große Moleküle länger zum Passieren einer Trennkapillare als kleinere. Es kommt zu variierenden Retentionszeiten und eine Unterscheidung der einzelnen Produktkomponenten wird möglich.

Kohlenwasserstoffe werden mit einem FID detektiert. Substanzen wie CO, CO₂ und N₂ werden mittels WLD¹⁰ gemessen, wobei das Messprinzip hierfür der Unterschied der Wärmeleitfähigkeit zwischen reinem Trägergas und dem mit Probe versetzten Trägergas ist. Aufgrund der geringen Sensibilität eines WLD hinsichtlich der Unterscheidung von N₂ und CO, werden die CO- und CO₂-Produktgaskonzentration im Zuge des Versuchsbetriebes unmittelbar nach einer Probenahme mittels Messgerät der Firma Rosemount gemessen.

Tabelle 5 zeigt eine Übersicht der Trennkapillaren, welche für die Analyse der flüssigen und gasförmigen Produkte verwendet wurden.

Tabelle 5: Trennsäulen der Gas-Chromatographen

GC-Art	Trennsäule	Detektor	Trägergas
SimDest	<i>Zebtron ZB-1</i>	<i>FID</i>	<i>H₂</i>
GasGC	<i>Varian CP-Al₂O₃/Na₂SO₄</i>	<i>FID</i>	
	<i>CP CarboPLOT P7</i>	<i>WLD</i>	<i>He</i>

Durch Kalibration mit unterschiedlich stark verdünnten Reinsubstanzen werden über die Software Class VP die Retentionszeiten den Komponenten und die den Peakflächen entsprechenden Volumenanteile zugeordnet.

3.3.3 Abgasanalyse

Für die Berechnung des Koksanteiles sind die CO-, CO₂- und O₂-Konzentrationen im Abgas zu messen.

Zuerst werden die im abgezogenen Abgasstrom befindlichen Katalysatorpartikel mit Hilfe von Filtern abgeschieden. Nachdem eine Wasserabscheidung mittels Kühler erfolgte, geschieht die Abgasanalyse im Versuchsbetrieb kontinuierlich und online mittels einem Messgerät der Firma Rosemount. Dieses detektiert CO und CO₂ mit NDIR¹¹-Analysatoren und O₂ mit einem paramagnetischen Analysator.

Zur Analyse des Produktgases auf ebensolche Bestandteile wird dasselbe Messgerät verwendet.

¹⁰ Wärmeleitfähigkeitsdetektor

¹¹ Nichtdispersiver Infrarotsensor

3.3.4 Konversionsgrad

Die Definition des Konversionsgrades entspricht dem Bezug der wertschöpfenden Produktmasse auf die eingesetzte Feedmasse. Die Wertstoffe entsprechen dabei allen Fraktionen mit einem Siedepunkt von weniger als 215°C, was dem gasförmigen Produkt und dem Benzinanteil in der flüssigen Phase entspricht.

$$K = \frac{m_{Gas} + m_{Benzin}}{m_{Feed}}$$

Abbildung 18 gibt Auskunft über die Zuordnung der erhaltenen Fraktionen zu den Produktanteilen und stellt deren Konversionsanteil grafisch dar.

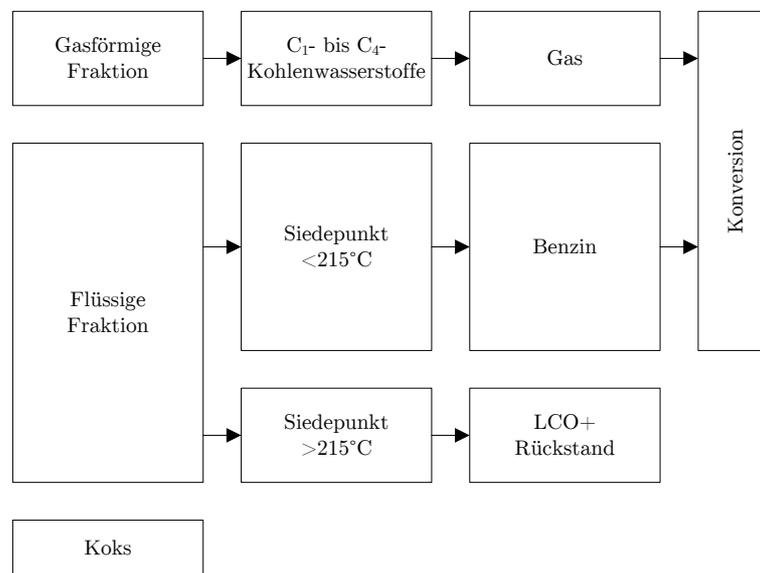


Abbildung 18: Zuordnung der erhaltenen Fraktionen zu den Produktanteilen, Konversionsanteil

3.4 R&I-Fließbild

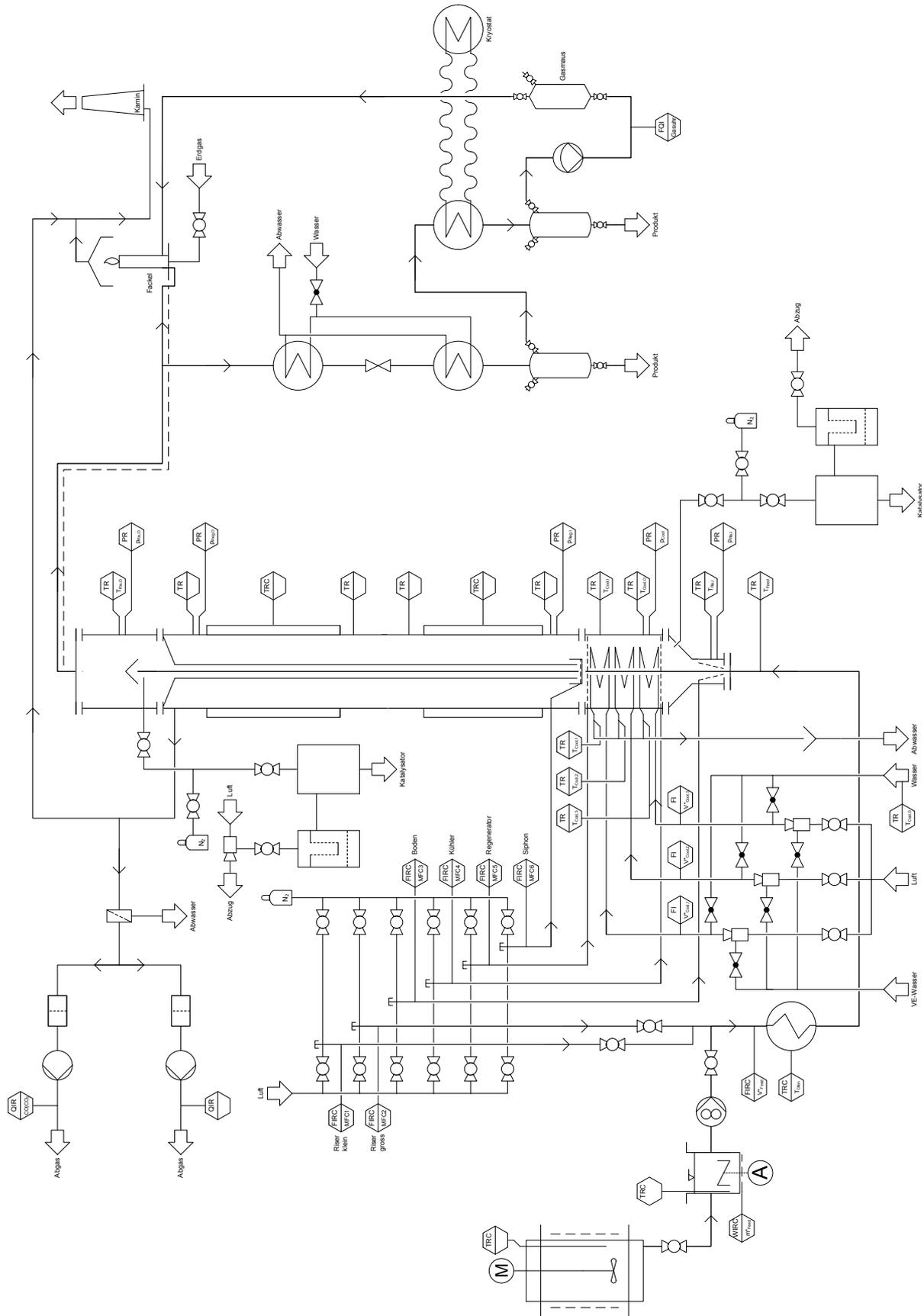


Abbildung 19: R&I-Fließbild der FCC-Technikumsanlage

4 Experimentelle Arbeit

4.1 Versuchsergebnisse der Umlaufratenmessungen

Sämtliche Versuche zur Ermittlung der Katalysator-Umlaufraten wurden ohne Feed durchgeführt, wobei eine Variation der Riser-Leerrohrgeschwindigkeit mit Hilfe der Riserfluidisierung geschah. Tabelle 6 enthält die bei den Umlaufratenmessungen stets gleichbleibenden Betriebsbedingungen. Die Feedeinleitrohlänge entspricht dabei der Summe von Δh_2 und Δh_3 , wie dies in Abbildung 10 dargestellt ist.

Während des Versuchsbetriebes wurden alle Messpunkte drei Mal bestimmt, um daraus die arithmetischen Mittelwerte zu bilden. Diese sind, ausgenommen der in 4.1.4.2 veröffentlichten Ergebnisse, mit den jeweiligen Standardabweichungen in den Diagrammen eingetragen.

Tabelle 6: Konstante Betriebsbedingungen für die Umlaufratenmessungen

Fluidisierungsgas	<i>Luft</i>
Feedeinleitrohlänge	<i>335mm</i>

4.1.1 Temperaturabhängigkeit der Kennzahlen U/U_L und U/U_S

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit z.B. des Gasvolumens, der Gasviskosität oder Gasdichte ändert sich der Fluidisierungszustand einer Wirbelschicht bei einer Änderung der Temperatur. Ist es dennoch von Interesse eine Wirbelschicht bei variierenden Betriebsbedingungen zu betreiben, so können Übertragungskriterien verwendet werden. So sollen im konkreten Fall mittels $U/U_S = \text{konst.}$ bzw. $U/U_L = \text{konst.}$ die Fluidisierungsvolumenströme bei unterschiedlichen Temperaturen berechnet werden. Dabei entspricht U der Leerrohrgeschwindigkeit im jeweiligen Fluidisierungsquerschnitt A .

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

Da \dot{V} stets mit der Einheit Nm^3/min Anwendung findet, ist die oben angegebene Formel für eine weitere Verwendung auf Betriebsbedingungen und die Einheit m/s anzupassen.

$$U(T) = \frac{\dot{V} \cdot (T + 273,15)}{A \cdot 273,15 \cdot 60000}$$

Im weiteren Verlauf ist die Temperaturabhängigkeit der dimensionslosen Kennzahlen U/U_L und U/U_S festzustellen.

4.1.1.1 Berechnung der temperaturbezogenen Fluidisierungsvolumenströme

Die folgenden Berechnungen sollen der Minderung des praktischen Arbeitsaufwandes bezüglich der Umlaufratenmessungen dienen.

Aufgrund der unterschiedlichen Fluidisierungszustände sind für die jeweiligen Fluidisierungsbereiche die konkreten Konstanten der Übertragungskriterien zu berechnen. So werden Boden- und Kühlerbereich sowie der Regenerator im Bereich der blasenbildenden Wirbelschicht betrieben, wodurch hier $U/U_L = \text{konst.}$ Anwendung findet. Im Riser hingegen liegt die Leerrohrgeschwindigkeit über der Schwebegeschwindigkeit der Katalysatorpartikel, weshalb hier die Kennzahl $U/U_S = \text{konst.}$ von Interesse ist. Weiters sind in den verschiedenen Anlagenbereichen unterschiedliche Temperaturen einzusetzen. Tabelle 7 führt die für die weitere Berechnung verwendeten Werte auf, wobei die eingetragenen Temperaturen etablierte Bezugstemperaturen darstellen.

Tabelle 7: Daten zur Bestimmung von U/U_L und U/U_S

	Riser	Boden	Kühler	Regenerator
A [mm ²]	363	7854	84958	82890
T [°C]	550	550	600	630
ρ_G [kg/m ³]	0,4299		0,4038	0,3913
μ_G [Pa·s]	$37,8959 \cdot 10^{-6}$		$39,1718 \cdot 10^{-6}$	$40,2183 \cdot 10^{-6}$
U_L [m/s]	-	0,00132	0,00128	0,00125
U_S [m/s]	0,121	-	-	-

Die Berechnung von U_L erfolgte mit den Gleichungen (5) und (6). Es wurde $\rho_P = 1500 \text{ kg/m}^3$ und $d_{SV} = 75 \mu\text{m}$ angenommen, da zum Zeitpunkt der Berechnung die tatsächliche Katalysatorspezifikation unbekannt war. Eine Überprüfung durch Verwendung des tatsächlichen mittleren Partikeldurchmessers $d_{SV} = 80 \mu\text{m}$ ergab keine signifikanten Differenzen bezüglich der Berechnungsergebnisse.

Für die Berechnung von U_S für $T < 300^\circ\text{C}$ ist ein iteratives Vorgehen mit den Gleichungen (8), (10) und (7) nötig, denn es gilt $0,2 < Re_S < 1000$. Zur Festlegung der Re_S -Startwerte fungieren dabei die mit Gleichung (9) bestimmten Werte für U_S . Für $T > 300^\circ\text{C}$ ist Gleichung (9) anzuwenden, denn es gilt $Re_S < 0,2$.

Der Zusammenhang zwischen U_L und T wird mittels polynomischer Regression der für ausgewählte Temperaturen bereits berechneten Werte für U_L hergestellt. Gleiche Vorgangsweise ist für die Ermittlung des Zusammenhanges von U_S und T anwendbar. Abbildung 20 zeigt die polynomischen Regressionen und die daraus resultierenden Gleichungen für $U_L(T)$ und $U_S(T)$.

Um die Fluidisierungseinstellungen der Technikumsanlage für eine gewünschte Arbeitstemperatur anpassen zu können, sind U/U_S und U/U_L , bei den in Tabelle 7 angegebenen Temperaturen, für vorgegebene Fluidisierungsvolumenströme zu

berechnen. Diese Zahlenwerte finden schlussendlich Anwendung in folgender Gleichung (14).

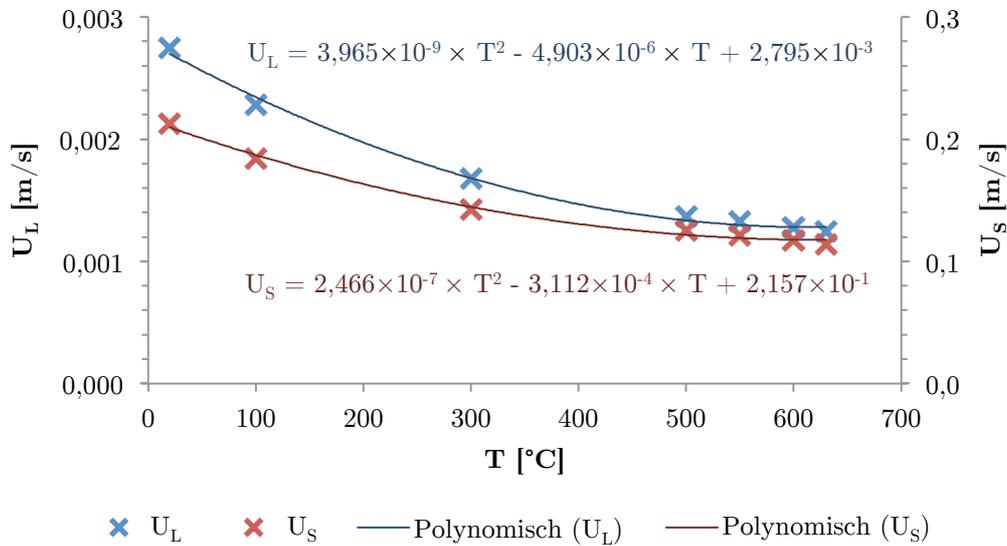


Abbildung 20: Zusammenhang zwischen U_L und T sowie U_S und T

Mittels Umstellung und Erweiterung der Gleichung für die Leerrohrgeschwindigkeit wird Gleichung (14) abgeleitet. Mit dieser Gleichung erfolgt die Berechnung der Fluidisierungsvolumenströme für unterschiedliche Prozesstemperaturen.

$$\dot{V}(T) = U_{L,S_{Regression}}(T) \cdot \frac{U}{U_{L,S}} \cdot A \quad (14)$$

4.1.1.2 Temperaturbezogene Fluidisierungsvolumenströme in der Praxis

Zur Überprüfung der Temperaturabhängigkeit der dimensionslosen Kennzahlen U/U_L bzw. U/U_S wurden Umlaufratenmessungen an der Technikumsanlage durchgeführt. In Tabelle 8 sind die konstanten Betriebseinstellungen für die Umlaufratenmessungen angegeben.

Für die Versuche wurde die Regeneratortemperatur von $T_{Reg}=300^\circ\text{C}$ gewählt, denn ein Anlagenbetrieb bei $T_{Reg}<300^\circ\text{C}$ ist aufgrund der begrenzten Volumenstrom-einstellung durch die verbauten MFCs¹² nicht möglich.

¹² engl. mass flow controller - Massenflussregler

Tabelle 8: Konstante Betriebseinstellungen für die Umlaufratenmessungen

Temperatur Regeneratorregelung	<i>630°C, 300°C</i>
Temperatur Freeboardregelung	-
Temperatur Vorwärmofenregelung	-
Katalysatormasse in der Anlage	<i>~72kg</i>
Kegelstellung	<i>0</i>

Um mit den Messungen einen gewissen Arbeitsbereich abzudecken, wurde bei beiden Regeneratortemperaturen der Volumenstrom für die Riser- und Bodenfluidisierung variiert. Die restlichen Volumenströme blieben jeweils konstant. Die eingestellten Betriebsparameter sowie die dabei geltenden Übertragungskriterien U/U_S und U/U_L sind in Tabelle 9 und Tabelle 10 vermerkt.

Die Siphonfluidisierung wurde hinsichtlich der Zweckmäßigkeit angepasst, da sie keinen wesentlichen Einfluss auf die Katalysator-Umlaufrate ausübt.

Tabelle 9: Volumenstromereinstellungen bei Variation der Riserfluidisierung

T_{Reg} [°C]	\dot{V}_{Riser} [Nl/min]	\dot{V}_{Boden} [Nl/min]	$\dot{V}_{Kühler}$ [Nl/min]	$\dot{V}_{Regenerator}$ [Nl/min]	\dot{V}_{Siphon} [Nl/min]
630	<i>3; 6; 9</i>	<i>3</i>	<i>5</i>	<i>50</i>	<i>12</i>
300	<i>5; 10; 15,5</i>	<i>5,5</i>	<i>10</i>	<i>90</i>	<i>14</i>
U/U_S [1]	<i>3,42; 6,84; 10,26</i>	-	-	-	-
U/U_L [1]	-	<i>14,51</i>	<i>2,45</i>	<i>26,69</i>	-

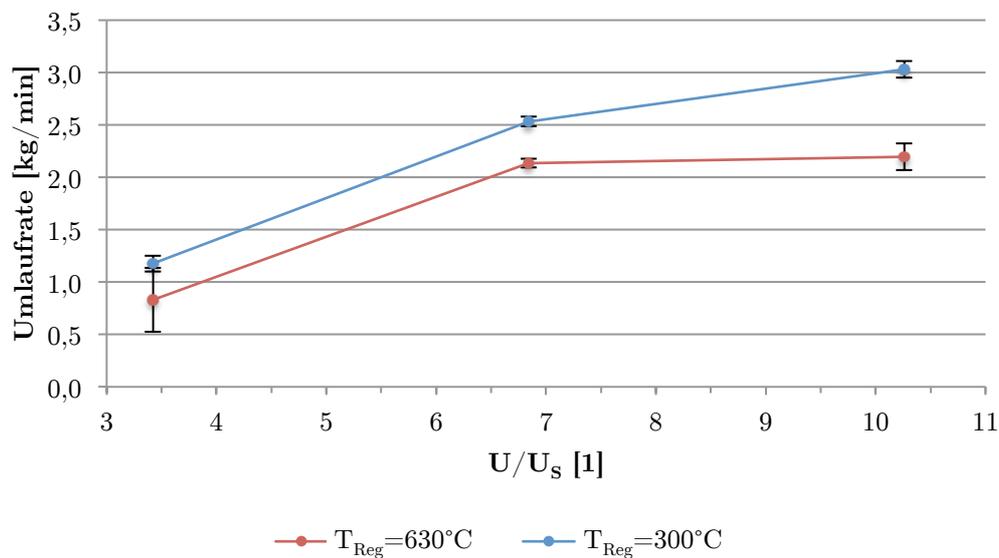


Abbildung 21: Umlaufrate in Abhängigkeit von U/U_S bei Variation der Riserfluidisierung

Abbildung 21 zeigt bezüglich der Volumenstromvariation der Riserfluidisierung eine Tendenz zu niedrigeren Umlaufraten bei einer Regeneratortemperatur von 630°C.

Die trotz geringer Riserfluidisierung hoch ausfallenden Umlaufraten sind auf die Katalysatormasse von etwa 72kg in der Anlage zurückzuführen.

Tabelle 10: Volumenstromereinstellungen bei Variation der Bodenfluidisierung

T_{Reg} [°C]	\dot{V}_{Riser} [Nl/min]	\dot{V}_{Boden} [Nl/min]	$\dot{V}_{\text{Kühler}}$ [Nl/min]	$\dot{V}_{\text{Regenerator}}$ [Nl/min]	\dot{V}_{Siphon} [Nl/min]
630	6	1,5; 3; 4,5	5	50	12
300	10	2,7; 5,5; 8,2	10	90	14
U/U_L [1]	-	7,26; 14,51; 21,77	2,45	26,69	-
U/U_S [1]	6,84	-	-	-	-

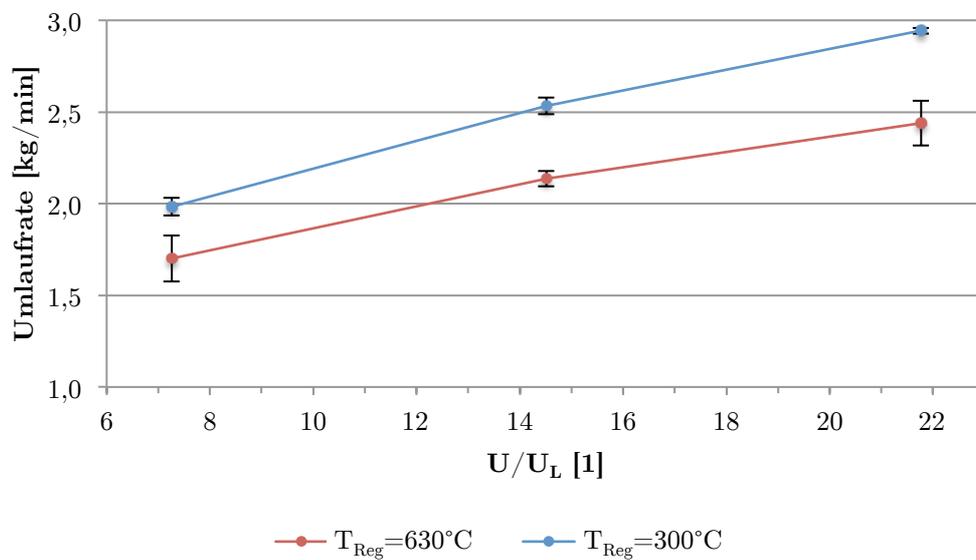


Abbildung 22: Umlaufrate in Abhängigkeit von U/U_L bei Variation der Bodenfluidisierung

Abbildung 22 bestätigt die in Abbildung 21 erkennbare Tendenz zu niedrigeren Umlaufraten bei höheren Temperaturen.

Wegen der Signifikanz der unterschiedlich ausfallenden Umlaufraten bei einer Prozesstemperaturvariation ist es nicht ratsam, die weiteren Umlaufratenmessungen bei gesenkter Prozesstemperatur durchzuführen.

Ogleich die Übertragungskriterien $U/U_L=\text{konst.}$ bzw. $U/U_S=\text{konst.}$ nicht in der Lage sind alle auftretenden Phänomene beim Betrieb von Wirbelschichten bei unterschiedlichen Temperaturen zu berücksichtigen, so lässt sich mit Hilfe der Berechnungen eine grobe Abschätzung der, bei einer bestimmten Temperatur, erzielbaren Umlaufrate machen.

4.1.2 Variation der Katalysatormasse

Für die Bestimmung der Abhängigkeit der Katalysator-Umlaufrate von der, in der Technikumsanlage befindlichen, Katalysatormasse wurden Umlaufratenmessungen

durchgeführt. Da eine Katalysatorentnahme bei hohen Prozesstemperaturen nur schwer möglich ist, geschah die Versuchsdurchführung bei Raumtemperatur bei den in Tabelle 11 vermerkten Betriebseinstellungen. Die maximale Katalysatormasse betrug etwa 72kg und wurde in Schritten von 5kg reduziert. Die Wahl der Fluidisierungseinstellungen geschah mit Hilfe der in 4.1.1 vorgestellten Berechnungsmethode und im Hinblick auf die Realisierbarkeit wegen der nach oben begrenzten Einstellbarkeit der Volumenströme durch die verbauten MFCs. Abbildung 23 stellt die Versuchsergebnisse grafisch dar. Zusätzlich sind die Drücke im Regenerator und Bodenbereich dargestellt.

Tabelle 11: Konstante Betriebseinstellungen für Umlaufratenmessungen bei Variation der Katalysatormasse

Temperatur Regeneratorregelung	-
Temperatur Freeboardregelung	-
Temperatur Vorwärmofenregelung	-
Riservolumenstrom	<i>25NL/min</i>
Bodenvolumenstrom	<i>9NL/min</i>
Regeneratorvolumenstrom	<i>100NL/min</i>
Kühlervolumenstrom	<i>10NL/min</i>
Siphonvolumenstrom	<i>20NL/min</i>
Kegelstellung	<i>0</i>

Durch die in 4.1.1.2 gemachten Erkenntnisse ist anzunehmen, dass die niedrige Temperatur lediglich höher ausfallende Umlaufraten nach sich zieht, die grundsätzliche Abhängigkeit der Umlaufrate von der Katalysatormasse aber dennoch repräsentativ dargestellt werden kann.

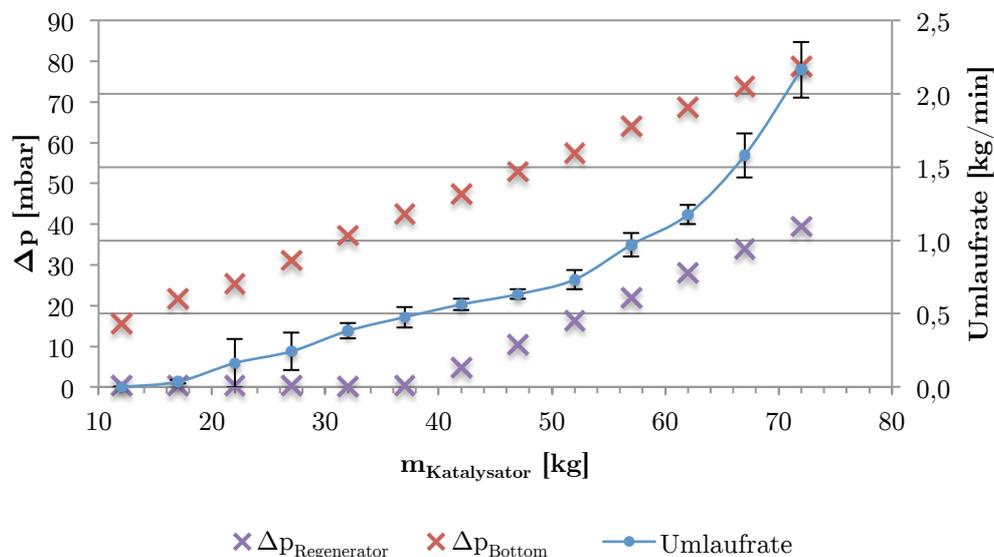


Abbildung 23: Umlaufrate in Abhängigkeit der Katalysatormasse

Erwartungsgemäß fallen die Umlaufraten bei Abnahme der in der Anlage befindlichen Masse an Katalysator niedriger aus. Ab einer Masse von 17kg kann praktisch kein Umlauf mehr verzeichnet werden. Die Ursache hierfür ist das Absinken des Katalysator-Füllstandes unter die Länge des Feedeinleitrohres. Bemerkenswert sind die resultierenden Standardabweichungen der einzelnen Messpunkte. Es ist ersichtlich, dass im Bereich von etwa 40-50kg Katalysatormasse die Standardabweichungen minimal ausfallen und die gemessenen Umlaufraten eine gewisse Konstanz aufweisen. Dies ist der Grund für die Durchführung der weiteren Messungen in diesem Massenbereich. Es stellte sich heraus, dass mit einer Katalysatormasse von etwa 49kg der stabile Anlagenbetrieb mit möglichst geringen Umlaufraten gewährleistet werden kann.

Ferner kann beobachtet werden, dass mit der linearen Absenkung der Katalysatormasse eine ebenso lineare Abnahme der in Abbildung 23 dargestellten Drücke einhergeht. Ab einer Masse von 37kg konnte der Regeneratordruck nicht mehr für die Ermittlung der Umlaufrate verwendet werden. Die Messung geschah weiterhin mit der in 3.3.1.1 vorgestellten Methode, allerdings wurde die Abnahme des Bodendruckes für die Umlaufratenberechnung herangezogen.

Besonderes Augenmerk kann auf die progressive Zunahme der Umlaufrate ab einer Katalysatormasse von etwa 55kg gelegt werden. Dieses Phänomen mag auf den Einfluss Katalysatormasse bezüglich der Bodenfluidisierungs-Gasverteilung zurückgeführt werden. Das durch die Bodenfluidisierung eingebrachte Gas verteilt sich einerseits in Richtung Regenerator und andererseits in den Riser. Mit der Zunahme der Katalysatormasse nimmt der in den Riser strömende Gasanteil sukzessive zu und bewirkt so den nichtlinearen Anstieg der Umlaufrate.

4.1.3 Einsatz des Boden-Baffles

Um die Auswirkungen der in 3.1.2.5 erwähnten, konstruktiven Maßnahme zur Beeinflussung der Katalysator-Umlaufrate zu eruieren, wurden Umlaufratenmessungen ohne und mit eingebautem Baffle durchgeführt. Bei beiden Versuchsdurchgängen wurde der Riservolumenstrom, und damit die Kennzahl U/U_S variiert. Die konstanten Betriebseinstellungen sind Tabelle 12 zu entnehmen

Tabelle 12: Konstante Betriebseinstellungen für die Umlaufratenmessungen ohne und mit eingebautem Baffle

Temperatur Regeneratorregelung	630°C
Temperatur Freeboardregelung	700°C
Temperatur Vorwärmofenregelung	300°C
Bodenvolumenstrom	3NL/min
Regeneratorvolumenstrom	50NL/min
Kühlervolumenstrom	5NL/min
Siphonvolumenstrom	12NL/min
Katalysatormasse in der Anlage	~42kg
Kegelstellung	0

4.1.3.1 Umlaufrate

Wie Abbildung 24 zu entnehmen ist, ergibt sich durch den Einbau des Boden-Baffles keine Umlaufratenminderung bis $U/U_s=17$. Bei noch intensiverer Riserfluidisierung kann eine leichte Absenkung der Umlaufrate beobachtet werden. Als Grund hierfür sei das ungenügende Nachströmen des Katalysators in den Bodenbereich genannt.

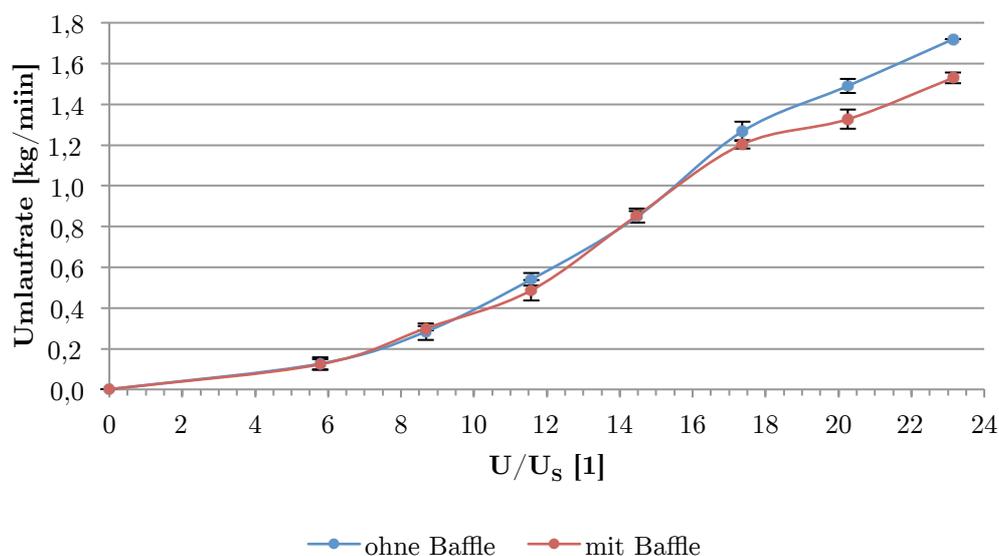


Abbildung 24: Vergleich der Umlaufraten

4.1.3.2 Temperaturcharakteristik

Abbildung 25 zeigt den Vergleich ausgewählter Temperaturen bei aus- sowie eingebautem Baffle. Dabei ist T_{Bottom} die Mitteltemperatur zwei gegenüberliegend angeordneter Temperaturmessstellen am Risereintritt und repräsentieren somit die Katalysator-Eintrittstemperatur. $T_{\text{Riser,out}}$ spiegelt die Katalysatortemperatur am Riseraustritt wieder.

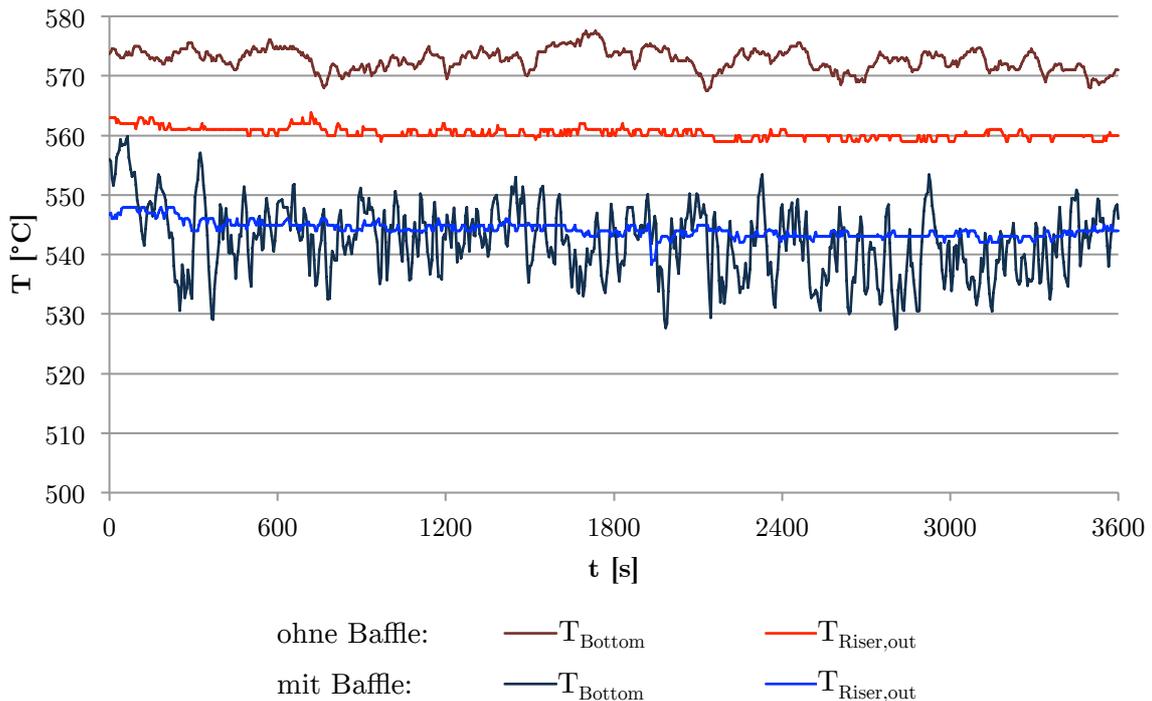


Abbildung 25: Vergleich der Risertemperaturen

Mit eingebautem Baffle können Temperaturschwankungen von etwa 20-30°C am Risereintritt beobachtet werden. Dies ist die Folge von unregelmäßig und ungleichmäßig in den Bodenbereich nachrutschendem Katalysator.

Generell fällt die Risermitteltemperatur bei eingebautem Baffle niedriger aus.

Das eingebaute Baffle ist aufgrund der Temperaturschwankungen nicht optimal für eine Absenkung der Umlaufrate geeignet.

4.1.4 Einsatz des neuen Kegels

Um den Arbeitsbereich des neu konstruierten Kegels festzulegen, wurden Messungen der Katalysator-Umlaufrate bei Variation einiger Betriebsparameter durchgeführt. Es wurde die Kegelstellung sowie die Boden- und Riserfluidisierung, und damit die Kennzahl U/U_s , in zweckmäßigen Grenzen variiert.

Tabelle 13 listet die gleichbleibenden Betriebseinstellungen für die Messungen bei Verwendung des neuen Kegels auf.

Tabelle 13: Konstante Betriebseinstellungen für die Umlaufratenmessungen bei Verwendung des neuen Kegels

Temperatur Regeneratorregelung	630°C
Temperatur Freeboardregelung	700°C
Temperatur Vorwärmofenregelung	300°C
Bodenvolumenstrom	3NI/min
Regeneratorvolumenstrom	50NI/min
Kühlervolumenstrom	5NI/min
Siphonvolumenstrom	12NI/min
Katalysatormasse in der Anlage	~49kg

4.1.4.1 Variation der freien Querschnittsfläche und des Riservolumenstromes

Diese Messungen sind für die ausgewählten Riservolumenströme von 10NI/min und 20NI/min durchgeführt worden. Dies entspricht den Betriebsparametern $U/U_S=11,4$ sowie $U/U_S=22,8$. Um Aussagen über den Temperaturverlauf im Riser machen zu können, wurde die Katalysator-Temperatur am Risereintritt und Riseraustritt aufgezeichnet.

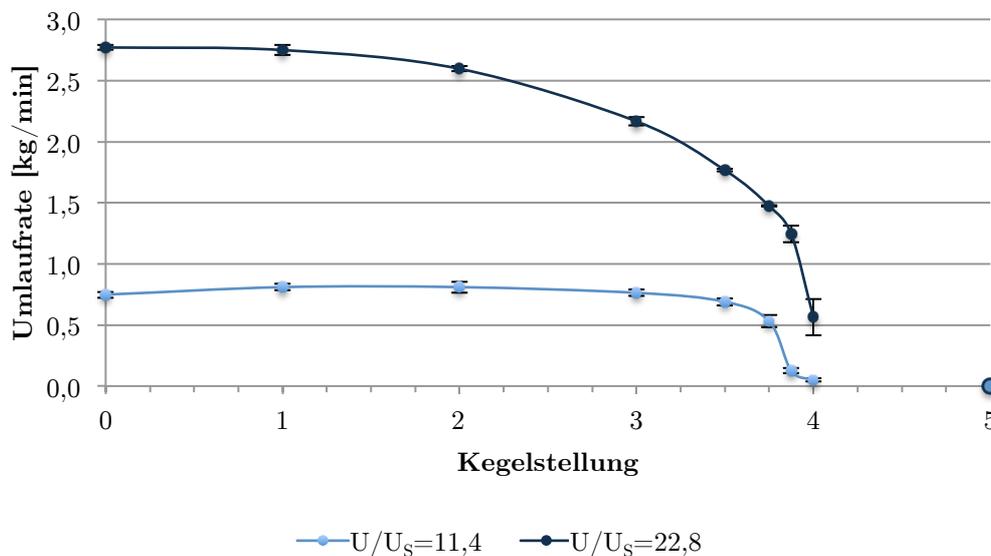


Abbildung 26: Katalysator-Umlaufrate in Abhängigkeit der Kegelstellung

Abbildung 26 stellt die Abhängigkeit der Umlaufrate von der Kegelstellung für beide Werte von U/U_S dar. Es ist zu beobachten, dass vor allem im Bereich 3-4 der Kegelstellung eine signifikante Verringerung der Umlaufrate auftritt. Deshalb wird dieser Bereich einer genaueren Unterteilung unterzogen, als dies in Abbildung 12 nachvollziehbar ist. Die weiteren Kegelstellungen sind in Abbildung 27 aufgelistet. Ab der Kegelstellung 4 konnten keine brauchbaren, stationären Umlaufraten gemessen werden. Bei Kegelstellung 5 ist wegen des gänzlichen Verschlusses des Risereintrittes mit keinem Katalysator-Umlauf zu rechnen.

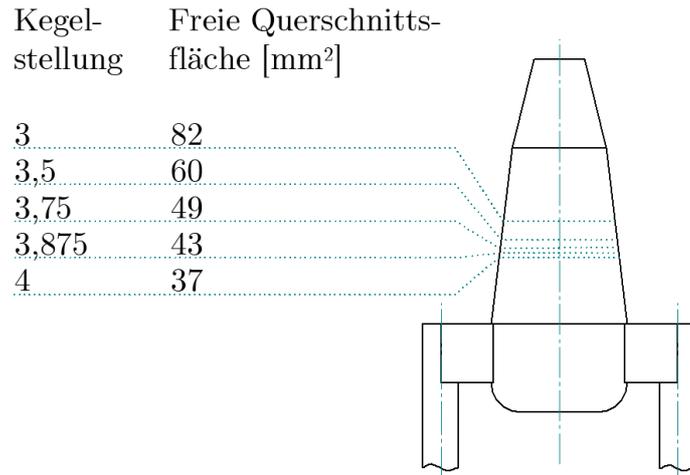


Abbildung 27: Weitere Unterteilung der Kegelstellungen

Abbildung 28 und Abbildung 29 zeigen die Katalysator-Temperaturen für den Riserein- und Riseraustritt in Abhängigkeit der Kegelstellung bezüglich beider Umlaufratenmessungen bei $U/U_S=11,4$ und $U/U_S=22,8$.

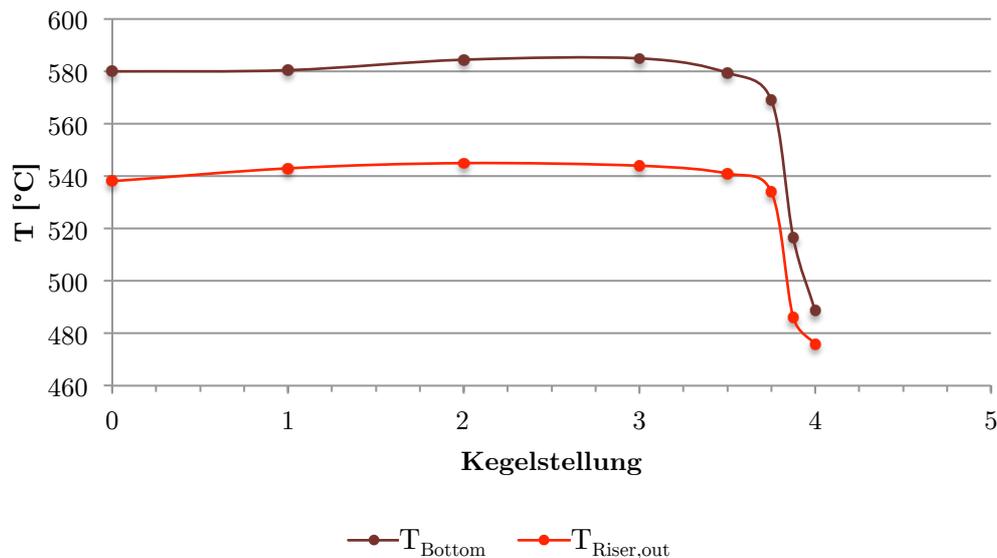


Abbildung 28: Katalysator-Temperatur in Abhängigkeit der Kegelstellung bei $U/U_S=11,4$

Bei zunehmender Kegelstellung sinkt sowohl die Risereintritts- wie auch die Riseraustrittstemperatur des Katalysators. Der Grund hierfür ist die Zunahme der Wärmeverluste im Kühler- und Bodenbereich durch die erhöhte Verweilzeit bei geringen Umlaufraten.

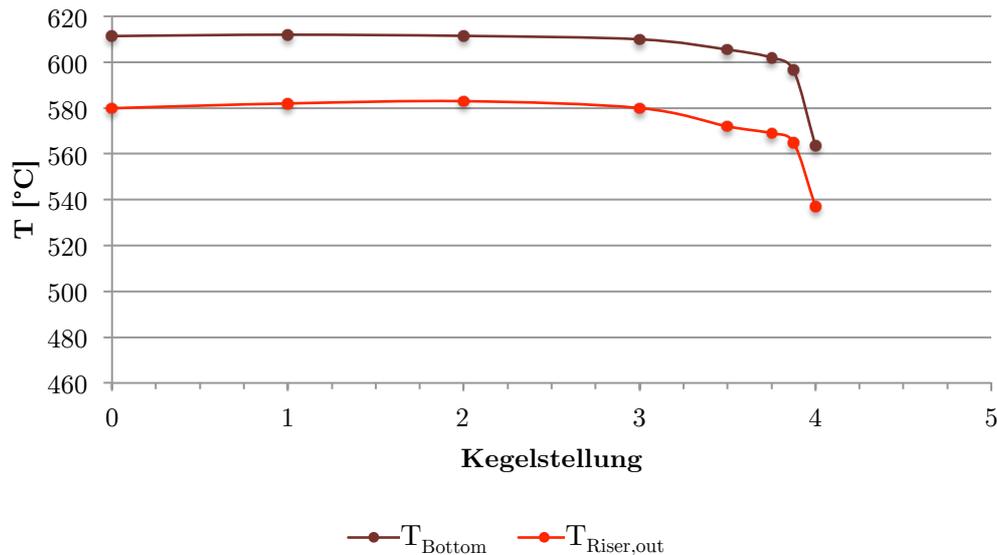


Abbildung 29: Katalysator-Temperatur in Abhängigkeit der Kegestellung bei $U/U_S=22,8$

Wegen der verkürzten Verweilzeit des Katalysators im Kühler- und Bodenbereich bei einem Riservolumenstrom von 20Nl/min fallen die Temperaturen im Riser höher aus.

4.1.4.2 Variation der freien Querschnittsfläche, des Boden- und Riservolumenstromes

Die folgenden Versuche wurden bei den in Tabelle 13 angeführten Einstellungen durchgeführt, lediglich der Bodenvolumenstrom wurde in einem Bereich von 1-5Nl/min variiert.

Die Versuchsergebnisse für $U/U_S=11,4$ sind in Abbildung 30, jene für einen $U/U_S=22,8$ in Abbildung 31 dargestellt.

Tabelle 14 enthält die Zuweisung bestimmter Betriebseigenschaften zur verwendeten Farbskalierung.

In erster Linie beruht die Färbung der Säulen auf der Einbeziehung des Bestimmtheitsmaßes bezüglich der jeweiligen Umlaufzeitenmessung (siehe 3.3.1.1). In zweiter Linie flossen in die Bewertung der erzielten Ergebnisse Phänomene ein, welche während der Messungen beobachtet wurden. So sind zum Beispiel bei Kegestellung 4 noch messbare Umlaufzeiten zu erzielen, allerdings führt die dabei stark schwankende Reaktortemperatur zur Unbrauchbarkeit dieser Betriebspunkte. Dieses Verhalten zeichnete sich schon bei den in 4.1.4.1 durchgeführten Versuchen ab. Sämtliche in dunklem Orange bzw. Rot dargestellte Messpunkte sind also für den Anlagenbetrieb kaum bzw. nicht brauchbar.

Tabelle 14: Betriebseigenschaften in Abhängigkeit der Farbskalierung

Katalysatoreinzug, Risertemperatur	<i>Stationär</i>	<i>Leicht schwankend</i>	<i>Stark schwankend</i>
Eignung für den Versuchsbetrieb	<i>Geeignet</i>	<i>Geeignet</i>	<i>Nicht geeignet</i>

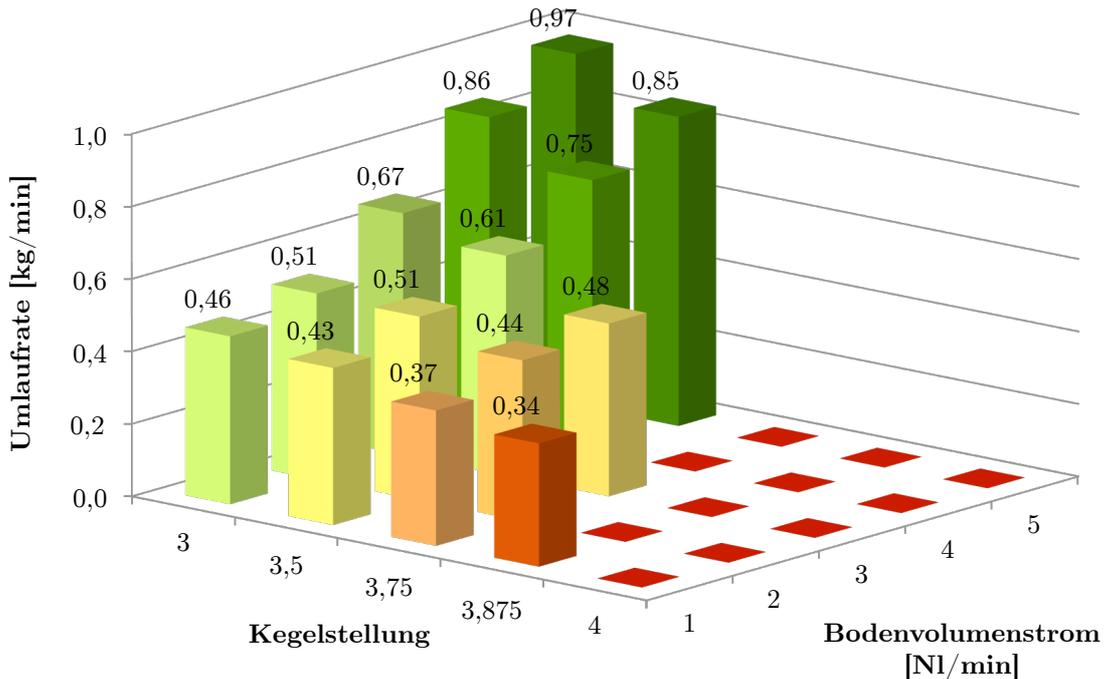


Abbildung 30: Umlaufrate in Abhängigkeit der Kegelstellung und des Bodenvolumenstromes bei $U/U_S=11,4$

Erwartungsgemäß sinken die erzielbaren Umlaufraten mit der Abnahme der freien Querschnittsfläche am Risereintritt, gleichbedeutend der Zunahme der Kegelstellung. Es kann weiters beobachtet werden, dass die Umlaufrate mit zunehmendem Bodenvolumenstrom steigt.

Bei Verringerung der freien Querschnittsfläche am Risereintritt tritt das Phänomen einer ausbleibenden Umlaufrate trotz weiterer Zunahme des Bodenvolumenstromes auf. Grund hierfür mag ein gewisses Überangebot an Fluidisierungsgas sein, was folglich zu einem Partikelmangel am Eintrittsquerschnitt des Risers führt. Diese Vorstellung kann durch den Umstand der steigenden Blasengröße mit der Zunahme der eingebrachten Gasmenge untermauert werden. Größer werdende Blasen führen in der Partikelschüttung zur Porositätszunahme welche das Partikelangebot am Reaktoreintritt mindert.

Zusätzlich sinkt das Bestimmtheitsmaß bei der Bestimmung der Umlaufrate mit steigender Kegelstellung. Dies bedeutet, dass die Abnahme des Druckverlustes in der

Regeneratorwirbelschicht schwankender und somit der Katalysatoreinzug im Bodenbereich ungleichmäßig geschieht, was zu instationären Risertemperaturen führt. Hinsichtlich der Erhöhung von $U/U_S=11,4$ auf $U/U_S=22,8$ wurde aufgrund der signifikanten Umlaufratenminderung bei Kegelstellung 2 auch dieser Arbeitsbereich in die Auswertung miteinbezogen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 31 dargestellt.

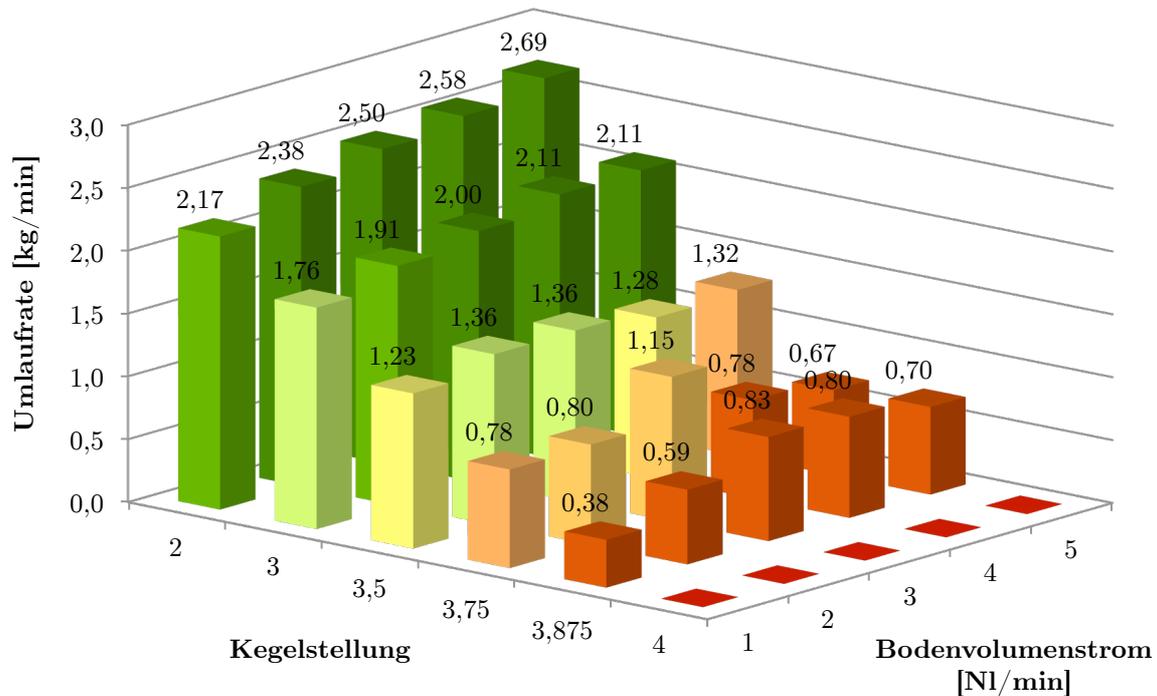


Abbildung 31: Umlaufrate in Abhängigkeit der Kegelstellung und des Bodenvolumenstromes bei $U/U_S=22,8$

Obige Abbildung vermag die in Abbildung 30 gemachten Beobachtungen abermals zu bestätigen. Durch die Verdoppelung des Riservolumenstromes fallen die gemessenen Umlaufraten höher aus, wodurch sich der Einsatzbereich des Kegels etwas erweitert. So sind bei der Kegelstellung 3,875 durchaus messbare Umlaufraten festzustellen.

Das oben beschriebene Phänomen des Partikelmangels am Risereintritt ist hier in ausgeprägter Weise zu beobachten. So kann im Vergleich zu den in Abbildung 30 dargestellten Ergebnissen, wo bei bestimmten Betriebsbedingungen kein Umlauf mehr verzeichnet wurde, eine tatsächlich messbare Abnahme der Umlaufrate verzeichnet werden. Dies tritt ab einem Bodenvolumenstrom von 4Nl/min bei den Kegelstellungen 3,5, 3,75 sowie 3,875 auf.

4.2 Versuchsergebnisse der Crack-Versuche

Nach den erfolgreichen „Trockenversuchen“, bei denen die Fluidisierung mit Luft im Riser den verdampfenden Feedmassenstrom simulierte, soll im Folgenden die Betriebsfähigkeit der Technikumsanlage unter Verwendung von unhydriertem VGO als Einsatzstoff nachgewiesen werden. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass eine Vergleichbarkeit der beiden Fluidisierungsmedien wegen ihrer unterschiedlichen Eigenschaften schwierig ist. So ist beim Einsatz von Luft von einer Volumenkonstanz über die gesamte Riserlänge auszugehen, wohingegen, wie bereits in 3.1.2.1 beschrieben, der Feed bei fortschreitender Weglänge eine Expansion erfährt. Der Katalysator mit dem Handelsnamen Nektor, welcher bei den Umlaufratenmessungen verwendet wurde, fand auch bei den Crack-Versuchen Anwendung.

Tabelle 15 führt jene Betriebsparameter auf, welche bei den Versuchen variiert wurden. Die zugehörigen Betriebseinstellungen sind ebenso vermerkt.

Tabelle 15: Variierte Betriebsparameter bei den Crack-Versuchen

Risermitteltemperatur [°C]	<i>(485); 515; 525; 535; 550</i>
C/O-Verhältnis [1]	<i>12,4; 20,5; 38,6</i>
Feedrate [kg/h]	<i>2,45; 3,05; 3,70</i>

Tabelle 16 enthält die bei den Crack-Versuchen stets gleichbleibenden Anlagenparameter. Die Feedeinleitrohrlänge entspricht dabei der Summe von Δh_2 und Δh_3 , wie dies in Abbildung 10 dargestellt ist.

Tabelle 16: Konstante Betriebsbedingungen bei den Crack-Versuchen

Fluidisierungsgas	<i>Siehe Tabelle 2</i>
Feedeinleitrohrlänge	<i>335mm</i>

Alle im Folgenden angeführten Daten sind im stationären Betriebszustand gemessen worden. Für jeden Messpunkt wurden drei Produktanalysen vorgenommen und die Mittelwerte der einzelnen Ergebnisse gebildet.

Beim Vergleich sämtlicher Messdaten muss berücksichtigt werden, dass nicht alle ausschlaggebenden Betriebsparameter konstant gehalten werden konnten.

4.2.1 Variation der Risermitteltemperatur

Die Risermitteltemperatur ist jene Temperatur im Reaktor, welche aus der Bildung des arithmetischen Mittels zwischen der Risereintritts- und Riseraustrittstemperatur hervorgeht. Die Variation dieser Temperatur wurde bei den beiden Feedraten von 3,70kg/h sowie 2,45kg/h durchgeführt. In 4.2.3 wird beleuchtet, welche Auswirkung die Änderung der Feedrate auf die Crackergebnisse hat.

4.2.1.1 Feedrate 3,70kg/h

Bei einer konstanten Feedrate von 3,70kg/h und der Kegelstellung 3,5 wurde die Variation der Risermitteltemperatur durchgeführt. Diese wurde über die Steuerung der Heizschalen und durch die Verwendung der Kühler geregelt. Tabelle 17 enthält die wichtigsten Betriebseinstellungen.

Tabelle 17: Betriebseinstellungen für die Crack-Versuche bei Variation der Risermitteltemperatur mit einer Feedrate von 3,70kg/h

T_{Riser} [°C]	\dot{m}_{Feed} [kg/h]	C/O [1]	\dot{V}_{Boden} [Nm ³ /min]	Kegel- stellung	Katalysator- masse
515	3,70	11,0	1,5	3,5	~49kg
525		14,8	2,3		
535		16,3	2,3		
550		17,1	1,5		

Es ist ersichtlich, dass bei einer Erhöhung der Risermitteltemperatur das C/O-Verhältnis etwas ansteigt. Der Grund hierfür ist die effizientere Verdampfung des Feeds, wodurch er im weiteren Verlauf schneller und stärker gecrackt wird. Einhergehend nimmt die Katalysator-Umlauftrate zu. Der Bodenvolumenstrom wurde, sofern der Anlagenbetrieb dies zuließ, zweckmäßig angepasst, um diesem Effekt gegenzusteuern.

Die Ergebnisse der Crackversuche bei Variation der Risermitteltemperatur sind im Folgenden dargestellt. Abbildung 32 zeigt die erzielte Produktzusammensetzung, Abbildung 33 führt die Gaskomponentenanteile der Gasfraktion feedbezogen und Abbildung 34 gasbezogen auf.

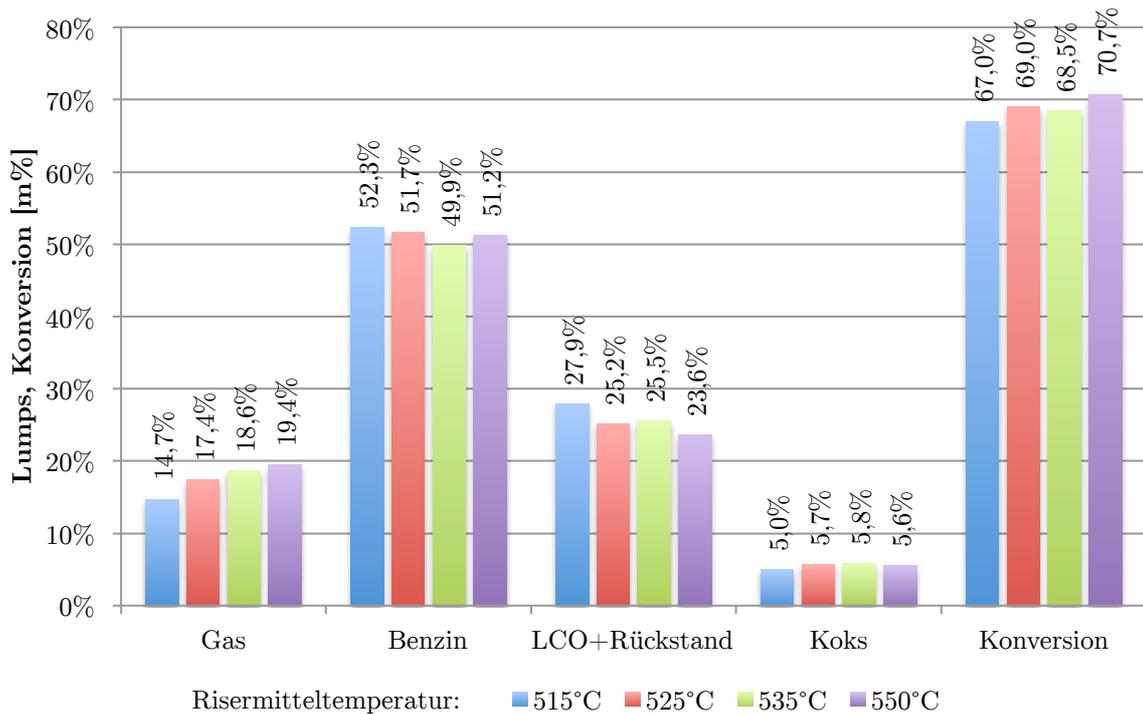


Abbildung 32: Einfluss der Risermitteltemperatur auf die Produktzusammensetzung

Wie obiger Abbildung zu entnehmen ist, steigt der Gasanteil mit dem Ansteigen der Risermitteltemperatur von 14,7% auf 19,4% bei der höchsten Reaktortemperatur. Dafür sind vermutlich zwei Mechanismen verantwortlich. Einerseits nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Cracktemperatur zu, wodurch es zu einem intensiveren Cracken kommt. Andererseits bewirkt, wie zuvor erwähnt, eine erhöhte Temperatur eine gesteigerte Volumenzunahme beim Verdampfen des Feeds, wodurch die Strömungsgeschwindigkeit im Riser zunimmt und mehr Katalysator in den Riser eingezogen wird. Dieses Phänomen bekräftigt das Ansteigen des C/O-Verhältnisses von 11,0 bei 515°C auf 17,1 bei 550°C

Der Rückgang der Benzin- und LCO+Rückstand-Anteile hat den Anstieg des Gasanteiles zur Folge. Dies ist auf das vermehrte Abspalten gasförmiger Kohlenwasserstoffverbindungen von schweren Bestandteilen sowie das intensivere Cracken in kurzkettigere Moleküle bei erhöhten Temperaturen zurückzuführen. Über einen weiteren Reaktionsweg werden zuerst LCO- und Rückstandsmoleküle in Benzin, und diese weiter in gasförmige Moleküle gespalten. Diese Vorstellung vermag den Umstand zu unterstreichen, dass der Benzinanteil bei Temperaturzunahme zuerst von 52,3% bei 515°C auf 49,9% bei 535°C abnimmt, dann jedoch bei 550°C wieder leicht auf 51,2% ansteigt. Hier ist anscheinend ein Punkt erreicht, an dem LCO und Rückstand vermehrt zu Benzin gecrackt werden, allerdings nicht weiter in gasförmige Produkte.

Der Koksanteil steigt bei einer Temperaturerhöhung von 5,0% bei 515°C auf 5,7% bei 525°C, um dann in etwa auf diesem Wert zu verharren. Er kann als annähernd konstant betrachtet werden.

Der Konversionsgrad steigt von 67,0% auf 70,7% an. Dieses Plus von 3,7% erklärt sich dadurch, dass bei einem höheren Temperaturniveau mehr Energie vorhanden ist, um Kohlenwasserstoffe zu spalten, welche eine besondere Stabilität gegenüber den Crackreaktionen aufweisen.

Folgende Abbildung zeigt, dass, bezogen auf den Einsatz, so gut wie alle Anteile des gasförmigen Produktes bei Erhöhung der Risermitteltemperatur ansteigen.

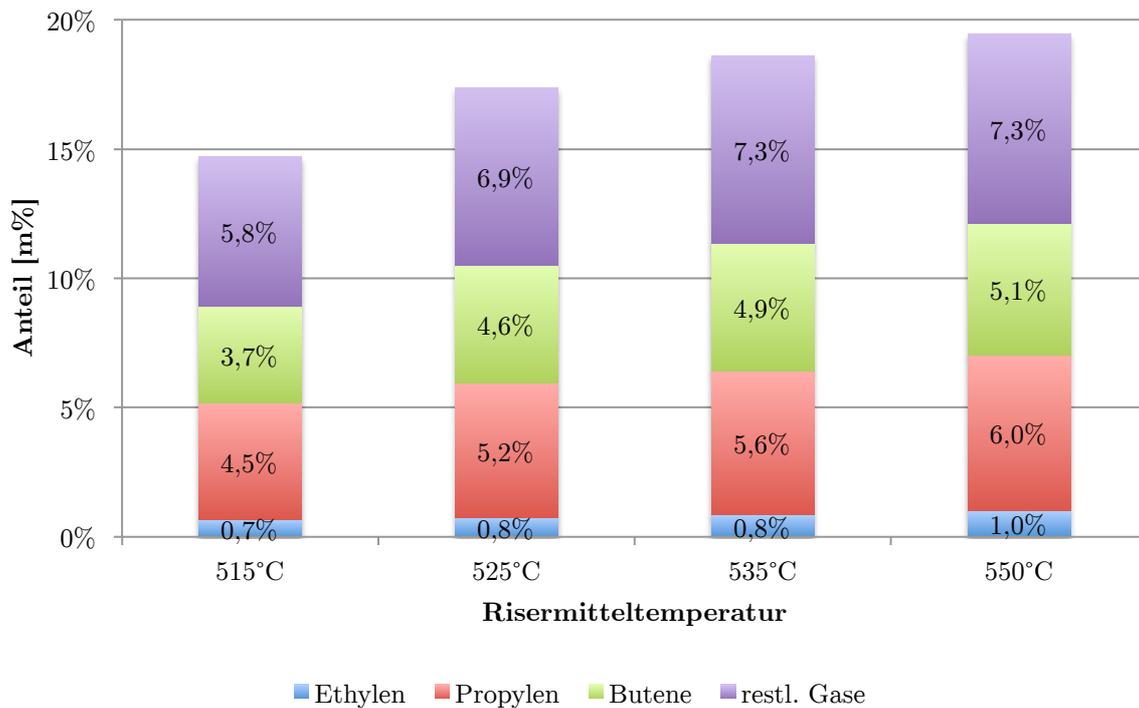


Abbildung 33: Einfluss der Risermitteltemperatur auf die Gaskomponentenanteile (feedbezogen)

Abbildung 34 stellt die gasbezogenen Anteile gewisser gasförmiger Produkte bei den verschiedenen Risermitteltemperaturen dar. Es kann beobachtet werden, dass keine signifikante Änderung hinsichtlich der Gaszusammensetzung zu verzeichnen ist und sich die Anteile nur in kleinen Bereichen verändern.

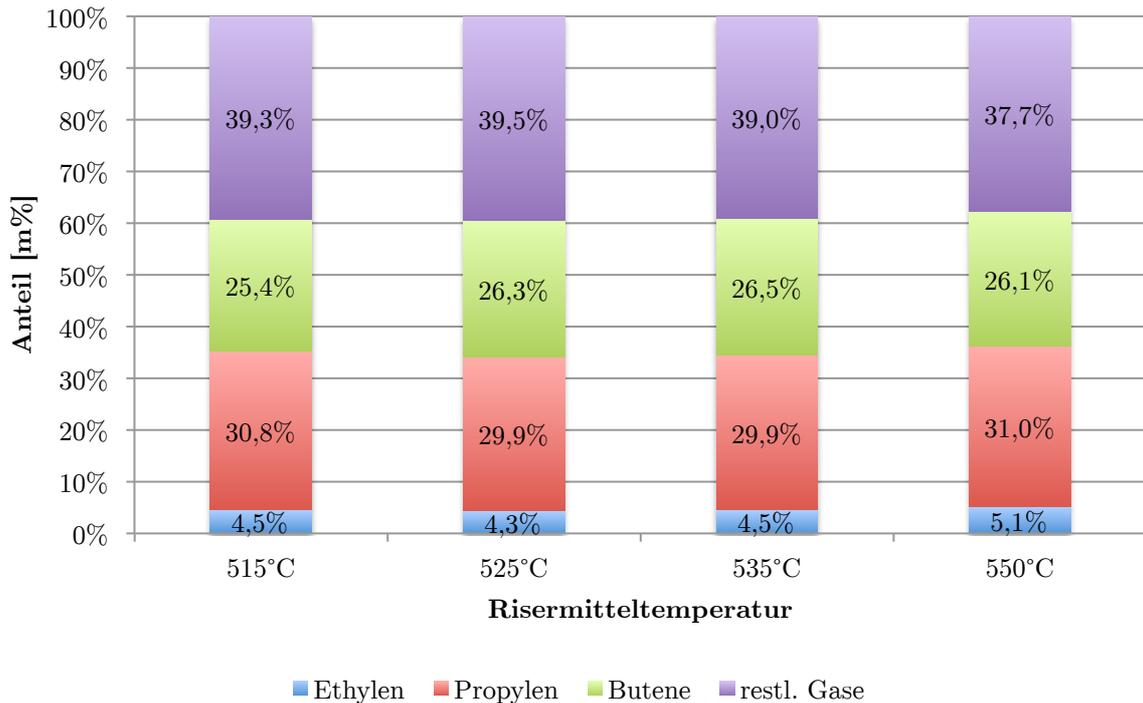


Abbildung 34: Einfluss der Risermitteltemperatur auf die Gaskomponentenanteile (gasbezogen)

4.2.1.2 Feedrate 2,45kg/h

Diese Variation der Risermitteltemperatur wurde bei einer konstanten Feedrate von 2,45kg/h durchgeführt. Bei einigen Reaktortemperaturen war ein alter Kegel in Verwendung, wodurch diesen Versuchen keine vergleichbare Kegelstellung zugeordnet werden kann. Die benötigten Crack-Temperaturen wurden abermals über die Steuerung der Heizschalen und durch die Verwendung der Kühler geregelt. Tabelle 18 enthält die wichtigsten Betriebseinstellungen.

Tabelle 18: Betriebseinstellungen für die Crack-Versuche bei Variation der Risermitteltemperatur mit einer Feedrate von 2,45kg/h

T_{Riser} [°C]	\dot{m}_{Feed} [kg/h]	C/O [1]	\dot{V}_{Boden} [Nl/min]	Kegel- stellung	Katalysator- masse
485	2,45	6,0	3	3,5	~49kg
515		10,7	3	Alter Kegel	~40kg
525		15,5	3		
535		12,9	3		
550		12,4	1,1	3,5	~49kg

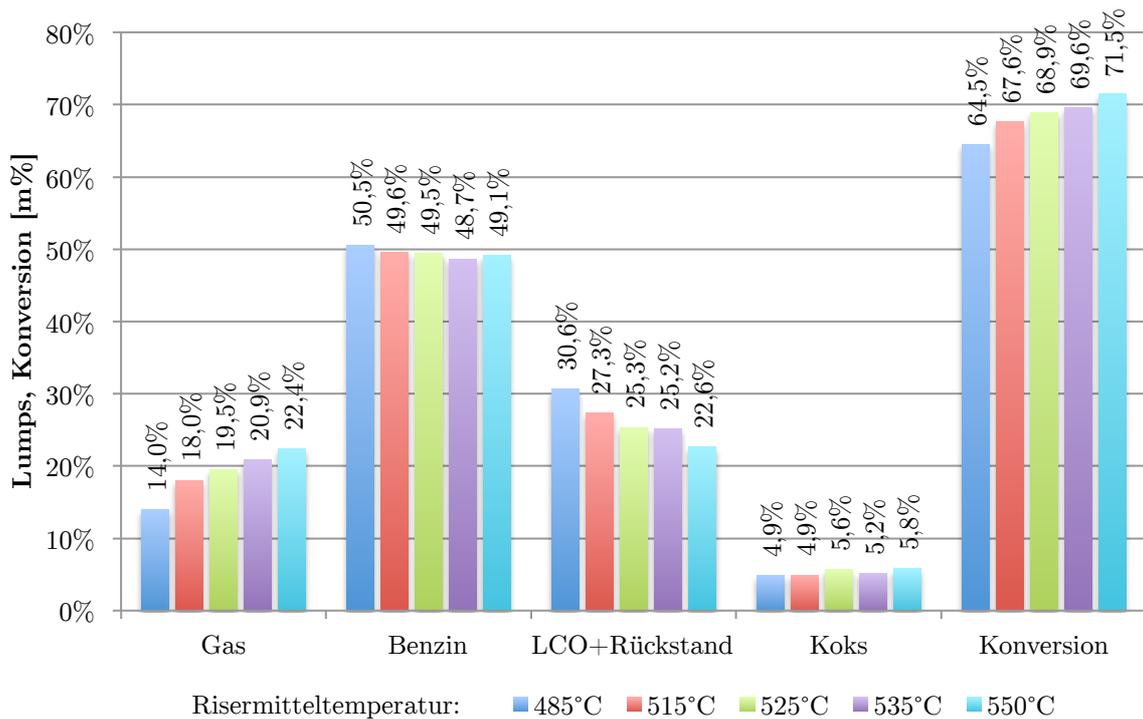


Abbildung 35: Einfluss der Risermitteltemperatur auf die Produktzusammensetzung

Die in Abbildung 35 dargestellten Ergebnisse bestätigen die aus Abbildung 32 gewonnenen Erkenntnisse. Mit steigender Risermitteltemperatur nimmt der Gasanteil im Produkt zu, einhergehend sinken die Anteile an Benzin sowie LCO+Rückstand.

In diesem Fall stellt sich ein abermals ein Minimum hinsichtlich der Benzinausbeute bei einer Temperatur von 535°C ein. Dieses konnte bei der gleichen Temperatur bei höherer Feedrate beobachtet werden.

Der Koksanteil bleibt über den gesamten Temperaturbereich in etwa konstant, wie dies schon aus Abbildung 32 hervorgeht.

Durch den erweiterten Bereich der Temperaturvariation lässt sich die Änderung der Konversion noch deutlicher erkennen. Vor allem bei der Temperaturabsenkung auf 485°C erfährt sie eine deutliche Minderung um 3,1% auf 64,5%.

Abbildung 36 zeigt die feedbezogenen Gaskomponentenanteile bei Variation der Risermitteltemperatur. Wie schon aus Abbildung 34 hervorgeht, sind mit steigender Risermitteltemperatur bei sämtlichen Gaskomponentenanteilen Zuwächse zu verzeichnen.

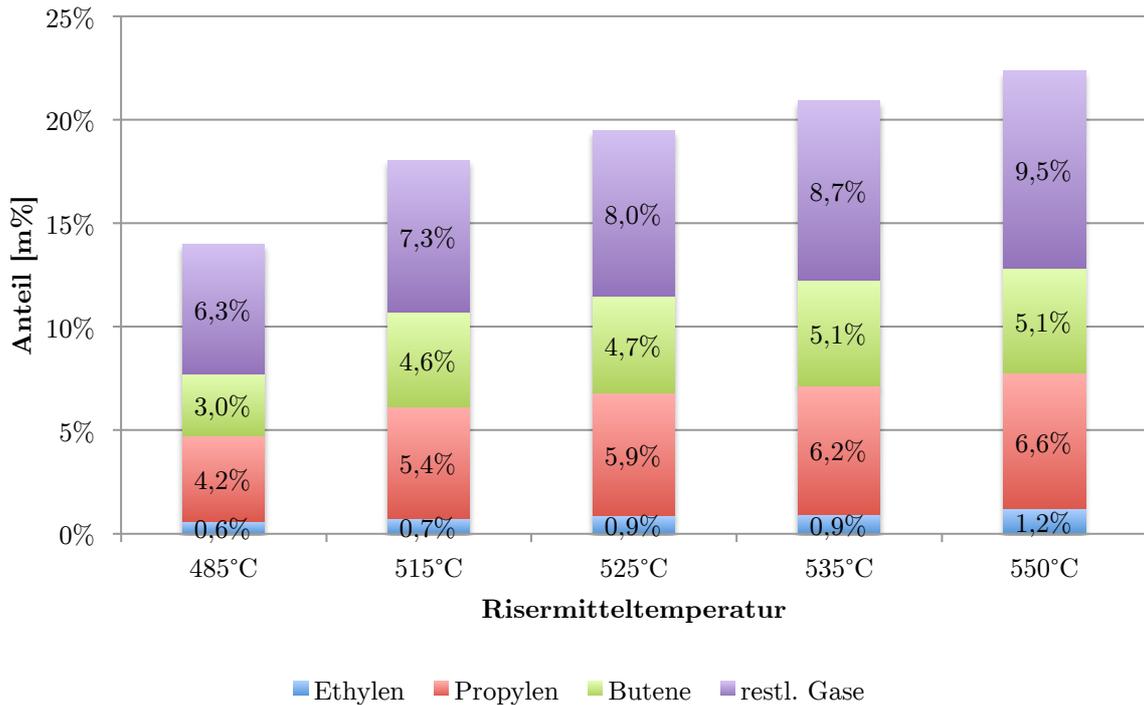


Abbildung 36: Einfluss der Risermitteltemperatur auf die Gaskomponentenanteile (feebezogen)

Die Gaszusammensetzung, dargestellt in Abbildung 37, ändert sich bei der Variation der Cracktemperatur hinsichtlich der wirtschaftlich interessanten Komponenten marginal. Lediglich die Anteile an Butenen und der restlichen Gase sind leichten Schwankungen unterworfen.

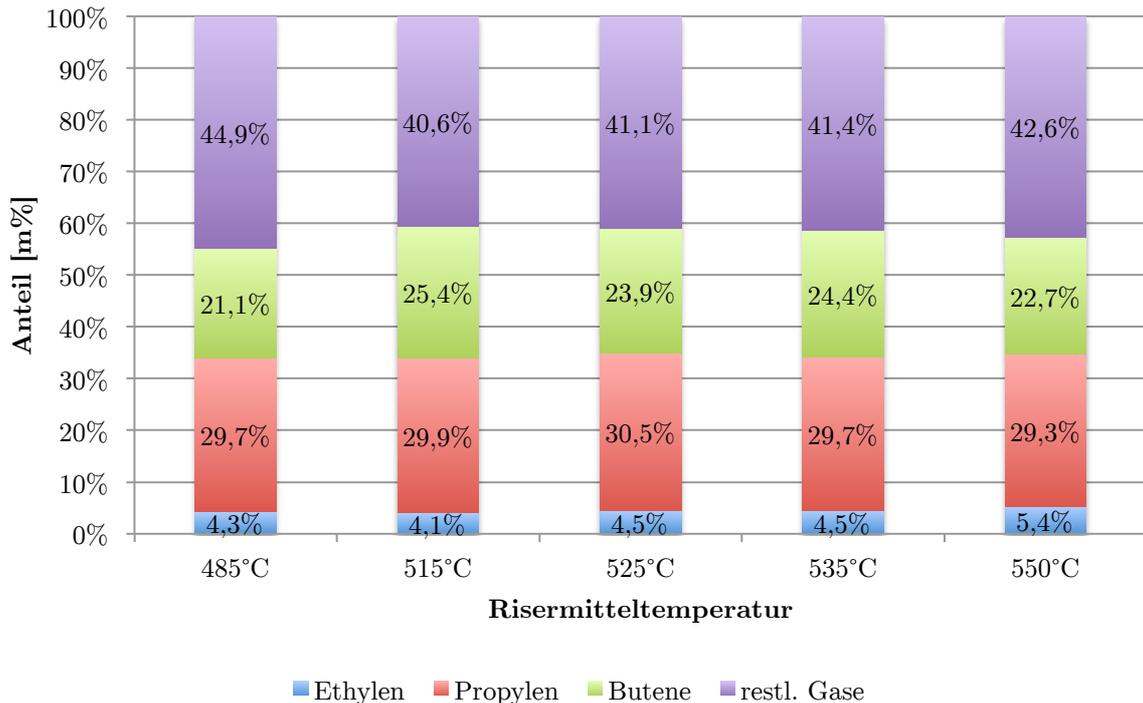


Abbildung 37: Einfluss der Risermitteltemperatur auf die Gaskomponentenanteile (gasbezogen)

Bei Betrachtung der Ergebnisse hinsichtlich der unterschiedlichen Feedraten kann grundsätzlich beobachtet werden, dass mit der Abnahme der Feedrate eine leichte Abnahme des Benzinanteiles sowie eine Zunahme des Gasanteiles einhergeht. Für eine detaillierte Analyse der Auswirkung der Feedratenvariation auf die Crack-Ergebnisse sei auf 4.2.3 verwiesen.

4.2.2 Variation des C/O-Verhältnisses

Sämtliche Versuche bezüglich der Variation des C/O-Verhältnisses wurden bei einer Risermitteltemperatur von 550°C und einer Feedrate von 2,45kg/h durchgeführt. Die Änderung des C/O-Verhältnisses wurde durch drei Maßnahmen erreicht:

- Änderung der in der Anlage befindlichen Katalysatormasse
- Änderung der Bodenfluidisierung
- Änderung der Kegelstellung

Tabelle 19 enthält die wichtigsten Betriebseinstellungen zu den erzielten C/O-Verhältnissen.

Tabelle 19: Betriebseinstellungen für die Crack-Versuche bei Variation des C/O-Verhältnisses

C/O [1]	T _{Riser} [°C]	m _{Feed} [kg/h]	V̇ _{Boden} [Nl/min]	Kegel- stellung	Katalysator- masse
12,4	550	2,45	1,1	3,5	~49kg
20,5			2,5	0	~61kg
38,6			3,5	0	~71kg

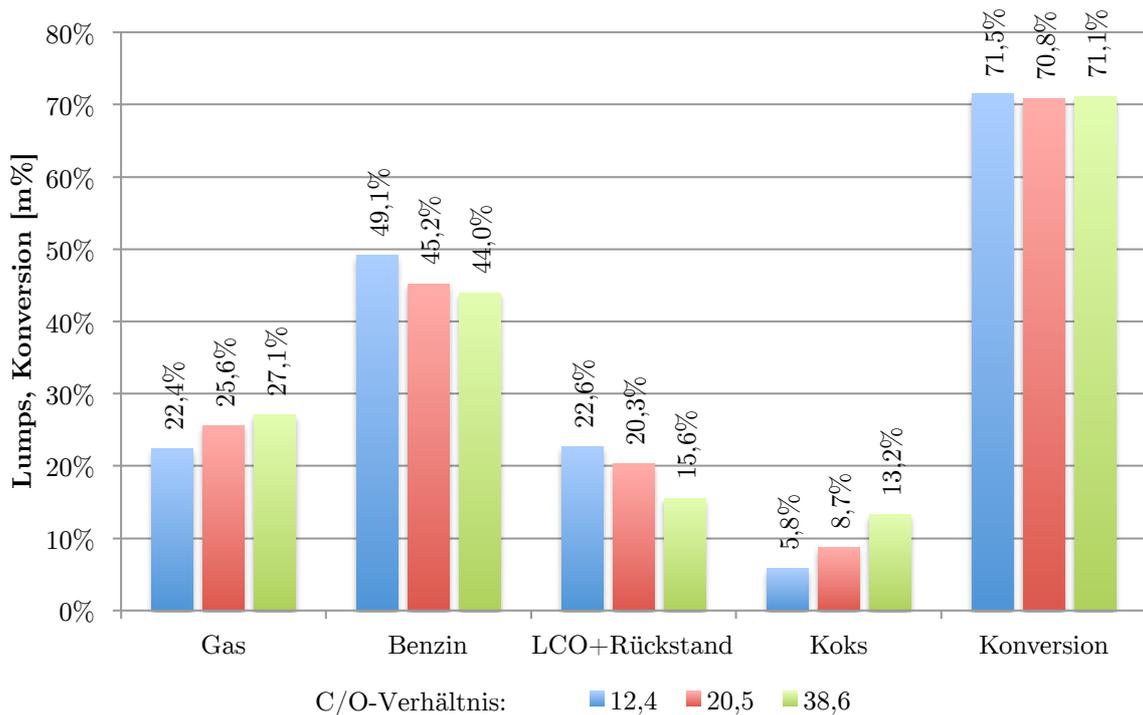


Abbildung 38: Einfluss des C/O-Verhältnisses auf die Produktzusammensetzung

Abbildung 38 ist zu entnehmen, dass die Änderung des C/O-Verhältnisses praktisch keinen Einfluss auf den Konversionsgrad hat. Er beträgt bei den in Tabelle 19 angeführten Betriebsbedingungen etwa 71%. Wegen der stets gleichbleibenden Feedrate bedeutet dies, dass schwer spaltbare Verbindungen trotz des vermehrten Einsatzes von Katalysator nicht gecrackt werden können.

Weiters ist gut zu erkennen, dass der Gasanteil mit steigendem C/O-Verhältnis zunimmt. Er steigt von 22,4% bei C/O=12,4 auf schlussendlich 27,1% bei C/O=38,6.

Der Grund hierfür liegt in dem erhöhten Angebot an aktiven Katalysatorzentren im Reaktor, wodurch einzelne Kohlenwasserstoffmoleküle intensiver gecrackt werden.

Aus dem Anstieg des Gasanteiles folgt ein Rückgang der Produkte Benzin sowie LCO+Rückstand. Der Benzinanteil sinkt um deutliche 5,1%.

Noch erheblicher fällt die Zunahme des Koksanteiles aus, welcher von 5,8% auf 13,2% ansteigt. Dieser Anstieg des Koks-Anteiles hat vermutlich zwei Gründe:

- Die kurzen, gasförmigen Kohlenwasserstoffe benötigen mehr Wasserstoff je Kohlenstoff. Um den erhöhten H₂-Bedarf bei einem steigenden Gasanteil decken zu können, sinkt der H₂-Gehalt anderer Kohlenwasserstoffe. Es entsteht mehr Koks.
- Bei höheren C/O-Verhältnissen kommt es zu erhöhten Umlaufraten. Der vermehrte Katalysatormassenstrom kann beim Siphon unerwünschterweise Produktgas in den Regenerator verschleppen. Wie bereits in 3.3.3 beschrieben, geschieht die Berechnung des Koksanteiles mit Hilfe der im Regeneratorabgas gemessenen CO-, CO₂- und O₂-Konzentrationen. Wird nun das mitgeschleppte Produktgas im Regenerator abgebrannt, so kommt es zur Beeinflussung der eben genannten Konzentrationen. Die durch die Verbrennung des Produktgases entstehenden Abgase gehen so fälschlicherweise in die Bilanz des Koksanteiles ein.

Wie stark sich die Einflüsse dieser beiden Phänomene auf den Koksanteil auswirken, kann im Zuge dieser Arbeit nicht ausreichend beurteilt werden.

Nicht nur die Quantität sondern auch die Qualität des Produktgases ändert sich bei der Variation des C/O-Verhältnisses. Bezieht man die erzielten Anteile der Gaskomponenten auf den Einsatz, so ergibt sich der in Abbildung 39 dargestellte Sachverhalt.

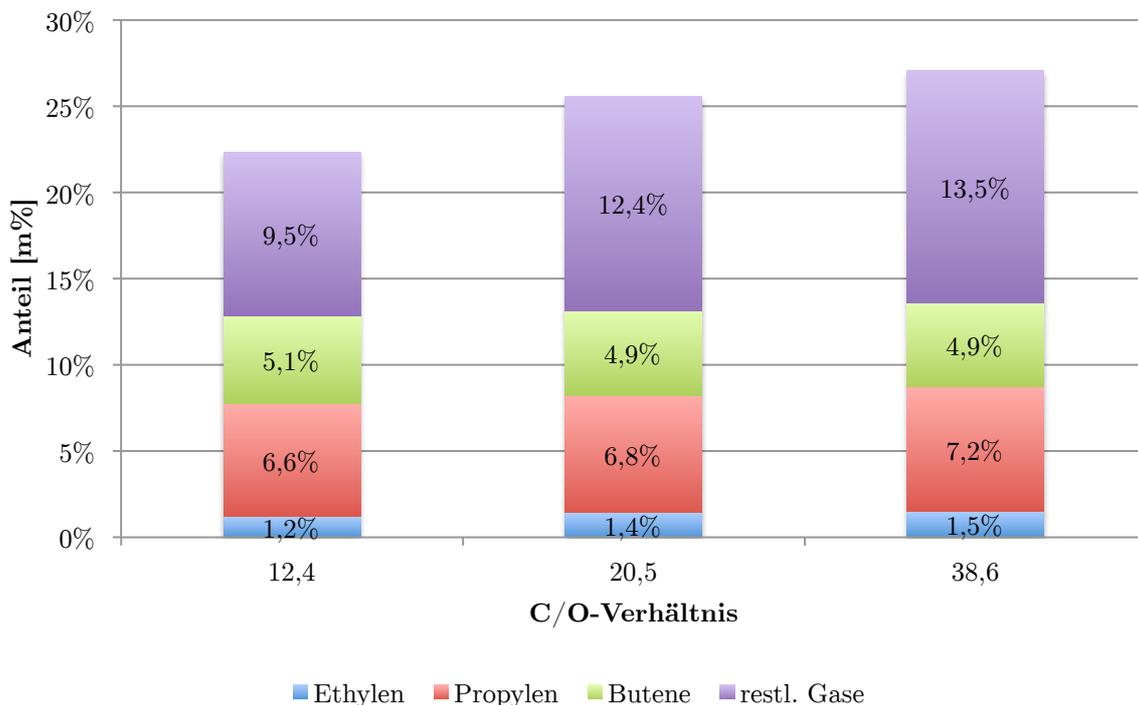


Abbildung 39: Einfluss des C/O-Verhältnisses auf die Gaskomponentenanteile (feedbezogen)

Der Anteil der Butene sowie der des Ethylens bleibt weitgehend unverändert. Ein leichter Anstieg von 6,6% auf 7,2% kann bei Propylen verzeichnet werden. Der Anteil der restlichen Gase nimmt im selben Bereich um 3,9% zu.

Im Vergleich zu Abbildung 39 stellt Abbildung 40 die auf das Produktgas bezogenen Gaskomponentenanteile dar.

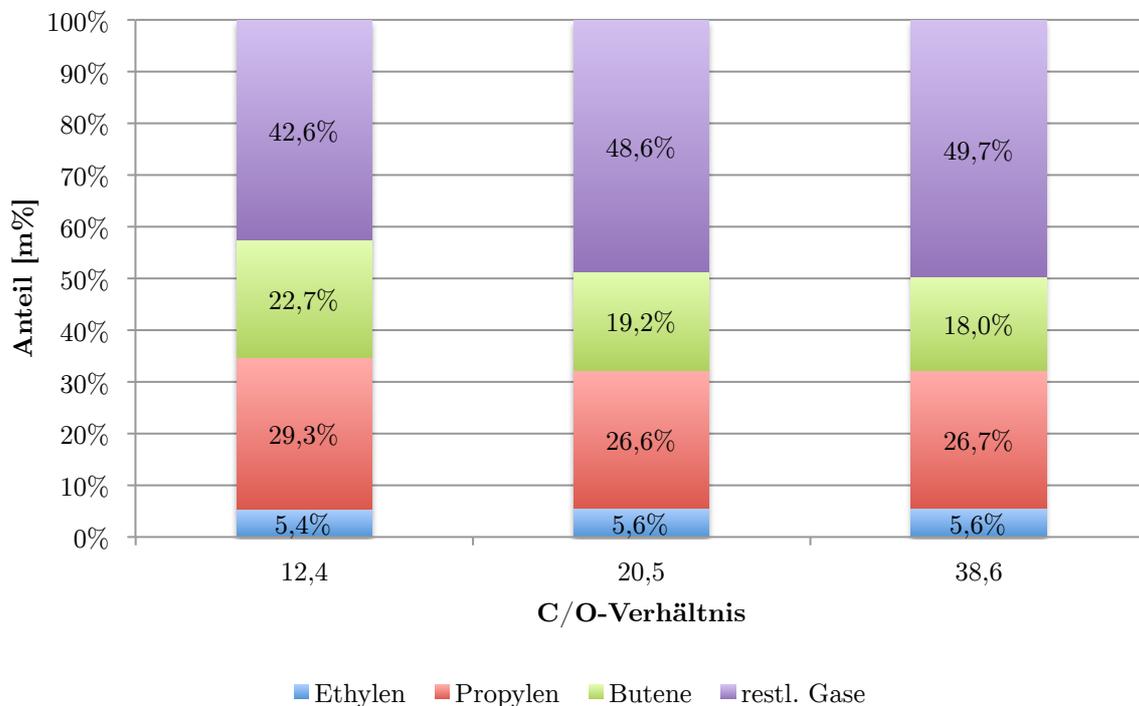


Abbildung 40: Einfluss des C/O-Verhältnisses auf die Gaskomponentenanteile (gasbezogen)

Dabei fällt auf, dass trotz der geringeren Produktion von gasförmigen Komponenten bei einem C/O-Verhältnis von 12,4 die Ausbeute an Propylen und der Butene höher ausfällt, als jene bei erhöhtem C/O-Verhältnis. Die Ethylenausbeute bleibt im gesamten Variationsbereich in etwa konstant.

Die Erhöhung von C/O=20,5 auf C/O=38,6 bewirkt eine marginale Veränderung der gasbezogenen Gaskomponentenanteile.

Grundsätzlich kann beobachtet werden, dass zwar die Gasausbeute bei zunehmendem C/O-Verhältnis zunimmt, die Gasqualität allerdings etwas schlechter ausfällt.

4.2.3 Variation der Feedrate

Mit der Variation der Feedrate geht die Beeinflussung der Gasverweilzeit im Riser einher. So kann rückgeschlossen werden, dass sich bei einer Feedratenerhöhung die Verweilzeit verringert.

Tabelle 20 gibt einen Überblick hinsichtlich der eingestellten Betriebsparameter für die Crackversuche bei Variation der Feedrate, welche über die eingestellte Leistung der Feedpumpe geregelt wurde.

Es ist ersichtlich, dass bei Erhöhung der Feedrate einhergehend das C/O-Verhältnis ansteigt. Der Grund hierfür liegt in der in 3.1.2.1 beschriebenen Expansion des Feeds. Mit dem Anstieg der Feedraten wurde der Bodenvolumenstrom angepasst, um einen stabilen Anlagenbetrieb zu gewährleisten.

Tabelle 20: Betriebseinstellungen für die Crackversuche bei Variation der Feedrate

\dot{m}_{Feed} [kg/h]	T_{Riser} [°C]	C/O [1]	\dot{V}_{Boden} [Nm ³ /min]	Kegel- stellung	Katalysator- masse
2,45	550	12,4	1,1	3,5	~49kg
3,05		14,9	1,3	3,5	
3,70		17,1	1,5	3,5	

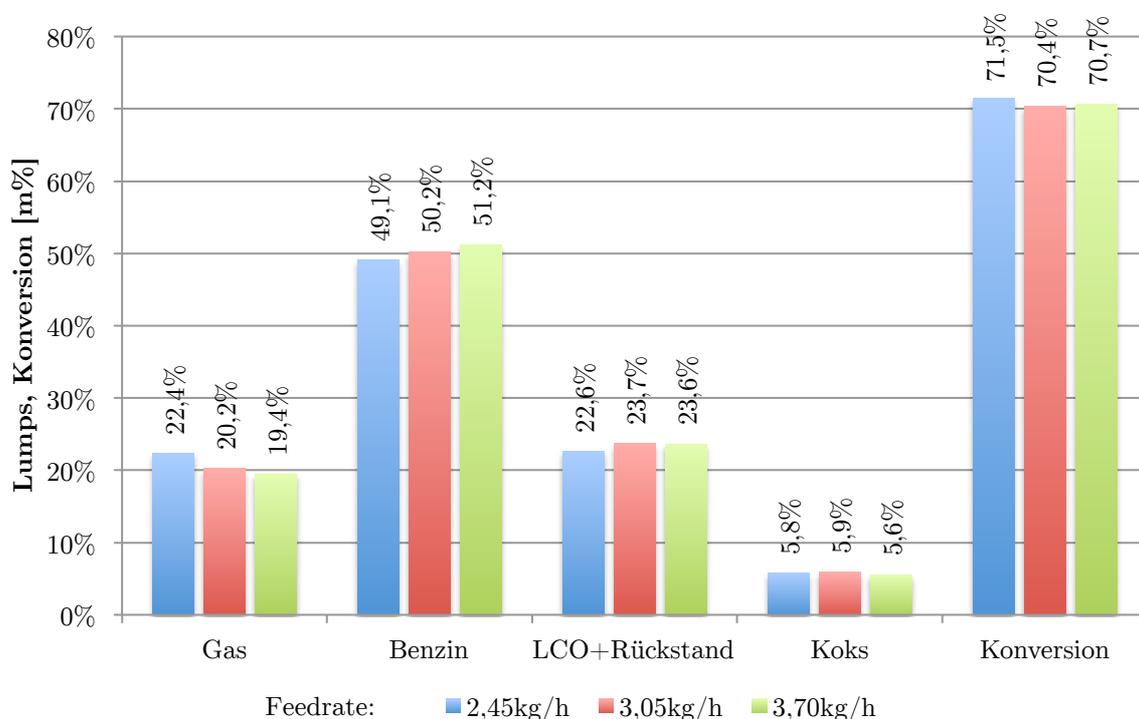


Abbildung 41: Einfluss der Feedrate auf die Produktzusammensetzung

Abbildung 41 illustriert die Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von der Feedrate.

Mit der Zunahme der Feedrate, und damit auch des C/O-Verhältnisses, nimmt der Produktgasanteil sukzessive ab. Mit der Abnahme der Gasfraktion korreliert die leichte Zunahme der Benzin- sowie der LCO+Rückstand-Fraktion.

Hinsichtlich der beobachteten C/O-Verhältnisse widerspricht sich das soeben betrachtete Ergebnis jenem aus 4.2.2. Dort zeigte sich mit steigendem C/O-Verhältnis eine deutliche Zunahme des Gasanteiles einhergehend mit der Abnahme der Benzin- und LCO+Rückstand-Anteile.

Bei gesteigerter Feedrate kommt es durch die erhöhte Strömungsgeschwindigkeit zu einer Verweilzeitverkürzung der Kohlenwasserstoffe im Riser und korrelierend zu weniger intensivem Cracken. Zwar führt ein höheres C/O-Verhältnis zu einem vermehrten Angebot an aktiven Katalysatorzentren, wodurch ein intensiveres Cracken in kürzere Kohlenwasserstoffmoleküle gefördert wird, doch der Effekt der Verweilzeitverkürzung bei zunehmender Feedrate wiegt offensichtlich stärker.

Würde das C/O-Verhältnis bei der Feedratenerhöhung drastischer ansteigen als dies bei diesen Versuchen der Fall war, so könnten sich die eben beschriebenen Effekte eventuell ausgleichen oder sogar umkehren. Diese Zusammenhänge geben Einblick in die Komplexität des Zusammenspiels sämtlicher Betriebsparameter bezüglich des FCC-Prozesses.

Der Koksanteil kann als konstant betrachtet werden. Im Mittel beträgt dieser zirka 5,7%.

Die Konversion unterliegt leichten Schwankungen, kann aber, wie auch der Koksanteil, als konstant angesehen werden.

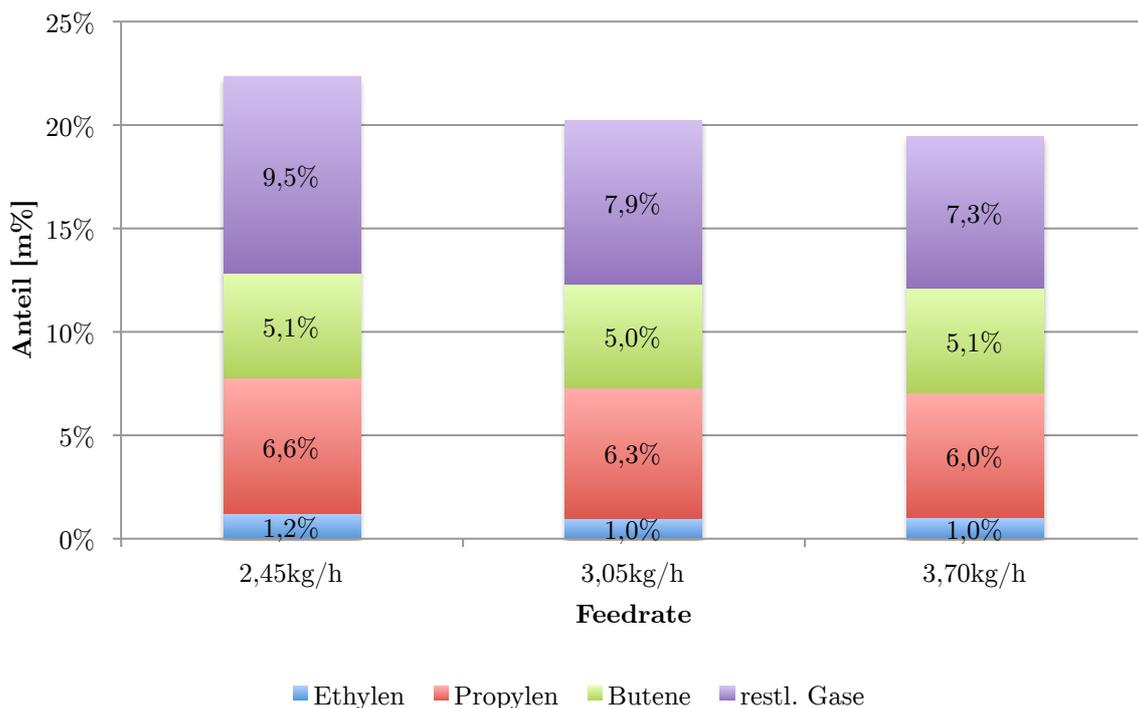


Abbildung 42: Einfluss der Feedrate auf die Gaskomponentenanteile (feedbezogen)

Mit obiger Abbildung zeigt sich, dass die Feedrate kaum einen Einfluss auf den Anteil an wirtschaftlich interessanten Gasen im Produkt hat. So bleibt etwa der Ethylenanteil bei ungefähr 1%, die Butene bei zirka 5%. Der Propylenanteil nimmt leicht ab.

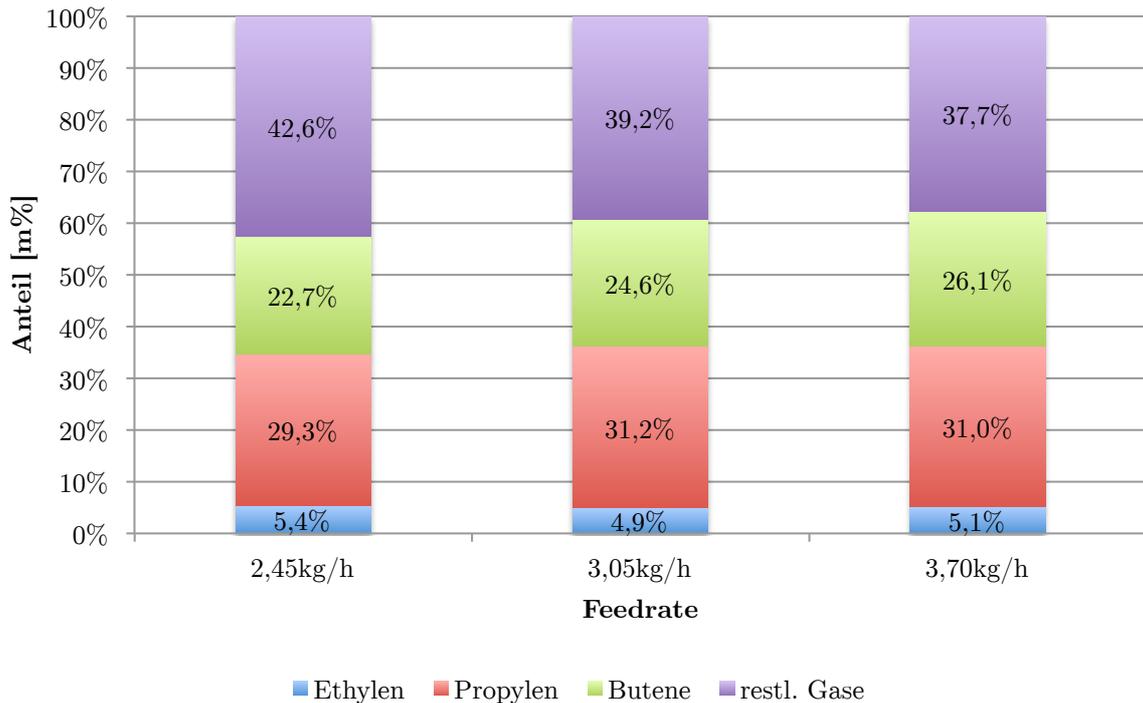


Abbildung 43: Einfluss der Feedrate auf die Gaskomponentenanteile (gasbezogen)

Die Zusammensetzungen der gasbezogenen Produktgase sind in Abbildung 43 dargestellt.

Wie bei der Variation des C/O-Verhältnisses bleibt der Anteil des Ethylens relativ konstant und nimmt bei dieser Variation einen Wert von etwa 5% an. Dies ist wahrscheinlich auf die Risermitteltemperatur von 550°C zurückzuführen.

Der Propylenanteil steigt zwischen den ersten beiden Messpunkten von 29,3% auf 31,2% um beim letzten Messpunkt, bei einer Feedrate von 3,70kg/h, auf etwa diesem Wert zu verbleiben.

Insgesamt nimmt also die Qualität des gasförmigen Produktes mit steigender Feedrate zu, wenn auch die Quantität des erzeugten Gases sinkt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Erste Versuche haben gezeigt, dass an der FCC-Pilotanlage eine Tendenz zu hohen Umlaufraten herrscht, wodurch die Einstellung eines zufriedenstellenden C/O-Verhältnisses nur bedingt möglich ist. Die zahlreichen Katalysator-Umlaufratenmessungen sollen daher vor allem Auskunft über die Wirksamkeit und den Arbeitsbereich eines neu konstruierten Kegels zur Umlaufratenminderung geben. Mit dem Kegel erfolgt die Einstellung der freien Querschnittsfläche am Risereintritt. Als weitere Option zur Umlaufratenreduktion kam ein installiertes Baffle im Bodenbereich der Pilotanlage zum Einsatz, dessen Auswirkung darzustellen war. Die Abhängigkeit des Katalysator-Umlaufes von der eingesetzten Katalysatormasse soll ebenfalls beleuchtet werden.

Die korrelierenden Crack-Versuche sollen Auskunft über das erzielte Produktspektrum bei Variation der Risermitteltemperatur, des C/O-Verhältnisses sowie der Feedrate geben.

Die Versuchsergebnisse der Umlaufratenmessungen mit dem modifizierten Kegel zeigen, dass eine zweckmäßige Minderung des Katalysatoreinzuges am Risereintritt möglich ist und geringe, stationäre Umlaufraten von etwa 0,4kg/min im Versuchsbetrieb erzielt werden können. Vor allem im Kegelstellungsbereich von 2-4 ist, in Abhängigkeit der gewählten Prozessparameter, die deutlichste Abnahme der Katalysator-Umlaufrate zu verzeichnen. Der Arbeitsbereich des neuen Kegels konnte bei den Riservolumenströmen von 10Nl/min sowie 20Nl/min und bei Bodenvolumenströmen im Bereich von 1-5Nl/min nachgewiesen werden.

Weiters konnte beobachtet werden, dass die konstruktive Maßnahme in Form eines Baffles im Bodenbereich der Anlage zwar eine gewisse Umlaufratenminderung ab einem gewissen Riservolumenstrom herbeiführen kann, allerdings erhebliche Temperaturschwankungen von 20-30°C im Reaktor die Folge sind. Diese Maßnahme ist damit nicht optimal für den Anlagenbetrieb geeignet.

Eine weitere, einfache Beeinflussung der Katalysator-Umlaufrate ist durch die Variation der in der Anlage befindlichen Katalysatormasse möglich. Die maximale Masse bei den Versuchen betrug etwa 72kg und wurde in 5kg-Schritten bis zu einem Minimum von 12kg abgesenkt. Mit der Massenabnahme geht die Abnahme der Umlaufrate einher. Ab einer Katalysatormasse von 17kg konnte praktisch kein Umlauf mehr verzeichnet werden. Weiters stellte sich heraus, dass mit der Katalysatormasse von 49kg ein stabiler Anlagenbetrieb mit möglichst geringen Umlaufraten gewährleistet werden kann.

Durch die soeben erwähnten Maßnahmen war es möglich, das C/O-Verhältnis im Bereich von etwa 10-40 zu variieren.

Im Rahmen der Crack-Versuche wurde eine Variation der Risermitteltemperatur im Bereich von 515-550°C bei einer Feedrate von 3,70kg/h und im Bereich von 485-

550°C bei einer Feedrate von 2,45kg/h durchgeführt. Beide Versuchsreihen zeigten, dass der Gasanteil sowie die Konversionsrate mit der Temperaturerhöhung ansteigen, während die Benzin- und LCO+Rückstand-Anteile absinken. Der Koksanteil sowie die Qualität des gewonnenen Produktgases können als konstant betrachtet werden. Die Auswirkung der Feedratenvariation konnte in separaten Crack-Versuchen beleuchtet werden. Einhergehend mit der Zunahme der Reaktionstemperatur kam es allerdings zum Anstieg des C/O-Verhältnisses, welches, wie in weiteren Versuchen gezeigt werden konnte, ebenso Auswirkungen auf das erzielte Produktspektrum hat.

Folglich wurde eine Variation des C/O-Verhältnisses im Bereich von etwa 12-39 durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, dass der Konversionsgrad über den gesamten Variationsbereich annähernd konstant bleibt. Ein Überangebot an Katalysator vermag also nicht schwer spaltbare Verbindungen aufzubrechen. Zwar steigt der Gasanteil mit zunehmendem C/O-Verhältnis, aber die Gasqualität und damit die Anteile der wirtschaftlich interessanten Bestandteile, vor allem an Propylen und der Butene, nehmen ab. Weiters kommt es zu einem Rückgang des Benzin- und LCO+Rückstand-Anteile sowie zu einem signifikanten Anstieg des Koksanteiles. Ursache für die vermehrte Koksproduktion ist vermutlich die Verarmung bestimmter Produktkomponenten an Wasserstoff durch den erhöhten Wasserstoffbedarf des bevorzugt gebildeten, gasförmigen Produktes. Zusätzlich könnte eine Produktgas-Leckage vom Siphon in den Regenerator den Koksanteil fälschlicherweise in die Höhe treiben. Wie stark sich dieser Leckagestrom auf den berechneten Koksanteil auswirkt, kann nur durch weiterführende Experimente in Form einer Variation der Siphonfluidisierung bestimmt werden.

Crack-Versuche bei den Feedraten von 2,45kg/h, 3,05kg/h und 3,70kg/h konnten darlegen, dass das Produktspektrum hauptsächlich eine Verschiebung hinsichtlich der Gas- und Benzinanteile erfährt. So nimmt der Gasanteil mit der Zunahme der Feedrate ab, während der Benzinanteil zunimmt. LCO+Rückstand- sowie der Koksanteil bleiben, wie auch die Konversionsrate, weitgehend konstant. Die Qualität des Produktgases nimmt mit einer Feedratensteigerung zu.

Abschließend sei abermals darauf hingewiesen, dass durch die Kombination der hier angewandten Maßnahmen wie die Variation der Kegelstellung, der Bodenfluidisierung sowie des Katalysator-Füllstandes oder ferner der Länge des Feedeinleitrohres das C/O-Verhältnis in einem relativ großen Bereich effizient gesteuert werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] Peter Bielansky, *Alternative Feedstocks in Fluid Catalytic Cracking*.: Dissertation, Technische Universität Wien, 2012.
- [2] Reza Sadeghbeigi, *Fluid Catalytic Cracking Handbook*.: Gulf Professional Publishing, Houston, TX, 2000.
- [3] Fritz Pass, "Verarbeitung von Erdöl (Raffinerietechnik)," in *Chemische Technologie Band 5, Organische Technologie*.: Carl Hanser Verlag, München Wien, 1981, Sonderdruck.
- [4] Matthias Swoboda, Katalytische Spaltung von Vakuumgasöl unter Verwendung von seltenerdenreduzierten Katalysatoren.: Diplomarbeit, Technische Universität Wien, 2012.
- [5] E. Nicholson, "Patent-Nr.: 2,514,288," Schutzrecht, Juli 1950. (Application 1942).
- [6] J.R. Grace, A.A. Avidan, and T.M. Knowlton, *Circulating Fluidized Beds*.: Blackie Academic and Professional, 1997.
- [7] Hermann Hofbauer, *Wirbelschichttechnik*.: TU Wien - Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften, 2011. Unterlagen zur Vorlesung.
- [8] Jamshid Khorshidi and Hassan Davari, "Experimental Study of Drying Process of COLZA Seeds in Fluidized Bed Dryer by Statistical Methods," *Advances in Chemical Engineering and Science*, vol. 2, no. 1, pp. 129-135, 2012.
- [9] Josef Fimberger, Untersuchungen zur Beurteilung der Betriebsfähigkeit einer Katalytischen Crackanlage mit intern zirkulierender Wirbelschicht.: Diplomarbeit, Technische Universität Wien, 2013.
- [10] Alexander Reichhold, *Entwicklung von Reaktions/Regenerationssystemen für Adsorptions/Desorptionsprozesse und für katalytisches Cracken auf der Basis von intern zirkulierenden Wirbelschichten*.: Dissertation, Technische Universität Wien, 1996.
- [11] Grace Davison. FCC Technology Workshop, 21.-23. September 2010. Worms. Vortragsunterlagen.
- [12] Benjamin Lukitsch, Parameterstudie zur katalytischen Spaltung von unhydriertem Vakuumgasöl in der Wirbelschicht.: Bachelorarbeit, Technische Universität Wien, 2014.

Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bedeutung
A	m ²	Querschnittsfläche
Ar	1	Archimedes-Zahl
c _w	1	Widerstandsbeiwert
d	m	Durchmesser
d _{SV}	m	Sauterdurchmesser
ε	1	Porosität
g	m/s ²	Erdbeschleunigung
Δh ₁	m	Höhendifferenz zwischen Regenerator-Wirbelbetthöhe und Feedeinleitrohrende
Δh ₂	m	Höhendifferenz zwischen Feedeinleitrohrende und Riserrohranfang
Δh ₃	m	Höhendifferenz zwischen Riserrohranfang und Bodenplatte
H	m	Betthöhe der Wirbelschicht
m	kg	Masse
\dot{m}	kg/s	Massenstrom
μ	Pa·s	Dynamische Viskosität
Δp	Pa	Druckverlust
Re	1	Reynolds-Zahl
ρ	kg/m ³	Dichte
t	s	Zeit
T	°C	Temperatur
U	m/s	Leerrohrgeschwindigkeit
U _L	m/s	Lockerungsgeschwindigkeit
U _S	m/s	Schwebegeschwindigkeit
\dot{V}	l/min	Volumenstrom

Indizes

Zeichen	Bedeutung
a	außen
G	Gas
i	innen
L	Lockerungspunkt
P	Partikel
Reg	Regenerator
Rück	Rückführbereich
S	Schwebepunkt

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
C	Kohlenstoff
C/O	Katalysator/Öl-Verhältnis
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FID	Flammenionisationsdetektor
GSO	Geklärtes Sumpföl
H	Wasserstoff
HCGO	Heavy Coker Gas Oil
HCO	Heavy Cycle Oil
He	Helium
K	Konversionsgrad
LCO	Light Cycle Oil
MFC	Mass Flow Controller
N	Stickstoff
NDIR	Nichtdispersiver Infrarotsensor
O	Sauerstoff
VGO	Vakuumgasöl
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Chemischer Aufbau von Alumosilikaten	7
Abbildung 2: Typische Produktzusammensetzung beim katalytischen Cracken.....	8
Abbildung 3: Fließbild einer Raffinerieanlage	9
Abbildung 4: Verfahrensschema einer FCC-Anlage	9
Abbildung 5: Fluid Catalytic Cracking (UOP-Verfahren)	11
Abbildung 6: Charakterisierung möglicher Zustände einer Wirbelschicht (Gas/Feststoff)	12
Abbildung 7: Druckverlust-/Geschwindigkeitsdiagramm für Wirbelschichten.....	14
Abbildung 8: Klassifikation von Schüttgütern nach Geldart	18
Abbildung 9: Schematische Darstellung der Technikumsanlage	20
Abbildung 10: Bodenbereich mit ausgewählten Bezeichnungen.....	23
Abbildung 11: Konstruktion des neuen Kegels	24
Abbildung 12: Kegelstellungen und deren freie Querschnittsflächen	25
Abbildung 13: Strömungsbeeinflussende Einbauten.....	25
Abbildung 14: Siedeverlauf des verwendeten Einsatzes	27
Abbildung 15: Regeneratordruck während der Umlaufratenmessung	28
Abbildung 16: gleichmäßigs Absinken des Druckverlustes in der Wirbelschicht.....	29
Abbildung 17: ungleichmäßiges Absinken des Druckverlustes in der Wirbelschicht..	29
Abbildung 18: Zuordnung der erhaltenen Fraktionen zu den Produktanteilen, Konversionsanteil.....	32
Abbildung 19: R&I-Fließbild der FCC-Technikumsanlage	33
Abbildung 20: Zusammenhang zwischen U_L und T sowie U_S und T	36
Abbildung 21: Umlaufrate in Abhängigkeit von U/U_S bei Variation der Riserfluidisierung	37
Abbildung 22: Umlaufrate in Abhängigkeit von U/U_L bei Variation der Bodenfluidisierung	38
Abbildung 23: Umlaufrate in Abhängigkeit der Katalysatormasse	39
Abbildung 24: Vergleich der Umlaufraten	41
Abbildung 25: Vergleich der Risertemperaturen.....	42
Abbildung 26: Katalysator-Umlaufrate in Abhängigkeit der Kegelstellung.....	43
Abbildung 27: Weitere Unterteilung der Kegelstellungen.....	44

Abbildung 28: Katalysator-Temperatur in Abhängigkeit der Kegelstellung bei U/U _S =11,4.....	44
Abbildung 29: Katalysator-Temperatur in Abhängigkeit der Kegelstellung bei U/U _S =22,8.....	45
Abbildung 30: Umlaufrate in Abhängigkeit der Kegelstellung und des Bodenvolumenstromes bei U/U _S =11,4.....	46
Abbildung 31: Umlaufrate in Abhängigkeit der Kegelstellung und des Bodenvolumenstromes bei U/U _S =22,8.....	47
Abbildung 32: Einfluss der Risermitteltemperatur auf die Produktzusammensetzung	50
Abbildung 33: Einfluss der Risermitteltemperatur auf die Gaskomponentenanteile (feedbezogen)	51
Abbildung 34: Einfluss der Risermitteltemperatur auf die Gaskomponentenanteile (gasbezogen)	52
Abbildung 35: Einfluss der Risermitteltemperatur auf die Produktzusammensetzung	53
Abbildung 36: Einfluss der Risermitteltemperatur auf die Gaskomponentenanteile (feebezogen)	54
Abbildung 37: Einfluss der Risermitteltemperatur auf die Gaskomponentenanteile (gasbezogen)	55
Abbildung 38: Einfluss des C/O-Verhältnisses auf die Produktzusammensetzung	56
Abbildung 39: Einfluss des C/O-Verhältnisses auf die Gaskomponentenanteile (feedbezogen)	57
Abbildung 40: Einfluss des C/O-Verhältnisses auf die Gaskomponentenanteile (gasbezogen)	58
Abbildung 41: Einfluss der Feedrate auf die Produktzusammensetzung.....	59
Abbildung 42: Einfluss der Feedrate auf die Gaskomponentenanteile (feedbezogen)	60
Abbildung 43: Einfluss der Feedrate auf die Gaskomponentenanteile (gasbezogen) ..	61

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kenndaten der FCC-Technikumsanlage.....	19
Tabelle 2: Fluidisierungen der Technikumsanlage	22
Tabelle 3: Spezifikation des verwendeten Katalysators.....	26
Tabelle 4: Spezifikation des verwendeten Einsatzes.....	27
Tabelle 5: Trennsäulen der Gas-Chromatographen.....	31
Tabelle 6: Konstante Betriebsbedingungen für die Umlaufratenmessungen.....	34
Tabelle 7: Daten zur Bestimmung von U/U_L und U/U_S	35
Tabelle 8: Konstante Betriebseinstellungen für die Umlaufratenmessungen	37
Tabelle 9: Volumenstromereinstellungen bei Variation der Riserfluidisierung.....	37
Tabelle 10: Volumenstromereinstellungen bei Variation der Bodenfluidisierung	38
Tabelle 11: Konstante Betriebseinstellungen für Umlaufratenmessungen bei Variation der Katalysatormasse.....	39
Tabelle 12: Konstante Betriebseinstellungen für die Umlaufratenmessungen ohne und mit eingebautem Baffle.....	41
Tabelle 13: Konstante Betriebseinstellungen für die Umlaufratenmessungen bei Verwendung des neuen Kegels.....	43
Tabelle 14: Betriebseigenschaften in Abhängigkeit der Farbskalierung	46
Tabelle 15: Variierte Betriebsparameter bei den Crack-Versuchen.....	48
Tabelle 16: Konstante Betriebsbedingungen bei den Crack-Versuchen	48
Tabelle 17: Betriebseinstellungen für die Crack-Versuche bei Variation der Risermitteltemperatur mit einer Feedrate von 3,70kg/h	49
Tabelle 18: Betriebseinstellungen für die Crack-Versuche bei Variation der Risermitteltemperatur mit einer Feedrate von 2,45kg/h	52
Tabelle 19: Betriebseinstellungen für die Crack-Versuche bei Variation des C/O-Verhältnisses.....	56
Tabelle 20: Betriebseinstellungen für die Crackversuche bei Variation der Feedrate	59