

Hydroprocessing von synthetischen Wachsen zur Schmiermittelproduktion

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
des

Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Philipp Neuner

Tag der mündlichen Prüfung: 26.07.2023

Erstgutachter: Prof. Dr. Reinhard Rauch

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Jörg Sauer

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen meiner Tätigkeit am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie in der Zeit vom November 2017 bis zum September 2022 durchgeführt. Hier möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich in dieser Zeit unterstützt haben. Angefangen von allen technischen Mitarbeitern in den mechanischen und elektrischen Werkstätten bis hin zu den Kollegen im Analyselabor. Ohne deren Beiträge wäre weder der Reaktor, noch die zugehörige Analytik in Betrieb genommen worden. Auch bei meinen Doktorandenkollegen möchte ich mich sowohl für den fachlichen, als auch privaten Austausch bedanken. Des Weiteren gilt mein besonderer Dank Prof. Dr. Reinhard Rauch, der mich während dieser Zeit betreute und stets beratend unterstützt hat. Auch für seine Geduld und Vertrauen beim Durchführen der Experimente muss ich mich hier bedanken. Abschließend möchte ich mich sowohl bei meinen Eltern und meiner Partnerin bedanken, die mich in den stressigen Zeiten der Promotion unterstützt haben.

English abstract

This work focusses on the production of synthetic lube from different wax feedstock. Waxes in general can be treated as a high boiling substance mixture with high n-paraffin content. To convert those waxes to lubricants, it is inevitable to retain their high boiling points in contrast to catalytic cracking. In this case, only liquid transportation fuels would be produced, but no lubricants. To produce those, the molecular structure needs to stay mostly intact. To achieve this, the process of isomerization is chosen. Isomerization will lower the melting point of the molecule, but only slightly impact its boiling point. All processes are conducted under hydrogen atmosphere, therefore they can be called hydroprocessing. Two different wax feeds were chosen for the experimental section of this work. The first one is purified Fischer-Tropsch wax. It was chosen to study the fundamental principles of this process, without permanently damaging the applied platinum catalysts (SAPO-11, MFI-90). In the scope of this work, multiple connections between process parameters and resulting oil properties could be made. These include, but are not limited to: viscosity, cloud point and viscosity index. Notably the connection between lube properties and the molecular composition of their corresponding gasoline or naphtha phase was detected. Those insights could help future research in overcoming possible analytical hurdles.

The second wax was the heavy condensate phase of a plastic pyrolysis process. So called pyrolysis wax. It was produced at the Institute for Technical Chemistry (ITC) at the Karlsruhe Institute of Technology (KIT) and then provided to the author. The initial feed consisted of used agricultural foil. The resulting pyrolysis wax is characterized by its significant brown color and unpleasant odor. The color indicates a high degree of unsaturated products. Furthermore, contaminations with hetero atoms like sulfur could be found in the pyrolysis wax. Those impurities demanded a pretreatment via hydrogenation, which was not needed for the Fischer-Tropsch wax experiments. Especially the produces naphtha phase from the waste plastics was of particular interest. In contrast to Fischer-Tropsch or similar processes, the aim of plastic pyrolysis is to achieve complete recycling of the Feed. Especially, the contained carbon needs to be reused to close the

carbon cycle. Therefore, the fuel fractions cannot be used in combustion engines, but need to be directed into follow up downstream processes. One possible choice would be the usage as fossil naphtha substitute in steam cracking processes. For this application the naphtha phase needs to contain certain molecular groups. Thus one objective of this work was to examine, whether or not the produced plastic naphtha is suitable for steam crackers after hydroprocessing.

To conduct these experiments, it was necessary to plan, design and construct a suitable reactor. A three phase fixed bed reactor was chosen for this application. Liquid wax and hydrogen are both simultaneously introduced from the top and are guided through the catalyst bed in downstream mode. The construction of this reactor was finished in the summer of 2019. The reactor is suitable for experiments up to 450 °C and 180 bars. The maximum possible volume flow is between 0,01-5,00 ml/min. The produced liquid can be withdrawn from one of three separation vessels.

The results of this work are separated in three different chapters. The first part deals with the Fischer-Tropsch wax experiments. The acquired knowledge was then applied to part two, where the pyrolysis wax was used. Part three concludes this thesis with a short economic analysis of the examined recycling process. The question, which was examined, was whether it is economically feasible to produce lubricants and liquid energy carriers from plastic waste. The comparison was done with current market prices to take competitiveness on the world market into account.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Produktion von synthetischen Schmierstoffen aus verschiedenen Wachsen. Wachse können generell als n-Paraffinhaltige Stoffgemische mit erhöhten Siedepunkten bezeichnet werden. Um diese Wachse in Schmierstoffe umzuwandeln, dürfen die Siedepunkte nur wenig abgesenkt werden, wie dies beispielsweise beim Cracking der Fall wäre. Dadurch würden lediglich flüssige Kraftstoffe, aber keine Öle entstehen. Um letztere zu produzieren, muss die Molekülstruktur weitestgehend intakt bleiben. Hier bietet sich der Prozess der Isomerisierung an, dadurch wird der Schmelzpunkt des Moleküls herabgesetzt, der Siedepunkt allerdings nur geringfügig variiert. Da sämtliche Prozesse unter Wasserstoffatmosphäre stattfinden, wird hier vom sogenannten Hydroprocessing gesprochen.

Als Ausgangsstoffe wurden zwei unterschiedliche Wachse gewählt. Bei dem ersten Wachs handelt es sich um aufgereinigtes Fischer-Tropsch Wachs. Das wurde gewählt, um die Grundlagen des Prozesses zu studieren, ohne Gefahr zu laufen die eingesetzten Platinkatalysatoren (SAPO-11, MFI-90) dauerhaft zu beschädigen. Im Rahmen dieser Versuche konnten diverse Zusammenhänge zwischen eingestellten Prozessparametern und resultierenden Öleigenschaften wie Viskosität, Cloudpoint oder Viskositätsindex hergestellt werden. Insbesondere konnte hier der Zusammenhang zwischen Schmiermitteleigenschaften und der stofflichen Zusammensetzung der korrespondierenden Benzinphase herausgearbeitet werden. Diese Erkenntnisse können zukünftige Forschung unterstützen, indem sie analytische Hürden, insbesondere im Schwersiederbereich, herabsetzen.

Bei dem zweiten verwendeten Wachs handelt es sich um die Kondensatphase aus einem Kunststoffpyrolyseprozess. Dieses wurde vom Institut für Technische Chemie (ITC) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) zu Verfügung gestellt. Beim ursprünglichen Einsatzstoff handelte es sich um Agrar- bzw. Silagefolienabfall. Die resultierende Wachsphase zeichnet sich durch ihre auffällige braune Farbe und unangenehmen Geruch aus, ersteres deutet hier bereits auf einen hohen Anteil ungesättigter Verbindungen hin. Desweiteren finden sich Heteroatomverunreinigungen wie bspw. Schwefel aus dem Abfall auch im Pyrolysewachs

wieder. Dies erforderte eine Vorbehandlung mittels Hydrierung, welche bei den Fischer-Tropsch Wachsen nicht notwendig war. In diesem Teil der Arbeit wurde besonders Wert auf die Zusammensetzung der Naphtha- bzw. Benzinphase gelegt. Anders als bei Fischer-Tropsch oder ähnlichen Prozessen, ist das Ziel der Kunststoffpyrolyse ein vollständiges Recycling des Einsatzstoffes zu erreichen. Der Kohlenstoffkreislauf soll hier geschlossen werden. Demnach können die produzierten Leichtsieder nicht thermisch verwertet werden, sondern müssen Folgeprozessen zugeführt werden. Die offensichtliche Wahl ist hier ein Einsatz als Erdölnaphthaersatz in Steam Crackern. Hierfür sind bestimmte Stoffgruppen wünschenswerter, als andere. Dementsprechend wurde in dieser Arbeit auch der Frage nachgegangen, ob die Naphthaphasen nach dem Hydroprocessing für Einsätze im Steam Cracker geeignet sind. Die Frage nach Einsatzmöglichkeiten für Gas- und Mitteldestillatphase wurde ebenfalls kurz betrachtet.

Zur Durchführung der oben genannten Experimente war es notwendig, einen geeigneten Reaktor zu planen, auszulegen und zu konstruieren. Hierfür wurde ein Festbettreaktor mit fixierter Katalysatorschüttung gewählt. Sowohl flüssiges Wachs, als auch Wasserstoff werden von oben im Downstream zugeführt. Demnach handelt es sich um einen Dreiphasen-Festbettreaktor, welcher Mitte des Jahres 2019 fertiggestellt werden konnte. Als Auslageparameter wurde hier ein Maximaldruck von 180 bar und 450 °C angesetzt. Die mögliche Fördermenge an Flüssigphase liegt im Bereich zwischen 0,01-5,00 ml/min. Die produzierte Flüssigkeit konnte in darauffolgenden Abscheidebehälter als Kondensat abgezogen werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in drei Abschnitte unterteilt. Der erste Teil behandelt die Versuche, welche mit den Fischer-Tropsch Wachsen durchgeführt wurden. Die hier gewonnenen Erkenntnisse wurden auf Teil 2, die Versuche mit Kunststoffpyrolysewachsen, angewandt. Die Arbeit wird abgeschlossen durch eine wirtschaftliche Abschätzung, welche der Frage nachgeht, ob ein Recyclingprozess von Abfallplastik hin zu Schmiermitteln und flüssigen Energieträgern auch ökonomisch sinnvoll wäre. Als Vergleich wurden hier gängige Marktpreise von Kraftstoffen und Schmiermitteln angesetzt, Ziel war es, Konkurrenzfähigkeit auf dem Weltmarkt herzustellen und nicht abhängig von Subventionen oder Recyclingquote zu sein.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
English abstract	iii
Kurzfassung	v
Abbildungsverzeichnis	xi
Tabellenverzeichnis	xv
Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	xvii
1. Einleitung	1
1.1. Synthetische Energieträger	1
1.2. Kunststoff-Recycling	4
2. Theoretische Grundlagen	7
2.1. Fischer-Tropsch-Prozess	7
2.2. Pyrolyse	9
2.2.1. Niedertemperaturpyrolyse: Kunststoffpyrolyse	9
2.2.2. Mitteltemperaturpyrolyse: Steam Cracking	10
2.3. Hydroprocessing	12
2.3.1. Hydrocracking und Hydroisomerisierung	12
2.3.2. Hydrotreating	14
2.4. Zeolithkatalysatoren	15
2.4.1. Zeolithstrukturen	16
2.4.2. Zeolithe in der heterogenen Katalyse	17
2.5. Wachs	20
2.5.1. Klassifizierung und Eigenschaften	20
2.5.2. Wachsentfernung durch Lösemittel: Solvent Dewaxing	21
2.5.3. Katalytische Wachsentfernung: Catalytic Dewaxing	22

2.6.	Schmiermittel	26
2.6.1.	Allgemeine Definiton	26
2.6.2.	Weißöl	26
2.6.3.	Relevante Stoffeigenschaften	28
3.	Stand der Technik	33
3.1.	Klassische Schmiermittelproduktion	33
3.2.	Hydroprocessing von Fischer-Tropsch Wachsen	33
3.2.1.	Kraftstoffproduktion	33
3.2.2.	Schmiermittelproduktion	34
3.3.	Recycling von Kunststoffabfällen	36
3.3.1.	Vergasung der Kunststoffabfälle	36
3.3.2.	Pyrolyse der Kunststoffabfälle	37
3.3.3.	Hydroprocessing von Kunststoffabfällen	37
4.	Material und Methoden	39
4.1.	Hydroprocessing Festbettreaktor (HPFB)	39
4.2.	Pyrolysereaktor	40
4.3.	Flüssigphasenanalytik	42
4.3.1.	Gaschromatographie/Simulierte Destillation	42
4.3.2.	Naphtha-Analytik / Reformulyzer	44
4.3.3.	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	44
4.3.4.	UV-Vis	46
4.3.5.	Viskositätsmessung	46
4.3.6.	Dichtemessung	47
4.3.7.	NMR	48
4.4.	Gasanalytik	48
4.5.	Einsatzstoffe	48
5.	Ergebnisse	51
5.1.	Teil 1: Hydroprocessing von Fischer-Tropsch Wachsen	51
5.1.1.	Cloud Points der Schwersiederphasen	51
5.1.2.	Ausbeuten	53
5.1.3.	Zusammenhang zwischen Ausbeute und Cloudpoint	56
5.1.4.	Viskosität	58
5.1.5.	Analyse der Naphtha/Benzin-Fractionen mittels Reformulyzer	60
5.1.6.	NMR-Analyse	62

5.1.7.	Zusammenfassung Hydroprocessing von Fischer-Tropsch Wachsen	66
5.2.	Teil 2: Kunststoffabfallrecycling	68
5.2.1.	Produktausbeuten	69
5.2.2.	Bilanzierung	71
5.2.3.	Fließ- und Kälteverhalten	73
5.2.4.	Naphthazusammensetzung	78
5.2.5.	Mitteldestillatqualität	82
5.2.6.	Vergleich der produzierten Gasphasen und finale Bilanz	84
5.2.7.	Zusammenfassung: Kunststoffrecycling mittels Hydro- processing	86
5.3.	Teil 3: Analyse der Wirtschaftlichkeit des Recyclingprozesses . .	87
5.3.1.	Aufbau des Aspen Plus®-Modells	87
5.3.2.	Bestimmung des Gesamtkapitalbedarfs	90
5.3.3.	Bestimmung der Produktverkaufspreise	92
5.3.4.	Upscaling und Wasserstoffpreis	93
5.3.5.	Funktionaler Zusammenhang Preis/Absatz	95
5.3.6.	Amortisation	95
5.3.7.	Zusammenfassung: Wirtschaftlichkeit des Kunststoffpy- rolyseprozesses	98
6.	Abschluss und Ausblick	101
	Literatur	103
A.	Publikationsnachweise und Publikationsliste	119
A.1.	Nachweis zu den Beiträgen der Co-Autoren	120
A.1.1.	Publikation Nr. 1	120
A.1.2.	Publikation Nr. 2	121
A.2.	Publikationsliste	123
A.2.1.	Journalbeiträge	123
A.2.2.	Konferenzbeiträge	123
B.	Ergänzende Abbildungen	125
C.	Ergänzende Tabellen	133
D.	Druckauslegung nach AD2000	147

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Deutscher CO ₂ Ausstoß nach Sektor im Jahr 2019 [3]	1
1.2.	Füllstände der deutschen Erdgasspeicher von 2017-2022 [4]	2
1.3.	Geschätzte Gesamtmenge an Plastikmüll in den Weltmeeren (2013) [21]	5
2.1.	Anfallender theoretischer Wachsanteil (C ₂₁₊) bei unterschiedlichen Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten	8
2.2.	Schematische Darstellung eines industriellen Steam Crackers mit nachgeschalteter Auftrennung [7]	11
2.3.	Mechanismus Cracking/Isomerisierung. Gekürzt übernommen aus [36].	12
2.4.	Bifunktionaler Mechanismus am Katalysator beim Hydrocracking bzw. Hydroisomerisierung linearer Paraffine. Korrigiert übernommen aus [36].	14
2.5.	Schematische Darstellung der tetraedrischen Grundbausteine. Zusammengefasst aus [50]	16
2.6.	Darstellung der Strukturtypen MFI [54] und AEL [55] mit runden bzw. ovalen Ringöffnungen	17
2.7.	Formselektivität von Zeolithen anhand des Crackings von n- und iso-Oktan (übernommen aus: [61])	19
2.8.	Definition verschiedener Wachsklassen. Gekürzt übernommen nach: [65]	21
2.9.	Schematische Darstellung des Solvent Dewaxings mit Keton [12]	22
2.10.	Prozess zum katalytischen Dewaxing [72]	24
2.11.	Farbzahlen nach ASTM 1500 und Saybolt [88]	29
2.12.	Definition des Viskositätsindex VI. Sinngemäß übernommen aus [92].	31
4.1.	Vereinfachte Darstellung des HPFB-Reaktors am Engler-Bunte-Institut [117]	39
4.2.	Vereinfachte Darstellung des Pyrolysereaktors am Institut für Technische Chemie [33]	41

4.3.	GC-Messungen des FT-Eduktwachses und eines der produzierten Öle. Zur Übersichtlichkeit normiert auf maximale Intensität im Bereich 35-65 Minuten.	43
4.4.	DSC-Signal eines kommerziellen Paraffinöls am Cloud Point [117]. . .	45
4.5.	Dynamische Viskosität eines FT-Öls über die Scherrate aufgetragen. Rot = längere Messzeit pro Punkt [126]	47
4.6.	Kettenlängenverteilung des FT-Wachses (links) und des Pyrolysewachses (rechts) [119]	49
5.1.	Änderung der Cloud Points von Mitteldestillat und Öl über Reaktionstemperatur und -druck [117]	52
5.2.	Druckeinfluss auf den Cloud Point der Öle bei einer konstanten Reaktortemperatur von 360 °C [117]	52
5.3.	Änderung der CPs von Öl- und Mitteldestillatphase bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten	53
5.4.	Zusammenhang zwischen Umsatz und Ölausbeute	54
5.5.	Flüssigphasenausbeuten über Änderung der Reaktionsbedingungen. Links: Änderung von Reaktordruck bei konstanter Temperatur von 360 °C. Rechts: Änderung der Temperatur bei zwei unterschiedlichen Drücken [117].	55
5.6.	Änderung von Produktausbeuten bei Variation der Raumgeschwindigkeit.	56
5.7.	Verhältnis von Ölausbeute zu Cloud Point. Die rote Linie stellt den Cloud Point des Eduktwachses bei 64,2 °C dar [129].	57
5.8.	Einfluss von Temperatur (links) und Druck (rechts) auf die Viskosität der Paraffinöle [117]	58
5.9.	Einfluss von Raumgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Temperaturen auf die Viskosität (gemessen bei 100 °C) der Paraffinöle	59
5.10.	Korrelation der kinematischen Viskosität (gemessen bei 100 °C) über die Ölausbeute (links) und dem zugehörigen Cloudpoint (rechts) . .	60
5.11.	Zusammenhang zwischen Naphthazusammensetzung und Cloud Points von Öl und Mitteldestillat	61
5.12.	Zusammenhang zwischen Naphthazusammensetzung und Ausbeute der einzelnen Fraktionen	62
5.13.	Beispielhaftes DEPT135-Spektrum mit den jeweiligen Integrationsgrenzen [134].	63
5.14.	Änderung der Zahl der Verzweigungen über die Reaktionsbedingungen	65
5.15.	Abhängigkeit von Viskositätsindex (links) und Cloud-Point von den gemessenen Struktureigenschaften.	65

5.16. Einfluss der Verzweigungszahl (links) und Kettenlänge (rechts) auf die kin. Viskosität.	66
5.17. Produktausbeuten nach den Hydroprocessingversuchen des Pyrolysewaxes [119]	70
5.18. Vergleich der Ausbeuten nach den Hydroprocessingversuchen von PW und FTW [119]	71
5.19. Gesamtbilanz des Kunststoffpyrolyseprozesses mit nachgeschaltetem Hydroprocessing bei 370 °C und 100 bar [119].	72
5.20. Veränderung des Cloud Points über die Reaktortemperatur [119]	74
5.21. Vergleich der Cloud Points und Gesamtausbeuten der FTW- und PW-Öle. Die weißen Dreiecke symbolisieren die Ölausbeute bezogen auf den Schwersiederanteil im Pyrolysewachs [119]	75
5.22. Vergleich der dyn. und kin. Viskosität der FT- und PW-Öle gemessen bei 100 °C [119]	76
5.23. Vergleich des Viskositätsindex über die Reaktortemperatur (links) und über den Cloud Point (rechts) aufgetragen. [119]	77
5.24. IR Spektrum von Pharmazeutischem Weißöl im Vergleich mit den produzierten Pyrolyseölen [119]	78
5.25. Zusammensetzung der Naphthaphase der Pyrolysewachsexperimente [119]	79
5.26. Vergleich der Naphthazusammensetzung der PW und FT Hydroprocessing Experimente [119]	80
5.27. Summe der produzierten Komponenten im Naphtha, bezogen auf den PW-Feed [119].	81
5.28. 1H-NMR Analysen der Mitteldestillate der PW-Versuche. Bei den HP-Versuchen wurde im roten Bereich die Skalierung angepasst. [119]	82
5.29. Vergleich der normierten Gasphasen der HP-Experimente für PW (links) und FTW (rechts) [119]	84
5.30. Aspen Plus Modell des Recyclingprozesse	88
5.31. Prozentuale Zusammensetzung der Verkaufspreise im Gemisch ohne Steuern.	93
5.32. Veränderung der Gestehungskosten des Produktgemisches bei Erhöhung des Feedstroms und Variation der Wasserstoffpreise (6, 4, 2 €/kg).	94
5.33. Verhältnis von Absatz und Verkaufspreis in Deutschland bei unterschiedlichen Produkten im Jahr 2022 (Grundlage der Absätze beruht auf 1.-3. Quartal 2022) [151].	96
5.34. Amortisationszeit in Abhängigkeit des Wasserstoffpreises und Optimierung der Investitionskosten	97

5.35. Beispielhafte Verteilung der Investitionskosten	98
B.1. Genauigkeit der DSC bei Wiederholungsmessungen	126
B.2. Genauigkeit der DSC bei Massenänderung	127
B.3. Massenanteile bei der Produktion von Schmiermitteln aus FT-Wachs (SAPO 11)	128
B.4. Auftragung der Absorbanz gegen DSC-CP für „Ergebnisse Teil 1 “ .	129
B.5. Auftragung der Sayboltzahl gegen die Absorbanz für „Ergebnisse Teil 1 “	130
B.6. Kalibrierung der DSC-Messungen mit Reinstoffen. n-Dodecan, Me- sitylen, Chloroform (deuteriert), Methylethylketon, Tetradecan, Oc- tacosan, Tetracosan, Hexadecan, Triacontan, n-Dodecan. Zusätzlich noch zwei Referenzdiesel verwendet.	131
D.1. Abscheiderboden	157
D.2. Abscheiderdeckel	158
D.3. Abscheider komplett	159
D.4. Reaktor Blindflansch	160
D.5. Reaktor komplett	161

Tabellenverzeichnis

2.1.	Prozentuale Produktausbeute beim Steam Cracking von fossilem Naphtha [7]	11
2.2.	Constraint Indizes (CI) für AEL und MFI Strukturen [64]	20
2.3.	Vergleich verschiedener Dewaxingschritte bei der Schmiermittelproduktion	25
3.1.	Einteilung der Herstellungsverfahren nach API. Angepasst übernommen aus [12]	33
3.2.	Recycling-Prozesse und Anwendungsgebiete. Zusammengefasst aus [110]	36
4.1.	Vergleich der Cloud Points gemessen nach ASTM und DSC Methode [119]	46
5.1.	Prozessparameter der Hydroprocessing-Experimente im Festbettreaktor [119]	68
5.2.	Ergebnisse der Entschwefelungsversuche [119]	69
5.3.	H/C-Verhältnisse für Edukt und hydriertem Pyrolysewachs.	72
5.4.	Mögliche Gesamtausbeuten bei den Hydroprocessingversuchen der Pyrolysewachse.	73
5.5.	Vergleich von mittlerer Kettenlänge und Dichte (gemessen bei 100 °C) der FT und PW-Öle	77
5.6.	Gasphasenzusammensetzung und finale Massenbilanz der HP-Versuche	85
5.7.	C- und H- Bilanzen der relevanten Prozessschritte aus der Aspen Plus- Simulation	90
5.8.	Preise ohne Steuer im Jahr 2019 und 2022.	92
C.1.	Ergebnisliste FT-Versuche Sapo-Katalysator. D. Sapo 7-9 als FT-Referenz für Recyclingversuche verwendet. Teil 1	133
C.2.	Ergebnisliste FT-Versuche Sapo-Katalysator. D. Sapo 7-9 als FT-Referenz für Recyclingversuche verwendet. Teil 2	134

C.3. Ergebnisliste FT-Versuche Sapo-Katalysator. D. Sapo 7-9 als FT-Referenz für Recyclingversuche verwendet. Teil 3 135

C.4. Ergebnisliste FT-Versuche Sapo-Katalysator. D. Sapo 7-9 als FT-Referenz für Recyclingversuche verwendet. Teil 4 136

C.5. Ergebnisse MFI-Versuche, FT-Wachs 137

C.6. Zusammensetzung der Naphthaphase aus den Kunststoffrecyclingversuchen. Teil 1 [119] 138

C.7. Zusammensetzung der Naphthaphase aus den Kunststoffrecyclingversuchen. Teil 2 [119] 139

C.8. Zusammensetzung der Naphthaphase aus den Kunststoffrecyclingversuchen. Teil 3 [119] 140

C.9. Zusammensetzung der Naphthaphase aus den Kunststoffrecyclingversuchen. Teil 4 [119] 141

C.10. Massenbilanzen Recyclingversuche [119] 142

C.11. Gemessene Absobanzen nach Eu.Pharm-Norm 143

C.12. Weißölpreise versch. Hersteller [152, 153, 154] 144

C.13. Gemessene und gerundete Sayboltzahlen der produzierten Proben. Für Teil 1 war es nicht möglich feste Proben zu vermessen. In Teil 2 konnten diese allerdings durch Erhitzung der Küvetten gelingen. Die markierten Werte sollten allerdings nur als Anhaltspunkt genutzt werden, da die Messung nicht bei Raumtemperatur stattfand. 145

C.14. Ergebnisse für die durchgeführten ¹³C-NMR Messungen 146

C.15. Jährliche laufende Kosten beim Kunststoffrecyclingprozess bei 4000 kg/h 146

D.1. Übersicht Berechnungsparameter 147

D.2. Übersicht Berechnungsparameter 149

D.3. Übersicht Berechnungsparameter 150

D.4. Übersicht Berechnungsparameter 151

D.5. Übersicht Berechnungsparameter 151

D.6. Berechnungsparameter für Blindflanschverbindung 153

D.7. Berechnungsparameter eingeschweißte Rohre 10 mm 154

D.8. Berechnungsparameter eingeschweißte Rohre 6 mm 154

D.9. Prüfdruck Reaktor 155

D.10. Prüfdruck Abscheidebehälter 156

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzung Bedeutung

ABN	Average Branching Number
ACN	Average Carbon Number
BtX	Biomass-to-X
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index
CFP	Cold Flow Property
CFPP	Cold Filter Plugging Point
CH₄	Methan
CI	Constraint Index
CO	Kohlenmonoxid
CO₂	Kohlendioxid
CP	Cloudpoint
D&E	Design and Engineering
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EBI	Engler-Bunte-Institut (KIT)
EU	Europäische Union
FCC	Fluid catalytic cracking
FCI	Fixed Capital Investment
FID	Flammenionisationsdetektor
FT	Fischer-Tropsch
FTW	Fischer-Tropsch Wachs
GC	Gaschromatograph
GtL	Gas to Liquid
H₂	Wasserstoff
HDH	Hydrodehalogenation
HDM	Hydrodemetallization
HDN	Hydrodenitrogenation
HDO	Hydrodeoxygenation
HDS	Hydrodesulfurization

HP	Hydroprocessing
HTFT	High temperature Fischer-Tropsch Synthese
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
ISBL	Inside battery limits
ITC	Institut für technische Chemie (KIT)
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LNG	Liquified natural gas
LPG	Liquified petroleum gas
LTFT	Low temperature Fischer-Tropsch Synthese
MD	Mitteldestillat
MEK	Methylethylketon
MIBK	Methylisobutylketon
MVM	Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (KIT)
MW	Mittelwert
NMR	Nuclear magnetic resonance
OS	Offsites
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon
PE	Polyethylen
PP	Pour Point
PS	Polystyrol
PtX	Power-to-X
PVC	Polyvinylchlorid
PW	Pyrolysewachs
TCI	Total Capital Investment
UV	Ultraviolettstrahlung
WEEE	Waste of Electrical and Electronic Equipment

Symbol	Bedeutung
a	Kostenkonstante
b	Kostenkonstante
C_e	Bauteilkosten
f_c	Faktor Zivil
f_{el}	Faktor Elektrische Ausrüstung
f_{er}	Faktor Equipment Aufstellung
f_i	Faktor Intrumente und Steuerung
f_l	Faktor Isolierung und Farbe
f_m	Faktor Material

f_p	Faktor Verrohrung
f_s	Faktor Gebäude
I	Investitionskosten
K	Kapazität
m	Degressionsexponenten
n	Exponent für spez. Equipmenttyp
r	Reaktionsgeschwindigkeit
r_P	Kettenpolymerisationsrate
r_T	Kettenterminationsrate
S	Größenparameter
X	Umsatz bzw. Eventualität (Wirtschaftlichkeit)
x_n	Stoffmengenanteil des Produktes mit Kettenlänge n
Y	Yield
α	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit

1. Einleitung

1.1. Synthetische Energieträger

Anfang April des Jahres 2022, veröffentlichte die Arbeitsgruppe II des Weltklimarats (Intergovernmental Panel on Climate Change / IPCC) einen Bericht zum Stand des Klimawandels. In diesem wurde mit Deutlichkeit die Notwendigkeit eines internationalen Handelns zur Reduktion von CO₂ Emissionen dargelegt [1]. Gerade der Transportsektor trägt noch immer einen großen Anteil der jährlich ausgestoßenen Treibhausgase bei (Abbildung 1.1). Dies liegt in erster Linie an den verwendeten fossilen Rohstoffen, die gebundenen Kohlenstoff durch Verbrennungsreaktionen in gasförmiges Kohlendioxid umwandeln. Lösungsansätze beinhalten die Umstellung zu Elektromotoren oder die Produktion von CO₂-neutralen Kraftstoffen aus regenerativen Quellen. Hierbei gilt es zu erwähnen, dass die direkte Energienutzung in Elektromotoren wesentlich höhere Wirkungsgrade erzielen kann, als synthetische Kraftstoffe. Eine Tatsache, die selbst von Unternehmen wie bspw. Volkswagen zugegeben wird [2].

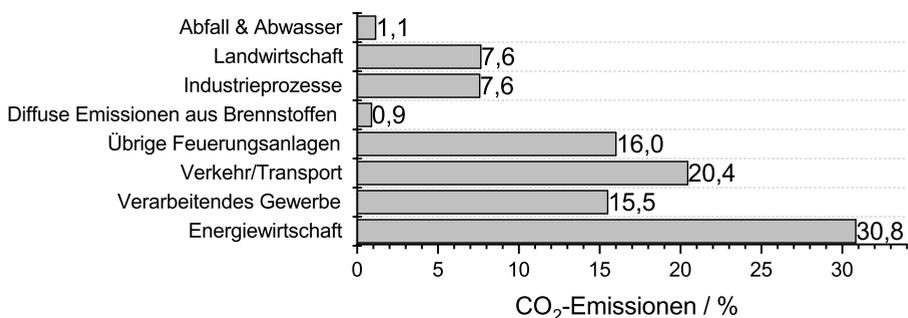


Abbildung 1.1.: Deutscher CO₂ Ausstoß nach Sektor im Jahr 2019 [3]

Allerdings gibt es bestimmte Bereiche, in denen der klassische Verbrennungsmotor unersetzbar bleiben wird. Beispiele sind hier Notfallversorgungen wie Krankenwägen oder Bergungsfahrzeuge, bei denen das Warten bis zum vollständigen Laden nur bedingt möglich ist und mehrere Ersatzbatterien zum schnellen Tausch benötigt würden. Ein weiteres Anwendungsgebiet für erneuerbare Kraftstoffe ist die, ihrer hohen Energiedichte geschuldeten Verwendung als mögliches Speichermedium. Chemische Energiespeicher, die unabhängig von Importen befüllbar sind, werden in den kommenden Jahren, insbesondere für die Europäische Union (EU), von essenzieller Notwendigkeit sein. Dies wurde mit dem russischen Überfall auf die Ukraine im Februar 2022 und den ihm vorausgehenden, von russischer Seite reduzierten Erdgaslieferungen deutlich. Dies führte dazu, dass deutsche Erdgasspeicher nur zu etwa 30 % gefüllt wurden (Abbildung 1.2) [4]. Dadurch waren die deutsche Industrie und Privathaushalte davon abhängig, weiterhin Gas aus Russland beziehen zu können. In diesem Konflikt wurde Energie als strategische Waffe eingesetzt, was zu einem politischen und gesellschaftlichen Umdenken geführt hat. So wurde der Bau von Liquefied Natural Gas (LNG) Terminals beschlossen, um unabhängig von Energieimporten autoritärer Staaten wie Russland zu werden [5]. Allerdings wird hierbei nur der Exporteur getauscht und die oben beschriebenen Probleme werden dadurch nicht vermieden. Die deutsche Abhängigkeit von Russland wird hierbei lediglich durch eine Abhängigkeit von LNG-Lieferanten wie den USA, Katar oder dem Senegal ersetzt.

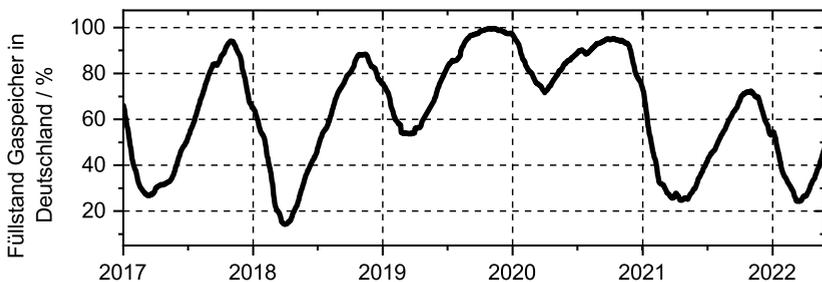


Abbildung 1.2.: Füllstände der deutschen Erdgasspeicher von 2017-2022 [4]

Langfristig kann fortwährender Energieimport nur als Übergangslösung betrachtet werden. Die Ultima Ratio muss lokale, nachhaltige Erzeugung und Speicherung sein, um in Deutschland und der EU Energieautarkie zu erreichen. Möglichkeiten hierzu sind Technologien wie Biomass-to-X (BtX) oder Power-to-X (PtX).

Diese dienen der stofflichen Umwandlung von Energieträgern wie Biomasse oder elektrischem Strom in flüssige oder gasförmige Energiespeicher. Auch die direkte Umwandlung in Wärme ist möglich. Im Kern geht es um die Nutzung nicht-fossiler Kohlenstoffquellen wie bspw. Holz, Nutzpflanzen oder atmosphärischem CO_2 . Ein klassisches Verfahren im BtX-Bereich ist der Fischer-Tropsch (FT) Prozess [6]. Hierbei wird Biomasse in einem Vergasungsprozess zu Synthesegas umgewandelt, welches dann im folgenden FT-Reaktor zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt wird. Diese Kohlenwasserstoffe liegen in Form von linearen Paraffinen (n-Paraffin) vor. Aufgrund der Selektivität des Prozesses, werden leichte Gase, flüssige Kraftstoffe und festes Wachs produziert [7]. Um diesen Prozess zu seinem vollen Potential zu bringen, muss jede der entstehenden Fraktionen einem Einsatzzweck zugeführt werden. So kann das entstehende Methan als Erdgasersatz und die C_2 - C_4 Fraktionen, aufgrund ihrer Zusammensetzung, als LPG-Substituent betrachtet werden. Naphtha und Mitteldestillate können sowohl energetisch in Form von Treibstoffen und als Flüssigenergiespeicher, oder stofflich als Steam-Cracker Feed für Plastikproduktion genutzt werden [8]. Die entstehenden Wachse haben nur bedingte Anwendungsgebiete wie die Verwendung als Kerzenbrennstoff [9], Baumaterial [10] oder UV-Schutz [11] von Kunststoffen. Da das Wachs auch aufgrund seiner schlechten Fließfähigkeit kaum als Energiespeicher genutzt werden kann, hat sich diese Arbeit auf die chemische Umwandlung der Wachsfraktion mittels s.g. Hydroprocessing zu Schmiermittel beschäftigt.

Dieser Prozess ist als „ISODEWAXING®“ bekannt und wurde 1993 von Chevron entwickelt [12]. Kommerziell findet er vor allem in Katar im Rahmen des „Pearl GTL“-Plants von Shell Anwendung. Das Konzept beruht hierbei auf der im Namen enthaltenen Gas-to-Liquid (GtL) Technologie. Hier werden pro Tag 45 Millionen Kubikmeter offshore Gas (entspricht etwa 18-24 GW bei einer Auslastung von 8000 h/a unter Berücksichtigung von Heizwertschwankungen) aus dem Persischen Golf zu GTL-Produkten und Ethan umgesetzt [13]. Als Nebenprodukt zu flüssigen Kraftstoffen werden hier ebenfalls Schmiermittel hergestellt. Obwohl dieser Prozess schon langem bekannt und auch kommerziell etabliert ist, ist das publizierte Fachwissen größtenteils in Patenten zu finden. In diesen Bereichen werden zwar Datensätze dokumentiert, die Erläuterung von Zusammenhängen bleibt allerdings aus. Ziel dieser Arbeit war es eben genau diese Zusammenhänge herzustellen und das Verständnis des Prozesses zu vertiefen. Ein großes Problem des biobasierten FT-Prozesses ist in vielen Fällen die der Wirtschaftlichkeit. Da diese in der Vergangenheit mit fossilen Energieträgern konkurrieren mussten,

war es bisher kaum möglich, eine wirtschaftliche Alternative zu Petroleumprodukten darzustellen.

1.2. Kunststoff-Recycling

Im zweiten Teil der Arbeit wurde das Hydroprocessing von Kunststoffpyrolysewachsen behandelt. Dieses Thema ist ebenfalls von essenzieller Bedeutung für Umwelt und Klima. So wurden im Jahr 2015 etwa 381 Millionen Tonnen neues Plastik produziert, von dem etwa nur 19,5 % recycled wurden. Ein großer Anteil des Mülls endet in Ozeanen oder Mülldeponien, wo es zu nachhaltigen Schädigungen der Ökosysteme kommen kann [14]. Insbesondere die Agglomeration in den Weltmeeren wird zunehmend problematisch. Im Jahr 2013 wurde die Gesamtmenge an Plastikabfall in den Ozeanen auf ca. 267 Kilotonnen geschätzt (siehe Abbildung 1.3). Für diese exzessiven Plastikvorkommen müssen praktikable und ökonomische Wege der Verwertung gefunden werden. Insbesondere das wirtschaftliche Potenzial ist dabei nicht zu vernachlässigen, da in Deutschland Wertstoffe wie Verpackungen separat gesammelt werden. Über 15 Millionen Bürger besitzen bereits eine s.g. Wertstofftonne [15]. Der bisher übliche Weg, mit unsortiertem Kunststoffmüll umzugehen ist die energetische Verwertung als Brennstoff. Obwohl dies den Vorteil aufweist, dass das Altplastik fast vollständig umgesetzt werden kann, wird im Abfall gebundener Kohlenstoff als CO₂ freigesetzt und trägt dadurch nachhaltig zum anthropogenen Klimawandel bei. Das würde eine Verschiebung vom Umweltproblem zum Klimaproblem bedeuten, was nach Möglichkeit zu vermeiden ist. Um den Ausstoß von Emissionen zu reduzieren, ist es zwangsläufig notwendig zum Prinzip der Kreislaufwirtschaft (engl. Circular Economy) überzugehen. Bei diesem System werden anfallende Stoffströme, insbesondere der Kohlenstoff, nicht ausgestoßen, sondern wiederverwertet [16]. Im Bereich des Plastikmüllproblems bietet sich hier die Pyrolyse an. Bei diesem Prozess werden die Polymere unter Sauerstoffabschluss thermisch, bzw. katalytisch gecracked und zu einer öl- bzw. wachsartigen Flüssigkeit umgesetzt [17]. Diese Flüssigkeiten können dann in Folgeprozessen wie Steam-Cracking [18], Vergasung [19] oder im Fluid Catalytic Cracker (FCC) [20] umgesetzt werden. Der Grund für die Anwendung der Pyrolyse ist, dass die Handhabbarkeit des Feedstroms deutlich verbessert wird, so ist es z.B. möglich, die Pyrolyseöle mittels Pumpen zu transportieren, was im Kunststoffedukt nur bedingt und wenn unter sehr hohen Temperaturen möglich ist. Um die Ansprüche der Circular

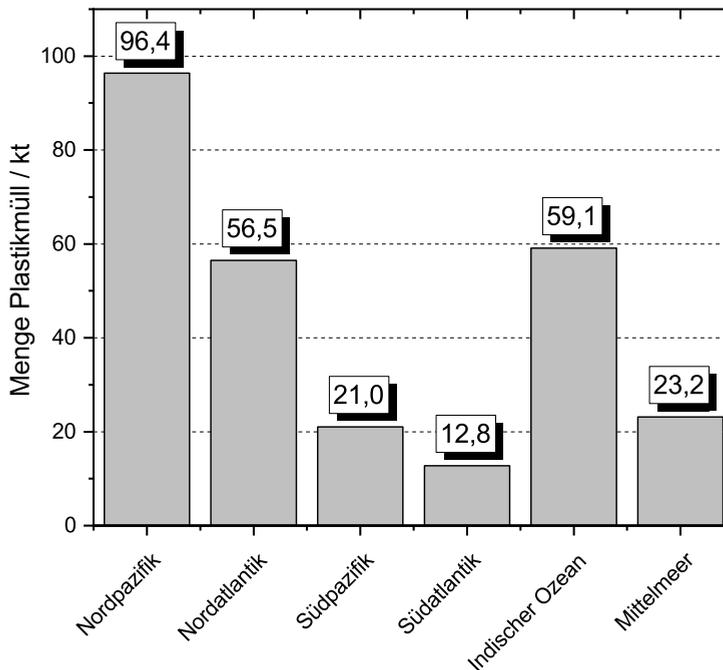


Abbildung 1.3.: Geschätzte Gesamtmenge an Plastikmüll in den Weltmeeren (2013) [21]

Economy zu erfüllen ist es notwendig den Kohlenstoff im Plastik zu konservieren, eine Verbrennung scheidet demnach aus.

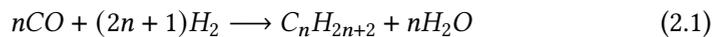
Eine der am häufigsten diskutierten Methoden zur Weiterverwertung ist die Neuherstellung von frischen Kunststoffen (s.g. Virgin Plastics). Hierfür werden Olefine benötigt, die beim Steam-Cracking der Pyrolyseprodukte entstehen. Allerdings ist eine Direktverwertung in kommerziellen Steam-Crackern aufgrund von Verunreinigungen und hohen Gehalts an ungesättigten Verbindungen nicht möglich und ein vorgeschobener katalytischer Aufreinigungsschritt z.B. durch Hydrierung wird notwendig [22]. Ein weiteres Problem bei der Handhabung von Pyrolyseprodukten, ist die Schwertsiederphase (>340 °C), da diese zur Bildung von Ruß neigt und aufgrund des hohen Siedepunktes nicht dazu geeignet ist in Steam-Crackern verwendet zu werden. Ein diskutierter Ansatz ist das Hydrocracking dieser Produkte zu leichteren Brennstoffen [23], die dann zur Olefinproduktion eingesetzt werden können. Die hier betrachtete Alternative postuliert kein Cra-

cken, sondern eine Isomerisierung der Schwertsiederfraktion zu Schmiermitteln. Dies hätte den Vorteil, dass hierbei ein hochwertiges Nebenprodukt entsteht, in dem der enthaltene Kohlenstoff gebunden bleibt. Ziel der Arbeit war die vollständige Massenbilanz von einem realen Plastikfeed zu Treibstoffen und Schmierölen inklusive einer Abschätzung der Wirtschaftlichkeit dieses Prozesses.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Fischer-Tropsch-Prozess

Die Fischer-Tropsch-Synthese beschreibt ein Verfahren der Hydrierung von Kohlenmonoxid zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen, dargestellt in Gleichung 2.1 [24].



Ursprünglich im Deutschen Reich der 1920er Jahre entwickelt, um aus einheimischer Kohle flüssige Treibstoffe zu produzieren, wurde der Prozess zur Zeit des Nationalsozialismus umfangreich gefördert, um eine Unabhängigkeit von Ölimporten zu erreichen [25]. Das Verfahren erzeugt ein Gemisch an linearen Paraffinen, die je nach gewählten Reaktionsbedingungen nach einer statistischen Verteilung anfallen. Diese Verteilungsfunktion kann mit einem einzigen Parameter, der sogenannten Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α , bis auf wenige Ausnahmen nach Anderson-Schulz-Flory (ASF) beschrieben werden [26]. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit beschreibt nach de Klerk [24] das Verhältnis aus Kettenpolymerisations- (r_P) und Kettenterminationsrate (r_T) woraus die anfallenden Stoffmengenanteil berechnet werden können (siehe Gleichung 2.2 und 2.3).

$$\alpha = \frac{r_P}{r_P + r_T} \quad (2.2)$$

$$x_n = (1 - \alpha)\alpha^{n-1} \quad (2.3)$$

mit: x_n = Stoffmengenanteil des Produktes mit Kettenlänge n

Die Lage des α Parameters ist in erster Linie von der Reaktionstemperatur abhängig. Generell wird beim FT-Verfahren zwischen zwei wesentlichen Prozessen, der Hochtemperatur- (HTFT) und der Niedertemperatursynthese (LTFT) unterschieden. Abgesehen von den Reaktionsbedingungen, wird hierbei auch der Katalysator gewechselt. Bei der HTFT kommen günstige Eisenkatalysatoren zum Einsatz, wobei für die LTFT entweder Eisen- oder Cobaltkatalysatoren benötigt werden [27]. Mit sinkender Reaktionstemperatur steigt die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α an. Dies führt zu einer wesentlich höheren mittleren Molmasse im Produktgemisch, wodurch auch vermehrt Wachse anfallen (Abbildung 2.1).

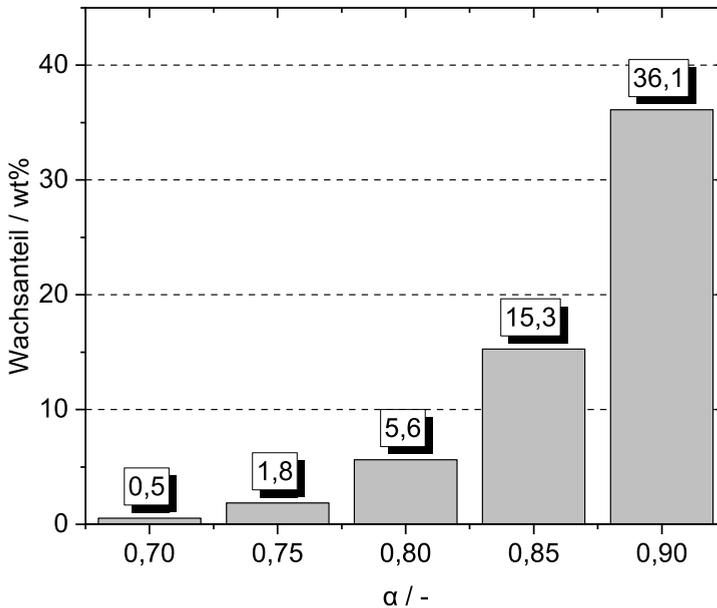


Abbildung 2.1.: Anfallender theoretischer Wachsanteil (C_{21+}) bei unterschiedlichen Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten

Je nach Prozess bietet es sich an, die Wachsphase abzutrennen und direkt einzusetzen oder weiterzuverarbeiten. Mögliche Anwendungsgebiete sind hierbei die Verwendung im Straßenbau [11], als UV-Schutzmittel [10] oder direkt als Kerzenwachs [9]. Wird das Wachs als Eduktstrom für einen Folgeprozess betrachtet, so kann es durch einen Crackingschritt zu flüssigen Treibstoffen und Gasen

umgesetzt werden. Alternativ kann durch einen sogenannten Dewaxingschritt auch Schmiermittel hergestellt werden [12]. Durch Oxidationsprozesse ist es auch möglich, für menschlichen Konsum geeignetes Fett (Wittener Speisefett) zu produzieren [28].

2.2. Pyrolyse

Unter Pyrolyse wird das Verfahren der thermo-chemischen Zersetzung eines Stoffes unter Sauerstoffausschluss beschrieben. Hierbei zerfallen hochmolekulare Verbindungen in kleine Bausteine, ein Verbrennen aufgrund mangelnden Sauerstoffes wird verhindert [29]. Gängige Anwendungsgebiete sind die Pyrolyse von Kohle [29], Biomasse [30], Erdgas [31] oder Kunststoffen [32].

2.2.1. Niedertemperaturpyrolyse: Kunststoffpyrolyse

Bei der Pyrolyse von Kunststoffen, werden die jeweiligen Polymere abhängig von ihrem Typ in kleinere Bausteine bis hin zu ihren Monomeren gespalten. Gleichzeitig entstehen durch Nebenreaktionen neue Verbindungen (wie bspw. BTX-Aromaten [32]), die weder im Kunststoff, noch in seinen Edukten zu finden waren. Die Prozesse werden bei atmosphärischem Druck und Temperaturen zwischen 400 und 600 °C betrieben [33]. Im praktischen Prozess entstehen bei der Pyrolyse von Kunststoffen drei Phasen, die Pyrolysegasphase, die flüssige, kondensierbare Phase und der Feststoffrückstand [17]. In dieser Arbeit wird sich hauptsächlich auf die Flüssigphase bezogen. Ihre Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften sind stark von den eingesetzten Polymeren abhängig. Beispielsweise zersetzt sich Polyvinylchlorid zu Salzsäure, Aromaten und Koks, während Polyolefine ein ungesättigtes Paraffinwachs erzeugen [33]. Da die Komposition der Wachse, ähnlich zu denen von Fischer-Tropsch Wachsen ist, können ähnliche Downstreamprozesse betrachtet werden.

Bei der Kunststoffpyrolyse gibt es mehrere eingesetzte Konzepte. Beispielsweise ist es möglich, einfache Batch-Prozesse zu betreiben [34]. Hierbei wird das zu pyrolysierende Produkt in einen abschließbaren Kessel gegeben und unter Sauerstoffabschluss erhitzt. Ein Nachteil dieses Prozesses ist, dass Feststoffrückstände hier in der Flüssigphase zurückbleiben. Dies beinhaltet insbesondere Metalle aus Verbundmaterialien, diese sind besonders in den schwersiedenden Fraktionen zu finden. Metalle können für weitere Downstreamingprozessen zu großen

Problemen, insbesondere bei katalytischen Verfahren oder der Anwendung in Steam Crackern, führen. Kusenberget al. erwähnen einen Destillationsschritt als mögliche Reduktion der Metallgehalte im Pyrolysefeed [22]. Dies kann auch direkt im Prozess geschehen, bspw. durch einen Pyrolyseschneckenreaktor. Hier wird der Feedstrom mittels einer beheizten Schneckenpumpe gefördert, während dieser Förderung findet die Pyrolyse statt. Die entstehenden Produkte werden als Dampfphase abgezogen, wodurch der Feststoff zurückbleibt [33].

2.2.2. Mitteltemperaturpyrolyse: Steam Cracking

Als Steam Cracking wird die thermische Zersetzung von meist fossilen Naphthaschnitten zu Olefinen (Ethen, Propen, Butene) bezeichnet. Diese Olefine gelten als Grundbausteine der modernen Feinchemie, da viele Polymerisations- und Syntheseverfahren auf diese Edukte angewiesen sind. Beim Steam Cracking wird der Feedstrom in etwa gleichen Mengen mit Wasserdampf gemischt. Diese Mischung wird durch erhitzte Rohrreaktoren auf Temperaturen zwischen 800 - 900 °C gebracht. Die Verweilzeit wird hierbei mit 0,1 - 0,5 s sehr kurz gehalten [7]. Der beigemischte Wasserdampf verhält sich während der Reaktion chemisch inert und wird nicht gecracked. Diese Methode, verfolgt hier zwei Ziele. Einerseits die Senkung des Kohlenwasserstoff-Partialdruckes, um die Lage des chemischen Gleichgewichts auf die Produktseite zu verschieben. Beim Cracken wird die Anzahl der im Prozess vorhanden Moleküle erhöht, wodurch diese Reaktionen durch niedrige Partialdrücke begünstigt werden. Der zweite Grund für die Verdünnung ist die Vermeidung von ungewollten Polymerisationsreaktionen der produzierten Olefine. Die entstehende Produktmischung muss anschließend separiert werden. Insbesondere die Trennung von gesättigten und ungesättigten Komponenten ist hier von Bedeutung. Dies wird über verschiedene Druck- und Temperaturschritte, eine sogenannte „kryogene Separation“ erreicht. Eine schematische Darstellung eines industriellen Steam Crackers ist in Abbildung 2.2 gegeben [7].

Beim Steam Cracking entstehen eine Mischung von gesättigten und ungesättigten leichten Kohlenwasserstoffen. Die Zusammensetzung ist hier abhängig von der gewählten Reaktionstemperatur, Verweilzeit, Partialdruck und Feedstock. Höhere Temperaturen verschieben das chemische Gleichgewicht auf die Seite der kurzkettigen Alkene. Höhere Verweilzeiten führen zu mehr Nebenprodukten, wohingegen ein abgesenkter Partialdruck die gewünschten Olefine begünstigt [35].

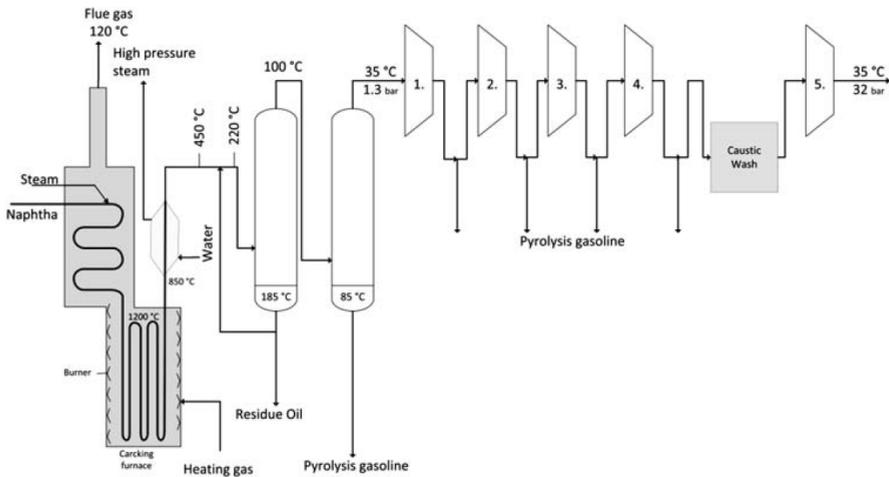


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung eines industriellen Steam Crackers mit nachgeschalteter Auftrennung [7]

Eine Beispielkomposition bei einem klassischen Steamcracker mit Rückführung ist in Tabelle 2.1 gegeben.

Tabelle 2.1.: Prozentuale Produktausbeute beim Steam Cracking von fossilem Naphtha [7]

Produkt	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	ges. C ₄	C ₅₊	Rückst.
Ausbeute [wt%]	1	16	31	16	9	22	5

Für diese Arbeit ist in erster Linie die Feedzusammensetzung von entscheidender Bedeutung. So wird die höchste Ethenausbeute bei Einsatz von n-Paraffinen erreicht, wohingegen Isoparaffine durch Abspaltung der Verzweigungen vermehrt Methan produzieren. Gesättigte cyclische bzw. naphthenische Verbindungen zerfallen in C₂ und C₄ Alkene. Sind diese Verbindungen aromatisch, werden diese nur zu geringem Maße umgesetzt und bilden vermehrt schwere Rückstände im Cracker. Eine vermehrte Bildung von Koks kann auch bei steigender molekularer Masse beobachtet werden, weshalb in erster Linie die Naphthaschnitte von Bedeutung sind [7].

2.3. Hydroprocessing

2.3.1. Hydrocracking und Hydroisomerisierung

Beim Hydrocracking und Hydroisomerisierung von langkettigen n-Paraffinen handelt es sich um eine sauer katalysierte ionische Reaktion. Diese beiden Reaktionen werden unter dem Begriff „Hydroprocessing“ zusammengefasst, da diese immer simultan ablaufen. Zunächst wird ein Carbeniumion am Kohlenwasserstoff gebildet, dieses erlaubt die Formation von Komplexen, welche dann ein Isomer ausbilden (Abbildung 2.3a) [36]. Alternativ kann das Carbeniumion auch zur direkten Spaltung des Moleküls führen (Abbildung 2.3b).

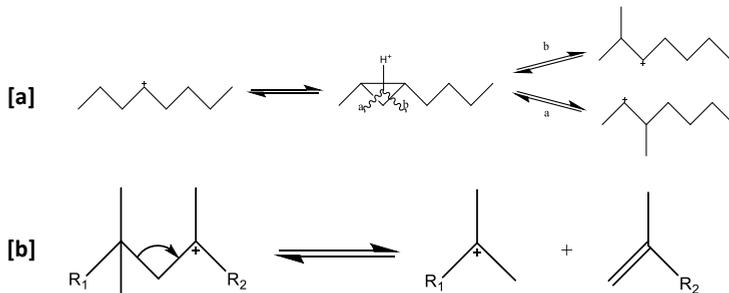


Abbildung 2.3.: Mechanismus Cracking/Isomerisierung. Gekürzt übernommen aus [36].

Eine reine Isomerisierung ohne Cracking ist nur unter bestimmten Bedingungen und bei sehr geringen Umsätzen möglich. So konnten Bauer et al. bei der Isomerisierung von reinem Hexadecan ($n\text{-C}_{16}$) Isomerisierungsselektivitäten von bis zu 93,8 % bei milden Reaktionsbedingungen erreichen (200 °C, 1 bar). Bei höheren Umsätzen finden sich hier aber ebenfalls vermehrt Crackingprodukte [37].

Sowohl bei Cracking- und Isomerisierungsreaktionen werden durch Dehydrierung Carbeniumionen an den Ketten gebildet. Diese hochreaktiven Kohlenstoffatome sind in der Lage Komplexe zu bilden und Isomere zu erzeugen, oder das Molekül zu cracken (vgl. Abbildung 2.4). Da die Reaktionsgeschwindigkeit für die Isomerisierung allerdings um ein Vielfaches höher liegt, als die des Crackings, findet vornehmlich ersteres statt. Die Stabilität der Carbeniumionen nimmt mit Verzweigungsgrad und -position hin zur Mitte des Moleküls zu. Ebenso steigt die Stabilität des Carbeniumions mit zunehmender Kettenlänge, was dazu führt,

dass größere, mehrfach verzweigte Moleküle in diesem Prozess zuerst abgebaut werden [36]. Die Schnitte finden hauptsächlich mittig statt. Nach Hsu et al. liegen gängige Reaktionsbedingungen für Festbetthydrocrackingreaktoren im Bereich von 1000-6000 psi (ca. 69 - 207 bar) und 600 - 800 °F (ca. 315 - 426 °C) [12]. Für reines Fischer-Tropsch Wachs sind auch niedrigere Drücke möglich. So gibt es beispielsweise Ansätze bei nur 35 bar [38], was die Reaktordimensionierung vereinfachen würde.

Reines katalytisches Cracking von Kohlenwasserstoffen führt zu verstärkter Koksbildung am Katalysator, was den Zugang der Moleküle zu den aktiven Zentren des Zeolithen blockiert und diesen dadurch deaktiviert. Dies muss nicht zwangsläufig negativ sein, beim technischen Prozess des Fluid-Catalytic-Crackings (FCC), wird der Katalysator zirkuliert und das entstehende Koks abgebrannt, um die nötige Energie für den Prozess bereitzustellen [39]. Der Abbrand des Katalysators stößt zusätzliches CO₂ aus. Aufgrund der Selektivität des FCC Prozesses entstehen vorzugsweise Gase und ungesättigte Naphthaschnitte [40]. Dies ist in vielen Fällen ungewünscht, wie bspw. der Produktion von Mitteldestillaten oder Schmiermitteln. Um die Deaktivierung des Katalysators zu verhindern, wird ein erhöhter Wasserstoffdruck im Prozess angelegt. Dies verhindert die Bildung von Koksspezies durch Hydrierung [12]. Um eine bessere Teilnahme des Wasserstoffs an der Reaktion zu ermöglichen, wird der Zeolith mit einer Hydrier- bzw. Dehydrierkomponente in Form von Metallpartikeln (meist Edelmetalle wie Platin oder Palladium) dotiert. Diese führt dazu, dass der Katalysator als „bifunktionell“ bezeichnet werden kann, das bedeutet, er erfüllt zwei Aufgaben. Der genaue Ablauf des Prozesses ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Die linke Seite beschreibt die Hydrierfunktion, an der die Reaktion beginnt. Das eintreffende n-Paraffin wird am Metall dehydriert, wodurch ein Olefin gebildet wird. Daraufhin diffundiert das Paraffin an eines der Säurezentren des Zeoliths, in diesem Fall auf der rechten Seite. Die höhere Reaktivität des Olefins erlaubt eine einfachere Bildung des Carbeniumions. Sobald dieses gebildet wurde, kann es entweder direkt zerfallen, oder eine Verzweigung erzeugen. Daraufhin kann es entweder zurück zum Metall diffundieren, oder weiter am Säurezentrum verbleiben und weitere Isomere ausbilden, bzw. gecracked werden. Daraufhin werden die entstandenen Moleküle am Metall rehydriert. Aufgrund der Tatsache, dass alle Reaktionen zu jeder Zeit durch Zerfall des Carbeniumions abgebrochen werden können, entsteht hier eine Vielzahl von Produkten wie n-, iso-Paraffine, Naphthene und Aromaten in einer breiten Kettenlängenverteilung von C₁ bis in den hohen Schwersiederbereich (>C₁₀₀), insofern im Feed vorhanden. [36]

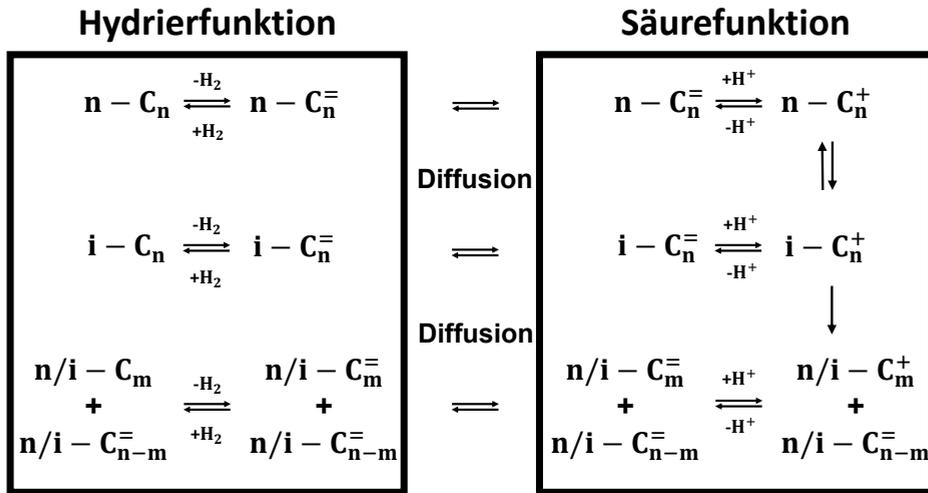


Abbildung 2.4.: Bifunktionaler Mechanismus am Katalysator beim Hydrocracking bzw. Hydroisomerisierung linearer Paraffine. Korrigiert übernommen aus [36].

2.3.2. Hydrotreating

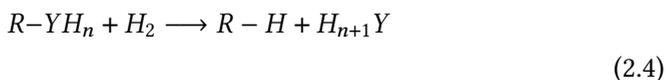
Unter dem Begriff Hydrotreating werden mehrere chemische Prozesse vereint. So beschreibt er bspw. die Entfernung von Schwefel (Hydrodesulfurization, HDS), Stickstoff (Hydrodenitrogenation, HDN), Sauerstoff (Hydrodeoxidation, HDO), Organometallverbindungen (Hydrodemetallization, HDM) oder Halogenen (Hydrodehalogenation, HDH). Allerdings fällt auch der Prozess des Hydrofinishings unter den Überbegriff des Hydrotreatings, hierbei ist es das Ziel das H/C-Verhältnis im Produkt anzuheben und ungesättigte Verbindungen aus dem Feed entfernt. Die Unterscheidung in verschiedene Einsatzgebiete ist hier von rein didaktischer Natur, da sie sich nur gering in der Anwendung unterscheiden [41].

Diese Stoffe erweisen sich besonders problematisch in der Prozessführung. So wirken Schwefel und Stickstoff stark desaktivierend auf Edelmetallzeolithkatalysatoren. Ersteres blockiert die Metallzentren durch Bildung von Schwefel-Metall-Komplexen und letzteres ändert die Azidität des Zeolithen selbst. Dadurch wird entweder die Hydrierfunktion geschwächt, was zu Verkokung führt, oder aber die Produktselektivität des Katalysators geändert [42, 43]. Chlor ist besonders schädlich für die, meist aus Stahl gefertigten, Anlagen und bedeutet hier eine

zusätzliche Gefahr für die Prozesssicherheit [44]. Noch dazu können die Halogene mit dem Aluminium im Zeolith reagieren und bauen diesen unter Bildung von Aluminiumchlorid, bzw. Aluminiumfluorid ab. Brom ist in erster Linie aufgrund seiner Toxizität zu berücksichtigen [45].

Um diese Verunreinigungen zu entfernen werden oft s.g. „guard-bed Katalysatoren“ [46] verwendet, um die hochwertigen Edelmetallkatalysatoren zu schützen. Um die Aktivität zu erhöhen, werden bei der Entfernung von Schwefel die Katalysatoren üblicherweise aufgeschwefelt [47]. Das bedeutet, dass der Katalysator im Voraus mehrere Stunden mit einer Schwefelkomponente, meist Dimethylsulfoxid (DMSO) behandelt wird [48]. Dies dient dazu, Metall-Schwefel-Komplexe zu bilden, die die Aktivität des Katalysators stabilisieren. Hierbei sind Molybdänkomplexe stabiler und einfacher zu bilden als bspw. Cobaltkomplexe [41, 49]. Allerdings ist es auch möglich auf eine Aufschwefelung zu verzichten, hierbei muss das Metall allerdings durch Reduktion mit Wasserstoff in den aktiven Zustand gebracht werden.

Die gewählten Prozessparameter hängen hier von dem zu entschwefelndem Produkt ab. So können kurzkettige Benzine bereits bei 30 bar und 310-370 °C behandelt werden, wohingegen schwere Rückstände bis zu 170 bar und 425 °C benötigen können [7]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der zu entfernende Schwefel, bei länger-kettigen und komplexeren Moleküle, insbesondere Polyaromaten, stärker in das Molekül eingebunden ist [41]. Der Prozess des Entschwefelns kann mit dem der Sauerstoff oder Stickstoffentfernung verglichen werden. Hierbei werden die Nichtmetalle von der Kette entfernt und dabei durch ein Wasserstoffatom ersetzt. Dabei entstehen je nach Spezies H_2S , NH_3 , oder H_2O (siehe Gleichung 2.4, [7]). Diese können als Gas, oder durch einen Phasenabscheider aus dem Prozess entfernt und gegebenenfalls weiterverwendet werden.



2.4. Zeolithkatalysatoren

Als Zeolithe werden eine Reihe mineralischer Stoffgruppen bezeichnet, die sowohl natürlichen als auch synthetischen Ursprungs sein können. Für katalytische

Anwendungen sind ausschließlich synthetische Zeolithe interessant, da die natürlich vorkommenden Minerale ungewollte Unreinheiten aufweisen können. Die zeolithische Grundstruktur wird aus dreidimensionalen, tetraedrischen Strukturbausteinen aufgebaut, diese bestehend aus Aluminium- oder Siliciumoxid (AlO_4^- bzw. SiO_4^-) (Abbildung 2.5).

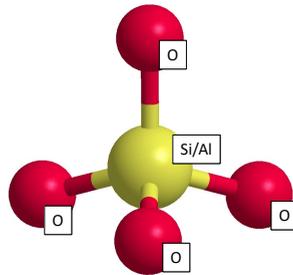


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der tetraedrischen Grundbausteine. Zusammengefasst aus [50]

Das Verbindungsmetall wird als T-Element bezeichnet und verbindet immer zwei Sauerstoffatome, die einen kristallisierenden Feststoff formen, der durch eine bestimmte Struktur bzw. Gerüst gekennzeichnet wird. Die Art dieses Gerüsts wird durch eine Kennziffer bestehend aus drei Buchstaben definiert. Für die vorliegende Arbeit sind die Strukturen MFI (Zeolite Socony Mobil - five, [51]) und AEL (AlPO_4 - eleven, [52]) von Bedeutung. Zeolithkristalle lassen Diffusion zu und können demnach katalytisch genutzt werden. Hierzu sind zwei wesentliche Eigenschaften von Bedeutung: die Verwendung als sogenannten Molsieb durch physische Separation durch die Poren, basierend auf der molekularen Größe und Struktur, und die eigene sauerkatalytische Aktivität (Azidität). [53]

2.4.1. Zeolithstrukturen

2.4.1.1. Einheitszelle

Die Porenstruktur von Zeolithen kann stark schwanken. Derzeit sind über 200 unterschiedliche Strukturtypen bekannt. Die Porenstruktur gibt im Wesentlichen vor, welche Moleküle in den Zeolith eindringen können und welche nicht. Dies geschieht über die äußeren Porenöffnungen, die "limiting Rings". Diese bestehen aus einer definierten Anzahl an Tetraedern, meist 8, 10 bzw. 12-Ring Öffnungen.

Je mehr Tetraeder in den Ringen verbaut sind, desto größer ist der Zugang für das Molekül. Allerdings kann auch die Form der Öffnung variieren, so können Zeolithe auch ovale Ringe aufweisen. Dies kann am praktischen Beispiel der Strukturen MFI und AEL aufgezeigt werden (Abbildung 2.6). So zeigt letztere ovale Öffnungen, wodurch bestimmte Molekülgeometrien am Eintritt behindert werden. [53]

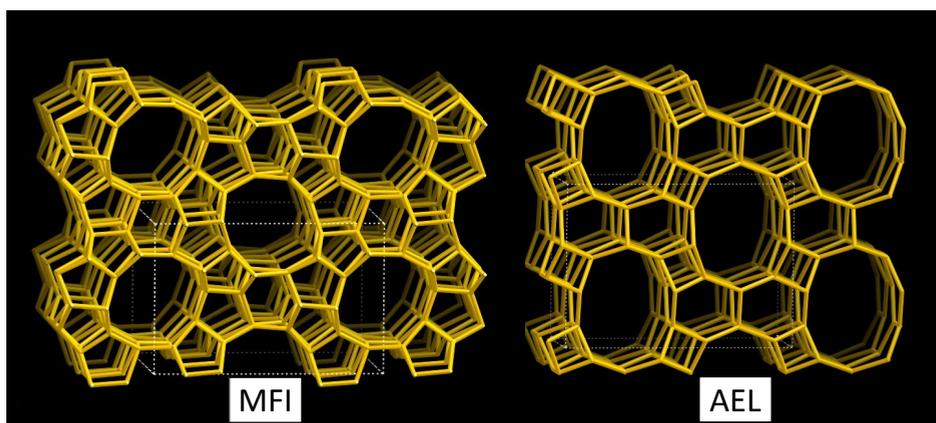


Abbildung 2.6.: Darstellung der Strukturtypen MFI [54] und AEL [55] mit runden bzw. ovalen Ringöffnungen

2.4.1.2. Porenkanäle

Da sich jeder Tetraeder mit vier Metallatomen verknüpfen kann, entstehen Kanalstrukturen, die je nach Zeolithtyp in Komplexität zunehmen können. So wird zwischen ein- bis dreidimensionalen Kanalsystemen unterschieden [56, 57, 58].

2.4.2. Zeolithe in der heterogenen Katalyse

2.4.2.1. Säurezentren

Der Ursprung der katalytischen Aktivität von Zeolithen liegt an den Brønsted-Säure-Zentren. Der Einfluss von Lewis-Säure Zentren ist umstritten [59]. Die Säurezentren sind vom Aluminiumgehalt des Zeolithen abhängig, die Stärke

dieser Zentren kann bspw. durch deren Anzahl oder Position beeinflusst werden [60]. Durch hohe Azidität, gelingt es vermehrt Ladungen an den Kohlenstoffatomen zu erzeugen (s.g. Carbeniumionen). Diese Ionen zeichnen sich durch eine sehr hohe Reaktivität und Zerfallsrate aus. Je stärker die Säure am Zeolith, desto häufiger können Carbeniumionen gebildet werden, desto wahrscheinlicher ist dann deren Folgereaktion. [36]

2.4.2.2. Einfluss der Porenstruktur

Der Einfluss von Zeolithen auf katalytische Anwendungen basiert auf dem Prinzip der formselektiven Katalyse. Dieser tritt auf, wenn die bei der Reaktion vorkommenden Edukte, Produkte oder Zwischenprodukte eine ähnliche Größe wie die Zeolithstrukturen aufweisen. Hierbei werden bestimmten Molekülen das Eindringen in die Poren gestattet, bzw. verhindert. Dies führt dazu, dass gewissen Molekülen mehr aktive Oberfläche zur Verfügung steht, als anderen, wodurch diese mit höherer Wahrscheinlichkeit umgesetzt werden. Nach dem gleichen Konzept, können bestimmten Zwischenprodukten der Austritt aus dem Kristall verwehrt werden, wodurch dieses vermindert als Endprodukt vorliegen wird. Dieses Konzept ist anhand des Crackings von n-Oktan und 2,2,4-Trimethylpentan (iso-Oktan) in Abbildung 2.7 dargestellt [61].

Bei diesem Beispiel handelt es sich um sogenannte Reaktanden-Selektivität. Hier wird der Zugang eines bestimmten Stoffes (in diesem Fall das sperrige iso-Oktan) in den Zeolithen durch die Porenöffnung limitiert, wohingegen ein anderer problemlos durchgelassen wird (n-Oktan). Dieser Effekt wird als molekularer Sieb, oder Molekularer Sieb bezeichnet [62]. Dies führt dazu, dass nur einer der beiden Stoffe Zugang zu den aktiven Zentren im Inneren des Zeolithen hat. Das iso-Oktan kann lediglich an den aktiven Zentren an der äußeren Katalysatoroberfläche reagieren. Die Oberfläche im Inneren der Kristallstruktur ist allerdings um ein vielfaches höher, als die äußere Oberfläche. Dadurch finden vermehrt Cracking Reaktionen am n-Oktan statt, wohingegen das Iso-Oktan nur geringfügig, oder nicht umgesetzt wird. Dieser Molsieb-Effekt kann auch für Produkte gelten (Produkt-Selektivität). In diesem Fall haben beide Reaktanden Zugang zum Inneren des Zeolithen, entstehen nun Moleküle, die zu groß oder zu sperrig sind, um wieder heraus zu diffundieren, können diese nicht als Produkte ausgeschleust werden. Diese verweilen so lange im Inneren des Zeoliths und nehmen an den Reaktionen teil, bis ein Produkt entsteht, das durch die Öffnungen entkommen

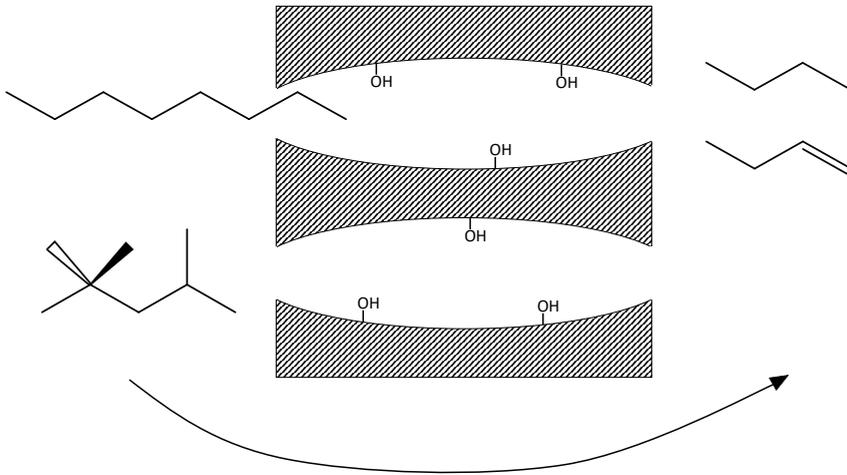


Abbildung 2.7.: Formselektivität von Zeolithen anhand des Crackings von n- und iso-Oktan (übernommen aus: [61])

kann. Ein spezieller Fall dieser Selektivität ist die Inhibierung bestimmter Übergangszustände. Hierbei wird die Molekülgeometrie nicht durch die Porenöffnung, sondern durch das Poreninnere limitiert. Das bedeutet, dass sich nur bestimmte Übergangszustände im Inneren der Pore bilden können, wodurch Produkte, die sperrige Übergangszustände benötigen, nicht gebildet werden. [61]

2.4.2.3. Constraint Index

Eine weitere wichtige Kennzahl für Zeolithe ist der Constraint Index (CI). Dieser wurde entwickelt, um die Strukturselektivität von Zeolithen zu beschreiben. Definiert ist er als das Verhältnis der Reaktionsraten r beim Cracking von n- bzw. iso-Hexan (3-Methylpentan) [63]. Je höher der Constraint Index, desto mehr n-Hexan wird gecrackt, der Zugang des iso-Hexans zu den Poren ist demnach limitiert. Je niedriger der CI, umso besser kann das iso-Hexan in die Poren eindringen. Aufgrund der höheren Reaktivität beim Cracken von isomerisierten Produkten, wird es vermehrt umgesetzt, siehe Gleichung 2.5 [61].

$$CI = \frac{r_{n\text{-Hexan}}}{r_{iso\text{-Hexan}}} = \frac{\log(1 - X_{n\text{-Hexan}})}{\log(1 - X_{iso\text{-Hexan}})} \quad (2.5)$$

Für die in dieser Arbeit verwendeten Zeolithe AEL und MFI sind die Constraint Indizes in Tabelle 2.2 gegeben.

Tabelle 2.2.: Constraint Indizes (CI) für AEL und MFI Strukturen [64]

<i>Zeolith</i>	AEL	MFI
<i>CI[-]</i>	8,9	6,8-7,4

Es zeigt sich, dass der CI für die AEL Struktur etwas höher liegt, als für die MFI Struktur [64]. Das deutet darauf hin, dass die Porenöffnungen des AELs einen schlechteren Zugang für isomerisierte Produkte bietet, als der MFI. Dadurch werden bereits isomerisierte Produkte nicht gekracked, was für den in dieser Arbeit gewünschten Prozess des Isodewaxings von Vorteil ist.

2.5. Wachs

2.5.1. Klassifizierung und Eigenschaften

Als Wachse werden eine Vielzahl von Stoffgruppen und -gemischen bezeichnet, die gewisse wachsartige Eigenschaften aufweisen. Eine exakte wissenschaftliche Definition für den Begriff „Wachs“ existiert, aufgrund ihrer Komplexität in Zusammensetzung und Ursprung, nicht. Ältere Versuche der Definition als langkettige Alkohole und Carbonsäuren, sind heute nicht mehr anwendbar, da dies nur bestimmte natürlich vorkommende Wachse bspw. von Bienen abdecken würde. Andere Wachsarten, wie synthetische oder petroleumbasierte Wachse können so nicht definiert werden, da ihre Zusammensetzung stark abweicht. Die gängige Art der Definition von Wachsen erfolgt über ihre Eigenschaften. Zusammengefasst beschreibt eine Klassifizierung der Europäischen Union ein Wachs als: Ein brennbares Material, das bei über 40 °C Raumtemperatur schmelzen sollte, bei 20 °C knetbar ist und dessen Viskosität mit steigender Temperatur abnimmt [65].

Wachse können im Wesentlichen über ihren Ursprung klassifiziert werden. Die entscheidendste Differenzierung ist die zwischen natürlichen und synthetischen Wachsen. Wie aus dem Namen erschießbar, umfasst dies alle natürlich vorkommenden Wachse, hierbei können sowohl fossile (Petroleumwachs), als auch nicht-fossile Quellen (Zuckerrohrwachs) gemeint sein. Die synthetischen Wachse

umfassen Produkte aus Polymerisationsprozessen, wie bspw. Fischer-Tropsch und Polyolefinwaxse. Diese Waxse sind unpolarer, paraffinischer Natur, können aber zu s.g. polaren Waxsen oxidiert werden. Der Vorteil von synthetischen Waxsen im Vergleich zu ihrem natürlichen Pendant sind ihre Homogenität und Reproduzierbarkeit. Auch die Menge und Spezies von Verunreinigungen sind hier limitiert. Das ist insbesondere für katalytische Folgeprozesse von Vorteil. Eine Auflistung der verschiedenen Waxsklassen ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

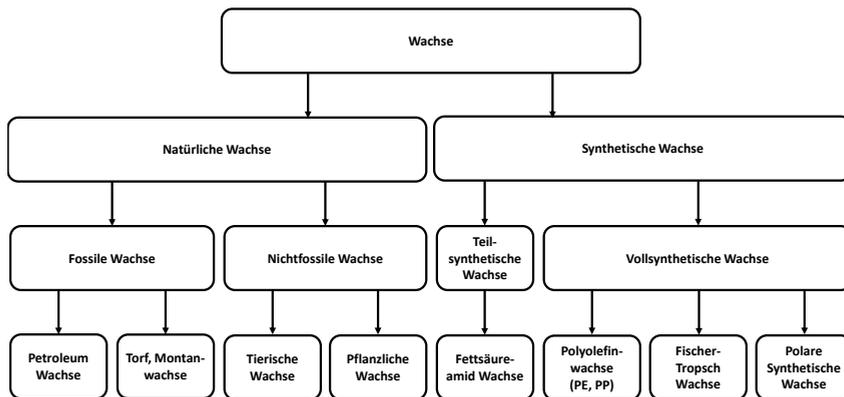


Abbildung 2.8.: Definition verschiedener Waxsklassen. Gekürzt übernommen nach: [65]

2.5.2. Wachsentfernung durch Lösemittel: Solvent Dewaxing

Die klassische Wachsentfernung findet vor allem bei wachshaltigem Öl Anwendung, dessen Einsatzmöglichkeiten als Schmiermittel durch die schlechten Kaltfließigenschaften der Restwachse verhindert werden. Hier ist es das Ziel eine Trennung der beiden Stoffklassen, also Wachs und Öl zu erreichen, da beide ökonomischen Wert haben und auch im Raffinerieverbund verwertet werden können. Eine mögliche Herangehensweise ist das s.g. Solvent Dewaxing. Hier wird das vorliegende Wachs bzw. Öl mit organischen Lösemitteln (engl. solvent) gemischt, um dessen Fließfähigkeit, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, zu verbessern. Gängige Lösemittel sind Toluol, Methylethylketon (MEK), Methylisobutylketon (MIBK) oder eine Mischung aus den selbigen. Der Einsatz von polaren Lösemitteln ist darin begründet, dass dadurch die Löslichkeit der Waxsmoleküle im Öl herabgesetzt wird und kleinere Waxskristalle gebildet

werden können. In einigen Fällen kann auch flüssiges Propan als Lösemittel eingesetzt werden, dies erfordert jedoch einen Prozessbetrieb bei erhöhtem Druck. Nach Vermengung des Lösemittels mit dem Raffinatstrom, wird dieses unter Bewegung auf die gewünschte Temperatur gekühlt, sodass sich Waskristalle bilden. Diese werden anschließend mittels Filtration vom Öl/Lösemittel-Gemisch entfernt. Im technischen Prozess geschieht dies bspw. durch Wärmetauscher und einen nachgeschalteten Rotationsfilter (siehe Abbildung 2.9). Die Entfernung des Lösemittels erfolgt in der Regel mittels Destillation. Durch diesen Prozess werden alle Stoffe mit einem Kristallisationspunkt oberhalb der Kühltemperatur abgeschieden. Aufgrund von Verdünnungseffekten ist diese Abscheidung nicht vollständig, was bedeutet, dass auch nach einem durchgeführten Solvent Dewaxing noch Wachsreste oberhalb der Abscheidetemperatur vorhanden sind. Im realen Prozess führt dies beim Öl zu Tropfpunkten oberhalb der gewählten Dewaxingtemperatur [12, 65].

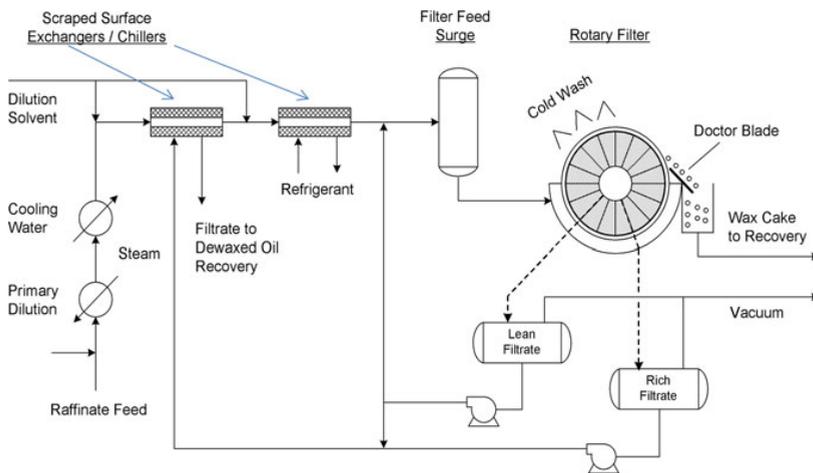


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung des Solvent Dewaxings mit Keton [12]

2.5.3. Katalytische Wachsentfernung: Catalytic Dewaxing

Da beim Solvent Dewaxing nur eine physikalische Trennung der Stoffgruppen, aber keine Umwandlung stattfindet, ist dieser Prozess nur für bestimmte Feeds und Produkte geeignet. Eine Alternative hierzu ist das s.g. katalytische Dewaxing. Hierbei werden die Wachsmoleküle, namentlich n-Paraffine, katalytisch

umgesetzt und so aus dem Stoffstrom entfernt [66]. Hierbei wird zwischen zwei wesentlichen Prozessen unterschieden, (Hydro-) Cracking und (Hydro-) Isomerisierung. Um Verkokung am Katalysator zu vermeiden und dessen Lebensdauer zu verlängern, wird unter Wasserstoffatmosphäre gearbeitet. Als Katalysatoren werden bifunktionelle Zeolithe mit Edelmetallpartikeln imprägniert. Der Zeolith erfüllt hier die Säure- und das Metall die Hydrierfunktion.

2.5.3.1. Dewaxing durch Hydrocracking

Das Ziel beim Hydrocracking ist die Entfernung der Wachse durch Spaltung in kleinere Moleküle. Hierzu wird der Molsiebeeffer der Zeolithe genutzt, um vornehmlich n-Paraffine umzusetzen. Durch Oberflächenreaktionen werden allerdings auch andere Stoffgruppen gecracked. Da es bei diesem Prozess hauptsächlich um die katalytische Spaltung geht, werden Zeolithe mit höherer Säurestärke wie bspw. der ZSM-5 (MFI) eingesetzt [66]. Einsetzbar sind hier sowohl Reinwachs, als auch ölige Wachse. Die Produktspektren reichen von Gas, Naphtha [67], Mitteldestillate [68] bis hin zu Schmiermitteln. Durch Variation der gewählten Zeolithstruktur, kann das Hauptprodukt bestimmt werden. Beim Hydrocracken wird dies aber immer im Bereich der kurzkettigen Produkte liegen. Ähnlich wie beim Solvent Dewaxing können Schmiermittel nur als Produkt anfallen, wenn das Öl bereits vorher im Wachs vorhanden war. Hydrocracking entfernt mehr Wachs als Solvent Dewaxing, hat allerdings bei gleichen Kaltfließigenschaften des gewünschten Öls, eine geringere Ausbeute [12].

2.5.3.2. Dewaxing durch Hydroisomerisierung

Beim Hydroisomerisieren werden die langkettigen n-Paraffine nicht gespalten, sondern wie es dem Namen bereits zu entnehmen ist, isomerisiert. Dies bedeutet, dass sich in der Theorie die Kettenlänge der Wachse nicht ändert und ihre Struktur nur durch Umlagerungsreaktionen verändert wird. Dies wird durch die Auswahl des Katalysators begünstigt. Hier werden engporige, schwach saure Zeolithe, meist auf Aluminiumphosphatbasis (s.g. SAPOs) verwendet [69]. Durch ihre ovale Porenform [52] wird lediglich n-Paraffinen Zugang gewährt. Aufgrund dieser Form wird die Bildung von großen Molekülen verhindert, einfach verzweigte Isoparaffine können allerdings in der Pore entstehen und in ausschließlich vertikaler Position aus ihr heraus diffundieren. Hierdurch wird verhindert, dass bereits verzweigte Paraffine in den Katalysator eindringen und

sich weiter verzweigen, bzw. cracken. Dadurch liegt die Selektivität dieser Katalysatoren bei einfach isomerisierten Paraffinen [70]. Iso-Paraffine haben bessere Kaltfließigenschaften als unverzweigte Moleküle [12], wodurch Schmiermittel aus reinen Wachsen produziert werden können. Da die Hydroisomerisierung durch Oberflächenreaktionen Nebenprodukte erzeugt, entstehen auch hier Kraftstoffe und Gase. Diese zeichnen sich allerdings durch einen sehr hohen Verzweigungsgrad aus, weshalb dieser Prozess auch für Dieselproduktion interessant ist [71]. Im Vergleich erzeugt die Isomerisierung einen Schwersiederanteil mit besseren Kaltfließigenschaften, bei höherem Yield. Da beide Prozesse ionisch katalysiert werden und immer gleichzeitig stattfinden, können sie nur die Wahl des Katalysators beeinflusst werden. Da es beim katalytischen Prozess, trotz hohen Wasserstoffdrücken zu Olefinbildung in den Produkten kommen kann, wird im Normalfall ein Hydrofinishing Schritt nachgeschaltet. Eine technische Umsetzung dieses Prozesses ist in Abbildung 2.10 zu sehen. In diesem Reaktor wird der Produktmix über Edelmetallkatalysatoren hydriert, um ungesättigte Verbindungen zu eliminieren.

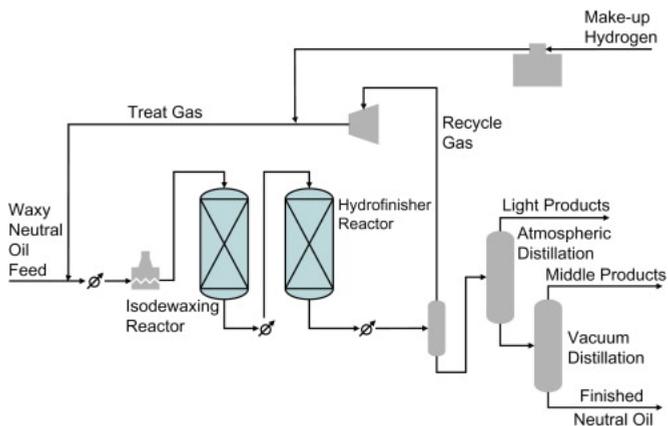


Abbildung 2.10.: Prozess zum katalytischen Dewaxing [72]

2.5.3.3. Entscheidungskriterien für den Dewaxingschritt

Da in vorherigen Abschnitten bereits die Vielzahl an verschiedenen verfügbaren Wachsen dargestellt wurde, muss die Wahl des Dewaxing Prozesses von mehreren Bedingungen abhängig gemacht werden. Je nach zur Verfügung stehenden

Wachs können nur bestimmte Produkte gebildet werden. Im Fall von Fischer-Tropsch Wachs handelt es sich um ein reines Wachs ohne Ölanteil, da in dieser Arbeit die Produktion von Schmiermitteln gewünscht war, bleibt ausschließlich die Hydroisomerisierung als Option. Die verwendeten Polyolefinwachse aus der Pyrolyse, sind zwar keine Reinwachse, haben allerdings trotzdem hohe n-Paraffingehalte im Schwersieder. Da die Kohlenwasserstoffe nicht zur Verbrennung geeignet sind und gebunden bleiben sollen, wurde auch hier die Hydroisomerisierung gewählt. Eine Übersicht von Auswahlkriterien für Dewaxingschritte kann aus Tabelle 2.3 entnommen werden.

Tabelle 2.3.: Vergleich verschiedener Dewaxingschritte bei der Schmiermittelproduktion

	Solvent Dewaxing	Hydro-cracking	Hydro-isomerisierung
<i>Edukt</i>	Wachs mit hohem Ölanteil	Wachs mit hohem Ölanteil	Wachs ohne Ölanteil/Reinwachs
<i>Produkt</i>	nur physische Trennung des Feeds, keine neuen Produkte	Gase, Treibstoffe, Schmiermittel	Gase, Treibstoffe, Schmiermittel
<i>Vorteile</i>	Druckfreier, bzw. Niedrigdruckprozess, kein Katalysator notwendig	Hohe Ausbeute an kurzkettigen Alkanen (Treibstoffe), bessere Wachsentfernung als beim Solvent Dewaxing	Umwandlung von reinen Wachsen in Schmiermittel möglich, höhere Schmiermittelausbeute als beim Hydrocracking
<i>Nachteile</i>	Lösemittel muss destillativ entfernt werden, Trennungsproblem mit Naphtha, Schmiermittelausbeute ist durch Ölanteil im Eduktwachs limitiert	Hochdruckprozess, hoher Wasserstoffrecycle nötig, Schmiermittelausbeute ist durch Ölanteil im Eduktwachs limitiert	Hochdruckprozess, hoher Wasserstoffrecycle nötig

2.6. Schmiermittel

2.6.1. Allgemeine Definition

Schmierstoffe reduzieren die Reibung und Abrieb zwischen zwei in Bewegung stehenden und sich berührenden Platten, Kugeln oder anderweitiger Bauteile. Grundsätzlich gibt es mehrere unterschiedliche Verwendungsmöglichkeiten von petroleumbasierten Schmierstoffen, je nach Einsatzgebiet. Diese beinhalten bspw. Industrie-, Automobil-, Spezialitäten- und Medizinschmierstoffe. Je nach Anwendungsgebiet, müssen unterschiedliche Anforderungen erfüllt werden [12]. Das Ziel dieser Arbeit war es Weißöle zu produzieren. Weshalb im folgenden insbesondere auf diese eingegangen wird. Die notwendigen Anforderungen werden im Folgenden beschrieben. Es bleibt zu erwähnen, dass in dieser Arbeit nur der Grundschnierstoff, das s.g. Base-Oil produziert wurde. Für die Anwendung als Weißöl ist im Normalfall eine nachgeschaltete Hydrierung notwendig.

2.6.2. Weißöl

Bei pharmazeutischem Weißöl handelt es sich um eine besonders aufgereinigte Form von Petroleumölen. Hierbei werden zwei Gruppen unterschieden, dickflüssiges Paraffin (Paraffinum Liquidum) und dünnflüssiges Paraffin (Paraffinum Perliquidum). Diese Untergruppen sind im Europäischen Arzneibuch (Ph. Eur.) [73] definiert. Sie unterscheiden sich im Wesentlichen durch ihre Fließfähigkeit, so ist beim dickflüssigen Öl eine Viskosität zwischen 110-230 mPas gefordert, wohingegen das dünnflüssige Gegenstück nur 25-80 mPas benötigt. Auch leichte Unterschiede in der Dichte sind gefordert. Diese Parameter sind allerdings nicht von größerer Relevanz, da sie sich ohnehin einstellen würden. Das liegt an der direkten Korrelation von Molekülgröße zu Viskosität bei Paraffinölen bzw. Petroleumölen, wie sie bereits in der ASTM Norm D2502-14 festgehalten ist [74]. Da die Dichte ebenfalls mit der Molmasse zunimmt, ergibt sich auch hier diese Korrelation.

Abgesehen von diesen Unterschieden sind die Qualitätsanforderungen identisch. So wird ein klares, farbloses Öl gefordert, das frei von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (**P**olycyclic **A**romatic **H**ydrocarbon, PAH) ist. Das ist für medizinische Anwendungen von Relevanz, da PAHs karzinogen wirken können und auch zu Herz-Kreislauf Problemen führen. Um den PAH-Gehalt im Öl zu bestimmen, werden diese mittels DMSO extrahiert. Das Extrakt wird dann

gegen eine definierte Mischung von Naphthalin in iso-Oktan (7 mg/l) im UV-Vis gemessen. Hierbei darf die Absorption maximal bei einem Drittel von dem der Referenz liegen. Weißöle wurden historisch mit Schwefelsäure aufgereinigt [75]. Deshalb war es lange Zeit notwendig, die Öle nach dem Prozess zu neutralisieren. Um saure Öle zu vermeiden, wird deshalb eine Prüfung des pH-Werts nach Ph. Eur. verlangt.

Des Weiteren wird auch eine Prüfung mit Schwefelsäure verlangt. Hierbei wird das zu prüfende Öl mit Schwefelsäure vermengt und erhitzt. Dabei färbt sich die wässrige Phase dunkel. Diese Färbung wird mit einer definierten Farbe verglichen. Schwefelsäure dient beim historischen Ölaufreinigungsprozess zur Entfernung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Aromaten, Asphaltene, Harzen und sonstigen Verunreinigungen. Hierbei agiert sie sowohl chemisch als auch physikalisch, indem es Komplexe mit den zu entfernenden Komponenten bildet und gleichzeitig als Lösemittel fungiert [76]. Demnach ist anzunehmen, dass die Schwefelsäureprüfung ebenfalls auf eine Limitierung dieser Komponenten abzielt. Abschließend wird ein bestimmtes Kälteverhalten des Öls verlangt, so darf es bspw. bei 0 °C nicht zu einer Kristallisation einzelner Paraffine kommen. Dies kann gleichgesetzt werden mit einem Cloud Point von < 0 °C. Die stoffliche Identität des Öls muss mittels IR-Messung und einem Vergleichsöl nachgewiesen werden.

Eine weitere Form des Weißöls sind die s.g. technischen Weißöle. Diese bestehen oft nur aus einfach hydrierten Rohölfraktionen. Hierbei sind die Qualitätsstandards leicht geringer, als bei der medizinischen Version. So sind die Ansprüche an die Farbzahl niedriger, laut der US-Behörde für Lebens- und Arzneimittel (Food and Drug Administration, *FDA*) wird lediglich eine Sayboltzahl von 20 gefordert, eine leichte gelbtrübung ist demnach zulässig [77]. Bei PAH Verunreinigungen werden bis zu achtmal höhere Werte zugelassen wie bei den medizinischen Ölen [78].

Medizinische Weißöle erzielen höhere Preise, als die technischen Schmierstoffe und erfüllen auch deren Qualitätsansprüche. Demnach ist es das Ziel vieler Firmen, die Öle auf medizinische Qualität zu bringen, um so die Profite zu steigern. Gängige, kommerziell erhältliche Beispiele sind die beiden Schmiermittel Risel-la X (techn.) und Ondina X (med.) von Shell plc (ehem. Royal Dutch Shell plc) [79, 80].

2.6.3. Relevante Stoffeigenschaften

Zur Bestimmung und Klassifizierung von Schmiermitteln gibt es unzählige verschiedene Stoffeigenschaften und Messmethoden. Je nach gewünschtem Produkt, Ausgangsstoff oder Anwendungsgebiet, werden verschiedene Verfahren verlangt. Zur Vereinfachung werden im Folgenden nur die für diese Arbeit relevanten Eigenschaften wie Trübungspunkt, Farbzahlen und Viskositätsindex genauer beschrieben.

2.6.3.1. Cloud Point

Der **Cloud Point (CP)**, oder auch Trübungspunkt, beschreibt die Temperatur, bei der eine abkühlende Flüssigkeit trüb und undurchsichtig wird. Das ist insbesondere für Stoffgemische mit Einzelkomponenten mit voneinander abweichenden Schmelzpunkten relevant. Werden diese Gemische abgekühlt, bilden die Wachse mit höherem Schmelzpunkt Kristallstrukturen und fallen aus, bei Kohlenwasserstoffen wären dies n-Paraffine. Diese Kristalle sorgen dann für die optische Trübung des Fluids [81]. Beim CP handelt es sich um eine petrochemische Kaltfließeigenschaft (**Cold Flow Property, CFP**), wie bspw. den Tropfpunkt (**Pour Point, PP**). Allerdings ist der CP die Kaltfließeigenschaft, die bei einem bestimmten Stoffgemisch immer die höhere Temperatur aufweist und demnach bei der Abkühlung als Erstes auftritt [82]. Dies erlaubt das Heranziehen des CP als Qualitätsstandard, da alle anderen CFPs unterhalb dieser Temperatur liegen müssen. So liegt der PP deutlich unterhalb des CP, Coutinho et al. [82] berichtet hier von Unterschieden zwischen 7-20 °C. Die für Diesel und Kerosin relevante Filterbarkeitsgrenze (**Cold Filter Plugging Point, CFPP**) liegt entweder auf, oder nur wenige Kelvin unterhalb des Cloud Points [83, 84]. Außerdem hat der CP den Vorteil, dass er physikalisch definiert ist. Bei anderen Kaltfließeigenschaften ist das nicht der Fall. So wird der PP beispielsweise dadurch bestimmt, wann eine Flüssigkeit in einem genormten Gefäß mit vorgegebenem Durchmesser beim Kippen keine Verformung mehr zeigt [85]. Wäre der Durchmesser des Normbechers anders festgelegt worden, so wäre auch der Pour Point bei einer anderen Temperatur. Dies kann beim CP nicht passieren, da die Kristalle immer bei derselben Temperatur gebildet werden. Dies erlaubt präzise Messungen mit alternativen Messgeräten, wie beispielsweise der Dynamischen Differenzkalorimetrie (**Differential Scanning Calorimetry, DSC**) [86]. Dieses Prinzip wird in Kapitel 4.3.3 beschrieben.

2.6.3.2. Farbzahlen

Bei vielen Petroleumprodukten wird deren Farbe analysiert, um Rückschlüsse auf die Qualität zu ziehen. Dies ist insbesondere für die Überprüfung von Produktionsprozessen relevant, da eine Verfärbung Rückschlüsse auf mögliche Verunreinigungen der Produkte ziehen lässt [87]. Eine der gängigsten Kontaminationen, die Einfluss auf die Farbe haben, entsteht durch olefinische Verbindungen oder Asphaltene. Um diese Farben zu klassifizieren und vergleichbar zu machen, wurden s.g. Farbzahlen eingeführt. Im Bereich der Schmiermittel werden insbesondere die Farbzahl nach ASTM D1500 und Saybolt verwendet. Der Standard ASTM-Bereich reicht von dunklem Schwarz bis hin zu einer klaren Flüssigkeit, dieser erlaubt es Produkte vom dunklen Rohöl bis hin zu hydrierten Produkten zu klassifizieren. Im Bereich der Kerosine oder Weißölen ist dies allerdings nicht mehr ausreichend, da es sich um klare Flüssigkeiten handelt. Hierfür wird die Sayboltzahl verwendet, die einen leichten Gelbstich der Flüssigkeiten beschreibt. Die ASTM Farbzahl reicht von 0,5 bis 8. Die Sayboltzahl ist eine Untergruppierung und beschreibt den Bereich von 0,5-1,5 in einer separaten Skala von +30 bis -16. Diese Skalen sind in Abbildung 2.11 dargestellt.

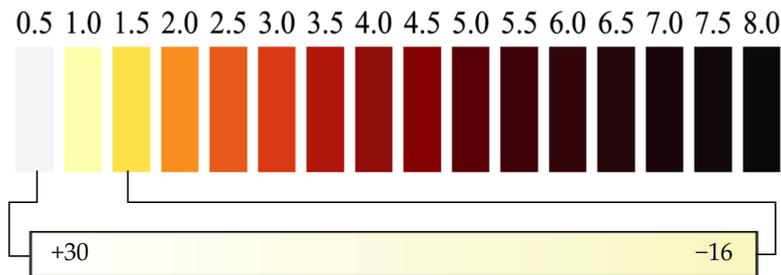


Abbildung 2.11.: Farbzahlen nach ASTM 1500 und Saybolt [88]

Die Bestimmung und Definition dieser Farben erfolgt nach den ASTM-Normen D 1500-12 [87] und D 156-16 [89]. Die Messungen erfolgen spektroskopisch, wohingegen die jeweilige Absorption im sichtbaren Bereich für bestimmte Wellenlängen bestimmten Farbzahlen zugewiesen sind. Sämtliche gemessenen Sayboltzahlen sind in Anhang C.13 zu finden.

2.6.3.3. Viskosität und Viskositätsindex

Die Viskosität beschreibt das Fließverhalten, bzw. die Zähigkeit des Fluids. Hierbei geht es um dessen Widerstand gegen axiale Agitation, bzw. Scherung. Die dynamische Viskosität η ergibt sich aus dem Verhältnis der Schubspannung τ und der Scherrate γ . Unter einbeziehung der Dichte ρ , kann die kinematische Viskosität ν bestimmt werden (siehe Gleichung 2.6).

$$\frac{\tau}{\gamma} = \eta = \nu \cdot \rho \quad (2.6)$$

Diese ist von Relevanz, wenn der Viskositätsindex VI bestimmt werden soll. Dieser Index gibt die Temperaturstabilität eines Öles im Bereich von 40 - 100 °C an. Eine schematische Darstellung des Prinzips ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Je höher der Wert, desto stabiler zeigt sich das Öl bei Temperaturschwankungen. Das wurde eingeführt, um zu gewährleisten, dass Maschinen sowohl beim „Kaltstart“, als auch nach längerer Laufzeit zufriedenstellend geschmiert sind. Eine Situation, in der das kalte Öl zu zäh ist, um die Maschine zu starten, bzw. bei erhöhter Temperatur so dünnflüssig wird, dass der Schmierfilm abreißt, gilt es zu vermeiden. Der Viskositätsindex ist stark von der Zusammensetzung des Öls abhängig, so zeigen n-Paraffine die höchsten VI wohingegen dieser bei stärkerer Verzweigung und höherem Naphthenanteil abnimmt [90]. Die Berechnung des VI erfolgt mittels ASTM D2270-10 nach Gleichung 2.7 [91].

$$VI = \frac{L - U}{L - H} \times 100 \quad (2.7)$$

Hierbei werden Referenzöle mit dem zu messenden Öl verglichen. L und H sind abhängig von der Viskosität der zu messenden Probe bei 100 °C, diese sind Abschnittsweise gelistet und müssen dem, der Norm beiliegenden Tabellenwerk, entnommen werden. Der Parameter U entspricht der Viskosität des zu bestimmenden Öls bei 40 °C. Da diese Art der Bestimmung aufwändig und zeitraubend ist, wurden mehrere frei verfügbare Onlinetools entwickelt, beispielsweise direkt von Herstellern für entsprechende Messgeräte wie Anton Paar [93]. Hier müssen lediglich die kinematischen Viskositäten des zu bestimmenden Öls bei 40 und 100 °C eingegeben werden, die tabellarische Bestimmung der Parameter zur Berechnung des VI s erfolgt dann mittels eines Algorithmus.

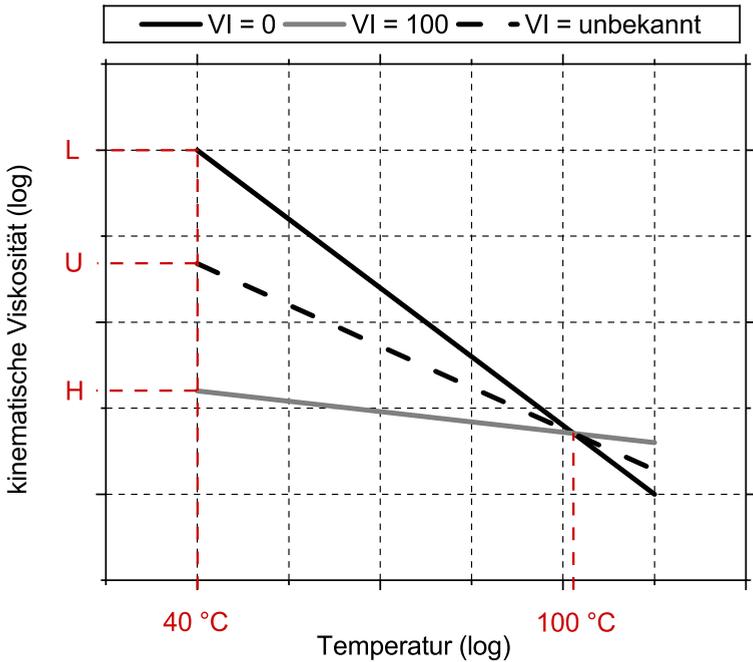


Abbildung 2.12.: Definition des Viskositätsindex VI. Sinngemäß übernommen aus [92].

3. Stand der Technik

3.1. Klassische Schmiermittelproduktion

Grundsätzlich können Schmieröle als hydrophobe Flüssigkeiten mit hohen Siedepunkten angesehen werden. Im Fall von organischen Schmierölen werden diese zum größten Teil aus Erdölprodukten, wie atmosphärischer bzw. Vakuumrückstand, hergestellt. Die Einteilung erfolgt hierbei bestimmte Klassen nach API, je nach Herstellungs- bzw. Upgradingart. Die Klassen definieren sich nach Tabelle 3.1 wie folgt:

Tabelle 3.1.: Einteilung der Herstellungsverfahren nach API. Angepasst übernommen aus [12]

Gruppe	Prozess
I	Lösemittelprozess
II	Hydroprocessing
III	GTL, Isomerisierung, Hydrocracking
IV	Polyalphaolefine
V	andere

Ein synthetisches Öl aus einem GTL Prozess kann hierbei unter die Gruppe API III+ eingeteilt werden.

3.2. Hydroprocessing von Fischer-Tropsch Wachsen

3.2.1. Kraftstoffproduktion

Die Kraftstoffproduktion durch das Hydrocracken von FT-Wachsen ist ein ausgiebig erforschtes Gebiet. So wurde bereits in den 1970er Jahren das Crack- und

Isomerisierungsverhalten von gesättigten, linearen Kohlenwasserstoffen auf Zeolithkatalysatoren untersucht [94, 95]. Hier wurden bereits Zusammenhänge von Azidität und Metallwahl mit Cracking- bzw. Isomerisierungsverhalten der Kohlenwasserstoffe aufgezeigt. Auch die Verteilung des möglichen Produktspektrums und der Art und Anzahl von Molekülverzweigungen ist bekannt [96].

In den 2000er Jahren fokussierte sich die Forschung mehr auf die Produktion von Diesel- und Kerosintreibstoffen für den Flugverkehr aus FT-Feeds [97]. Ziel war es, die Menge an produzierten Treibstoffen durch Cracken der Schwesiederphase zu erhöhen. Hierzu wurden bspw. auch mathematische Modelle aufgestellt [98]. Hierbei haben sich mildere Reaktionsbedingungen als geeigneter für bessere Dieselqualität ergeben [38]. Calemma et al. [68] konnten nachweisen, dass beim FT-Hydrocracking in gewissen Umsatzbereichen ein idealisierter Cracking-Mechanismus vorliegt, bei denen hauptsächlich länger-kettige Moleküle gecracked werden, und die Reaktionen der Folgeprodukte vernachlässigt werden kann. Es zeigte sich auch ein konstantes Verhältnis von Kerosin zu Diesel bis hin zu sehr hohen Umsätzen von 80 wt% . Die Forscher untersuchten auch Art und Menge von Isomeren im Mitteldestillatsbereich und deren Einfluss auf gewisse Kaltfließigenschaften analysiert. Hierbei wurde deutlich, dass die Menge an Isomeren im Produkt direkt mit Pour- bzw. Freezing Point zusammenhängt. Es konnten auch positive Auswirkungen von Fischer-Tropsch Diesel auf Abgaswerte in Motorentests nachgewiesen werden.

Ein wesentlicher Anteil der Forschung in den 2020er Jahren lag in der Fragestellung, ob FT-Wachse mit schwerem Vakuumgasöl als Mischung zu Kraftstoffen gecracked werden können. Diese Form des Co-Processings soll dabei helfen, synthetische Feedstocks in herkömmliche Raffinerieprozesse zu integrieren. Hierbei wurden bspw. Einflüsse von Katalysatorwahl [99] und Mischungsverhältnisse auf die Kraftstoffproduktion untersucht. Es zeigte sich, dass höhere FT-Wachsanteile positiven Einfluss auf den Schwesiederumsatz haben können und Aromaten- und Naphthenanteile im Produkt reduziert werden können [100].

3.2.2. Schmiermittelproduktion

Die Schmiermittelproduktion aus FT-Wachsen stellt einen gewissen wissenschaftlichen Sonderfall dar. So ist der Prozess einerseits bereits kommerziell etabliert, wie das Beispiel der PEARL GTL Anlage von Shell zeigt. Hier werden Weißöle verschiedener Qualitäten aus FT-Produkten hergestellt [79, 80, 101]. Andererseits ist nahezu das gesamte Know-how über diesen Prozess in Patentliteratur

veröffentlicht [102, 103, 104, 105]. Klassische Journalbeiträge sind eher rar. So konnten Kobayashi et al. eine Methode entwickeln, um den Verzweigungsgrad und deren Art mittels NMR in einem paraffinischen Ölgemisch zu bestimmen [106, 107]. Diese Methode wurde in Kapitel 5.1.6 angewandt. Gerasimov et al. untersuchten den Einfluss unterschiedlicher Katalysatoren bzw. deren Azidität auf FT-Ölproduktion. Auch ein Zusammenhang von Ausbeute und Pour Point wurde hier herausgearbeitet [69]. Bei der Produktion von Schmiermitteln aus Pyrolysewachs gibt es im wesentlichen nur den Beitrag von Miller et al., in dem er überprüft hat, ob eine Mischung von FT- und Pyrolysewachs als Dewaxing-Feedstock einsetzbar ist, ebendieser Prozess wurde zuvor patentiert [108, 109]. Obwohl auch Patente sehr detaillierte Beschreibungen des Prozesses liefern und dementsprechend besonders nützlich für Katalysatorwahl und Bestimmung der Prozessbedingungen sind, so beschreiben sie keine Zusammenhänge und Schlussfolgerungen aus der zugehörigen Forschung. Ziel dieser Arbeit war es demnach mehrere Variationen im Dewaxing Prozess vorzunehmen und entsprechende Zusammenhänge von Produktparametern und -zusammensetzung zu analysieren.

3.3. Recycling von Kunststoffabfällen

Die Wiederverwertung von Kunststoffabfällen hat in den letzten Jahren an Bedeutung deutlich zugenommen. Hierbei werden nach Ciuffi et al. [110], vier Kategorien des Recyclings unterschieden. Diese sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

Tabelle 3.2.: Recycling-Prozesse und Anwendungsgebiete. Zusammengefasst aus [110]

Bezeichnung	Einsatzstoff	Verfahren
Primäres Recycling	Reinstoffpolymerabfall mit Eigenschaften ähnlich dem Virgin-Produkt	Beimischung in den Virgin-Polymer Feed und Re-Extrusion
Sekundäres Recycling	Thermoplastische Polymere	Mechanisches Recycling/ Schreddern/ Waschen/ Aufschmelzen
Tertiäres Recycling	Mischkunststoffabfälle	Waste to chemicals / Pyrolyse /Vergasung
Quartäres Recycling	Mischkunststoffabfälle und Abfälle, die in keinem der anderen Verfahren eingesetzt werden können	Energetische Verwertung / Verbrennung

3.3.1. Vergasung der Kunststoffabfälle

Die für diese Arbeit relevanten Prozesse können als tertiäres Recycling beschrieben werden. Hierbei gibt es mehrere Prozesspfade, um Kunststoffabfälle in Chemikalien umzuwandeln. Die erste Möglichkeit ist die Vergasung von Feststoffkunststoffen. Dieser Prozess befindet sich derzeit in der Phase von Demonstrationsprozessen. Beispielhafte Vergasungsanlagen wurden hier von den Firmen Enerkem [111] bzw. Sierra Energy [112] aufgebaut. Dieser Prozess findet allerdings noch keine großtechnische Anwendung und ist im Vergleich zu anderen Recyclingoptionen nur geringfügig präsent. [110].

3.3.2. Pyrolyse der Kunststoffabfälle

Die Pyrolyse von Kunststoffabfällen ermöglicht die Verflüssigung von Kunststoffabfällen und erleichtert dadurch die Verwendung in Folgeprozessen. In diesem Bereich gibt es diverse Forschungsarbeiten, die sich auf die Umsetzung verschiedenster Kunststofffeeds spezialisieren. Hier ist auch der Fokus, die Verunreinigungen im Pyrolyseöl zu reduzieren. In der produzierenden Industrie gibt es auch hier einige nennenswerte Hersteller. Bspw. besitzt die Firma Carboliq einen Pyrolysereaktor mit einer nominalen Kapazität von 2500 t/a. Dieser Prozess ist für hohe Ausbeuten an Öl ausgelegt, mit möglichst wenig Verlust in die Gasphase [113]. Im Falle von realen technischen Anwendungen, hat die BASF eine Kooperation mit der Firma Quantafuel begonnen. Ziel ist es hierbei ab dem Jahr 2025 bis zu 250.000 t/a an Kunststoffen zu verarbeiten und diese dann in die Verbundprozesse zu integrieren [114].

3.3.3. Hydroprocessing von Kunststoffabfällen

Für das Hydroprocessing von Kunststoffabfällen gibt es nur geringfügig Daten. Zwar ist es durchaus üblich, Pyrolyseöle zu hydrieren, ein weiteres Downstreaming findet allerdings nur selten statt. Beim Hydrocracking dieser Kondensate gibt es nur einige wenige nennenswerte Publikationen. Choi et al. [23], führten Hydrocrackingversuche von Pyrolysewachs durch, hier wurden die Wachse allerdings komplett zu Gas und Naphtha umgesetzt. Dies bedeutet zwangsläufig auch höhere Methanausbeuten. Weitere Arbeiten umfassen die Produktion von Treibstoffen aus Abfällen, dies ist allerdings nicht im Sinne einer Circular Economy [115, 116].

4. Material und Methoden

4.1. Hydroprocessing Festbettreaktor (HPFB)

Zur Durchführung der Hydroprocessing Experimente, wurde ein Dreiphasen-Festbettreaktor entworfen und konstruiert. Die Planung des Reaktors begann im Frühjahr 2018, hierbei wurden sowohl die Auslegung der Druckbehälter, als auch die Programmierung des Prozessleitsystems institutsintern durchgeführt. Der Bau der Anlage konnte im Sommer 2019 abgeschlossen werden. Ein schematisches Fließbild ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

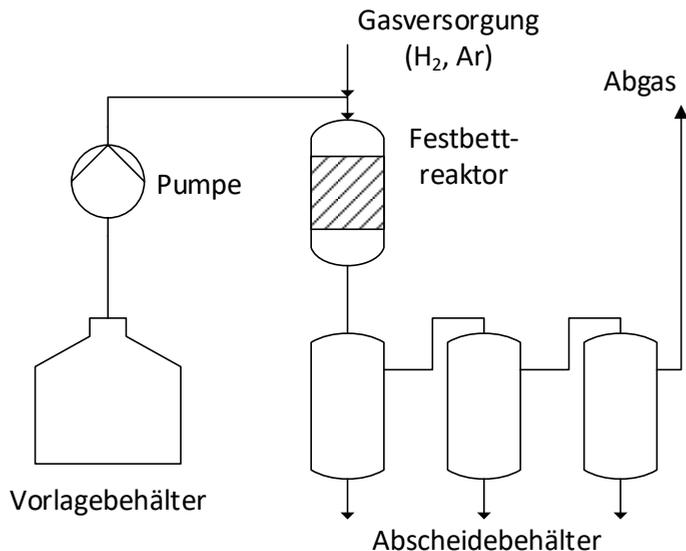


Abbildung 4.1.: Vereinfachte Darstellung des HPFB-Reaktors am Engler-Bunte-Institut [117]

Der HPFB-Reaktor besteht aus einem beheizbaren Vorlagebehälter mit einem Volumen von fünf Litern. Eine beheizbare Kolbenpumpe (*HPD Pump Multitherm*)

200 model 3351, BISCHOFF Analysetechnik u. -geräte GmbH, 71229 Leonberg, Deutschland) wird verwendet, um das Edukt in den Reaktor zu dosieren. Der Volumenstrom ist von $0,01 - 5 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ ($0,014 - 7,2 \frac{1}{\text{d}}$) einstellbar. Da sowohl Vorlage als auch Pumpe beheizbar sind, erlaubt dieses Setup sowohl die Verwendung von flüssigen Stoffen, als auch von festem Wachsen als Feed. Die Dosierung der Gase erfolgt über zwei Massflowcontroller (Bronkhorst, El-Flow, Wagner Mess- und Regeltechnik GmbH, 63073 Offenbach am Main, Germany) im Bereich $10 - 435 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ (Argon) und $10 - 1140 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ (Wasserstoff) bei Laborbedingungen. Der Druck wird über ein Druckhalteventil derselben Baureihe eingestellt und gehalten.

Der Reaktor selbst besteht aus einem 80 cm langen Edelstahlrohr (Werkstoff: DIN X6CrNiMoTi17-12-2, EN 1.4571) mit 14,9 mm inneren Durchmesser. Das Reaktorrohr wird mittels drei Heizzonen, bestehend aus jeweils zwei Heizbacken á zwei Heizpatronen, mit 400 W (ges. 4,8 kW) Leistung betrieben. Die gesamte beheizbare Länge beträgt 60 cm. Der Verschluss des Reaktors erfolgt über zwei Flanschverbindungen (ISO DN15, PN 320, Werkstoff EN 1.4571). Zur Messung der Innentemperatur ist ein $\frac{1}{8}$ " Rohr eingesetzt, in dem ein Thermoelement (Typ-K) entlang der vertikalen Achse des Reaktors bewegt werden kann. Abschließend erfolgt die Trennung von flüssiger und gasförmiger Phase, mittels drei Abscheiderbehälter. Diese Behälter fassen jeweils ca. 800 ml, wobei die ersten beiden beheizbar sind, um ebenfalls Produkte, die bei Raumtemperatur fest werden, abziehen zu können. Der letzte, unbeheizte Behälter dient der Sicherheit des Druckhalteventils, welches nicht in Kontakt mit Flüssigkeit kommen sollte. Diese Anlage wurde nach AD 2000 [118] entworfen und ist für Prozessbedingungen bis zu 450 °C und 180 bar geeignet. Die Kontrolle der Anlage und der Prozessparameter wird durch eine speicherprogrammierbare Steuerung (SIMATIC 1500S, Siemens AG, Werner-von-Siemens-Straße 1, 80333 München, Deutschland) realisiert. Eine detaillierte Beschreibung der Auslegung des Reaktors, inklusive der technischen Zeichnungen, findet sich in Anhang D.

4.2. Pyrolysereaktor

Die Kunststoffpyrolyse erfolgte an einem beheizbaren Schneckenreaktor (Abbildung 4.2) am Institut für technische Chemie (ITC). Diese Versuche wurden nicht im Rahmen der vorliegenden Dissertation durchgeführt, sondern von Mitarbeitern des ITCs. Es wurden lediglich dessen Produkte zur Verfügung gestellt. Zum besseren Verständnis des Prozesses wird auf diesen im Folgenden kurz eingegangen.

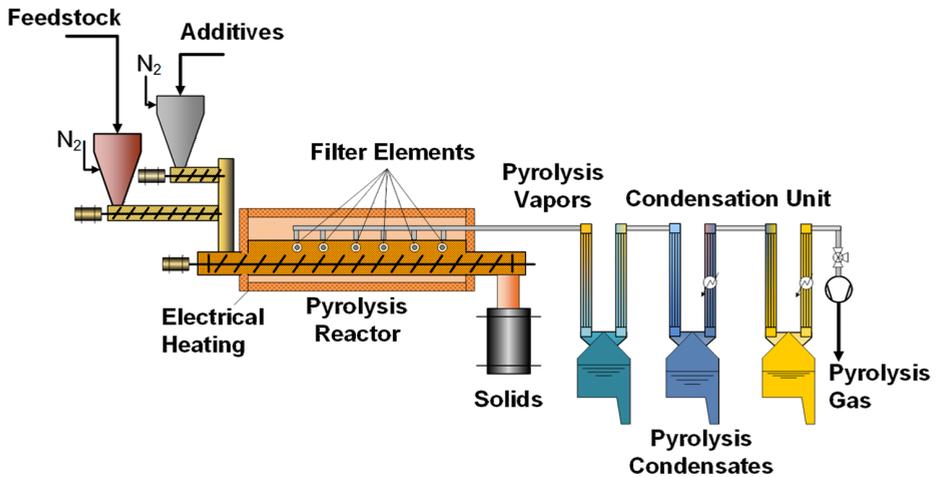


Abbildung 4.2.: Vereinfachte Darstellung des Pyrolysereaktors am Institut für Technische Chemie [33]

Um den Kunststoff und ggf. Hilfsstoffe in den Prozess einzuspeisen, stehen zwei Einfülltrichter zur Verfügung. Diese werden konstant mit Stickstoff gespült, um den Eintrag von Sauerstoff in das System zu vermeiden. Der Kunststoff wird in Form von Pellets mit einem Massenstrom von $1 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$ in das System eingegeben. Als Hilfsstoff werden $4 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$ Quarzsand (SiO_2) in den Prozess eingespeist. Dies dient dazu, um besseren Wärmeübergang im Reaktor zu gewährleisten. Zusätzlich wurden noch $0,2 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$ Löschkalk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) zugegeben, um eventuellen Verunreinigungen des Feeds mit Polyvinylchlorid (PVC) vorzubeugen und eine entsprechende Belastung des Produkts mit Chlor zu vermeiden. Der pyrolysierte Kunststoff wird in der Gasphase über die verbauten Filterelemente abgezogen und in drei Kondensatbehältern in reduzierenden Temperaturstufen von $60 - 5^\circ\text{C}$ abgezogen. Die Feststoffe werden zurückgehalten und am Ende der Pyrolyseschnecke in einem Behälter gesammelt. Die Gasphase wird nach den Abscheidebehältern mittels online Analytik vermessen und abgebrannt. [119]

4.3. Flüssigphasenanalytik

4.3.1. Gaschromatographie/Simulierte Destillation

4.3.1.1. Vorgehensweise

Zur Bestimmung des Umsatzes wurden die flüssigen Proben mittels Gaschromatograph (*Nexis GC-2030, Shimadzu Deutschland GmbH, 47269 Duisburg, Deutschland*) vermessen. Hierbei ist die verwendete Methode an der Anwendung zur Bestimmung der Siedelinien nach ASTM D5399 bzw. D2887 angelehnt [120]. Eine direkte Anwendung konnte hier nicht geschehen, da diese Normen nur bis C_{16} , bzw. C_{22} definiert sind und eine kontinuierliche Integration des FID-Signals erfordern, was die Schwankung in den Korrekturfaktoren nicht zuließ. Da in dieser Arbeit schwerere Wachse analysiert wurden, war es notwendig, die Retentionszeiten für höhere Kettenlängen zu kalibrieren. Dies geschah bis C_{44} durch einen Messstandard (*SV Mix ASTM Method, Restek GmbH, 61348 Bad Homburg vor der Höhe, Deutschland*), für schwerere n-Paraffine und Lücken im Messstandard, wurde die Retentionszeit dann mittels des Eduktwachses bestimmt. Dies ist möglich, da es sich um ein FT Produkt handelt und bei diesem Prozess alle n-Paraffine anfallen. Die Bestimmung der Korrekturfaktoren geschah ebenfalls über den oben erwähnten Standard. Für dessen Lücken wurden die Faktoren interpoliert. Für Ketten jenseits der C_{44} , wurde konstant extrapoliert.

Ähnliche Methoden der FT-Analytik werden auch in anderen Publikationen verwendet [67]. Teilweise werden auch die einzelnen Stoffgruppen, wie iso-Paraffine analysiert [96]. Das ist bei leicht isomerisierten Wachsen durchaus möglich, wird allerdings mit der Zunahme an Nebenprodukten immer schwieriger. Bei den hochisomerisierten Ölen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, war es teilweise nicht einmal mehr möglich, die n-Paraffine zu identifizieren. Ein Beispielchromatogramm ist in Abbildung 4.3 gegeben. So ist es bei den Wachsen durchaus möglich, noch einzelne Peaks zu identifizieren, bei den Ölen erscheint das Signal aufgrund der Vielzahl der Stoffe und deren Überlappungen nur noch als undefiniertes Rauschen. Aus diesem Grund wurde auf eine genaue Analyse der Öle mittels GC verzichtet. Für eine Auftrennung nach Stoffgruppen im hochmolekularen Bereich, wäre bspw. eine Zweidimensionale GC-Analytik (GC x GC-FID) notwendig [121].

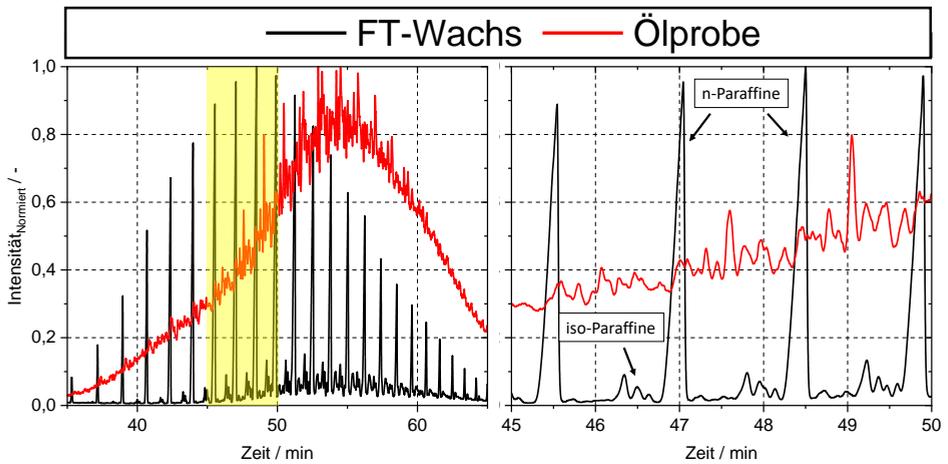


Abbildung 4.3.: GC-Messungen des FT-Eduktwaxes und eines der produzierten Öle. Zur Übersichtlichkeit normiert auf maximale Intensität im Bereich 35-65 Minuten.

4.3.1.2. Anwendung: Umsatzbestimmung

Die Bestimmung des massenbezogenen Umsatzes erfolgt nach Gleichung 4.1.

$$X_{wt} = \frac{w_{C21+,in} - w_{C21+,aus}}{w_{C21+,in}} \times 100 \quad (4.1)$$

Um die akkurate Menge an austretender Schwersiederphase $w_{C21+,aus}$ zu bestimmen (Gleichung 4.2), muss die Gesamtausbeute an austretender flüssiger Produktphase ermittelt werden.

$$w_{C21+,aus} = Y_{fl} \cdot w_{C21+,Produkt} \quad (4.2)$$

Hierzu wird die abgezogene Masse aus dem HPFB gewogen und mittels der verstrichenen Messzeit ein Massenstrom $\dot{m}_{Produkt,fl}$ bestimmt. Durch Division mit dem eingestellten Eduktstrom \dot{m}_{Edukt} , kann die Flüssigphasenausbeute Y_{fl} ermittelt werden (Gleichung 4.3).

$$Y_{fl} = \left(\frac{\dot{m}_{Produkt,fl}}{\dot{m}_{Edukt}} \right) \quad (4.3)$$

Der Wert für $w_{C_{21+},Produkt}$ wird bestimmt, indem die abgezogene Flüssigphase mittels GC analysiert wird und die Massenanteile $>C_{21}$ und C_{21+} ermittelt werden. Die Werte für $w_{C_{21+},in}$ können direkt mittels GC bestimmt werden. Für das FT-Wachs gilt: $w_{C_{21+},in,FTW} = 1$, für das Pyrolysewachs: $w_{C_{21+},in,PW} = 0,42$.

Die Wahl der Grenze von C_{21} wurde getroffen, da n-Eicosane (C_{20}) bei 343 °C siedet [122] und sich diese Siedetemperatur als guter Trennschnitt zwischen Dieselmotortreibstoff und Schmiermittel eignet [108], allerdings können je nach Anwendungsbereich auch andere Siedegrenzen gewählt werden [123]. Des Weiteren wurde diese Grenze gewählt, da sie der Temperatur von 200 °C in der Vakuumdestillationsapparatur (18 mbar) entspricht. Dadurch kann die Annahme getroffen werden, dass der Umsatz in etwa der inversen der Ölausbeute entspricht.

4.3.2. Naphtha-Analytik / Reformulyzer

Die Zusammensetzungen der Naphtha-Phasen wurden mittels eines multidimensionalen Gaschromatographen (*AC Reformulyzer M4, PAC LP, 97912 Lauda-Königshofen, Deutschland*) durchgeführt. Dieser eignet sich zur Analyse von Kohlenwasserstoffen, Oxygenaten, Naphthenen und Aromaten nach ASTM D6839 [124]. Hierdurch war es möglich diese Stoffgruppen zu analysieren und nach ihrer Kettenlänge, bis hin zu C_{11} , aufzuschlüsseln. Höhermolekulare Stoffe werden als C_{12+} , bzw. als Polymere angegeben. Demnach war es nicht möglich schwersiedende Produkte ($> 220\text{ °C}$) zu analysieren.

4.3.3. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Bestimmung der Cloud Points wurde mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (*DSC 214 Polyma, Netzsch-Gerätebau GmbH, 95100 Selb, Deutschland*) durchgeführt. Die angewendete Methode basiert auf der Detektion des exothermen Kristallisationspeak der Probe beim Abkühlen. Dieser bildet sich aus, sobald die ersten Stoffe im Gemisch beginnen fest zu werden und auszufallen. Durch diese Kristallbildung wird die Flüssigkeit eingetrübt, was der Definition des Cloud Points entspricht.

Um den genauen Beginn der Kristallisation darzustellen, müssen zwei Tangenten an den Peak angelegt werden. Deren Schnittpunkt entspricht dann der intern gemessenen Temperatur des Geräts (T_M). Die Vorgehensweise ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

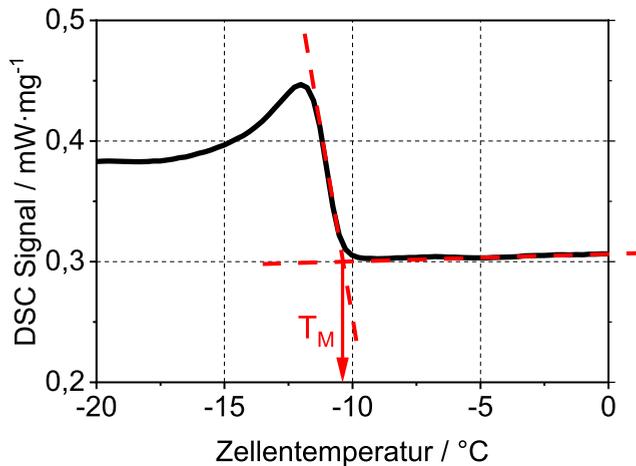


Abbildung 4.4.: DSC-Signal eines kommerziellen Paraffinöls am Cloud Point [117].

Da die DSC allerdings nur die Zelltemperatur messen kann, wurde eine externe Kalibrierung mit mehreren Reinstoffen durchgeführt. Hierdurch haben sich drei lineare Temperaturbereiche ergeben. Zur Ermittlung der Cloudpoint-Temperatur (T_{CP}) muss dann der Wert für T_M mittels Gleichung 4.4 umgerechnet werden. Die Parameter a und b müssen je nach Temperaturbereich gewählt werden, die exakte Kalibrierung ist in Anhang B.6 gegeben.

$$T_{CP} = a \cdot T_M + b \quad (4.4)$$

Um festzustellen, ob die gemessenen Werte, nach Norm bestimmten Cloud Points entsprechen, wurden zwei Referenzdiesel (nach ASTM D 2500 [125]) erworben und mittels der oben beschriebenen Methode analysiert. Im Vergleich zeigt sich, dass der durch die DSC ermittelte Wert, zwar immer leicht höher lag, allerdings noch innerhalb des Fehlerbereichs der ASTM-Messung (Tabelle 4.1).

Um den internen Fehler von DSC-Messungen zu ermitteln, wurden mehrere Parameter variiert. So hat sich gezeigt, dass mehrere aufeinander folgende Messungen identische Signale geben, insofern die Messung störungsfrei (kein Gasausfall, Umkippen des DSC-Schälchens) abläuft. Die größten Schwankungen zeigen sich

Tabelle 4.1.: Vergleich der Cloud Points gemessen nach ASTM und DSC Methode [119]

	CP (ASTM D 2500)	CP (DSC)
Referenz 1	+ 7,7 ± 0,6 °C	+ 8,29 °C
Referenz 2	- 21,0 ± 2 °C	- 19,09 °C

bei Variation der Heiz- bzw. Kühlrate und der eingewogenen Masse. Deshalb wurde die Kalibrierung bei einer Kühlrate von $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ durchgeführt. Zur Bestimmung des Massenfehlers wurden Proben im Bereich 5 – 20 mg vermessen. Hierbei ergab sich ein Fehler für T_M von $0,037 \frac{^\circ\text{C}}{\text{mg}}$, deshalb wurde für die Messungen eine Masse von 10 ± 1 mg festgelegt. Hierdurch ist der Messfehler des Gerätes zu vernachlässigen (Siehe Anhang B).

4.3.4. UV-Vis

Die UV-Messungen wurden mittels eines Spektralphotometers (*UV5, Mettler-Toledo GmbH, 3596 Gießen, Deutschland*) durchgeführt. Hierbei handelt es sich um ein Gerät mit einer Messzelle und einem Lichtweg von 1 cm. Es wurde genutzt, um die Sayboltzahlen der Öle zu bestimmen, hierzu wurde die Softwareinterne Messmethode für Farbzahlen verwendet. Als Referenzlösung wurde reines n-Dodecan verwendet.

Außerdem wurde es genutzt, um die PAH-Gehalte nach Arzneibuch zu bestimmen. Hierzu wurden die PAHs aus den Ölen mittels DMSO extrahiert. Die Extraktphase wurde dann im Bereich von 260 – 420 nm vermessen. Eine detaillierte Beschreibung der Methode findet sich in Eu. Pharm. 9.0/0240 [73].

Sämtliche gemessene PAH-Absorbanzen sind in Anhang C.11 zu finden. Es hat sich bereits in einem frühen Stadium der Arbeit herausgestellt, dass der erforderliche PAH-Grenzwert durch ein einstufiges Verfahren nicht erreicht werden kann (Siehe Anhang B.4 und Anhang B.5). Aus diesem Grund wurde nach Teil 1 der Experimente auf diese Messung verzichtet.

4.3.5. Viskositätsmessung

Die dynamische Viskosität der Öle wurde mittels eines Plattenrheometers (*MCR 302e, Anton Paar Germany GmbH, 73760 Ostfildern-Scharnhausen, Deutschland*)

aufgenommen. Die Messungen erfolgen bei einer Scherrate von 50 s^{-1} für mindestens 5 Minuten, oder bis sich ein konstanter Wert eingestellt hat. Der Messwert ergibt sich dann aus dem Mittelwert, abzüglich des Einschwingungsverhaltens der Probe. Da Viskositäten in einem konstanten Bereich (newtonisch) vermessen werden müssen, wurden die Scherraten im Bereich $0,1 - 1000 \text{ s}^{-1}$ und $1 - 10000 \text{ s}^{-1}$ abgefahren. Der erste Messbereich wurde mit längerer Haltezeit pro Messpunkt abgefahren, um eventuelle Unterschiede festzustellen. Die Messung ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Es zeigt sich, dass sich ab etwa 10 s^{-1} newtonisches Verhalten einstellt. Bei Scherraten über 1000 s^{-1} wird die Probe durch hohe Fliehkräfte aus der Messzelle entfernt. Unterschiede in der Messzeit pro Punkt konnten nicht festgestellt werden, demnach ist auch die Anzahl an Messpunkten pro Messintervall nicht relevant.

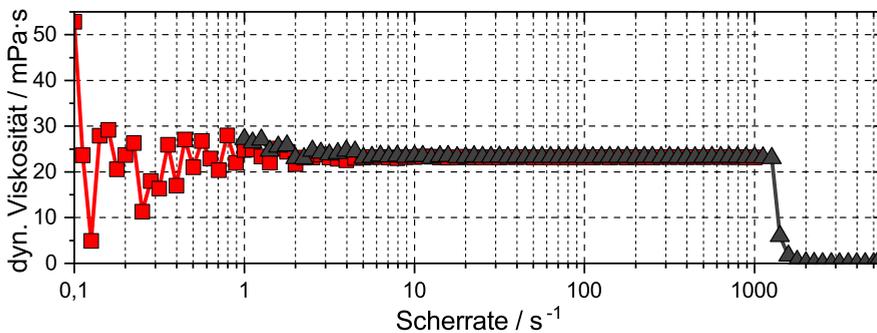


Abbildung 4.5.: Dynamische Viskosität eines FT-Öls über die Scherrate aufgetragen. Rot = längere Messzeit pro Punkt [126]

4.3.6. Dichtemessung

Die Dichtemessungen wurden mit einem Biegeschwinger (*DMA 4200, Anton Paar Germany GmbH, 73760 Ostfildern-Scharnhausen, Deutschland*) durchgeführt. Das Messprinzip basiert auf dem Schwingungsverhalten unterschiedlich dichter Fluide. Die Eigenfrequenz bekannter Flüssigkeiten wird mit der Messsubstanz verglichen und so die Dichte ermittelt. Um die Messgenauigkeit zu erhöhen, sollten die beiden Referenzen möglichst nah an der zu bestimmenden Dichte liegen. Da es sich bei den Ölen um ein Gemisch aus Kohlenwasserstoffen handelt, bei denen n-Paraffine die niedrigsten und Aromaten die höchsten Dichten besitzen, wurden n-Nonan ($\rho_{n-C9} = 0,7176 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$ [127]) und Toluol ($\rho_{Tol} = 0,8636 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$ [128]) als

Kalibrierflüssigkeiten gewählt. Da ebenfalls Dichtemessungen bis zu 100 °C nötig waren, wurde die Temperaturabhängigkeit der Dichte der Referenzen mittels der Software Aspen Plus ermittelt.

4.3.7. NMR

Für die NMR-Messungen wurden zwei unterschiedliche Geräte verwendet. Für die ^{13}C -Messungen mit Inverse Gated Shift wurde ein Spektrometer (*Avance 400 WB, Bruker Corporation, 01821 Billerica, USA*) am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) des KIT durchgeführt. Die ^1H -Messungen für die Mitteldestillate der Pyrolysewachsversuche wurde ein Gerät am ITC verwendet (*Spinsolve Multi X Ultra 80 MHz, Magritek, 52068 Aachen, Deutschland*).

4.4. Gasanalytik

Die Gasphase des HPFBs wurde mittels Online-Analytik (*Agilent 7890A GC, Agilent Technologies Germany GmbH Co., KG, 76337 Waldbronn, Deutschland*) vermessen. Hierbei wurden zwei Detektoren simultan betrieben. Einerseits ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zur Bestimmung des Gesamtgasflows. Dies war nötig, da Wasserstoff im Prozess verbraucht und Kohlenwasserstoffgase erzeugt werden, sich der Volumenstrom also ändert. Aus diesem Grund wurde eine definierte Menge Argon zum Feedgas gegeben, da es sich um einen inerten Stoff handelt, war es möglich darüber zu bilanzieren. Ist der Gesamtstrom bekannt, konnte die Zusammensetzung des Abgases mittels eines Flammenionisationsdetektors (FID) analysiert werden. Die Kalibrierung erfolge über Referenzgase im Bereich $\text{C}_1\text{-C}_7$ für n-Paraffine und die ersten beiden Isomere pro Kettenlänge, insofern existent. Olefine wurden nicht kalibriert, da diese im Prozess nicht gebildet werden.

4.5. Einsatzstoffe

Bei dem verwendeten FT-Wachs handelt es sich um ein kommerzielles Wachs von Sasol. Hierbei umfasst es Kettenlängen von $\text{C}_{20}\text{-C}_{50}$. Es handelt um ein behandeltes Wachs, das bedeutet, es voll hydriert und enthält einen geringen Anteil an Isomeren. Der Cloud Point des Wachses liegt bei 63,6 °C. Als Einsatz für den

Pyrolysereaktor wurden LDPE-Pellets aus Agrarabfällen (Silage-Folien) verwendet. Diese erzeugen ein Polyolefin-, bzw. Pyrolysewachs (PW) mit wesentlich breiterer Kettenlängenverteilung. Aufgrund der Problematik bei der Analyse des PW, wurde auf eine Unterteilung in Stoffgruppen verzichtet und nur die Kettenlänge angegeben. Die Kettenlängenverteilungen sind in Abbildung 4.6 dargestellt.

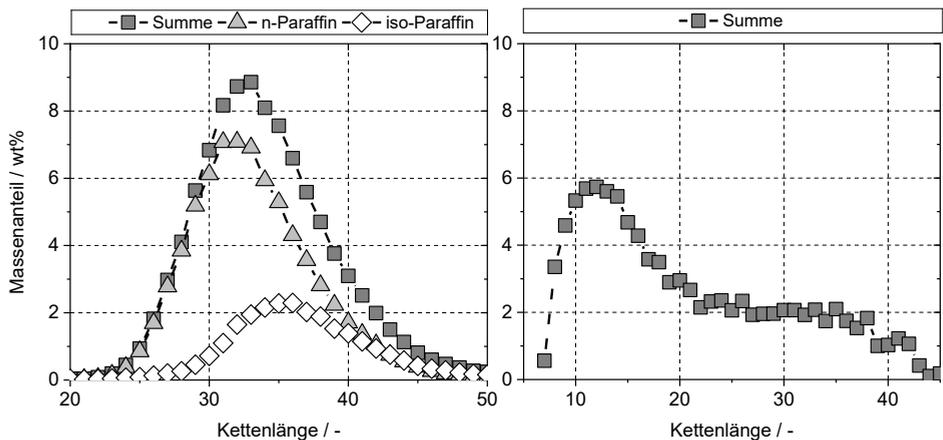


Abbildung 4.6.: Kettenlängenverteilung des FT-Wachses (links) und des Pyrolysewachses (rechts) [119]

5. Ergebnisse

5.1. Teil 1: Hydroprocessing von Fischer-Tropsch Wachsen

Sämtliche Prozessparameter und Ergebnisse für die FT-Versuche sind in Anhang C.1 bis C.4 tabelliert.

5.1.1. Cloud Points der Schwersiederphasen

Um den Einfluss von Druck- und Temperatur auf den Ölproduktionsprozess zu verstehen, wurden Versuche bei konstanter Raumgeschwindigkeit von $0,75 \text{ h}^{-1}$ durchgeführt. In diesem Abschnitt wurde insbesondere Wert auf die Änderungen von Cloud Point (CP) und Ausbeuten bei verschiedenen Reaktionsbedingungen gelegt. In Abbildung 5.1 sind die Cloud Points der Öle und Mitteldestillate bei steigendem Reaktortemperatur und zwei Druckstufen dargestellt. Hierbei zeigen sich drei deutliche Eigenschaften der jeweiligen Fraktionen. Zunächst wird der CP-Unterschied zwischen Mitteldestillat und Öl von etwa $30\text{-}40 \text{ }^\circ\text{C}$ deutlich. Dieser bleibt über die sich ändernden Reaktionsbedingungen relativ konstant. Gleichzeitig zeigt sich, dass die Cloud Points beider Fraktionen mit steigender Temperatur abnehmen. Dies ist auf den höheren Isomerisierungsgrad in den Proben zurückzuführen.

Bei der Drucksteigerung bei $360 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöhen sich die resultierenden Trübungspunkte leicht. Dies wird in Abbildung 5.2 genauer betrachtet. Es zeigt sich, dass die CPs linear mit dem Druck ansteigen. Der Anstieg der CPs der Mitteldestillate ist wesentlich flacher, als der Öle. Der Grund hierfür kann nicht eindeutig zugewiesen werden. Dies könnte zum einen an der verwendeten Messtechnik liegen, was allerdings unwahrscheinlich ist, da bei späteren Versuchen durchaus geringere CPs detektiert wurden. Alternativ kann der Grund hierfür aber auch an eine Limitierung der Isomerisierung in den Mitteldestillatphasen sein. Um diese Thematik final aufzuklären, müssten detailliertere Messungen mit 2D-Gaschromatographen oder ähnlichem durchgeführt werden.

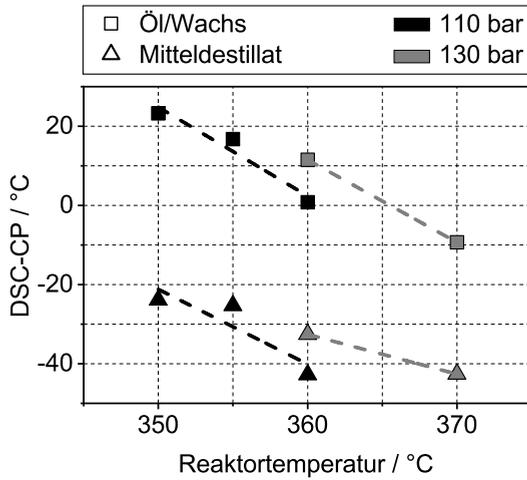


Abbildung 5.1.: Änderung der Cloud Points von Mitteldestillat und Öl über Reaktionstemperatur und -druck [117]

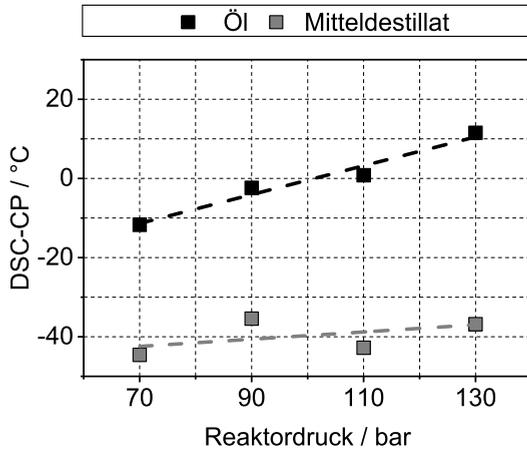


Abbildung 5.2.: Druckeinfluss auf den Cloud Point der Öle bei einer konstanten Reaktortemperatur von 360 °C [117]

5.1.1.1. Raumzeitvariation

Bei den Mitteldestillaten und Ölphasen (Abbildung 5.3) zeigt, sich dass eine Erhöhung der Raumgeschwindigkeit zu einer Erhöhung der jeweiligen CPs führt. Dies war aufgrund der geringeren Kontaktzeit zu erwarten. Bei den mittleren Raumgeschwindigkeiten zeigen sich kaum Änderungen der CPs. Hierauf wird in Abschnitt 5.1.2.3 noch einmal eingegangen.

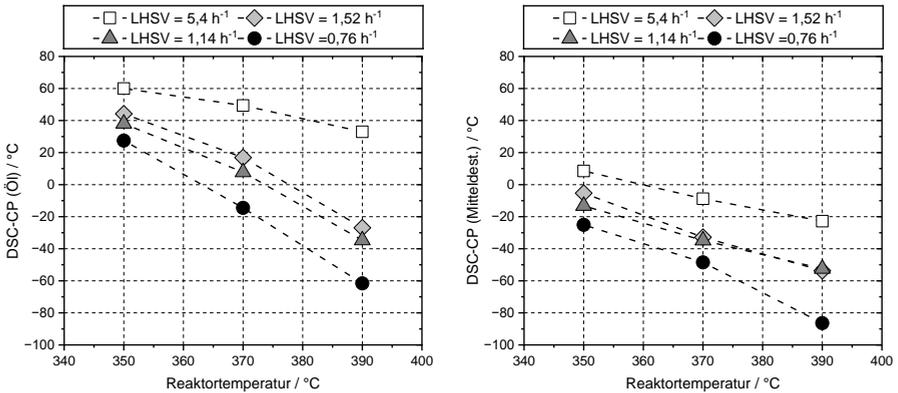


Abbildung 5.3.: Änderung der CPs von Öl- und Mitteldestillatphase bei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten

5.1.2. Ausbeuten

5.1.2.1. Zusammenhang zwischen Umsatz und Ausbeute

Aufgrund der Wahl der gewählten Destillationstemperatur von 340 °C, welches in etwa der Siedetemperatur von Eicosan (C₂₀, 343 °C) entspricht, ergab sich folgender Zusammenhang mit dem Umsatz, der für die Schwertsiederphase ab C₂₁ berechnet wurde (Abbildung 5.4). Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Umsatz und Ölausbeute. Es kann gesagt werden, dass der Umsatz die Inverse der Ausbeute darstellt. Exakt kann sie durch Gleichung 5.1 beschrieben werden.

$$\text{Ausbeute} = 0,96 \cdot \text{Umsatz} + 92,38 \quad (5.1)$$

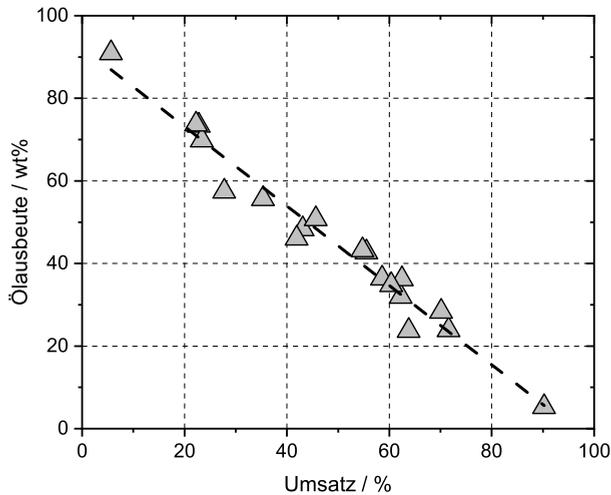


Abbildung 5.4.: Zusammenhang zwischen Umsatz und Ölausbeute

Da die Beschreibung mittels der Ölausbeute die Verständlichkeit des folgenden Abschnittes vereinfacht, wurde diese Art der Auftragerungen gewählt.

5.1.2.2. Druck- und Temperaturvariation

Bei den Ausbeuten der verschiedenen Flüssigphasenfractionen Naphtha ($< 170\text{ °C}$), Mitteldestillat ($170 - 340\text{ °C}$) und Öl ($> 340\text{ °C}$) zeichneten sich ähnliche Trends ab. So steigt die Ausbeute an Schmiermitteln parallel zum Druck an, wohingegen die Ausbeute an Mitteldestillat leicht abnimmt. Die Menge an produzierten Naphtha bleibt hier in etwa konstant (Abbildung 5.5, links).

Mit steigender Reaktortemperatur (Abbildung 5.5, rechts) nimmt die Ausbeute an Öl ab. Mitteldestillat und Naphtha nehmen zu. Interessant ist hier, dass die Menge an produzierten Naphtha bei der Temperaturerhöhung sehr steil ansteigt, was bei einer Änderung des Druckes nicht zu beobachten ist. Werden in diesem Prozess also hohe Ausbeuten an leichten Kraftstoffen gewünscht, ist der Druck im Wesentlichen irrelevant, die Temperatur hingegen nicht.

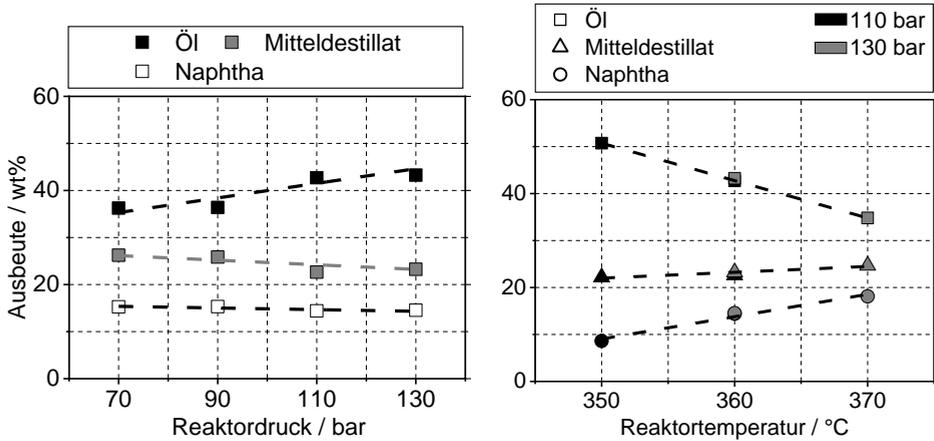


Abbildung 5.5.: Flüssigphasenausbeuten über Änderung der Reaktionsbedingungen. Links: Änderung von Reaktor druck bei konstanter Temperatur von 360 °C. Rechts: Änderung der Temperatur bei zwei unterschiedlichen Drücken [117].

5.1.2.3. Raumzeitvariation

Bei der Variation der Raumzeit zeigen sich ähnliche Trends, wie bei den vorherigen Versuchen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Bei der Ölausbeute (oben links) zeigen sich, signifikante Unterschiede beim LHSV-Wechsel von $0,76 \text{ h}^{-1}$ auf $1,14 \text{ h}^{-1}$ und von $1,52 \text{ h}^{-1}$ auf $5,4 \text{ h}^{-1}$ (bei der höchsten Raumgeschwindigkeit konnte das H_2 /Wachs-Verhältnis nicht gleich gehalten werden. Hier wurde der maximal mögliche Wasserstoffstrom gewählt). Interessanterweise zeigt der Wechsel der beiden mittleren Raumgeschwindigkeiten kaum Unterschiede, obwohl der Wachsflow hier um 25 % variiert wurde. Gleiche Trends zeigen sich bei der Treibstoffausbeute (Summe aus Naphtha und Mitteldestillat, oben rechts). Auch hier ist der Unterschied zwischen den mittleren Raumgeschwindigkeiten vernachlässigbar. Werden die Treibstoffe in ihre jeweiligen Siedeschnitte getrennt, zeigt sich dieser Trend nicht mehr. Bei den Mitteldestillaten (unten links) zeigen sich Ausbeutensteigerungen nur bei sehr hohen Raumgeschwindigkeiten. Bei den übrigen Punkten zeigen sich keine klaren Trends, allerdings scheint ein Plateau bei ca. 25-30 wt% erreicht. Bei den Naphthausbeuten (unten rechts) zeigen sich zum ersten Mal signifikante Unterschiede bei den mittleren Raumgeschwindigkeiten. Hier fällt bei $1,14 \text{ h}^{-1}$ wesentlich mehr Leichtsieder an, denn bei $1,52 \text{ h}^{-1}$. Es kann also festgehalten werden, dass mittlere Raumge-

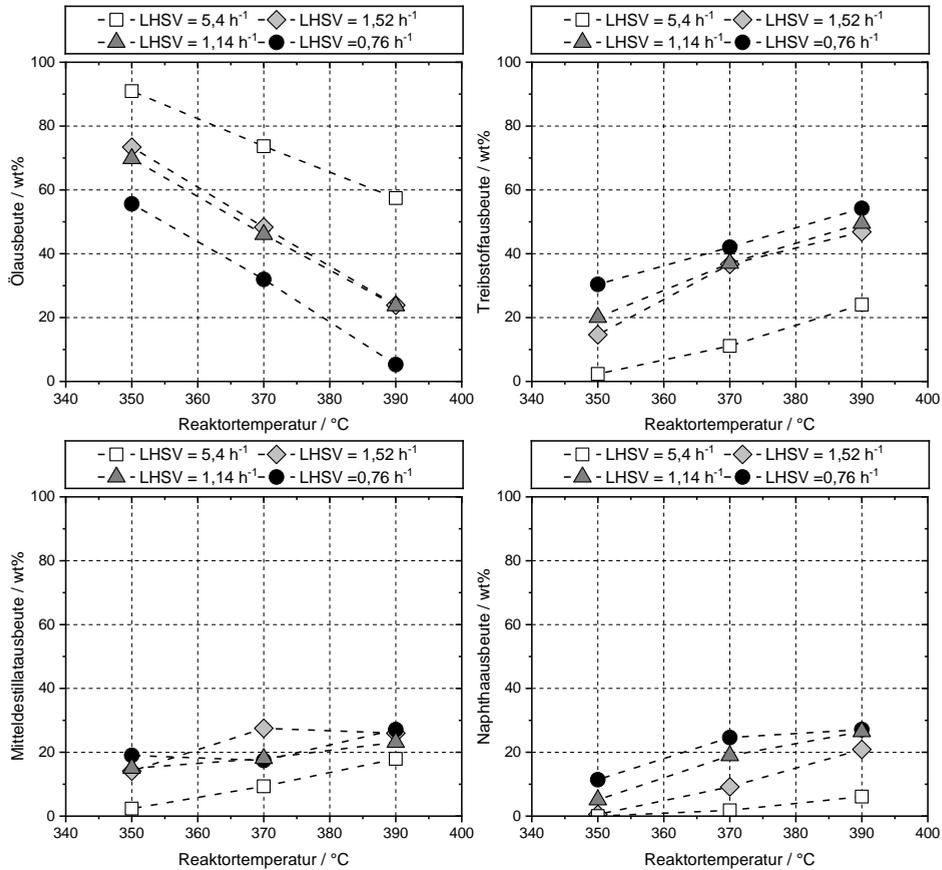


Abbildung 5.6.: Änderung von Produktausbeuten bei Variation der Raumgeschwindigkeit.

schwindigkeiten (ca. 1 - 1,5 h⁻¹) ideal sind, um weite Ausbeutenbereichen von Öl und Treibstoffen abzudecken. eine weitere Reduktion des Wachsflows hat hier nur geringfügigen Einfluss.

5.1.3. Zusammenhang zwischen Ausbeute und Cloudpoint

Wie in den oberen Abschnitten bereits aufgefallen ist, folgen Cloud Point und Produktausbeute immer demselben Trend. Werden z.B. die Ergebnisse von Abbil-

dung 5.3 mit denen aus Abbildung 5.6 (obere Reihe) verglichen, so fällt auf, dass sowohl CP, als auch Ausbeute mit steigender Temperatur und sinkender Raumgeschwindigkeit abfallen. Da diese parallel verlaufenden Trends durch alle Versuche hinweg festgestellt werden konnten, wurden die einzelnen Versuchspunkte, unabhängig ihrer Reaktionsbedingungen gegeneinander aufgetragen. Das Ergebnis dieser Auftragung kann in Abbildung 5.7 betrachtet werden. Hier zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen Ausbeute und CP, dieser konnte nicht durch Variation der Versuchsparameter (Druck, Temperatur, Raumgeschwindigkeit) beeinflusst werden.

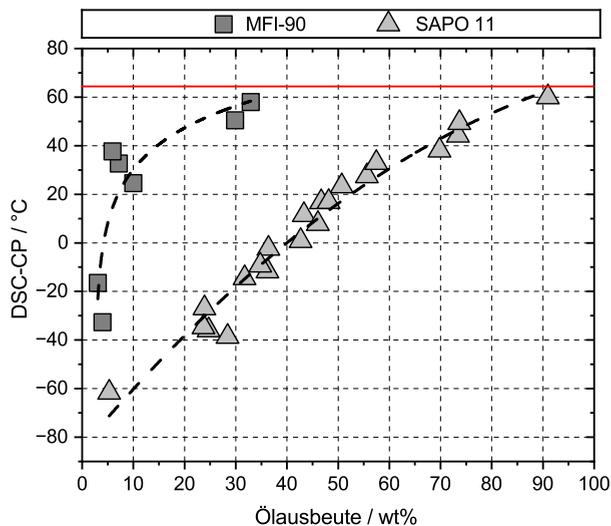


Abbildung 5.7.: Verhältnis von Ölausbeute zu Cloud Point. Die rote Linie stellt den Cloud Point des Eduktwachses bei 64,2 °C dar [129].

Um diesen Ansatz zu überprüfen, wurde ein zweiter Katalysator vom Strukturtyp MFI-90 gewählt (Parameter siehe Anhang C.5). Wie in Kapitel 2.4.2 bereits erwähnt, ist dieser Zeolith aufgrund von Säurestärke und Porengröße eher ein crackender und kein isomerisierender Katalysator. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 5.7 dargestellt. Hier verschiebt sich die Kurve deutlich nach links, was bedeutet, dass bei gleichem Cloud Point wesentlich weniger Öl produziert wird. Hierdurch hat sich gezeigt, dass es nicht möglich ist, die Ölausbeute und Qualität gleichzeitig zu steigern. Wenn die Öle eine besonders hohe Kältestabilität aufweisen sollen, wird das zwangsläufig durch einen Ausbeutenverlust kompensiert.

siert werden müssen. Eine Steigerung eben dieser durch Reaktionsparameter ist nicht möglich. So würde eine Ausbeute steigernde Druckerhöhung durch eine Ausbeute reduzierende Temperaturerhöhung ausgeglichen werden müssen, um die gewünschten Kaltfließigenschaften zu erreichen. Die einzige Möglichkeit etwas an diesem Verhältnis zu ändern, ist ein Katalysatorwechsel, mit dem Ziel, die CP/Yield-Kurve nach rechts unten zu verschieben. Eine Anpassung der Partikelgröße des Katalysators wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

5.1.4. Viskosität

Ein weiteres wichtiges Qualitätsmerkmal von Schmiermitteln ist ihre Viskosität. Diese entscheidet über Einsatzmöglichkeiten und Langlebigkeit der Schmierung. Aus diesem Grund wurden Viskositätsmessungen an den produzierten Ölen durchgeführt. Die Einflüsse von Druck und Temperaturvariation kann in Abbildung 5.8 dargestellt. Hier zeigen sich nur geringfügige Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf die Viskosität.

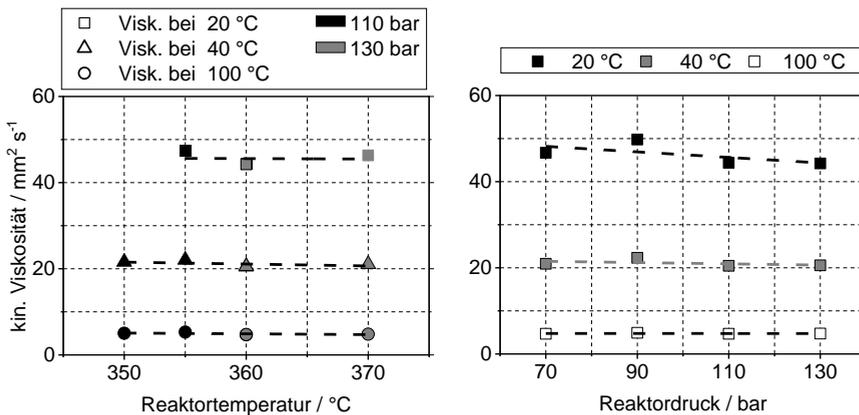


Abbildung 5.8.: Einfluss von Temperatur (links) und Druck (rechts) auf die Viskosität der Paraffinöle [117]

Bei den Versuchspunkten zur Raumgeschwindigkeit zeigt sich ein ähnliches Bild, allerdings mit einer Besonderheit (Abbildung 5.9). Im Bereich bis 370 °C zeigen sich kaum Veränderungen in der Viskosität. Dies ändert sich allerdings bei den Werten bei 390 °C. Hier fällt die gemessene Viskosität schlagartig ab, dies macht sich insbesondere bei geringeren Raumgeschwindigkeiten bemerkbar. Dieses Diagramm weist starke Ähnlichkeit mit dem aus Abbildung 5.6 auf. Das

würde auf einen Zusammenhang der Viskosität mit Ölausbeute und Cloud Point hindeuten.

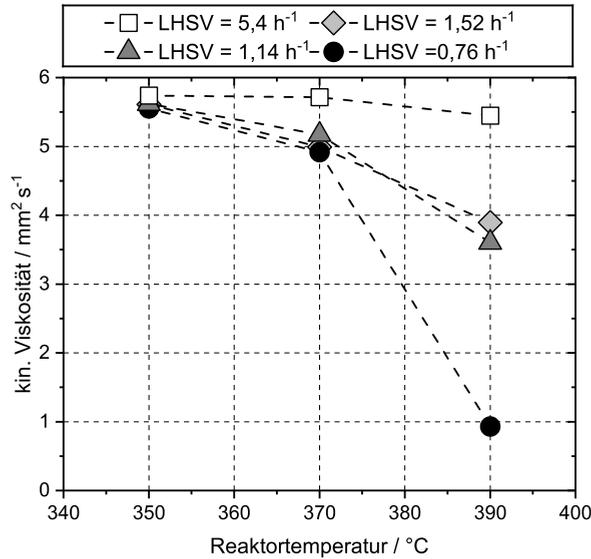


Abbildung 5.9.: Einfluss von Raumgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Temperaturen auf die Viskosität (gemessen bei 100 °C) der Paraffinöle

Um dies zu überprüfen, wurde die Viskosität gegen Ausbeute und Cloud Point geplottet (Abbildung 5.10). Auf den ersten Blick scheint hier ein kausaler Zusammenhang vorzuliegen. Mit sinkender Ölausbeute (steigender Umsatz) senkt sich auch die Viskosität ab. Bis zu etwa 50 % Ausbeute ist dieser Trend noch relativ schwach ausgeprägt, nimmt dann aber exponentiell zu. Ein ähnliches Bild zeigt sich beim Cloud Point, auch hier haben Proben mit geringer Viskosität den geringeren Cloud Point. Hierbei handelt es sich allerdings lediglich um eine Korrelation. Die sinkende Viskosität hängt mit der sinkenden Kettenlänge der Öle zusammen [74], da größere Moleküle mit steigendem Umsatz verstärkt abgebaut werden. Der sinkende Cloud Point kann über den höheren Isomerenanteil im Produkt erklärt werden. Aber auch hier gibt es nur indirekte Zusammenhänge zur Viskosität.

Eine endgültige Lösung dieses Problems lässt sich nicht durch die hier durchgeführten Messungen herbeiführen. Hierzu wurden zusätzliche NMR-Messungen durchgeführt. Diese sind in Kapitel 5.1.6 aufgeführt. Den Zusammenhang von

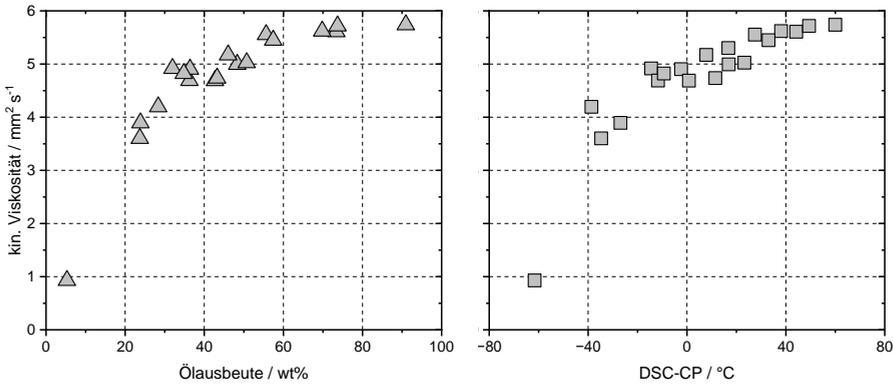


Abbildung 5.10.: Korrelation der kinematischen Viskosität (gemessen bei 100°C) über die Ölausbeute (links) und dem zugehörigen Cloudpoint (rechts)

Kettenlänge und Isomerisierungsgrad kann in Abbildung 5.16 gefunden werden.

5.1.5. Analyse der Naphtha/Benzin-Fractionen mittels Reformulyzer

Wie bereits in früheren Teilen dieser Arbeit erwähnt wird, war eines der Hauptanliegen, Zusammenhänge von bei der Ölproduktion wie Cloud Point und Viskositätsänderung und auch Ausbeute mit messbaren, definierten Stoffeigenschaften zu verbinden. Eine Möglichkeit hierfür ist die Analyse der Naphthazusammensetzung mittels Reformulyzer. Dieser ermöglicht die Auftrennung von n-Paraffinen, iso-Paraffinen, Naphthenen, Aromaten, linearer und zyklischer Olefinen nach enthaltener Menge und Kettenlänge. Wäre es nun möglich, diese Zusammensetzung mit Stoffeigenschaften abzugleichen, so hätte dies mehrere Vorteile. Zum einen könnten diese Daten genutzt werden, um reaktionstechnische Modellierungen zur Ölproduktion und deren Eigenschaften durchzuführen. Das ist zu derzeitigem Stand eines der größeren Probleme. Einerseits sind die Messmethoden für Schwerniederfraktionen bezüglich ihrer Zusammensetzung äußerst beschränkt und komplex. Andererseits ist es, aufgrund fehlender, in Datenbanken hinterlegter, Stoffeigenschaften schwierig bis unmöglich diese mittels eines mathematischen Modells zu beschreiben. Diese Probleme treffen auf den Naphthabereich nicht zu, so ist es durchaus üblich in Hydrocrackingmodellen

von FT-Wachsen die Ausbeute und stoffliche Zusammensetzung von Leichtsiederfraktionen zu beschreiben [130].

Um diesen Ansatz zu überprüfen, wurden im Folgenden die Cloud Points der Ölfractionen und Mitteldestillate mit dem n-Paraffingehalt im Naphtha verglichen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.11 unabhängig von den eingestellten Reaktionsbedingungen dargestellt. Es zeigt sich, dass die Cloud Points der schwersiedenden Fraktionen (Öl, MD) einen direkten Zusammenhang mit dem n-Paraffingehalt des Naphthas aufweisen. Je mehr n-Paraffine im Naphtha, desto höher der Cloud Point in den schweren Fraktionen. Dieser Trend ist nachvollziehbar, da höhere n-Paraffingehalte im Naphtha zwangsweise auch auf ebenso höher Anteile im Schwersieder hindeuten müssen, wodurch die CPs erhöht werden. Allerdings muss festgehalten werden, dass der Trend bei den Mitteldestillaten weitaus schlechter dargestellt werden kann, als bei den Ölfractionen. Dies kann wahrscheinlich an Schwankungen in der Labordestillation liegen, da das MD ja sowohl am unteren, als auch am oberen Siedeende abgetrennt werden muss.

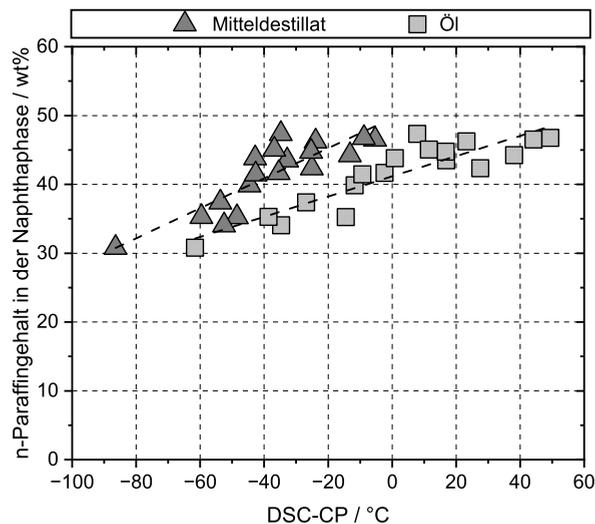


Abbildung 5.11.: Zusammenhang zwischen Naphthazusammensetzung und Cloud Points von Öl und Mitteldestillat

Gleichzeitig stellt sich die Frage nach einem Zusammenhang mit den Ausbeuten der jeweiligen Fraktionen und der Naphthazusammensetzung. Aufgrund des

bereits gezeigten Zusammenhang zwischen Ausbeute, Umsatz, CP und Viskosität, könnte dadurch auf weitere Stoffeigenschaften rückgeschlossen werden. Dieser Ansatz wurde in Abbildung 5.12 überprüft. Auf der linken Seite ist die Ölausbeute aufgetragen, aufgrund des oben gezeigten Zusammenhangs von CP und n-Paraffingehalt, war der hier sichtbare Trend zu erwarten. Interessant ist der Anteil der weiteren Fraktionen, welche auf der rechten Seite dargestellt sind. Hier zeigen sich bei den Ausbeuten von Naphtha und Gasphase (hier aufgetragen der Ausbeutenverlust aus dem HPFB-Reaktor) gute Trends bezüglich des n-Paraffingehalts in der Naphthaphase. Beim Mitteldestillat lässt sich das nur bedingt feststellen, dies ist vermutlich auf die bereits oben genannten Gründe zurückzuführen.

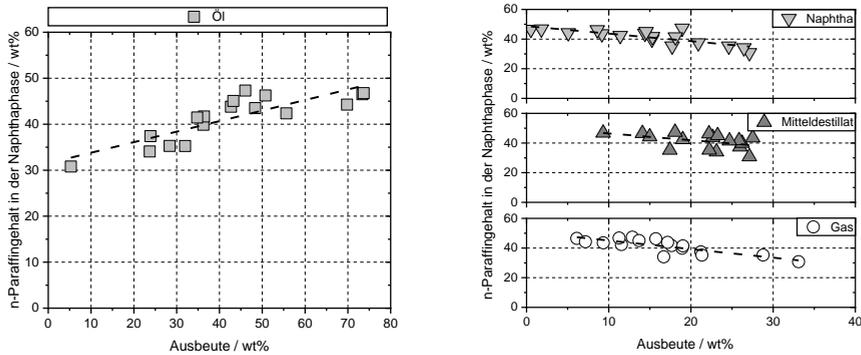


Abbildung 5.12.: Zusammenhang zwischen Naphthazusammensetzung und Ausbeute der einzelnen Fraktionen

Abschließend lässt sich festhalten, dass es durchaus möglich ist, mittels der Zusammensetzung der Naphthafraktion Rückschlüsse auf Ausbeute und Stoffeigenschaften zu ziehen. Allerdings gibt es gerade bei der Mitteldestillatphase starke Schwankungen. Wie präzise diese Methode für mathematische Modelle anwendbar ist, muss in weiterführenden Arbeiten nachgewiesen werden.

5.1.6. NMR-Analyse

Die ¹³C-NMR Messungen wurden mittels zweier unterschiedlicher Messarten durchgeführt. Hierzu wurde zunächst eine DEPT135-Messung durchgeführt. Diese dient dazu, die Peaks der CH₂-Gruppen von denen der CH- und CH₃-Spezies zu trennen. Dies geschieht durch die Inverse der Intensitäten der CH₂-

Peaks, welche hier negativ dargestellt werden. Das erlaubt die Trennung der endständigen Gruppen, von den restlichen. Anschließend wurden die Proben mit einer Inverse-Gated-Decoupling (IGD) Methode vermessen. Dies erlaubte eine Quantifizierung der Peaks, da bei dieser Methode die Signalfläche der Spektren direkt proportional zur Anzahl der Kerne ist [131].

Die Integrationsgrenzen für die positiven Peaks des DEPT135-Spektrums wurden anhand von Literaturwerten bei 28 ppm gewählt [132, 133]. Eine Darstellung eines solchen Spektrums ist in Abbildung 5.13 dargestellt.

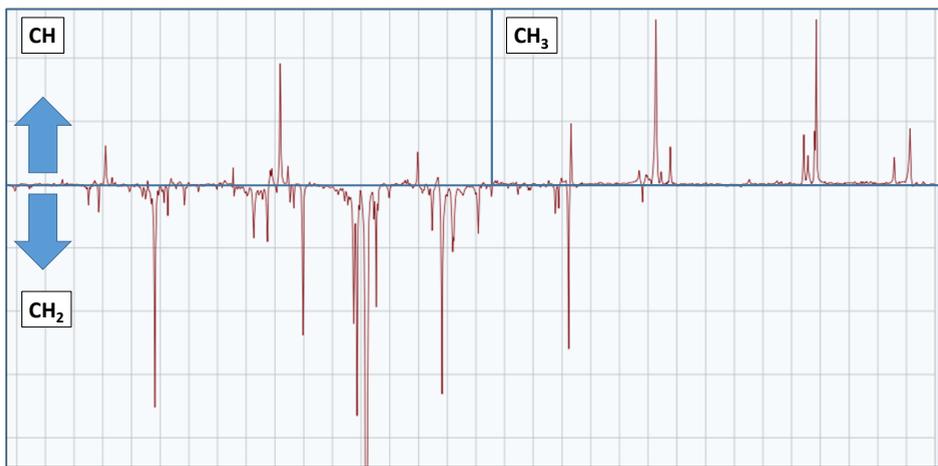


Abbildung 5.13.: Beispielhaftes DEPT135-Spektrum mit den jeweiligen Integrationsgrenzen [134].

Die auf diese Weise aufgetrennten Peaks, können nun anhand von Literaturdaten ihrer jeweiligen Stoffgruppen zugewiesen werden [133, 135, 136, 137]. Hierbei war es möglich über 90% der Peakflächen zuzuweisen [126].

Zur Quantifizierung der Peaks wird deren Anteil an der Gesamtfläche der zu integrierenden Peaks bestimmt (Gleichung 5.2). Diese konnten anhand der Literaturrecherche in die unterschiedlichen Gruppen unterteilt werden. Den Gesamtanteil der jeweiligen Spezies entsteht aus der Summe der zugewiesenen Einzelpeaks (Gleichung 5.3).

$$p_i = \frac{A_i}{A_{ges}} \quad (5.2)$$

$$p_{Gruppe} = \sum_{i=1}^n p_{CH,Gruppe,i} \quad (5.3)$$

Für diese Arbeit war vor allem der von Kobayashi et al. [106, 107] entwickelte Verzweigungsgrad, bzw. die Anzahl an Verzweigungen im Molekül (ABN, average branching number) der Öle entscheidend. Dieser berechnet sich aus der Kettenlänge (ACN, average carbon number) und dem Anteil an CH-Kernen. Dieser Anteil ist proportional zur Menge an Verzweigungen im Molekül, unter der Voraussetzung, dass keine Olefine vorkommen. Da diese in den vermessenen Ölen im ^{13}C -Spektrum nicht nachgewiesen werden konnten, kann die Anzahl an Verzweigungen wie folgt berechnet werden (Gleichung 5.4).

$$ABN = p_{CH} \cdot ACN \quad (5.4)$$

In Abbildung 5.14 sind die Einflüsse von Druck- und Temperaturänderungen im Reaktor dargestellt. Aufgrund von äußeren Umständen, konnten nicht für alle Proben aus Teil 1 NMR-Messungen durchgeführt werden. Die Auflistung der vermessenen Proben und deren Ergebnisse findet sich in Anhang C.

Es zeigen sich zwei wesentliche Trends. Zum einen nimmt die Anzahl an Verzweigungen mit steigendem Druck leicht ab. Dies ist auf die Inhibition der Isomerisierungsreaktion durch hohe Wasserstoffpartialdrücke zurückzuschließen. Gleichzeitig zeigt eine Erhöhung der Reaktionstemperatur, einen steilen Anstieg in der Zahl der Isomere aufgrund der hier erhöhten Reaktivität. Es lassen sich mit dieser Methode also generelle Trends bezüglich der Zusammensetzung von FT-Ölen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen aufzeigen.

Interessanter ist die Frage nach dem Zusammenhang von diversen Stoffeigenschaften wie Viskosität, Viskositätsindex und Cloud Point mit dem Verzweigungsgrad. Wie bereits von Kobayashi et al. [106] aufgezeigt, gibt es direkten Zusammenhang von Kettenlänge, Verzweigungszahl und Viskositätsindex (siehe Abbildung 5.15, links). Hier wird das Quadrat der Kettenlänge durch die Verzweigungszahl geteilt, um ersterer eine höhere Gewichtung zukommen zu lassen. Je länger die Kette und je unverzweigter diese ist, desto höher ist der VI. Dies geht einher mit der Tatsache, dass n-Paraffine grundsätzlich die höchsten VIs

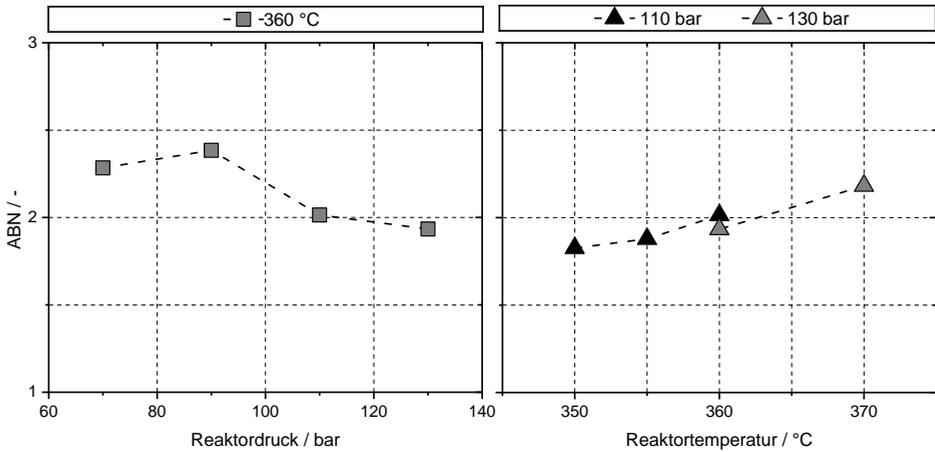


Abbildung 5.14.: Änderung der Zahl der Verzweigungen über die Reaktionsbedingungen

aufweisen. Dieser Zusammenhang konnte auch in dieser Arbeit herausgearbeitet werden. Für den Cloud Point hat sich die Anzahl an Verzweigungen pro Kohlenstoffatom als bester Fit herauskristallisiert (Abbildung 5.15, rechts). Es zeigt sich, dass der Cloud Point bei höherer Verzweigungsrate sinkt. Diese Art des Zusammenhangs ergibt Sinn, da der Cloud Point weitaus weniger abhängig von der Kettenlänge als von der chemischen Struktur der Moleküle ist.

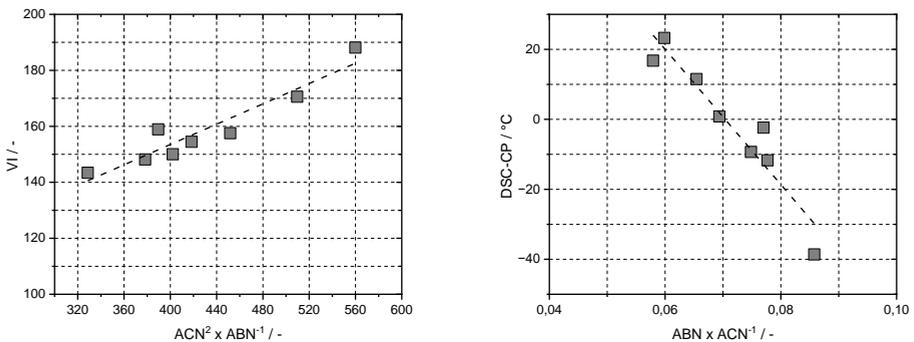


Abbildung 5.15.: Abhängigkeit von Viskositätsindex (links) und Cloud-Point von den gemessenen Struktureigenschaften.

Die NMR-Messungen eignen sich noch für eine weitere Fragestellung. Die Änderung der Viskosität in Bezug auf die Molekülstruktur. Die Tatsache, dass die Viskosität von Paraffinölen hauptsächlich von deren Kettenlänge abhängt, ist bereits lange in der Wissenschaft etabliert. Es gibt dementsprechend auch eine ASTM-Norm welche die molekulare Masse aufgrund von Viskositätsmessungen bestimmen kann [74]. Dennoch gibt es in diesem Bereich häufig Verständnisprobleme, insbesondere bei synthetischen Paraffinölen. Um diese zu beseitigen, wurde die dynamische Viskosität (gemessen bei 100 °C) in Abbildung 5.16 gegen die Verzweigungszahl und die Kettenlänge aufgetragen. Hier zeigt sich sehr deutlich, dass die Anzahl an Verzweigungen kaum Auswirkungen auf die Viskosität der Öle hat. Die Kettenlänge hingegen weist eine beinahe lineare Abhängigkeit zur Viskosität auf. Dies zeigt sich auch im Bestimmtheitsmaß (R^2) der beiden Auftragungen. Mit dieser Messung sollte die Frage, wie die Viskosität von synthetischen beeinflusst werden kann, endgültig geklärt sein. Sind hochviskose Öle aus dem FT-Prozess gewünscht, so muss eine höhere Destillationstemperatur gewählt werden, um die mittlere Kettenlänge im Öl zu erhöhen. Dies geht selbstverständlich mit einem Ausbeuteverlust einher.

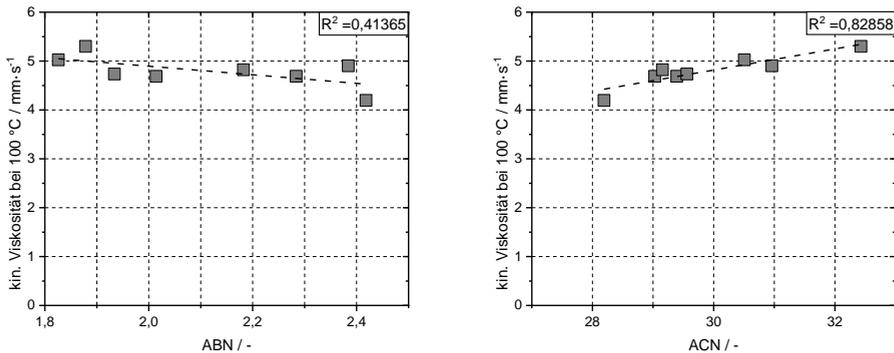


Abbildung 5.16.: Einfluss der Verzweigungszahl (links) und Kettenlänge (rechts) auf die kin. Viskosität.

5.1.7. Zusammenfassung Hydroprocessing von Fischer-Tropsch Wachsen

In diesem Kapitel wurden anhand von Fischer-Tropsch Wachsen als Einsatzstoff die Hydroprocessing-Experimente am Engler-Bunte-Institut begonnen. Die Wachse wurden als einfach handhabbarer und sauberer Feedstock gewählt.

Im Rahmen der Experimente konnten eindeutige Zusammenhänge zwischen Ausbeute/Cloud-Point und Katalysatorwahl hergestellt werden. Insbesondere die Analyse der Naphthaphasen ist hier herauszuheben. Durch die hier durchgeführten Versuche lassen sich Rückschlüsse von Naphtha auf Schwersiedereigenschaften ziehen. Diese können insbesondere für etwaige Modellierungsversuche von hoher Bedeutung sein. Auch wurde der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Viskosität gezeigt. Mithilfe von ^{13}C -NMR Messungen konnte ein für alle Mal die Insignifikanz des Isomerisierungsgrades auf die Fließfähigkeit auch bei synthetischen Ölen nachgewiesen werden. Die in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse und Erfahrungen wurden im folgenden bei komplexeren Feedstocks angewandt.

5.2. Teil 2: Kunststoffabfallrecycling

Um den oben beschriebenen Prozess der Produktion von Schmiermitteln aus FT-Wachsen auszuweiten, wurde nach alternativem Feed gesucht. Hierzu wurde ein Kunststoffabfallstrom, bestehend aus polyolefinischen Agrarfolieresten in dem, in Kapitel 4.2 beschriebenen Reaktor pyrolysiert. In diesem Prozess entstanden 64,4 wt% flüssiges Kondensat und 35 wt% Gasphase, etwa 0,6 wt% der eingesetzten Masse fällt als Feststoff bzw. Bilanzverlust an.

Pyrolysierte Kunststoffwachse unterscheiden sich signifikant von hochreinen, synthetischen FT-Wachsen. So lässt schon die dunkelbraune Farbe der PW auf einen hohen Anteil an Doppelbindungen in Form von Olefinen und Aromaten schließen. Dies deckt sich auch mit Messergebnissen anderer Institute bei ähnlichen Stoffen [121]. Demnach wird beim Hydroprocessing ein signifikanter Anteil an Wasserstoff zur Hydrierung verbraucht, was einen Temperaturanstieg am Katalysator hervorruft und die Selektivität des Zeolithen beeinflussen wird. Des Weiteren sind bei Kunststoffabfällen auch Heteroatomverunreinigungen wie Schwefel, Stickstoff oder Chlor zu erwarten. In Berücksichtigung dieser Einschränkungen, wurde beschlossen, einen Hydrierprozess auf einem CoMo-Katalysator für die PW durchzuführen. Aufgrund extremer Temperaturanstiege im Reaktor, musste dieser Prozess in zwei Schritte aufgeteilt werden, der erste wurde bei milden Prozessparametern ($T_R = 280 \text{ °C}$, $p = 100 \text{ bar}$) und der zweite bei höheren Temperaturen und Drücken ($T_R = 360 \text{ °C}$, $p = 130 \text{ bar}$) durchgeführt. Nach Abschluss dieser Hydrierung wurden die Hydroprocessingversuche durchgeführt, diese erfolgen analog zu Versuchen mit FT-Wachsen, um einen direkten Vergleich zu erzielen. Eine präzise Auflistung der Parameter bei den einzelnen Prozessschritten ist in Tabelle 5.1 gegeben.

Tabelle 5.1.: Prozessparameter der Hydroprocessing-Experimente im Festbettreaktor [119]

	T [°C]	p [bar]	\dot{V}_{Wachs} [ml/min]	\dot{V}_{H_2} [ml/min]	\dot{V}_{Ar} [ml/min]	verw. Feeds
Hyd. 1	280	100	0,56	1100	10	PW
Hyd. 2	360	130	1,12	1100	10	PW
HP 350 °C	350	100	0,42	825	15	FTW/PW
HP 370 °C	370	100	0,42	825	15	FTW/PW
HP 390 °C	390	100	0,42	825	15	FTW/PW

Die Messung auf Heteroatomverunreinigungen mit Chlor und Schwefel wurde chromatographisch (Combustion Ion Chromatography, CIC) bestimmt, die Stickstoffkonzentration mittels Elementaranalyse. Für diesen Feed konnten keine Chlorverunreinigungen festgestellt werden, was auf eine erfolgreiche Eliminierung der Chlorionen durch den, bei der Pyrolyse beigemischten Kalk hindeutet. Die Stickstoffmessungen resultierten in Werte unterhalb von 0,2 wt%, was außerhalb des Kalibrierbereichs liegt, deshalb werden keine Trends angegeben. Die Schwefelverunreinigung war allerdings deutlich detektierbar, so liegt die Schwefelkonzentration im Edukt bei 726 ppm, diese wurden im Verlauf der Hydrierexperimente entfernt (Tabelle 5.2). Hierbei ist es wichtig zu erwähnen, dass der doppelte Hydrierschritt nur durchgeführt wurde, um Temperaturpeaks zu vermeiden. Im Falle eines aktiv gekühlten Reaktorsystems ist dies nicht notwendig und die Hydrierung kann in einem Schritt erfolgen.

Tabelle 5.2.: Ergebnisse der Entschwefelungsversuche [119]

	Edukt [mg/kg]	Hyd. 1 [mg/kg]	Hyd. 2 [mg/kg]
Schwefelkonz.	726 ± 13	270 ± 6	< 30

5.2.1. Produktausbeuten

Der Einsatzstoff wurde zu Beginn und dann nach jedem Prozessschritt destilliert, um reale Produktausbeuten zu analysieren. Hierbei wurden die Destillationsgrenzen von 170 °C (Naphtha) und 340°C (Mitteldestillat) gewählt, alles oberhalb dieses Wertes wird als Schwersieder betrachtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.21 dargestellt.

Es hat sich gezeigt, dass die Hydrierversuche nur geringfügigen Einfluss auf die Siedeschritte haben. Lediglich der Versuchspunkt Hyd. 2 zeigt einen leichten Verlust an Schwersieder, dies ist auf Crackingreaktionen im Reaktor zurückzuführen. Der geringere Naphthawert ist auf den Destillationsverlust zurückzuführen.

Signifikante Änderungen zeigen sich bei den Hydroprocessingversuchen. Hier steigt die Menge an produzierten Naphtha und Gasen mit der Reaktionstemperatur an, gleichzeitig werden die Mengen an Schwersieder und Mitteldestillat abgebaut. Interessanterweise bleibt die Summe an Naphtha und Mitteldestillat

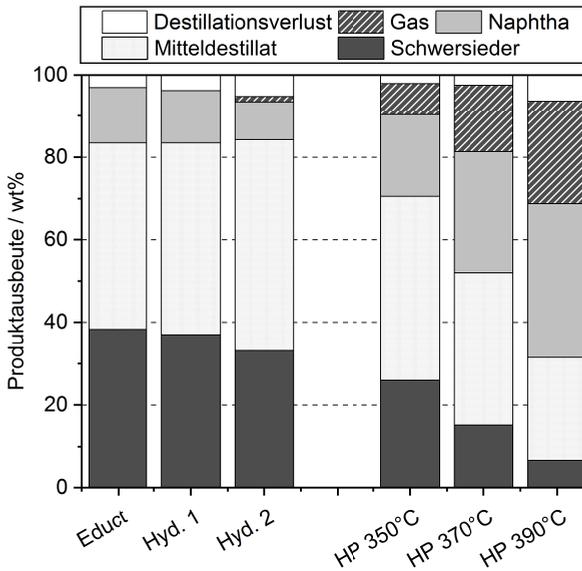


Abbildung 5.17.: Produktausbeuten nach den Hydroprocessingversuchen des Pyrolysewachses [119]

über die Versuchsreihe in etwa konstant bei ca. 60 wt%. Es kann also angenommen werden, dass die Schwersieder direkt zu Kohlenwasserstoffgasen umgesetzt werden, wohingegen die Treibstoffe beständig bleiben. Dieses Phänomen und seine mutmaßlichen Folgen werden in Kapitel 5.2.4 detaillierter diskutiert. Im Vergleich zu den Fischer-Tropsch Wachsen (Abbildung 5.18), zeigen sich gleichbleibende Trends, wie die Abnahme der Gesamtmenge an Schwersieder und Mitteldestillaten. Allerdings werden auch Unterschiede deutlich.

Zum Beispiel steigt die Menge an produzierter Gasphase deutlich schneller als bei den FTW, wohingegen sie bei niedrigen Temperaturen nahezu identisch bleibt. Das ist insofern ungewöhnlich, da sich im Pyrolyseöl ein höherer Anteil an kurzkettingen Molekülen befindet. Die Erklärung hierfür liegt in der höheren Reaktivität hochmolekularer n-Paraffine, welche vor der kürzeren gecracked bzw. isomerisiert werden [36]. Dieser hier gezeigte Effekt gibt Indikationen, dass eine vorherige destillative Abtrennung der Naphthaphase der Pyrolysewachse nur geringfügigen Einfluss auf die Flüssigkeitsausbeute hat. Die Gase werden erst bei stark fortgeschrittener Reaktion, bzw. bei hohen Temperaturen gebildet.

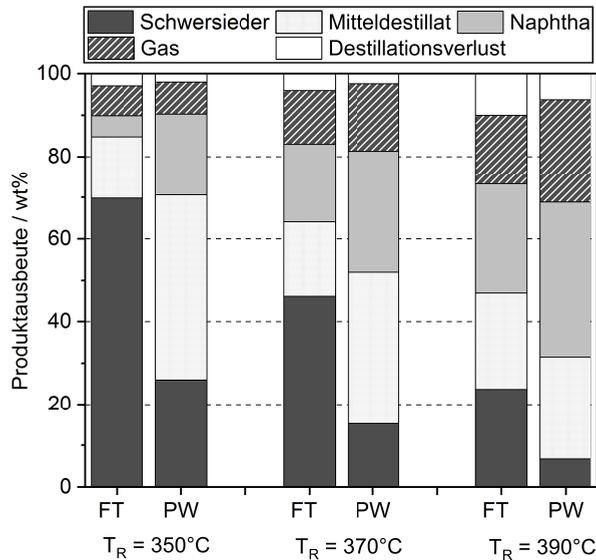


Abbildung 5.18.: Vergleich der Ausbeuten nach den Hydroprocessingversuchen von PW und FTW [119]

5.2.2. Bilanzierung

Eines der Hauptziele dieser Versuchsreihen, war es, potenzielle Produktausbeuten in Relation zum eingesetzten Kunststoff zu ermitteln. Hierzu wurden die Massenverluste und Flüssigkeitsausbeuten bei jedem Prozessschritt aufgezeichnet und dokumentiert. Hierfür wurden drei Schritte definiert, die Pyrolyse, die Hydrierung und das Hydroprocessing. Wie in bereits erwähnt, ist eine doppelte Hydrierung im technischen Prozess nicht notwendig, insofern die Wärme abgeführt werden kann. Deshalb wurden beide Schritte im Folgenden zusammengefasst. Da es mit dem vorhandenen Setup nicht möglich ist, den Wasserstoffverbrauch zu messen, wurde dieser berechnet. Hierzu wurde das H/C-Verhältnis der Proben „Edukt“ und „Hyd. 2“ mittels Elementaranalyse bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 5.3 gegeben. Der Bedarf an H₂ für die Hydrierung resultiert aus dem Ausgleich der Differenz.

Für den Hydroprocessing Schritt, wurde angenommen, dass alle Kohlenwasserstoffe als vollhydrierte Paraffine vorliegen. Die Menge an Wasserstoff resultiert aus der Änderung der Kettenlängen durch Cracking und der resultierenden hö-

Tabelle 5.3.: H/C-Verhältnisse für Edukt und hydriertem Pyrolysewachs.

	Edukt	Hyd. 2
H/C-Verhältnis	1,96	2,03

heren Menge an endständigen H-Atomen. Da Vollhydrierung erst am Ausgang angenommen wird, kann die tatsächliche Menge an H₂ für das Hydroprocessing, je nach Vollständigkeit des Hydrierschritts variieren. Der Gesamtbedarf des Prozesses ändert sich dadurch allerdings nicht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.19 dargestellt.

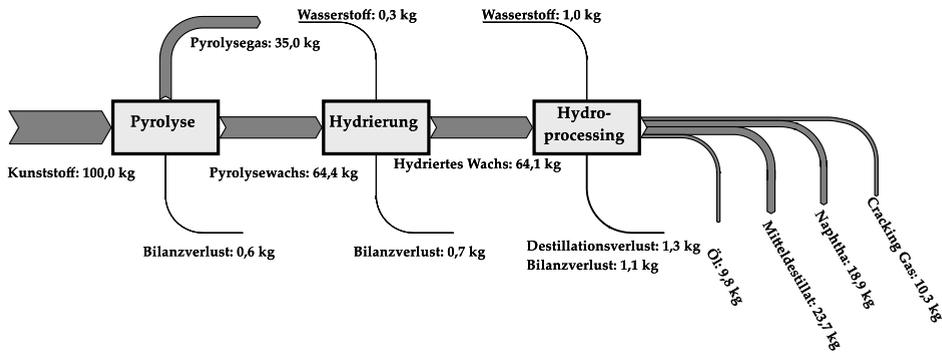


Abbildung 5.19.: Gesamtbilanz des Kunststoffpyrolyseprozesses mit nachgeschaltetem Hydroprocessing bei 370 °C und 100 bar [119].

Durch Auftragung dieser Bilanz zeigt sich, dass der größte Verlust an flüssigem Produkt bei der Pyrolyse selbst entsteht. Hier gehen direkt 35 wt% der Kunststoffmasse verloren. Ob diese Gasphase weiteren Nutzen aufweisen kann, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet. Der Verlust an flüssiger Phase ist bei der Hydrierung mit etwa 0,5 wt%, im Bezug auf das Rohwachs, vernachlässigbar gering. Die produzierte Menge an Kohlenwasserstoffgasen wurde hier in den Bilanzverlust gerechnet, da eine Analyse mittels online GC hier nicht anwendbar war.

Der hohe Verlust in der Pyrolyse wirkt sich negativ auf die Endprodukte aus. So entstehen aus 100 kg Kunststoffabfall, bei dem Versuchspunkt „HP 370 °C“,

lediglich 9,8 kg Öl. Der größte Anteil liegt hier bei den Treibstoffen Naphtha und Mitteldestillat, die mit jeweils 18,9 kg und 23,7 kg in noch signifikanter Menge vorliegen. Durch Variation der Prozessparameter ändern sich auch die jeweiligen Ausbeuten (Tabelle 5.4).

Tabelle 5.4.: Mögliche Gesamtausbeuten bei den Hydroprocessingversuchen der Pyrolysewachse.

	HP 350 °C [wt%]	HP 370 °C [wt%]	HP 390 °C [wt%]
Gas	4,3	10,3	14,4
Naphtha	12,7	18,9	24,1
Mitteldestillat	28,8	23,7	15,9
Schwersieder/Öl	16,7	9,8	4,3
Verluste	1,6	1,7	5,7
Summe N+MD	41,4	42,6	40,0
Summe G+N+MD	45,7	52,9	54,4

Da die Kunststoffpyrolyse oft als Feedbereitstellung für Steamcracker gesehen wird, ist im Besonderen die Naphtha- und bei bestimmten Crackern auch die Mitteldestillatphase von Bedeutung. Wird die Gesamtausbeute an flüssigen Treibstoffen betrachtet, so zeigt sich, ein relativ konstanter Wert, mit einem leichten Peak bei „HP 370 °C“. Werden allerdings die Kohlenwasserstoffgase, die in bestimmter Zusammensetzung ebenfalls für bestimmte Steam Cracker geeignet sind, zu den Wertstoffen gezählt, so zeigt sich eine deutliche Steigerung an Ausbeute bis hin zu „HP 390 °C“. Allerdings fällt bei diesem Prozess kaum noch Öl an. Dementsprechend gilt es, diese Art der Umsetzung auf das jeweilige Ziel anzupassen. Ob die entstehenden Produkte für einen Steam Cracking Einsatz geeignet sind, wird in Kapitel 5.2.4 diskutiert.

5.2.3. Fließ- und Kälteverhalten

5.2.3.1. PW-Cloud Points

Um die einzelnen Prozessparameter besser zu bewerten, wurde das Kälteverhalten der PW- Öle analysiert und mit den Ölen aus FTW verglichen. Die Ergebnisse der Cloud Point Messungen sind in Abbildung 5.20 dargestellt.

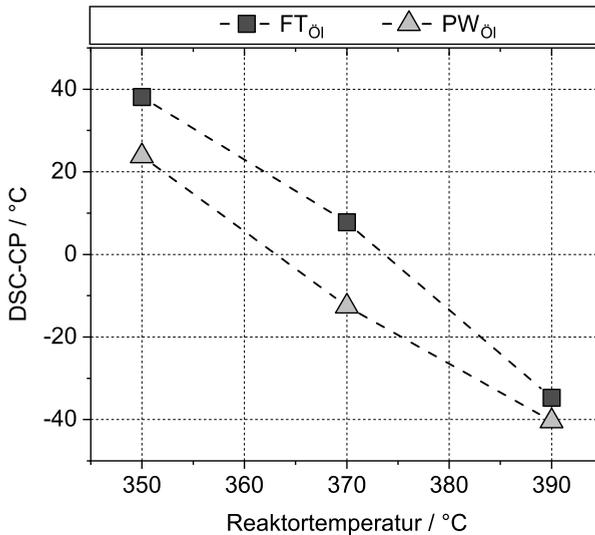


Abbildung 5.20.: Veränderung des Cloud Points über die Reaktortemperatur [119]

Es zeigt sich, dass die PW-Öle bei gleichbleibender Reaktortemperatur geringere Cloud Points, aufweisen, als die FTW-Öle. Dies kann auf eine Vielzahl von Gründen beruhen. So sind die Pyrolysewaxe grundsätzlich niedermolekularer, als die FT-Wachse, was den Cloud Point geringfügig herabsenken kann. Allerdings ist es auch möglich, dass im PW vorhandene Nebenprodukte wie Polyaromaten bzw. naphthenische Verbindungen die Kaltfließigenschaften verbessern. Dies wäre plausibel, da sie im Vergleich zu n-Paraffinen deutlich niedrigere Kristallisationstemperaturen aufweisen. Allerdings war es nicht möglich, die PW-Ölzusammensetzung mit den vorhandenen Messgeräten zu ermitteln.

Wie in den vorherigen Kapiteln, ist es auch hier wichtig, die Ölausbeute mit den resultierenden Cloud Points zu vergleichen. Dies wurde in Abbildung 5.21 durchgeführt. Die grauen Dreiecke (\blacktriangle) entsprechen der Ausbeute aus dem gesamten Pyrolysewachs, diese ist bei gleichbleibenden Cloud Points um ein vielfaches geringer, als bei den FT-Wachsen. Allerdings ist diese Art des Vergleichs unangebracht, da 100 wt% des FTW als Schwersieder vorliegen, wohingegen das PW nach dem 2. Hydrierschritt nur noch 33,5 wt% Schwersieder aufweisen. Um diese Diskrepanz auszugleichen, wurden die Ausbeuten normiert und um den entsprechenden Faktor erhöht. Die berechneten Werte sind als weiße Dreiecke

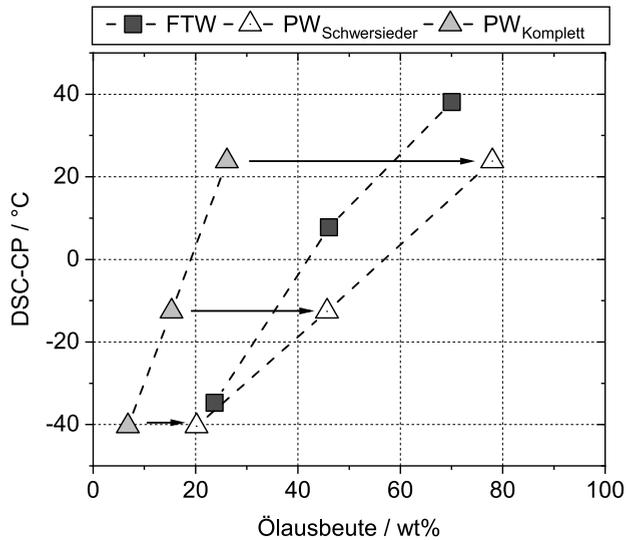


Abbildung 5.21.: Vergleich der Cloud Points und Gesamtausbeuten der FTW- und PW- Öle. Die weißen Dreiecke symbolisieren die Ölausbeute bezogen auf den Schwersiederanteil im Pyrolysewachs [119]

(Δ) dargestellt. In dieser Darstellungsart wird das Resultat umgekehrt und die PW-Öle weisen bei gleicher Ausbeute wesentlich niedrigere Cloud Points auf. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus Abbildung 5.20. Interessant, ist hier, dass sich die beiden niedrigsten Messwerte (entsprechen Versuchen bei 390 °C) deutlich annähern und der PW Messwert als Fortsetzung der FT-Kurve gesehen werden kann. Dies lässt darauf schließen, dass sich die Zusammensetzung der Öle bei stark fortgeschrittener Reaktion angleicht. Was die Vermutung unterstreicht, dass der niedrigere CP bei den anderen Messpunkten auf unterschiedliche Verbindungen (Polyaromaten, Naphthene, etc.) im Öl zurückführen lässt.

5.2.3.2. Viskosität und Viskositätsindex der PW Öle

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Öle, ist ihr Fließverhalten, da dies die möglichen Einsatzgebiete definiert. Dies wurde im Folgenden analysiert. Die Messwerte für die dynamische und kinematische Viskosität sind in Abbildung 5.22 dargestellt.

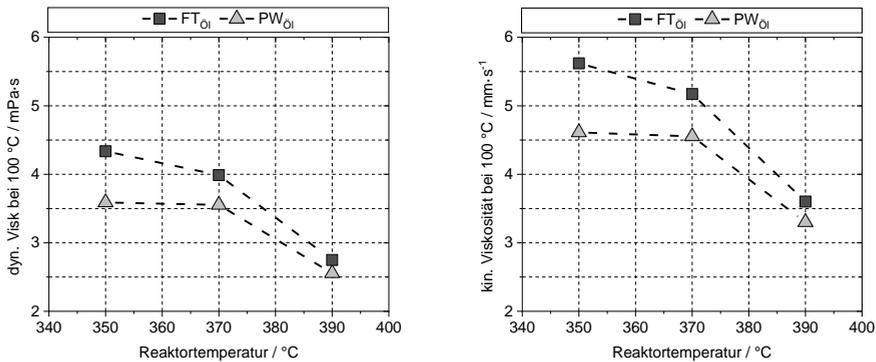


Abbildung 5.22.: Vergleich der dyn. und kin. Viskosität der FT- und PW-Öle gemessen bei 100 °C [119]

Es zeigt sich, dass in beiden Fällen die Viskosität der FT-Öle höher liegt, als die der PW-Öle. Das deutet auf allgemein höhere Kettenlängen, bzw. eine höhere mittlere Molmasse hin. Um die Temperaturstabilität der Öle zu vergleichen, bietet sich der Viskositätsindex an. Dieser ist in Abbildung 5.23 (links) dargestellt. Hier zeigt sich, dass die FT-Öle bei geringen Temperaturen einen höheren VI aufweisen, als die PW-Öle. Dies liegt vermutlich an der höheren Konzentration an n-Paraffinen, die bekanntermaßen die höchsten VIs aufweisen. Wird die Auftragung um den Cloud Point, also die Kaltfließigenschaften erweitert, so ergibt sich der rechte Graph.

Diese Art der Auftragung ermöglicht einen direkten Vergleich der relevanten Stoffeigenschaften der resultierenden Öle. Es zeigt sich, dass die PW-Öle in jedem Fall höhere VIs bei gleichbleibenden Cloud Points produzieren. Während der Trend der FT-Öle linear verläuft, knickt er bei den PW-Ölen ein. Dies liegt am Übergang in die Wachphase, der PW-Feed scheint nicht mit genügend n-Paraffinen ausgestattet, um derart hohe VIs zu erreichen. Dass hier ein signifikanter Unterschied in der Zusammensetzung bestehen muss, kann auch durch den Vergleich von Dichte und mittlerer Kettenlänge der Öle gezeigt werden (Tabelle 5.5). Die FT Öle weisen konstant höhere Kettenlängen, als die PW-Öle auf. Bei gleicher stofflicher Zusammensetzung, sollte in diesem Fall auch die Dichte ansteigen. In diesem Fall ist dies allerdings nicht zutreffend, die PW-Öle haben höhere Dichten, was auf höhere Gehalte an Aromaten und Naphthenen hindeutet. Allgemein lässt sich allerdings festhalten, dass die Qualität der Öle aus Kunststoffabfall, die der FT-Wachse übersteigt. Sie liefern konstant bessere

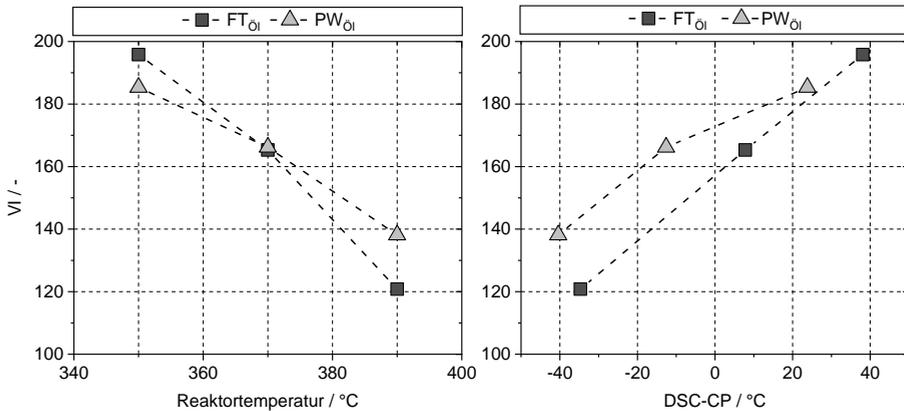


Abbildung 5.23.: Vergleich des Viskositätsindex über die Reaktortemperatur (links) und über den Cloud Point (rechts) aufgetragen. [119]

Temperaturstabilität und Kälteverhalten. Demnach handelt es sich hier um ein Wertprodukt, das hohes ökonomisches Potenzial aufweisen kann.

Tabelle 5.5.: Vergleich von mittlerer Kettenlänge und Dichte (gemessen bei 100 °C) der FT und PW-Öle

	FT		PW	
	Dichte kg/m ³	Kettenlänge -	Dichte kg/m ³	Kettenlänge -
HP 350 °C	772	32	778	28
HP 370 °C	771	30	780	27
HP 390 °C	764	26	774	24
Mittelwert	769	29	778	26

Um festzustellen, ob das produzierte Öl gegebenenfalls auch als Grundstoff bzw. Mischungskomponente für pharmazeutisches Weißöl geeignet ist, wurden FTIR-Messungen für die Pyrolyseöle durchgeführt. Hierbei handelt es sich um einen s.g. „Nachweis auf Identität“ als paraffinisch. Diese Messung ist insofern relevant, da alle anderen geforderten Parameter durch Änderung der Destillationstemperatur bzw. eines Hydrofinishings erreicht werden können. Dies wurde detailliert in Kapitel 2.6.2 dargelegt. In Abbildung 5.24 sind diese Messungen dargestellt. Ein

kommerzielles pharmazeuthischen Weißöl (*Paraffinum liquidum PH.EUR. 9.5, Caesar Loretz GmbH, 40721 Hilden, Deutschland*) wurde als Referenz verwendet.

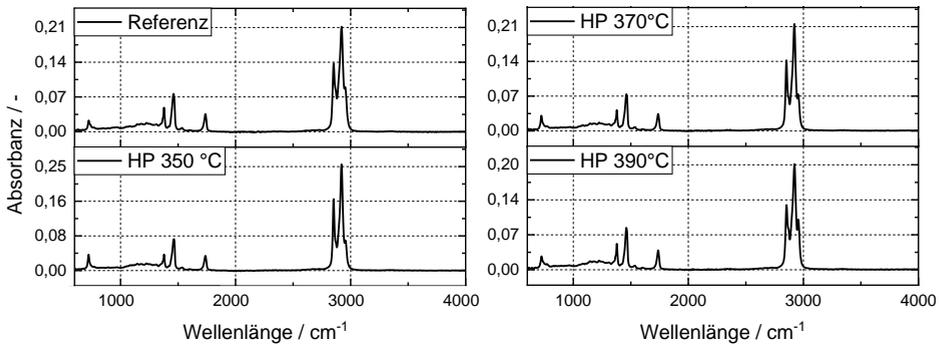


Abbildung 5.24.: IR Spektrum von Pharmazeutischem Weißöl im Vergleich mit den produzierten Pyrolyseölen [119]

Es zeigen sich keine signifikanten Unterschiede in den Spektrogrammen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass sich die produzierten Öle als pharmazeutischer Grundstoff eignen. Allerdings ist die Probe „HP 350 °C“ aufgrund des hohen Cloud Points ungeeignet. Die Probe „HP 390 °C“ weist eine zu geringe Viskosität auf und müsste heißer abdestilliert werden. Das Ergebnis von „HP 370 °C“ liegt allerdings im zugelassenen Bereich und würde die äußeren Anforderungen von Dichte, Viskosität und Cloud Point erfüllen. Eine Nachhydrierung wäre allerdings in jedem Fall notwendig.

5.2.4. Naphthazusammensetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte auch der mögliche Nutzen des anfallenden Naphthas für Steam Cracker getestet werden. Um dies zu erreichen, wurden die aus dem Reaktor abgezogenen Proben bis 170 °C abdestilliert und daraufhin mittels Reformulyzer analysiert. Das ist notwendig, da die HP- und Hydrierexperimente ein Produktgemisch mit breiter Siedepunktverteilung erzeugen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.25 dargestellt. Eine detaillierte Auflistung der einzelnen Stoffgruppen pro Naphtha nach Kettenlänge ist in Anhang C.6-C.9 gegeben.

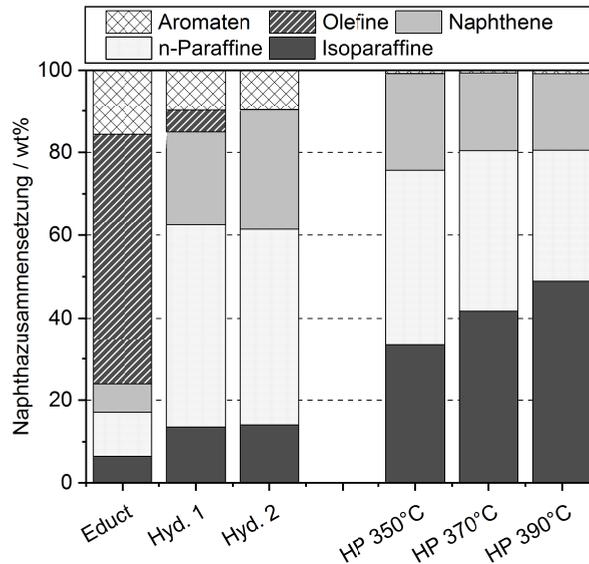


Abbildung 5.25.: Zusammensetzung der Naphthaphase der Pyrolysewachsexperimente [119]

Hier zeigt sich, dass das Eduktnaphtha hauptsächlich aus Olefinen besteht. Auch aromatische Verbindungen stellen einen signifikanten Anteil der Probe dar. Die „wünschenswerteren“ Stoffgruppen wie Naphthene, n- und iso-Paraffine machen nicht einmal ein Viertel des Naphthas aus. Dieser Feed wäre unbehandelt nicht für einen Steam Cracker geeignet, da die hohe Menge an ungesättigten Verbindungen zu erhöhter Koksbildung führen würde. Die beiden Hydrierschritte reduzieren die Menge an Olefinen beinahe vollständig, allerdings bleiben die Aromaten im Feed vorhanden. Diese können erst durch den Edelmetallkatalysator entfernt werden. Die Proben „HP 350 °C - 390 °C“ weisen ausschließlich gesättigte Komponenten auf. Der Anteil an Naphthenen bleibt nahezu konstant, wohingegen die n-Paraffine zunehmend zu iso-Paraffinen isomerisiert werden. Aufgrund der Katalysatorwahl ist dies durchaus nachvollziehbar, da die enge Porenstruktur des SAPO-11 den Zugang größerer, bzw. sperrigerer Moleküle verhindert. Es werden demnach hauptsächlich n-Paraffine umgesetzt. Da sich reine FT Treibstoffe als exzellente Feeds für Steam Cracker erwiesen haben, ist es sinnvoll, die Zusammensetzung der FT- und PW-Naphthas zu vergleichen. Dies geschieht in Abbildung 5.26.

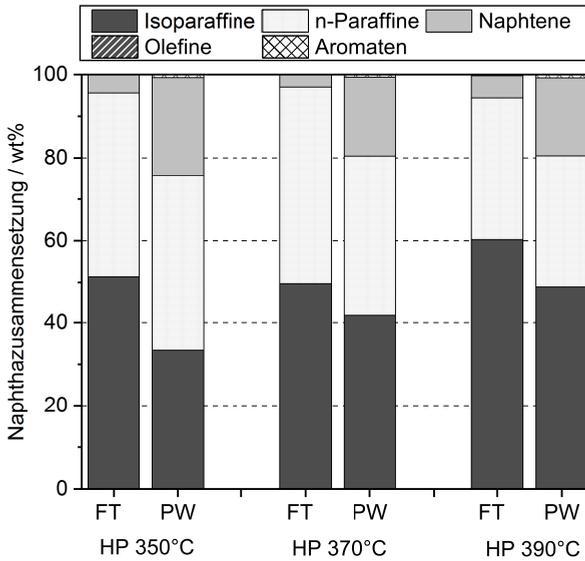


Abbildung 5.26.: Vergleich der Naphthazusammensetzung der PW und FT Hydroprocessing Experimente [119]

Die Anteile an n- und iso-Paraffinen ist geringer, als in den FT-Proben, allerdings werden diese durch einen höheren Naphthenanteil ersetzt. Da sowohl iso-Paraffine, als auch Naphthene im Steam Cracker benachteiligt gegenüber n-Paraffinen sind, ist es schwierig hier eine finale Aussage über potenzielle Yields zu treffen. Dies müsste mittels eines Ausbeutenmodells für Steam Cracker geschehen. Aufgrund des hohen Sättigungsgrades der Proben ist allerdings in beiden Fällen ein Einsatz möglich. Naphtha ist die am höchsten begehrte Phase, da sie am einfachsten in bestehende Steam Cracker integriert werden kann. Demnach sollte diese auch bevorzugt gebildet werden. Leider konnte die Naphtha-Ausbeute in den, in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen, nicht maximiert werden. Wie aus Tabelle 5.4 hervorgeht, steigt die Naphtha-Ausbeute bei den Reaktortemperaturen von 370 auf 390 °C um $5,2 \frac{\text{kg}}{\text{kgKunststoff}}$ an. Da allerdings auch die Menge an zugeführten Stoffgruppen entscheidend ist, wurden diese getrennt in Abbildung 5.27 aufgetragen und die Gesamtausbeute auf den Pyrolysewachsfeed bezogen. In dieser Darstellung wird deutlich, dass im Edukt beinahe ausschließlich Olefine zugeführt werden, die in den folgenden Hydrierschritten zu n-Paraffinen und Naphthenen hydriert werden. In den Hydroprocessingversuchen werden dann aktiv neue n-Paraffine, iso-Paraffine und Naphthene gebildet. Die Naphtenaus-

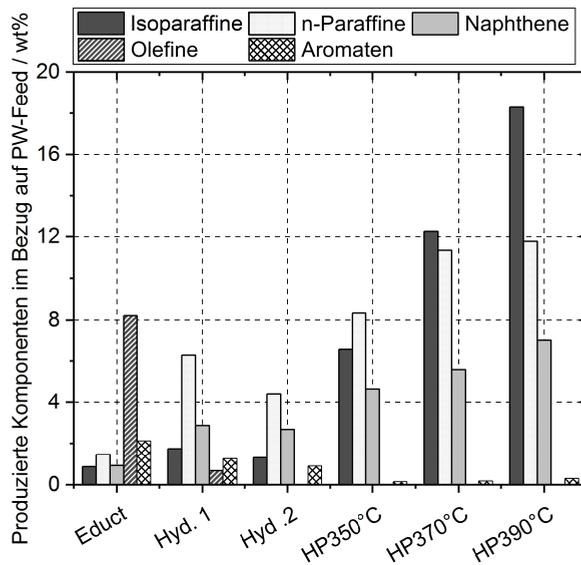


Abbildung 5.27.: Summe der produzierten Komponenten im Naphtha, bezogen auf den PW-Feed [119].

beute steigt konstant an und übersteigt dessen Anteil in „Hyd. 1“ und „Hyd. 2“. Hierdurch wird deutlich, dass deren höherer Gehalt im PW Naphta im Vergleich zu den FT-Proben, nicht auf die hydrierten Aromaten des Eduktnaphthas zurückzuführen ist. Die Komponenten werden aus den höhermolekularen Stoffen gebildet, bzw. gecracked. Interessant ist hier die Menge an n- und iso-Parffinen, während die produzierten Mengen beider konstant mit steigender Temperatur zunehmen, so ist der Anstieg an n-Paraffinen von „HP 370 °C“ auf „HP 390 °C“ vernachlässigbar gering. Demnach kann angenommen werden, dass die maximale Ausbeute an n-Paraffinen im Naphthabereich bereits bei 370 °C erreicht wird. Da lineare, gesättigte Paraffine die begehrtesten Komponenten im Steam Cracker sind, kann hier von einem Optimum gesprochen werden. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur, würde demnach zwar mehr Leichtsieder produzieren, allerdings von niederer Qualität.

5.2.5. Mitteldestillatqualität

Die Analyse der Mitteldestillatphase, war mit der vorhandenen Messtechnik nur bedingt möglich. Ein Einsatz des Reformulyzers war, aufgrund der erhöhten Siedetemperatur der Stoffe, nicht umsetzbar. Auch die Mitteldestillatphase aus Kunststoffabfällen sollte nach Möglichkeit nicht als Treibstoff für Verbrennermotoren genutzt werden. Alternativ kann sie im Steam Cracker umgesetzt werden. Hierfür werden allerdings spezifische Cracker Typen benötigt [138]. Aussagen über die benötigte Zusammensetzung können im Wesentlichen von der Naphthaphase übernommen werden. Grundsätzlich weisen höhermolekulare Stoffe eine höhere Rußbildung auf, um diese weitestgehend zu reduzieren, müssen sämtliche Olefine aus dem Feed entfernt werden. Um dies zu überprüfen wurden die Mitteldestillate mittels $^1\text{H-NMR}$ am ITC analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.28 dargestellt.

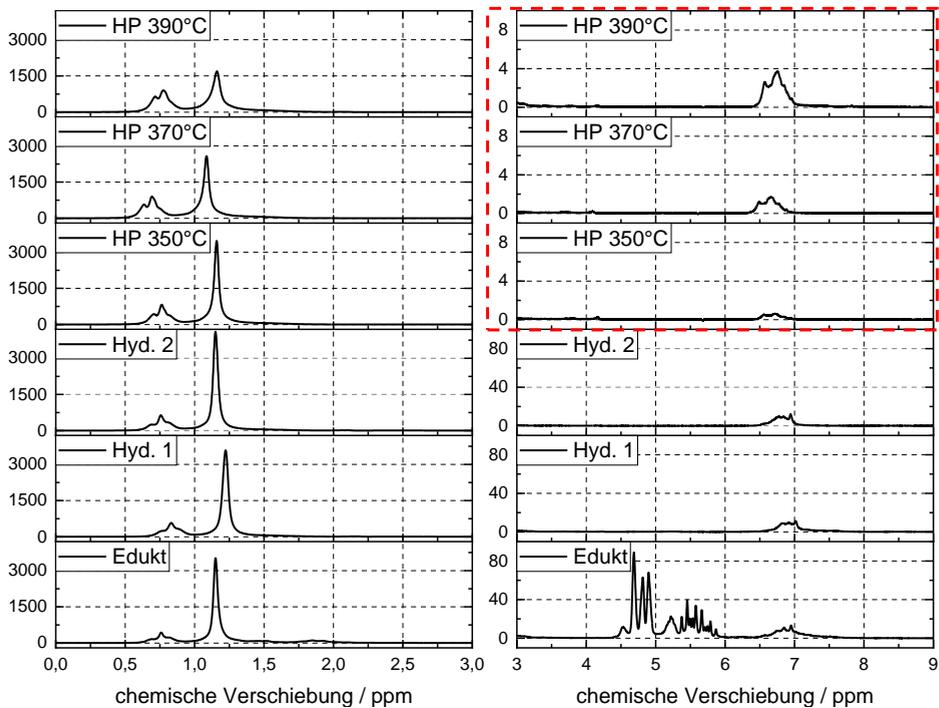


Abbildung 5.28.: $^1\text{H-NMR}$ Analysen der Mitteldestillate der PW-Versuche. Bei den HP-Versuchen wurde im roten Bereich die Skalierung angepasst. [119]

Relevant sind hier die Bereiche von 4,5-6,3 ppm (Olefine) und 6,3-8,7 ppm (Aromaten). Sind diese im Edukt noch deutlich ausgeprägt, werden im ersten Hydrierschritt alle Olefine aus dem Feed entfernt. Die aromatischen Komponenten bleiben im Wesentlichen vorhanden. Daran ändert auch der 2. Hydrierschritt nur wenig. Erst nach den Hydroprocessing Versuchen werden auch die Aromaten abgebaut. Zeitgleich zeigt sich, dass der Anteil an aliphatischen CH_3 Verbindungen (0,5-1,2 ppm) deutlich ansteigt. Dies liegt an der fortschreitenden Isomerisierung im Produkt und der damit verbundenen Erhöhung der endständigen Kohlenstoffe.

Abschließend lässt sich festhalten, dass jedes Mitteldestillat zumindest einen Hydrierschritt benötigt, um die Olefine im Feed abzubauen. Wenn keine Aromaten gewünscht sind, sollte auf jeden Fall ein Hydroprocessing Schritt nachgeschaltet werden. Allerdings wird durch zu hohe Reaktionstemperaturen auch mehr Isomere gebildet, welche für die gewünschte Selektivität im Steam Cracker unerwünscht sind.

5.2.6. Vergleich der produzierten Gasphasen und finale Bilanz

Beim Hydroprocessing entsteht immer eine gewisse Menge an Kohlenwasserstoffgasen, die oftmals nur als Brenngase verwendet werden. Da energetische Verwertung insbesondere beim Kunststoffrecycling zu vermeiden ist, wurden die Gasphasen in diesem Fall auf ihre exakte Zusammensetzung inklusive ihrer Isomere untersucht. Eine auf 100 % der produzierten Gasmenge normierte Gaszusammensetzung ist in Abbildung 5.29 und die absoluten, nicht normierten Werte in Tabelle 5.6 gegeben.

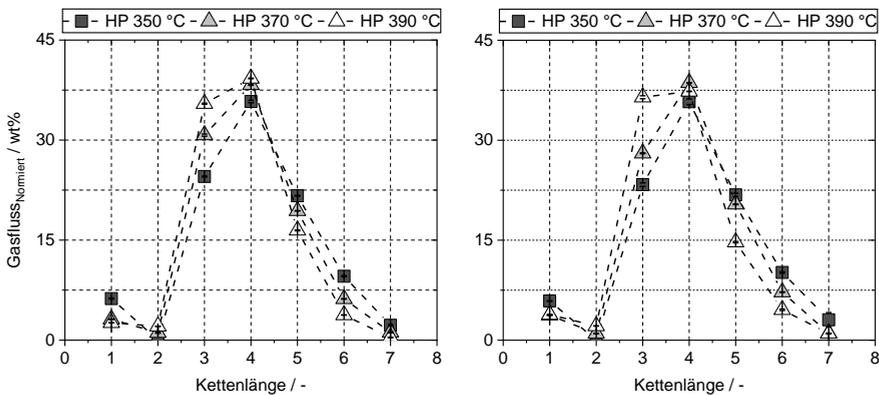


Abbildung 5.29.: Vergleich der normierten Gasphasen der HP-Experimente für PW (links) und FTW (rechts) [119]

Hier fallen zwei signifikante Eigenschaften auf. Zunächst unterscheiden sich die Gasphasen in ihrer Zusammensetzung nur wenig. Dies liegt wohl an der begrenzten Anzahl an Strukturisomeren im Bereich kurzer Kettenlängen und an der Tatsache, dass die Pyrolysewaxse ebenfalls zu einem großen Teil aus linearen Paraffinen bestehen. Die zweite signifikante Eigenschaft, beschreibt den Fakt, dass beide Gasphasen ihren Schwerpunkt zwischen C₃ und C₄ haben. Leichte Brenngase wie Methan werden kaum erzeugt und der Ethanwert ist nahezu null. Der Grund hierfür liegt in der Reaktionskinetik des Hydrocrackings. Zur Bildung von Ethan, müssten primäre Carbokationen entstehen, welche allerdings hochgradig instabil sind [36]. Im Vergleich der Absolutwerte fällt auf, dass bei höheren Reaktortemperaturen der Anteil an Isomeren leicht ansteigt. Entscheidender ist allerdings, dass die Menge an gebildeten Methan kaum ansteigt, während die Gesamtmenge an Gas zunimmt. Der Verlust der höheren

Tabelle 5.6.: Gasphasenzusammensetzung und finale Massenbilanz der HP-Versuche

	PW			FT		
	HP 350 °C [wt%]	HP 370 °C [wt%]	HP 390 °C [wt%]	HP 350 °C [wt%]	HP 370 °C [wt%]	HP 390 °C [wt%]
Methan	0,42	0,5	0,58	0,47	0,53	0,6
Ethan	0	0,18	0,47	0	0,14	0,33
Propan	1,65	4,94	7,95	1,85	3,99	5,69
Butane	2,41	6,15	8,8	2,84	5,49	5,83
<i>n</i>	1,32	3,52	4,98	1,48	3,07	3,16
<i>2-M-Propan</i>	1,09	2,63	3,82	1,35	2,42	2,67
Pentane	1,46	3,12	3,69	1,73	2,9	2,3
<i>n</i>	0,68	1,49	1,69	0,74	1,29	0,97
<i>iso</i>	0,78	1,63	2	0,99	1,61	1,33
Hexane	0,64	0,99	0,85	0,81	1,03	0,71
<i>n</i>	0,3	0,41	0,3	0,35	0,42	0,25
<i>2-M-Pentan</i>	0,23	0,39	0,36	0,31	0,4	0,28
<i>3-M-Pentan</i>	0,11	0,18	0,18	0,14	0,21	0,17
Heptane	0,15	0,19	0,09	0,24	0,14	0,16
<i>n</i>	0,11	0,07	0,02	0,13	0,08	0,08
<i>2-M-Hexan</i>	0,01	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01
<i>3-M-Hexan</i>	0,04	0,08	0,04	0,1	0,05	0,06
Gesamt_{Gas}	6,73	16,07	22,43	7,93	14,22	15,61
Gesamt_{Flüssig}	92,35	83,79	75,1	92,96	87,12	83,31
Summe	99,07	99,85	97,53	100,89	101,35	98,91

Kettenlängen bei höheren Temperaturen, verschiebt sich im Wesentlichen hin zu Propan und Butan. Das ist insofern vorteilhaft, da es technische Prozesse gibt, um aus Propan (Propane Dehydrogenation, PDH) und Butan (Butane Deyhydrogenation, BDH) ihre entsprechenden Olefine zu synthetisieren [139]. Demnach sollte auch die hier produzierte Gasphase nicht als Verlust oder Abfallprodukt für die energetische Nutzung gesehen werden, sondern als weitere mögliche Olefinquelle im Recyclingprozess.

5.2.7. Zusammenfassung: Kunststoffrecycling mittels Hydroprocessing

Abschließend lässt sich sagen, dass es durchaus möglich ist, Pyrolysewaxse aus Plastikabfällen in gängigen Hydroprocessingreaktoren einzusetzen. Diese sind von der Handhabung mit Fischer-Tropsch Wachsen zu vergleichen, weisen aber deutlich korrosivere Eigenschaften auf. Beim Umgang mit Pyrolysewachsen sollten die Dichtungen und kritische Bauteile demnach auf Ihre Beständigkeit gegenüber Olefinen ausgewählt werden. Die resultierenden Produkte waren ebenfalls ähnlich denen aus FT-Wachsen. Interessanterweise waren die Gasphasen nahezu identisch, wohingegen die Naphthas eine höhere Menge an Naphthenen aufwiesen. Die Mitteldestillatphase erwies sich als olefin- und aromatenfrei. Alles in allem sollte jede Produktphase für den Einsatz im Steam Cracker geeignet sein. Allerdings werden für vollständige Umsetzung der gebildeten Kohlenwasserstoffe mehrere unterschiedliche Reaktoren für Mitteldestillate, Naphtha und Gasphase benötigt.

Schmiermittel sollten in diesem Prozess immer als Nebenprodukt betrachtet werden, die je nach vorhandenem Recycling-Setup auch weggelassen werden können. Sollten sie allerdings erwünscht sein, um ggf. die Wirtschaftlichkeit des Prozesses zu steigern, so erwiesen sich diese Öle als äußerst hochqualitativ und vielseitig einsetzbar. So zeigten sich deutlich bessere Kaltfließ- und Temperaturstabilitätseigenschaften als beim FT-Öl. Die stoffliche Analyse mittels FTIR, resultierte in identische Spektren wie die von pharmazeutischen Weißölen. Obwohl dies in Hydrierversuchen noch endgültig bewiesen werden muss, ist die Einsatzmöglichkeit von Kunststoffabfällen für Pharmaöle überaus wahrscheinlich. Da diese Schmiermittel einen exorbitanten wirtschaftlichen Wert haben, sollte dies in Folgeversuchen mit diversen Mischkunststoffen nachgewiesen werden.

5.3. Teil 3: Analyse der Wirtschaftlichkeit des Recyclingprozesses

Zum Abschluss der Arbeit wurde eine kurze Analyse der Ökonomie dieses Prozesses durchgeführt. Hierbei geht es in erster Linie um eine Abschätzung des Gesamtkapitalbedarfs und der notwendigen Betriebskosten. Das Ziel war es hier, die Dimensionierung der Anlagenkomponenten durchzuführen, um die notwendige Kapazität für Profitabilität zu bestimmen. Kunststoffreste gelten derzeit als Abfallstoffe ohne finanziellen Wert. Im Falle eines existierenden, gewinnorientierten Kohlenstoffkreislaufprozesses, werden diese Abfälle zwangsläufig einen ökonomischen Wert erhalten. Jede Steigerung im Abfallpreis, müsste 1:1 auf die Produktkosten addiert werden. Die vorliegende Analyse beinhaltet kein s.g. "detail Engineering" der einzelnen Komponenten. Das bedeutet, dass Standard Anlagenbauteile und deren Skalierungsfaktoren angewendet wurden. Auch Spezifikationen, wie Standortwahl, Kunststoffvariationen, oder die lückenlose Versorgung mit grünem Wasserstoff und Logistikanbindungen wurden nicht berücksichtigt. Dies war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, da es sich hier um hochspezifische Prozesse, mit einer Vielzahl an möglichen Parametervariationen handelt. Die angegebenen finalen Preise und Kosten sollten demnach nur als Richtwerte, bzw. als „feasibility Study“ betrachtet werden.

5.3.1. Aufbau des Aspen Plus®-Modells

Die Grundlage für den hier vorgestellten Prozess stellt die in Abbildung 5.19 ermittelte Massenbilanz für das Recycling von Agrarfolienabällen dar. Basierend hierauf wurden ein Aspen Plus Modell erstellt, das alle wesentlichen Bauteile abdeckt (Abbildung 5.30).

Zunächst wird der Feed in den Pyrolysereaktor (RYIELD) geleitet. Das Polymer wird als Mischung von C und H₂ mit einer Kettenlänge von 3000 angenommen, um nicht-konventionelle Komponenten zu vermeiden. Das Modell wurde auf Grundlage eines Feedstroms von 1000 kg_{plastik}/h ausgelegt. Nach der Pyrolyse entstehen zwei Produktstränge, die Pyrolysegas- und Pyrolysewachsphase. Aufgrund analytischer Beschränkungen mussten gewisse Annahmen für diese Produkte getroffen werden. Die Kettenlängenverteilung der Wachsphase wurde mittels GC-bestimmt und als n-Paraffine in das Modell gegeben. Der Sättigungsgrad konnte nur für das Gesamtgemisch bestimmt werden. Da die vorhandenen

Datenbanken allerdings keine ungesättigten Komponenten für hohe Kettenlängen beinhalten, wurden C_7 - C_{11} Aromaten in verwendet, um den gemessenen Gesamtsättigungsgrad zu erhalten. Da für das Pyrolysegas keinerlei belastbare Messergebnisse vorliegen, wurde hier lediglich eine Mischung aus olefinischen und gesättigten Gasen (C_2 und C_3) verwendet. Dies wurde getan, um die Atom Bilanz in der Pyrolyse zu erhalten. Der Energiebedarf für diesen Prozessschritt wurde den Messergebnissen entnommen und nicht mittels Simulation ermittelt. Es handelt sich hierbei um ein rein stoffliches Modell, ohne hinterlegte Kinetik. Diese war für die ökonomische Bewertung nicht notwendig. Das trifft ebenfalls auf die nachfolgenden Reaktoren zu.

Der Hydrierschritt wird hier in einem einzigen Reaktor (REQUIL) durchgeführt. Die benötigte Menge an Wasserstoff wird den Messergebnissen entnommen und verdreifacht, um den notwendigen H_2 -Überschuss zu gewährleisten. In diesem Schritt wird der Sättigungsgrad der Flüssigphase in den vollhydriertem Zustand gebracht. Im Modell selbst zeigt sich das durch Entfernung aller Doppelbindungen und dem ausschließlichen Vorhandensein von gesättigten n-Paraffinen. Die Kettenlängenverteilung bleibt konstant. Die entstehende Reaktionswärme wird separat über den Wasserstoffverbrauch berechnet. Hier wurde pro Doppelbindung 120 kJ/mol angesetzt.

Daraufhin tritt die flüssige Phase in den Hydroprocessing-Reaktor (RYIELD) ein. Hier wird der für diesen Schritt benötigte Wasserstoff frisch zugegeben. Die Kettenlängenverteilung wird hier verändert. Sie wird auf die gemessene Gemischzusammensetzung nach dem Prozessschritt HP 370 °C angepasst. Da es bei diesem Prozess um die Auslegung und Dimensionierung der Bauteile ging, sollte der Fehler der Elementarbilanzen der einzelnen Prozessschritte möglichst gering gehalten werden. Die Fehler über die relevanten Umwandlungsschritte ist in Tabelle 5.7 gegeben. Der angegebene rel. Fehler ist in jedem Fall $<<1\%$ was für die Dimensionierung der Reaktoren und sonstige Peripherie als ausreichend angenommen wurde.

Abschließend wird die Flüssigphase mittels Destillationskollonen aufgetrennt. Die Rücklaufverhältnisse und Kolonnenhöhen wurden so eingestellt, dass die Ausbeuten den experimentell ermittelten Werten entsprechen. Die Trennung der Gasphase erfolgt mittels Abscheidebehältern bei erhöhtem Druck. Der Wasserstoff für den Recycle wird mittels einer identischen Methode abgetrennt. Hierfür wird eine Kühlung mittels flüssigen Stickstoff vorgesehen, um den hohen Druck zu erhalten und möglichst wenig zusätzliche Kompressorleistung zu benöti-

Tabelle 5.7.: C- und H- Bilanzen der relevanten Prozessschritte aus der Aspen Plus- Simulation

Pyrolyse (RYIELD)	Flow	rel. Fehler kmol/h
C_{in}	7,129	
C_{out}	7,129	$2,00 \cdot 10^{-5}$
H_{in}	14,262	
H_{out}	14,261	$-1,19E \cdot 10^{-4}$

Hyd. (REQUIL)	Flow	rel. Fehler kmol/h
C_{in}	4,606	
C_{out}	4,606	$3,97 \cdot 10^{-14}$
H_{in}	11,393	
H_{out}	11,393	$3,18 \cdot 10^{-14}$

HP (RYIELD)	Flow	rel. Fehler kmol/h
C_{in}	4,606	
C_{out}	4,608	$4,97 \cdot 10^{-4}$
H_{in}	13,030	
H_{out}	13,002	$-2,09 \cdot 10^{-3}$

gen. Die Wasserstoffbereitstellung erfolgt hier extern und muss auf die 130 bar Prozessdruck verdichtet werden.

5.3.2. Bestimmung des Gesamtkapitalbedarfs

Zur Bestimmung des Gesamtkapitalbedarfs wurde die Faktorenmethode angewandt. Diese basiert auf der Annahme, dass die Kosten von Standardbauteilen skalierbar sind. Hierzu wird der C_e -Wert, also die Kosten des Bauteils mittels Tabellenwerten (für a, b und n) bestimmt (Gleichung 5.5). Kosten für Verrohrung, Aufbau, Steuerung etc. [140] werden mittels Gleichung 5.6 berücksichtigt. Sonderposten wie Katalysatorenpreise wurden bezüglich ihres Metallwerts kalkuliert.

$$C_e = a + b \cdot S^n \quad (5.5)$$

$$C = \sum_{i=1}^{i=M} C_{e,i,CS} [(1 + f_p) f_m + (f_{er} + f_{el} + f_i + f_c + f_s + f_l)] \quad (5.6)$$

Gebäude zur Unterstützung des Prozessbetriebs (Lager, Energiegebäude etc.) werden als außerhalb der geografischen Grenze bezeichnet. Die Berücksichtigung dieser erfolgt mittels Gleichung 5.7.

$$C_{FCI} = C (1 + OS) (1 + D\&E + X) \quad (5.7)$$

Die für diese Berechnung benötigten Tabellenwerke basieren auf dem Jahr 2010. Um Inflation und Kostensteigerung im Lauf der Jahre zu berücksichtigen, muss der Index zur Preissteigerung berücksichtigt werden (Gleichung 5.8). Als für die Werte von 2010 wird der Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) von 532,9 angewandt auf welchem auch die Faktoren der einzelnen Bauteile basieren [140]. Für 2022 der gemittelte Wert des, welcher aktuell bis September verfügbar ist. Dieser entspricht dem Wert 820,0 [141].

$$Kosten_{2022} \cdot Index_{2010} = Kosten_{2010} \cdot Index_{2022} \quad (5.8)$$

5.3.2.1. Bestimmung der minimalen Produktkosten

Um die Gewinnschwelle für die technischen Prozesse zu bestimmen, müssen die hergestellten Produkte die laufenden Kosten im Jahr abdecken. Hier wird in variable Kosten (Einsatzstoffe, Instandhaltung, Arbeitskraft etc.), fixe Kosten (Abschreibung, Grundsteuer, Versicherung etc.) und sonstige allgemeine Kosten (Annahme: 20 % der variablen und fixen Kosten) unterschieden. Je nach Auslastung der Anlage kann die Gewinnschwelle mittels Gleichung 5.9 bestimmt werden.

$$Gestehungskosten = \frac{\text{fixe Kosten} + \text{allg. Kosten} + \text{variable Kosten} \cdot \text{Auslastung}}{\text{Produktionskapazitaet} \cdot \text{Auslastung}} \quad (5.9)$$

5.3.3. Bestimmung der Produktverkaufspreise

Ein Problem dieses Prozesses ist die Bestimmung des Produktwertes. Hierbei gibt es mehrere Aspekte zu beachten. So besteht das Produkt nicht aus einem Reinstoff mit fixem Verkaufspreis, sondern aus einem Gemisch an Produkten mit stark fluktuierenden Weltmarktpreisen. Aus diesem Grund wurde für diese Arbeit folgender Ansatz gewählt: Die Produkte setzen sich aus den Massenanteilen, ermittelt in Abbildung 5.19 zusammen und müssen mit ihren jeweiligen fossilen Gegenständen konkurrieren. Dieser Ansatz hat den Vorteil, dass es den realen Stand am Weltmarkt abbildet und unabhängig von steuerlichen Vergünstigungen oder staatlichen Subventionen ist. Dadurch ist der Prozess auch realisierbar, sollten diese wegfallen. Um die zeitliche Abhängigkeit und die extremen Schwankungen in Brennstoffpreisen abzubilden, wurden sowohl Preise für 2019, als auch für 2022 angenommen. Eine Auflistung aller Preise ist in Tabelle 5.8 gegeben.

Tabelle 5.8.: Preise ohne Steuer im Jahr 2019 und 2022.

	Anteil im Produkt [wt%]	Verkaufspreis	
		2019 [€/kg]	2022 [€/kg]
Pyrolysegas	0,35	0,22	1,87
HP-Gas	0,13	0,22	1,87
Naphtha	0,19	0,48	0,76
Mitteldest.	0,24	0,65	0,97
Öl	0,10	4,74	6,75
Summe	1,00	0,81	1,93

Für die Verkaufspreise wurde festgelegt, dass Pyrolysegas und Hydroprocessing-Gas als Brenngase angenommen werden, diese basieren auf Börsenhandelspreisen für Erdgas [142]. Für Naphtha wurden ebenfalls Börsenpreise angenommen [143]. Für Mitteldestillate von 2019 wurde der Dieselpreis, ohne Steuern in den USA angenommen [144]. Für 2022 wurde der Börsenpreis für Heizöl und Diesel verwendet [145]. Bei allen Preisen handelt es sich um Mittelwerte über 2019 und 2022. Die Festlegung des Ölpreises ist hier durchaus schwieriger. So ist dieser massiv abhängig von bevorzugten Einsatzbereich. Dieser schwankt von günstigen Motorölen, über Weißöle bis hin zu Spezialanwendungen wie bspw. Fahrradkettenöle. Bei Weißölen schwankt der Endverbraucherpreis zwischen 3,32-15,63 €/L abhängig von Hersteller, Gebindegröße und Qualität (siehe An-

hang C.12). Als Referenzpreis wurde Shell Ondina X420 verwendet. Dieses ist für 9,87 €/l bzw. 12,10 €/kg erhältlich. Gängige Margen für Distribution und Vertrieb schwanken je nach Produktkategorie zwischen 6-60 % [146]. Da hier keine exakten Erfahrungswerte für recyceltes Weißöl vorliegen, wurde ein Verkaufspreis von 6,75 €/kg angenommen, dies entspricht einer Vertriebsmarge am oberen Ende von etwa 44 %. Der Weißölpreis für 2019 wurde entsprechend des Produktionspreisindex für Schmieröl von 2022 auf 2019 zurückgerechnet, hierbei ergab sich ein Wert von 4,74 €/kg [147].

Durch die oben getroffenen Annahmen ergeben sich Gemischpreise von 0,79 €/kg für 2019 und 1,92 €/kg für 2022. Die Anteile am Produktpreis sind in Abbildung 5.31 dargestellt. Hier zeigt sich deutlich, dass die Schmiermittel in beiden Fällen einen hohen Anteil am Endpreis haben. Im Jahr 2022, wird dieser durch steigende Brennstoffpreise allerdings massiv reduziert. Das zeigt, dass die gewählte Zeitspanne eine gute Abbildung für schwankende Weltmarktbedingungen gibt. So sind die jeweiligen Brenngaswerte 2019 die beiden geringsten Anteile, wohingegen sie 2022 beinahe die Hälfte ausmachen. Das zeigt die Fluktuation und Problematik in der Prognose einer Preisentwicklung in diesem Markt.

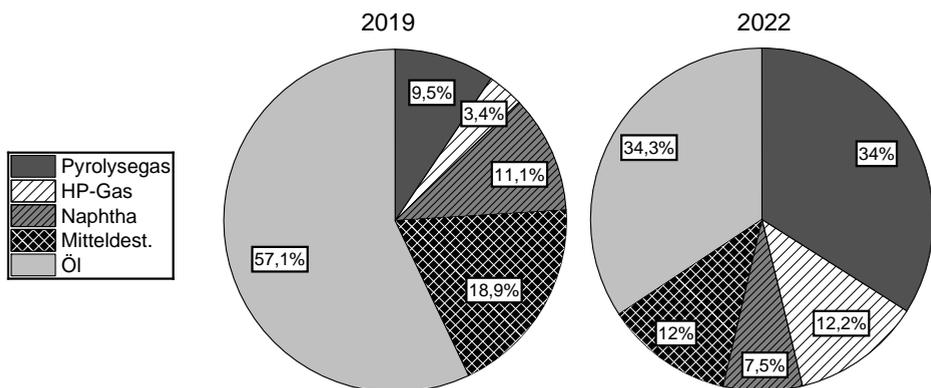


Abbildung 5.31.: Prozentuale Zusammensetzung der Verkaufspreise im Gemisch ohne Steuern.

5.3.4. Upscaling und Wasserstoffpreis

Da sich die Anwendung als Kleinanlage mit 1000 kg pro Tag als zu geringfügig erwiesen hat, um je profitabel zu werden, wurde im Folgenden eine Skalierung

der Anlage zur Senkung der Gesamtkosten durchgeführt. Hierzu werden die bekannten Investitionskosten I bei bekannter Kapazität K mit einem s.g. Degressionsexponenten $m = 0,6$ verrechnet (Gleichung 5.10).

$$\frac{I_1}{I_2} = \left(\frac{K_1}{K_2} \right)^m \tag{5.10}$$

Da es sich um einen realen Prozess handelt, muss die in Deutschland verfügbare Menge von Agrarfolie mit ca. 50000 t/Jahr als Maximum angenommen [148]. Dies entspricht einem maximalen Feedstrom von etwa 6250 kg/h unter Vollauslastung der Anlage. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 5.32 unter Abhängigkeit verschiedener Wasserstoffpreise dargestellt.

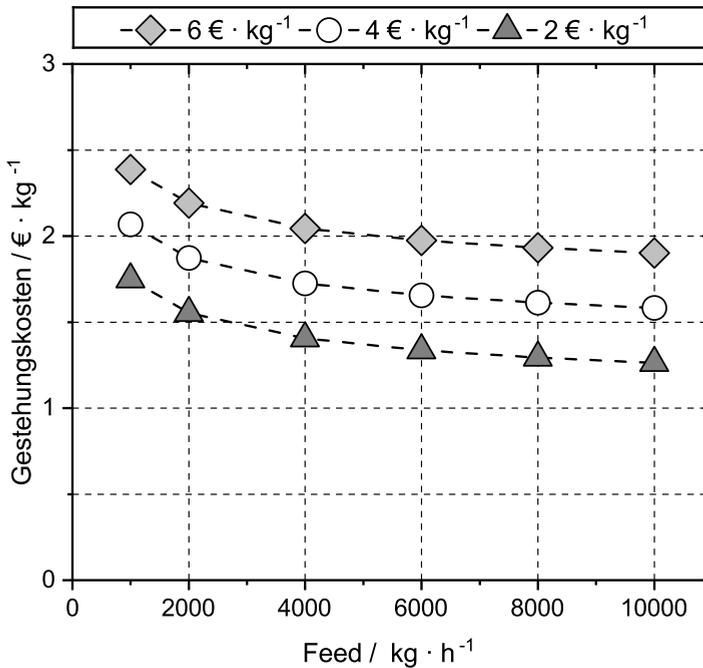


Abbildung 5.32.: Veränderung der Gestehungskosten des Produktgemisches bei Erhöhung des Feedstroms und Variation der Wasserstoffpreise (6, 4, 2 €/kg).

Hieraus geht hervor, dass der Verkaufspreis an der Gewinnschwelle bis ca. 2000 kg/h stark abnimmt. Ab etwa 4000 kg/h, sind die Veränderungen vernachlässigbar

gering, weshalb diese Produktionskapazität als Auslegungspunkt gewählt wurde. Hierzu ist ein Gesamtinvest von 81,4 Millionen € notwendig. Die angesetzte Menge an Kunststoff entspricht mehr als der Hälfte des anfallenden Agrarfolienmülls in Deutschland. Durch das Hinzufügen weiterer PE-Verpackungsabfälle kann die zur Verfügung stehende Feedmenge noch erweitert werden.

Aus Abbildung 5.32 geht ebenfalls die extreme Abhängigkeit der Gesteungskosten vom Preis für grünen Wasserstoff hervor. Dieser ist wesentlich bedeutender, als die Größe der Gesamtanlage. Laut Literaturwerten, liegt der Preis von grünem Wasserstoff als Industriefeedstock im Jahr 2022 zwischen 2-4 €/kg [149]. Andere Quellen legen diesen für 2019 bei 6,5 €/kg fest [150]. Allerdings wird auch hier ein Abbau der Wasserstofferzeugungskosten bis 2030 auf 3,54 €/kg modelliert. Auf den Einfluss des Wasserstoffpreises auf die Gesamtwirtschaftlichkeit der Anlage wird im Folgenden eingegangen.

5.3.5. Funktionaler Zusammenhang Preis/Absatz

Wie in vorherigen Abschnitten erklärt, sind die Preise für Schmieröle ein wesentlicher Faktor, um die Profitabilität des Prozesses zu gewährleisten. Allerdings kann keine unendliche Menge an Schmieröl auf den Markt gebracht werden ohne, dass dieser sich sättigt. Deshalb wurde das Marktvolumen der in diesem Prozess produzierten Produkte für das Jahr 2022 (Stand Ende September) in Deutschland recherchiert und in Abbildung 5.33 aufgetragen. Die Preise entsprechen denen aus Tabelle 5.8.

Hier zeigt sich, dass Schmieröle den geringsten Absatz von nur ca. 600 kT/Jahr aufweisen, allerdings auch die höchsten Preise erzielen. Die hier vorgeschlagene Produktionsmenge von 3,2 kT/Jahr entspricht demnach weniger als 0,55 % des bisher in diesem Jahr abgesetzten Schmiermittels in Deutschland. Für die restlichen Produkte fällt die, in diesem Prozess hergestellte Menge noch geringer ins Gewicht. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass der hier vorgeschlagene Prozess problemlos in die bestehenden Märkte integriert werden kann.

5.3.6. Amortisation

Um die Wirtschaftlichkeit einer Prozessanlage zu bestimmen, ist insbesondere die Amortisationszeit von Bedeutung. Das ist die Zeit, die benötigt wird, um die vollständigen Investitionskosten der Anlage zu generieren. Hierzu muss die

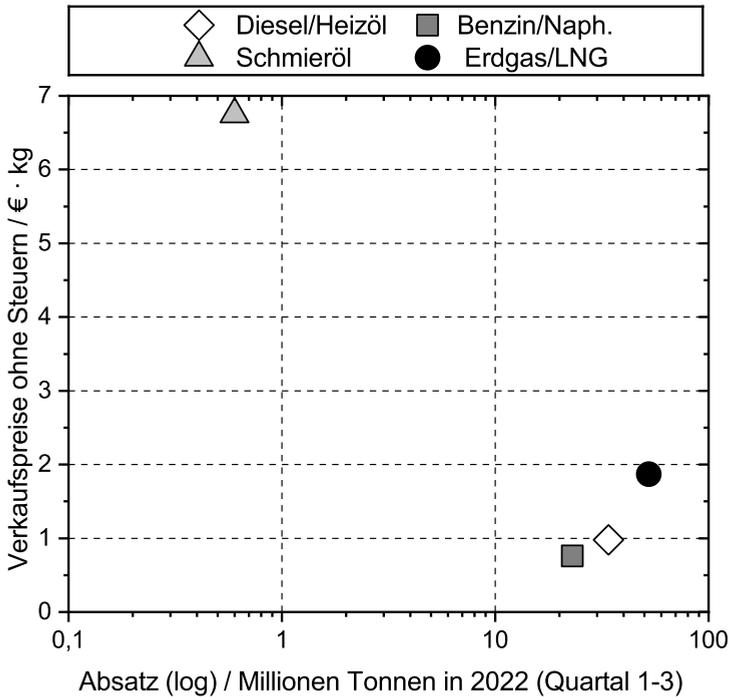


Abbildung 5.33.: Verhältnis von Absatz und Verkaufspreis in Deutschland bei unterschiedlichen Produkten im Jahr 2022 (Grundlage der Absätze beruht auf 1.-3. Quartal 2022) [151].

Gewinnspanne pro Kilogramm Produkt bestimmt werden. Dazu wurden die Differenz zwischen Gesteungskosten (jährliche laufende Kosten in Anhang C.15) und möglichen Verkaufspreis (1,93 €/kg, siehe Tabelle 5.8) gebildet. Bei einer jährlichen Laufzeit von 8000 Stunden kann so der Jahresertrag bestimmt werden. Daraus kann dann die Anzahl an benötigten Jahren bis zur Amortisation berechnet werden. Die Ergebnisse hierzu sind in Abbildung 5.34 dargestellt.

Hierbei zeigt sich, dass ein Wasserstoffpreis von etwa 2-3,5 €/kg nötig ist, um die in der chemischen Industrie notwendigen Amortisationszeiten von 5-10 Jahren zu erreichen. Ein Überschreiten von 4 €/kg führt unterhalb der Gewinnschwelle. Ein Betrieb der Anlage bei dieser Bedingung wäre nicht möglich.

Die zweite Kurve in Abbildung 5.34 zeigt, eine Reduktion der Investitionskosten auf 70 % des Ursprungswertes. Diese Annahme basiert auf der Tatsache, dass es sich, wie zu Beginn dieses Kapitels bereits erwähnt, um eine s.g. „feasibility

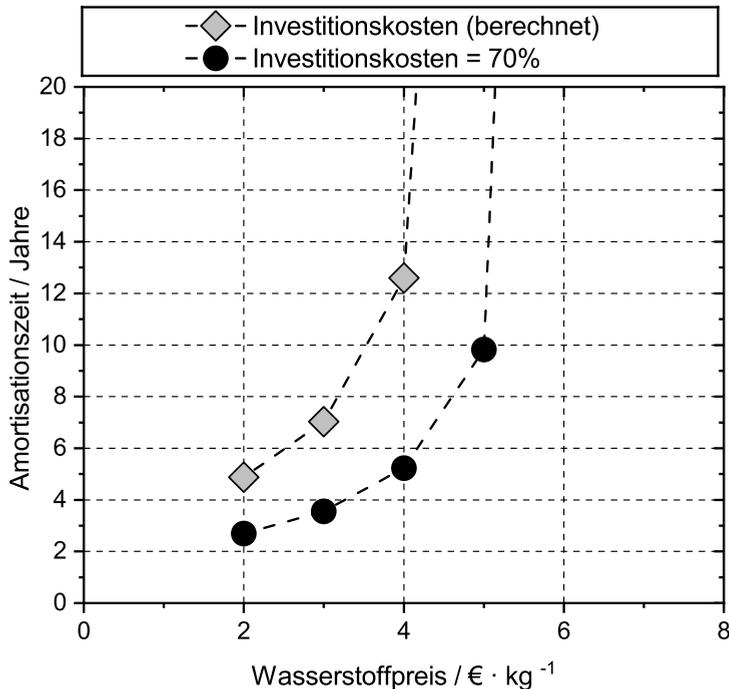


Abbildung 5.34.: Amortisationszeit in Abhängigkeit des Wasserstoffpreises und Optimierung der Investitionskosten

Study“ bzw. eine Abschätzung der Klasse 4 mit einer Genauigkeit von $\pm 30\%$ handelt. Um höhere Genauigkeiten zu erzielen (Klasse 3, $\pm 10\text{-}15\%$), müssten Erfahrungswerte aus früheren Projekten vorliegen um diese für die Anlagenbauteile aus dem Prozessfließbild zu verwenden [140]. Die hier zugrunde liegende Annahme geht davon aus, dass durch Optimierung des Prozessfließbildes signifikante Investitionskosten eingespart werden können. Zum Beispiel könnte eine vollständige Wärmeintegration ausgelegt werden, um die Kosten für Heizung bzw. Kühlung des Prozesses zu reduzieren. Diese machen in der aktuellen Berechnung über die Hälfte der Investitionskosten aus. Siehe Abbildung 5.35.

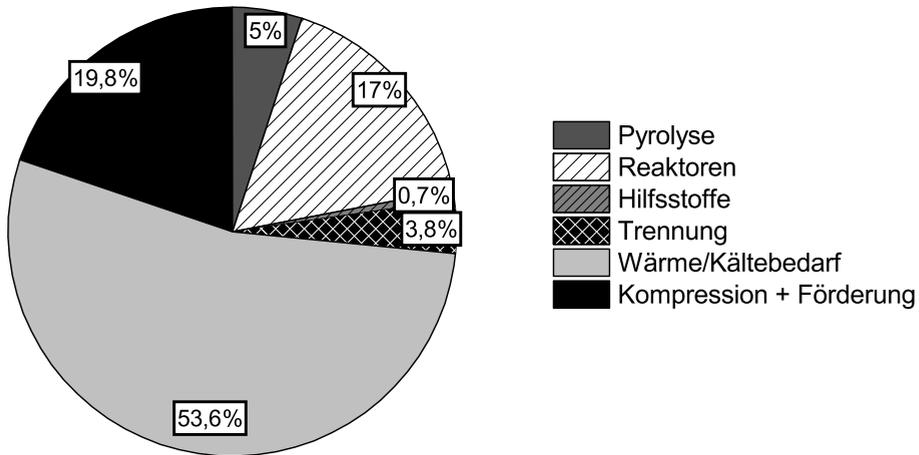


Abbildung 5.35.: Beispielhafte Verteilung der Investitionskosten

5.3.7. Zusammenfassung: Wirtschaftlichkeit des Kunststoffpyrolyseprozesses

Alles in allem lässt sich Folgendes festhalten: Es wurde ein Kunststoffpyrolyseprozess mit nachgeschaltetem Hydroprocessing auf Grundlage von experimentell ermittelten Massenbilanzen designed. Hierzu wurden die Komponenten mittels Aspen Plus ausgewählt, bilanziert und skaliert. Hieraus ergab sich eine minimale Anlagenkapazität von 4000 kg/h bzw. 32 kT/a um die Investitionskosten signifikant abzusenken.

Allerdings hat sich auch eine gewisse Unbestimmbarkeit der ökonomischen Bilanz eines solchen Prozesses offenbart und Zwar aufgrund vieler Unwägbarkeiten. Das erste Problem ist die Entstehung eines Produktgemisches aus Gasen, Flüssigkeiten und gegebenenfalls Feststoffen mit weit unterschiedlichen Verkaufspreisen. Dies zeigt Ähnlichkeiten mit herkömmlichen Raffinerieprozessen.

Das deutete darauf hin, dass eine solche Anlage nicht als Standalone geplant werden kann und einen Anschluss im Raffinerieverbund benötigt. Anders scheint eine Bewältigung des Logistikaufwandes durch das Produktgemisch (Pipelines, LKWs, Transportkosten etc.) nicht bewältigbar. Selbst als Verbundanlage würden sich weitere Fragestellungen ergeben, die für Recyclingprozesse relevant sind. So kann die Pyrolysephase bspw. nicht thermisch verwertet werden, sondern muss einem Folgeprozess zugeführt werden. Basierend auf Pyrolysegasanalysen aus der Literatur, sollte dies durchaus möglich sein. Ob ein auf Profit ausgerichtetes Unternehmen, das auch in Zeiten politischer Krisen und erhöhten Erdgaspreis tun würde, kann nicht abschließend gesagt werden. Dies gilt ebenfalls für die HP-Gase und ihre mögliche Anwendung als LNG-Ersatz.

Selbst im Raffinerieverbund können die Investitionskosten dieses Prozesses nur schwer abgeschätzt werden. Da jeglicher Kohlenstoff wiederverwertet werden soll, braucht es sowohl herkömmliche Naphtha-Steamcracker, als auch welche für Mitteldestillat und Ethan/Propan-Gase. Das entstehende CH_4 aus dem HP-Prozess und CO_2 aus der Pyrolyse müssen ebenfalls umgesetzt werden. Hier böte sich eine Synthesegasgewinnung mittels Dry-Reforming an. In diesem Fall müssen allerdings auch weitere Syntheseprozesse wie Methanolherstellung oder ein FT-Verfahren vorhanden sein, bzw. gebaut werden.

Ein weiteres Problem besteht in der Zusammensetzung des Feeds. In dieser Arbeit wurden real vorkommende Polyethylenabfälle mit Verunreinigungen eingesetzt. Die hier ermittelten Massenbilanzen und Produktzusammensetzungen können allerdings nicht universell auf andere Abfälle angewandt werden. Bei besonders schwerwiegend weiterzuverarbeitenden Abfällen, wie bspw. WEEE-Kunststoffe (**W**aste of **E**lectrical and **E**lectronic **E**quipment) kann ein Einsatz im Hydroprocessing nur schwierig möglich sein. In diesem Fall müssen auch alternative Anlagen, wie etwa Vergasungsreaktoren eingeplant werden.

Es zeigt sich also, dass eine realistische Abschätzung der Ökonomie dieses Prozesses nur im Verbund mit einer Vielzahl von weiteren Anlagen möglich ist. Hierzu muss ein geeigneter Standort mit entsprechender Versorgungssicherheit und allen Downstreamprozessen gewählt werden. Dies hätte den Rahmen dieser Arbeit deutlich überschritten.

Ein weiteres Problem dieses Prozesses ist die Bestimmung des Schwersieder- bzw. Ölpreises. Der Preis von Schmiermitteln ist stark von deren Anwendungsgebieten und Stoffeigenschaften abhängig. Der Prozess muss demnach in der Lage sein, unterschiedliche Produktqualitäten zu produzieren. Bestimmte Spezialschmiermittel wie bspw. Fahrradkettenöle können zu hohen Preisen verkauft werden.

Hierbei müssten die Schmiermittel allerdings um Marktanteile konkurrieren. Das bedeutet, dass auch die Werbewirkung von vollständig recyceltem Schmieröl für eine umfassende Analyse berücksichtigt werden muss.

Abschließend lässt sich festhalten, dass der hier vorgeschlagene Recyclingprozess durchaus gewinnbringend ausgelegt werden kann. Insbesondere in Zeiten von erhöhten Preisen für fossile Rohstoffe, wird Recycling attraktiver. Die in dieser Arbeit errechneten Kosten und Preise sollten allerdings nur als Richtwerte gesehen werden. Für eine vollständige ökonomische Bilanz müssen die folgenden Punkte berücksichtigt werden:

- Vollständige Integration der Anlage in einen bestehenden Raffinerieverbund
- Auslegung und Planung von zusätzlich benötigten Prozessen (spezifische Cracker, Vergasung, Dry-Reforming, FT-/Methanolsynthese etc.)
- Sicherstellung der Versorgungssicherheit mit grünem Wasserstoff, ggf. eigene Elektrolyse
- Schwankung der Abfallzusammensetzung
- Variation der Ölqualität und Verkaufspreis im Prozess
- Preiserhöhung durch vollständiges Recycling

6. Abschluss und Ausblick

Die in der vorliegenden Dissertationsschrift vorgestellten Arbeiten wurden in der Zeit von November 2017 bis September 2022 durchgeführt. In dieser Zeit wurde ein Dreiphasen-Festbettreaktor zum Hydroprocessing von technischen Wachsen und sonstigen flüssigen Kohlenwasserstoffen entworfen, gebaut und in Betrieb genommen. Des Weiteren wurden mehrere Messtechniken angewandt und teils auch selbst in Betrieb genommen. Hierzu zählen Gasphasen-Gaschromatographie, Flüssigphasen-Gaschromatographie, Reformulyzer, dynamische Differenzkalorimetrie, ^1H - und ^{13}C -NMR, Platte-Platte Rheometrie, IR- und UV-Vis Spektrometrie. Dies war notwendig, da bei dieser Art von Versuchen ein Spektrum an Produkten gebildet wird, das weit unterschiedliche analytische Ansprüche aufweist.

Unter Anwendung der erwähnten Geräte konnte die Ölproduktion am Engler-Bunte-Institut Mitte 2020 gestartet werden. Es konnten Erkenntnisse zu Prozessführung, Einfluss von Reaktionsparametern und deren resultierenden Stoffeigenschaften gewonnen werden. Eine detailliertere Zusammenfassung dieses Abschnitts kann in Kapitel 5.1.7 gefunden werden.

Diese Erkenntnisse wurden verwendet, um einen Kunststoffrecyclingprozess in Zusammenarbeit mit dem Institut für technische Chemie zu designen. Hierzu wurden pyrolysierte Agrarfolienreste zur Verfügung gestellt, aus denen im Festbettreaktor Schmiermittel und flüssige Energieträger (Gas, Naphtha, Mitteldestillat) hergestellt wurden. Eine vollständige Massenbilanz und Naphthazusammensetzung konnten hier ermittelt werden. Letzteres ist insbesondere für eventuelle Anwendungen im Steam-Cracker relevant. Eine ausgiebigere Zusammenfassung existiert in Kapitel 5.2.7.

Abschließend wurde mittels eines Aspen Plus Modells und der Faktorenmethode eine ökonomische Evaluation eines Recyclingprozesses durchgeführt. Hierbei ergab sich kein eindeutiges Ergebnis, aufgrund einer Vielzahl von Variablen und der Notwendigkeit der vollständigen Integration in einen bestehenden Raffinerieverbund. Ausführlicher dargelegt in Kapitel 5.3.7.

Um diese Arbeit fortzuführen, muss zunächst weitere Analytik zur Ermittlung der stofflichen Zusammensetzung der Schwersiederphasen bereitgestellt werden. Das ist beispielsweise durch 2D-Chromatographie möglich. Das ist zwangsläufig notwendig, um Zusammenhänge von Produkteigenschaften und Stoffkomponenten zu bilden. Besonders im Bereich der Kunststoffpyrolysewachse ist das entscheidend, um Prozesspfade und Anwendungsgebiete bereits im Voraus analysieren zu können. Für die Schmiermittelherstellung aus diesen Wachsen ist es wichtig, reale Abfallgemische zu verwerten. Hier sollten die Mischungen nach der Kontinuität ihrer Zusammensetzung und Höhe der anfallenden Menge ausgewählt werden. Durch Hydrierung und Processing dieser Stoffe kann dann deren Eignung für Ölproduktion bestimmt werden. Eine weitere Isomerisierung von FT-Wachs ist in der Meinung des Autors nur noch dafür geeignet, um bessere Katalysatoren zur Schmiermittelproduktion zu identifizieren.

Literatur

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change. “Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change: Summary for Policymakers”. In: *IPCC AR6 WGIII (2022)*.
- [2] Volkswagen AG. *E-Fuels sollen effizienter und günstiger werden*. geprüft am: 29.09.2022. URL: <https://www.volkswagen.de/de/elektrofahrzeuge/elektromobilitaet-erleben/elektroauto-technologie/e-fuels-sollen-effizienter-und-guenstiger-werden.html>.
- [3] Umweltbundesamt. *Treibhausgas-Emissionen in Deutschland*. geprüft am: 31.05.2022. URL: <https://tinyurl.com/yxsvtceb>.
- [4] Gas Infrastructure Europe - Aggregated Gas Storage Inventory. *Historical - Remit Storage Data*. 2022. URL: <https://agsi.gie.eu/historical/DE>.
- [5] Zukunft Gas GmbH. *LNG-Terminals in Deutschland*. geprüft am: 29.09.2022. URL: <https://gas.info/energie-gas/lng-fluessiges-erdgas/lng-terminal>.
- [6] S. Müller u. a. “Production of diesel from biomass and wind power – Energy storage by the use of the Fischer-Tropsch process”. In: *Biomass Conversion and Biorefinery* 8.2 (2018), S. 275–282. ISSN: 2190-6815. DOI: 10.1007/s13399-017-0287-1.
- [7] A. Jess und P. Wasserscheid. *Chemical Technology: An Integral Textbook*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2013. ISBN: 978-3-527-30446-2.
- [8] A. Karaba u. a. “Fischer–Tropsch Wax from Renewable Resources as an Excellent Feedstock for the Steam–Cracking Process”. In: *Chemical Engineering & Technology* 44.2 (2021), S. 329–338. ISSN: 09307516. DOI: 10.1002/ceat.202000400.
- [9] Hywax - Green Tech. *Candles and Illumination*. geprüft am: 20.10.2022. URL: <https://www.hywax.com/products-applications/paraffin-waxes/candles-and-illumination/>.

- [10] De Monchy International. *Fischer Tropsch wax - Next Generation Wax*. geprüft am: 20.10.2022. URL: <https://monchy.com/de/uber-uns/nachrichten/20210719-fischer-tropsch-wax--next-generation-wax/>.
- [11] Evonik Industries. *Designed Polymers for Road Construction: Vestoplast Vestowax*. geprüft am: 20.10.2022. URL: <https://adhesive-resins.evonik.com/en/markets/construction/road-construction>.
- [12] C. S. Hsu und P. R. Robinson, Hrsg. *Petroleum Science and Technology*. Cham, CH.: Springer Nature Switzerland, 2019. ISBN: 978-3-030-16275-7. DOI: 10.1007/978-3-030-16275-7.
- [13] Shell Global. *Pearl GTL - overview*. geprüft am: 31.05.2022. URL: <https://www.shell.com/about-us/major-projects/pearl-gtl/pearl-gtl-an-overview.html>.
- [14] H. Ritchie und M. Roser. *Plastic Pollution*. 2018. URL: <https://ourworldindata.org/plastic-pollution>.
- [15] NABU - Naturschutzbund Deutschland e.V. *Was ist die Wertstofftonne? - NABU*. geprüft am: 29.9.2022. URL: <https://www.nabu.de/umwelt-und-ressourcen/abfall-und-recycling/recycling/14906.html>.
- [16] Ellen MacArthur Foundation. *What is a circular economy? | Ellen MacArthur Foundation*. geprüft am: 29.9.2022. URL: <https://ellenmacarthurfoundation.org/topics/circular-economy-introduction/overview>.
- [17] A. Buekens. "Introduction to Feedstock Recycling". In: *Scheirs, J., Kaminsky, W. (eds) Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics*, John Wiley & Sons Ltd, UK (2006). DOI: 10.1002/0470021543.ch1.
- [18] M. Kusenberg u. a. "Maximizing olefin production via steam cracking of distilled pyrolysis oils from difficult-to-recycle municipal plastic waste and marine litter". In: *Science of the Total Environment* 838 (2022), S. 156092. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.156092.
- [19] F. Weiland u. a. "Entrained Flow Gasification of Polypropylene Pyrolysis Oil". In: *Molecules (Basel, Switzerland)* 26.23 (2021). DOI: 10.3390/molecules26237317.
- [20] K.-H. Lee. "Thermal and catalytic degradation of pyrolytic oil from pyrolysis of municipal plastic wastes". In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85.1-2 (2009), S. 372–379. ISSN: 01652370. DOI: 10.1016/j.jaap.2008.11.032.

- [21] M. Eriksen u. a. “Plastic Pollution in the World’s Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea”. In: *PLoS one* 9.12 (2014), e111913. DOI: 10.1371/journal.pone.0111913.
- [22] M. Kusenberg u. a. “Opportunities and challenges for the application of post-consumer plastic waste pyrolysis oils as steam cracker feedstocks: To decontaminate or not to decontaminate?” In: *Waste management (New York, N.Y.)* 138 (2022), S. 83–115. DOI: 10.1016/j.wasman.2021.11.009.
- [23] I.-H. Choi u. a. “Catalytic hydrocracking of heavy wax from pyrolysis of plastic wastes using Pd/Hb for naphtha-ranged hydrocarbon production”. In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 161.1 (2022), S. 105424. ISSN: 01652370. DOI: 10.1016/j.jaap.2021.105424.
- [24] A. de Klerk. *Catalysis in the refining of Fischer-Tropsch Syncrude*. Cambridge, UK: RSC Publishing, 2010. ISBN: 978-8-84973-080-8.
- [25] C. Janiak, Hrsg. *Organometallchemie - in Moderne Anorganische Chemie Hg. Meyer, H.-J.* 5. Auflage. Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2018. ISBN: 978-3-11-044160-4. DOI: 10.1515/9783110441635.
- [26] I. Puskas und R.S Hurlbut. “Comments about the causes of deviations from the Anderson–Schulz–Flory distribution of the Fischer–Tropsch reaction products”. In: *Catalysis Today* 84.1-2 (2003), S. 99–109. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00305-5.
- [27] S. Abelló und D. Montané. “Exploring iron-based multifunctional catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: A review”. In: *ChemSusChem* 4.11 (2011), S. 1538–1556. DOI: 10.1002/cssc.201100189.
- [28] Spiegel Politik. *Zwanzig Minuten Kohlenklau*. 1947. URL: <https://www.spiegel.de/politik/zwanzig-minuten-kohlenklau-a-9896e990-0002-0001-0000-000041123785>.
- [29] Steffen Krzack u. a., Hrsg. *Stoffliche Nutzung von Braunkohle*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2018. DOI: 10.1007/978-3-662-46251-5.
- [30] G. Wang u. a. “A Review of Recent Advances in Biomass Pyrolysis”. In: *Energy & Fuels* 34.12 (2020), S. 15557–15578. ISSN: 0887-0624. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c03107.
- [31] C. Guéret, M. Daroux und F. Billaud. “Methane pyrolysis: thermodynamics”. In: *Chemical Engineering Science* 52.5 (1997), S. 815–827. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/S0009-2509(96)00444-7.

- [32] E. Butler, G. Devlin und K. McDonnell. "Waste Polyolefins to Liquid Fuels via Pyrolysis: Review of Commercial State-of-the-Art and Recent Laboratory Research". In: *Waste and Biomass Valorization* 2.3 (2011), S. 227–255. ISSN: 1877-2641. DOI: 10.1007/s12649-011-9067-5.
- [33] M. Zeller u. a. "Chemical Recycling of Mixed Plastic Wastes by Pyrolysis – Pilot Scale Investigations". In: *Chemie Ingenieur Technik* 93.11 (2021), S. 1763–1770. DOI: 10.1002/cite.202100102.
- [34] F. Paradela u. a. "Study of the slow batch pyrolysis of mixtures of plastics, tyres and forestry biomass wastes". In: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85.1-2 (2009), S. 392–398. ISSN: 01652370. DOI: 10.1016/j.jaap.2008.09.003.
- [35] K. M. van Geem, M.-F. Reyniers und G. B. Marin. "Two Severity Indices for Scale-Up of Steam Cracking Coils". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44.10 (2005), S. 3402–3411. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/ie048988j.
- [36] C. Bouchy u. a. "Fischer-Tropsch Waxes Upgrading via Hydrocracking and Selective Hydroisomerization". In: *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP* 64.1 (2009), S. 91–112. ISSN: 1294-4475. DOI: 10.2516/ogst/2008047.
- [37] F. Bauer u. a. "Hydroisomerization of long-chain paraffins over nano-sized bimetallic Pt–Pd/H-beta catalysts". In: *Catal. Sci. Technol.* 4.11 (2014), S. 4045–4054. ISSN: 2044-4753. DOI: 10.1039/C4CY00561A.
- [38] D. Leckel. "Low-Pressure Hydrocracking of Coal-Derived Fischer-Tropsch Waxes to Diesel". In: *Energy & Fuels* 21.3 (2007), S. 1425–1431. ISSN: 0887-0624. DOI: 10.1021/ef060601x.
- [39] A. Oloruntoba, Y. Zhang und C. S. Hsu. "State-of-the-Art Review of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalyst Regeneration Intensification Technologies". In: *Energies* 15.6 (2022), S. 2061. ISSN: 1996-1073. DOI: 10.3390/en15062061.
- [40] V. G. Komvokis u. a. "Upgrading of Fischer–Tropsch synthesis bio-waxes via catalytic cracking: Effect of acidity, porosity and metal modification of zeolitic and mesoporous aluminosilicate catalysts". In: *Catalysis Today* 196.1 (2012), S. 42–55. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.06.029.

- [41] I. Mochida und K.-H. Choi. "An Overview of Hydrodesulfurization and Hydrogenation". In: *Journal of the Japan Petroleum Institute* 47.3 (2004), S. 145–163. DOI: 10.1627/jpi.47.145.
- [42] S.-W. Lee und S.-K. Ihm. "Hydroisomerization and hydrocracking over platinum loaded ZSM-23 catalysts in the presence of sulfur and nitrogen compounds for the dewaxing of diesel fuel". In: *Fuel* 134 (2014), S. 237–243. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.05.068.
- [43] L. N. Galperin. "Hydroisomerization of N-decane in the presence of sulfur and nitrogen compounds". In: *Applied Catalysis A: General* 209 (2001), S. 257–268. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00759-6.
- [44] Industrial Specialties Mfg. and IS Med Specialties. "316L Stainless Steel Chemical Compatibility Chart from ISM". In: (2022). URL: <https://marketing.industrialspec.com/acton/attachment/30397/f-003a/1/-/-/-/-/316l-stainless-steel-chemical-compatibility-from-ism.pdf>.
- [45] Centers for Disease Control and Prevention. *Emergency Preparedness and Response: Facts about Bromine*. geprüft am: 14.01.2023. URL: <https://emergency.cdc.gov/agent/bromine/basics/facts.asp>.
- [46] S. Kressmann, F. Morel und Harlé, V., Kasztelan, S. "Recent developments in fixed-bed catalytic residue upgrading". In: *Catalysis Today* 43 (1998), S. 203–205. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00149-7.
- [47] P. Gajardo, J. M. Pazos und A. Salazar-Guillen. "Comments on the HDS, HDM and HDN activities of commercial catalysts in the hydrotreating of heavy crude oils". In: *Applied Catalysis* 2.4-5 (1982), S. 303–313. ISSN: 01669834. DOI: 10.1016/0166-9834(82)80076-6.
- [48] O. A. Kosareva u. a. "Effect of the Zeolite Type on Catalytic Performance in Dewaxing of the Diesel Fraction under Sour Conditions". In: *Energy & Fuels* 35.19 (2021), S. 16020–16034. ISSN: 0887-0624. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c01484.
- [49] M. Breysse u. a. "Deep desulfurization: Reactions, catalysts and technological challenges". In: *Catalysis Today* 84.3-4 (2003), S. 129–138. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00266-9.
- [50] L. Chen u. a. "Effects of Li₂O on Structure and Viscosity of CaO-Al₂O₃-Based Mold Fluxes". In: *Journal of Chemistry* 2021.3 (2021), S. 1–8. ISSN: 2090-9071. DOI: 10.1155/2021/6674453.

- [51] IZA-Structure. *Framework Type MFI: Reference Material*. geprüft am: 24.10.2022. URL: https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/material_tm.php?STC=MFI.
- [52] IZA-Structure. *Framework Type AEL: Reference Material*. geprüft am: 24.10.2022. URL: https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/material_tm.php?STC=AEL.
- [53] J.-L. Guth und H. Kessler. *Synthesis of Aluminosilicate Zeolites and Related Silica-Based Materials*. In: *Weitkamp, J., Puppe, L. (eds) Catalysis and Zeolites*. 1999. DOI: 10.1007/978-3-662-03764-5_1.
- [54] IZA-Structure. *Framework Type MFI: Framework*. geprüft am: 24.10.2022. URL: <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MFI>.
- [55] IZA-Structure. *Framework Type AEL: Framework*. geprüft am: 24.10.2022. URL: <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=AEL>.
- [56] K. F. Czaplewski u. a. “One-dimensional zeolites as hydrocarbon traps”. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 56.1 (2002), S. 55–64. ISSN: 13871811. DOI: 10.1016/S1387-1811(02)00441-9.
- [57] W. J. Roth u. a. “Two-dimensional zeolites: Current status and perspectives”. In: *Chemical reviews* 114.9 (2014), S. 4807–4837. DOI: 10.1021/cr400600f.
- [58] S. Lawton u. a. “Zeolite MCM-49: A Three-Dimensional MCM-22 Analogue Synthesized by in Situ Crystallization”. In: *The Journal of Physical Chemistry* 100.9 (1996), S. 3788–3798. ISSN: 0022-3654. DOI: 10.1021/jp952871e.
- [59] P. Espeel u. a. *Zeolite Effects in Organic Catalysis*. In: *Weitkamp, J., Puppe, L. (eds) Catalysis and Zeolites*. 1999. DOI: 10.1007/978-3-662-03764-5_6.
- [60] A. Palčić und V. Valtchev. “Analysis and control of acid sites in zeolites”. In: *Applied Catalysis A: General* 606 (2020), S. 117795. DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117795.
- [61] J. Weitkamp, S. Ernst und L. Puppe. *Shape-Selective Catalysis in Zeolites*. In: *Weitkamp, J., Puppe, L. (eds) Catalysis and Zeolites*. 1999. DOI: 10.1007/978-3-662-03764-5_5.
- [62] E. M. Flanigen. “Molecular sieve zeolite technology - the first twenty-five years”. In: *Pure and Applied Chemistry* 52.9 (1980), S. 2191–2211. ISSN: 1365-3075. DOI: 10.1351/pac198052092191.

- [63] J. R. Carpenter u. a. "Further investigations on Constraint Index testing of zeolites that contain cages". In: *Journal of Catalysis* 269.1 (2010), S. 64–70. ISSN: 00219517. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.10.016.
- [64] Z. Zhu u. a. "The roles of acidity and structure of zeolite for catalyzing toluene alkylation with methanol to xylene". In: *Microporous and Mesoporous Materials* 88.1-3 (2006), S. 16–21. ISSN: 13871811. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.08.021.
- [65] E. Krendlinger u. a., Hrsg. *Waxes*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- [66] M. F. Menoufy, A. E. Nadia und H. S. Ahmed. "Catalytic Dewaxing for Lube Oil Production". In: *Petroleum Science and Technology* 27.6 (2009), S. 568–574. ISSN: 1091-6466. DOI: 10.1080/10916460802104172.
- [67] D. Leckel. "Hydrocracking of Iron-Catalyzed Fischer–Tropsch Waxes". In: *Energy & Fuels* 19.5 (2005), S. 1795–1803. ISSN: 0887-0624. DOI: 10.1021/ef050085v.
- [68] V. Calemma u. a. "Middle distillates from hydrocracking of FT waxes: Composition, characteristics and emission properties". In: *Catalysis Today* 149.1-2 (2010), S. 40–46. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.03.018.
- [69] D. N. Gerasimov u. a. "Effect of Zeolite Properties on Dewaxing by Isomerization of Different Hydrocarbon Feedstocks". In: *Energy & Fuels* 33.4 (2019), S. 3492–3503. ISSN: 0887-0624. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00289.
- [70] C.-H. Geng u. a. "Hydroisomerization of n-tetradecane over Pt/SAPO-11 catalyst". In: *Catalysis Today* 93-95 (2004), S. 485–491. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.06.104.
- [71] M. Herskowitz u. a. "A commercially-viable, one-step process for production of green diesel from soybean oil on Pt/SAPO-11". In: *Fuel* 111.3 (2013), S. 157–164. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.04.044.
- [72] M. Hartmann und S. P. Elangovan, Hrsg. *Chapter 4 - Catalysis with Microporous Aluminophosphates and Silicoaluminophosphates Containing Transition Metals*. Advances in Nanoporous Materials. Elsevier, 2010. ISBN: 9780444531797.
- [73] *Europäisches Arzneibuch: Amtliche deutsche Ausgabe*. Stuttgart: Deutscher Apotheker Verlag, 2017. ISBN: 9783769266412.

- [74] ASTM D2502 – 14. *Test Method for Estimation of Mean Relative Molecular Mass of Petroleum Oils from Viscosity Measurements*. West Conshohocken, PA, 2019. DOI: 10.1520/D2502-14R19E01.
- [75] R. Sperling. “Sulfonation Products of Mineral Oil”. In: *Industrial and Engineering Chemistry* 40.5 (1948), S. 890–897.
- [76] R. L. Carden. “White Oil Stabilizing Treatment”. 3110664. 1963.
- [77] U.S. Food and Drug Administration. “CFR - Code of Federal Regulations Title 21, Volume 3: 21CFR178.3620”. In: (2022).
- [78] Lubes’N’Greases. *Whats The Prescription For White Oils? - Lubes’N’Greases*. geprüft am: 13.07.2022. URL: https://www.lubesngreases.com/lubereport-asia/1_35/whats-the-prescription-for-white-oils/.
- [79] Royal Dutch Shell plc. *Risella X: High-quality technical white oils based on gas to liquids (GTL) technology*. Hrsg. von Shell. geprüft am: 04.05.2021. URL: <https://go.shell.com/2RnueBW>.
- [80] Royal Dutch Shell plc. *Ondina X: High-quality medical white oils based on gas to liquids (GTL) technology*. Hrsg. von Shell. geprüft am: 13.07.2022. URL: <https://tinyurl.com/4cnddze3>.
- [81] G. Dwivedi und M. P. Sharma. “Impact of cold flow properties of biodiesel on engine performance”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31 (2014), S. 650–656. DOI: 10.1016/j.rser.2013.12.035.
- [82] J.A.P. Coutinho u. a. “Cloud and pour points in fuel blends”. In: *Fuel* 81 (2002), S. 963–967. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/S0016-2361(01)00213-7.
- [83] Enertech Labs. *How ULSD has changed the way we determine cold weather operability of Diesel Fuel: CFPP (Cold Filter Plug Point) vs. CP (Cloud Point) Cold Weather Operability in Diesel Fuels including ULSD*. 2014. URL: <https://enertechlabs.com/cloud-point-versus-cold-filter-plug-point/>.
- [84] J. Barba u. a. “Are Cold Filter Plugging Point and Cloud Point reliable enough to prevent cold-start operability problems in vehicles using biodiesel blends?” In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering* 234.9 (2020), S. 2305–2311. ISSN: 0954-4070. DOI: 10.1177/0954407020915101.
- [85] ASTM International. *Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products*. West Conshohocken, PA, 2022. DOI: 10.1520/D2270-10R16.

- [86] E.-L. Heino. “Determination of cloud point for petroleum middle distillates by differential scanning calorimetry”. In: *Thermochimica Acta* 114.114 (1987), S. 125–130. DOI: 10.1016/0040-6031(87)80250-2.
- [87] ASTM International. *Test Method for ASTM Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale)*. West Conshohocken, PA, 2017. DOI: 10.1520/D1500-12R17.
- [88] M. H. H. Hadi u. a. “The Amber-Colored Liquid: A Review on the Color Standards, Methods of Detection, Issues and Recommendations”. In: *Sensors* 21.20 (2021). DOI: 10.3390/s21206866.
- [89] ASTM International. *Test Method for Saybolt Color of Petroleum Products (Saybolt Chromometer Method)*. West Conshohocken, PA, 2015. DOI: 10.1520/D0156-15.
- [90] S. Verdier u. a. “A critical approach to viscosity index”. In: *Fuel* 88.11 (2009), S. 2199–2206. ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.05.016.
- [91] ASTM International. *Practice for Calculating Viscosity Index from Kinematic Viscosity at 40 and 100C*. West Conshohocken, PA, 2016. DOI: 10.1520/D2270-10R16.
- [92] T. Cousseau. “Film Thickness and Friction in Grease Lubricated Contacts: Application to Rolling Bearing Torque Loss: Doctoral Thesis”. In: *Unicrsidade do Porto* (2013).
- [93] Anton Paar. *ASTMD2270 / Viscosity Index (VI) from 40°C and 100°C*. geprüft am: 14.07.2022. URL: <https://tinyurl.com/29rur3x9>.
- [94] H. Pichler u. a. “Über das Hydrocracken gesättigter Kohlenwasserstoffe”. In: *Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie* 25 (1972), S. 494–505.
- [95] H. Schulz und J. Weitkamp. “Zeolite Catalysts. Hydrocracking and Hydroisomerization of n-Dodecane”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 11.1 (1972), S. 46–53.
- [96] S. Gamba u. a. “Liquid fuels from Fischer–Tropsch wax hydrocracking: Isomer distribution”. In: *Catalysis Today* 156.1-2 (2010), S. 58–64. ISSN: 09205861. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.01.009.
- [97] T. Hanaoka u. a. “Jet fuel synthesis from Fischer–Tropsch product under mild hydrocracking conditions using Pt-loaded catalysts”. In: *Chemical Engineering Journal* 263 (2015), S. 178–185. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.042.

- [98] F. A. N. Fernandes und U. M. Teles. "Modeling and optimization of Fischer-Tropsch products hydrocracking". In: *Fuel Processing Technology* 88.2 (2007), S. 207–214. ISSN: 03783820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2006.09.003.
- [99] J. Frątczak u. a. "Hydrocracking of Heavy Fischer-Tropsch Wax Distillation Residues and Its Blends with Vacuum Gas Oil Using Phonolite-Based Catalysts". In: *Molecules (Basel, Switzerland)* 26.23 (2021). DOI: 10.3390/molecules26237172.
- [100] O. Pleyer u. a. "Hydrocracking of a Heavy Vacuum Gas Oil with Fischer-Tropsch Wax". In: *Energies* 13.20 (2020), S. 5497. ISSN: 1996-1073. DOI: 10.3390/en13205497.
- [101] Royal Dutch Shell plc. *Pearl GTL - overview*. geprüft am: 27.9.2022. URL: <https://www.shell.com/about-us/major-projects/pearl-gtl/pearl-gtl-an-overview.html>.
- [102] M. Kobayashi u. a. "Lubricant base oil method of producing the same: US Patent and Trademark Office". US 8,012,342 B2. 2011.
- [103] S. J. Miller. "Wax Isomerization Using Catalyst Of Specific Pore Geometry". US 5,246,566. 1993.
- [104] J.-M. A. Bertaux u. a. "Process for producing lubricating base oils". EP 0776959 A2. 1997.
- [105] E. B. Sirota, J. W. Johnson und R. R. Simpson. "Production of extra heavy lube oils from fischer-tropsch wax". US 7465389B2. 2006.
- [106] M. Kobayashi, Seiji Togawa und Katsuaki Ishida. "Properties and molecular structures of fuel fractions obtained from Hydrocracking / Isomerization of Fischer-Tropsch waxes". In: *Journal of the Japan Petroleum Institute* 49.4 (2005), S. 194–201.
- [107] M. Kobayashi u. a. "Branching Structure of Diesel and Lubricant Base Oils Prepared by Isomerization / Hydrocracking of Fischer-Tropsch Waxes and α -Olefins". In: *Energy & Fuels* 23.1 (2009), S. 513–518. ISSN: 0887-0624. DOI: 10.1021/ef800530p.
- [108] S. J. Miller, N. Shah und G. P. Huffman. "Conversion of Waste Plastic to Lubricating Base Oil". In: *Energy & Fuels* 19.4 (2005), S. 1580–1586. ISSN: 0887-0624. DOI: 10.1021/ef049696y.
- [109] S. J. Miller. "Process for Converting Waste Plastic Into Lubricating Oils". US 6,822,126 B2. 2004.

- [110] B. Ciuffi u. a. “A Critical Review of SCWG in the Context of Available Gasification Technologies for Plastic Waste”. In: *Applied Sciences* 10.18 (2020), S. 6307. ISSN: 2076-3417. DOI: 10.3390/app10186307.
- [111] Enerkem. *Carbon Recycling | Advanced Thermochemical Process | Enerkem*. geprüft am: 10.11.2022. URL: <https://enerkem.com/process-technology/carbon-recycling/>.
- [112] Sierra Energy. *Our Systems*. geprüft am: 10.11.2022. URL: <https://sierraenergy.com/technology/our-systems/>.
- [113] Carboliq. *Technologie*. geprüft am: 10.11.2022. URL: <https://www.carboliq.com/de/technologie.html>.
- [114] BASF. *BASF, Quantafuel und REMONDIS wollen beim chemischen Recycling von Kunststoffabfällen zusammenarbeiten*. 2021. URL: <https://www.basf.com/global/de/who-we-are/sustainability/whats-new/sustainability-news/2021/basf-quantafuel-and-remondis-want-to-cooperate-on-chemical-recycling-of-plastic-waste.html>.
- [115] L. Hauli, K. Wijaya und A. Syoufian. “Hydrocracking of LDPE Plastic Waste into Liquid Fuel over Sulfated Zirconia from a Commercial Zirconia Nanopowder”. In: *Oriental Journal of Chemistry* 35.1 (2019), S. 128–133. DOI: 10.13005/ojc/350113.
- [116] F. J. Vela u. a. “Different approaches to convert waste polyolefins into automotive fuels via hydrocracking with a NiW/HY catalyst”. In: *Fuel Processing Technology* 220.6 (2021), S. 106891. ISSN: 03783820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2021.106891.
- [117] P. Neuner u. a. “Catalytic Hydroisomerisation of Fischer–Tropsch Waxes to Lubricating Oil and Investigation of the Correlation between Its Physical Properties and the Chemical Composition of the Corresponding Fuel Fractions”. In: *Energies* 14.14 (2021), S. 4202. ISSN: 1996-1073. DOI: 10.3390/en14144202.
- [118] *AD 2000-Regelwerk: Taschenbuch-Ausgabe 2021*. 13. Auflage, Stand: Dezember 2021. Berlin, Wien und Zürich: Beuth, 2022. ISBN: 978-3-410-30950-5.
- [119] P. Neuner u. a. “Chemical Conversion of Fischer–Tropsch Waxes and Plastic Waste Pyrolysis Condensate to Lubricating Oil and Potential Steam Cracker Feedstocks”. In: *Reactions* 3.3 (2022), S. 352–373. DOI: 10.3390/reactions3030026.

- [120] ASTM International. *Test Method for Boiling Point Distribution of Hydrocarbon Solvents by Gas Chromatography*. West Conshohocken, PA, 2017. DOI: 10.1520/D5399-09R17.
- [121] Marvin Kusenbergh u. a. "A comprehensive experimental investigation of plastic waste pyrolysis oil quality and its dependence on the plastic waste composition". In: *Fuel Processing Technology* 227.20 (2022), S. 107090. ISSN: 03783820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2021.107090.
- [122] CAS Common Chemistry. *Eicosane: 112-95-8*. Columbus, Ohio, USA, 2022. URL: <https://commonchemistry.cas.org/detail?ref=112-95-8>.
- [123] W. B. Genetti. "Production of Fuels and Lube Oils From Fischer-Tropsch Waxes". CA 2498907. 2004.
- [124] ASTM D6839-21a. *Standard Test Method for Hydrocarbon Types, Oxygenated Compounds, Benzene, and Toluene in Spark Ignition Engine Fuels by Multidimensional Gas Chromatography*. 5.07.2021. DOI: 10.1520/D6839-21A.
- [125] ASTM D2500-17a. *Test Method for Cloud Point of Petroleum Products and Liquid Fuels*. West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D2500-17A.
- [126] T. Feth. "Strukturaufklärung von Produktgemischen aus dem Hydroprocessing von Kohlenwasserstoffen mittels: Masterarbeit". In: *Karlsruher Institut für Technologie* (2021).
- [127] CAS Common Chemistry. *n-Nonan: 111-84-2*. geprüft: 24.7.2022. URL: <https://commonchemistry.cas.org/detail?ref=111-84-2>.
- [128] CAS Common Chemistry. *Toluol: 108-88-3*. geprüft: 24.7.2022. URL: <https://commonchemistry.cas.org/detail?ref=108-88-3>.
- [129] T.-C. Herrmann. "Optimierung der Weißölausbeute bei der Hydroisomerisierung von Fischer-Tropsch-Wachs: Masterarbeit". In: *Karlsruher Institut für Technologie* (2021).
- [130] L. Pellegrini u. a. "Modeling of Fischer-Tropsch products hydrocracking". In: *Chemical Engineering Science* 59.22-23 (2004), S. 4781-4787. ISSN: 00092509. DOI: 10.1016/j.ces.2004.08.027.
- [131] M. Maiwald. *Hochauflösende Online-NMR-Spektroskopie für das Reaktions- und Prozessmonitoring: Beispiele zur Anwendung in der Verfahrenstechnik*. 1st ed. Göttingen: Cuvillier Verlag, 2012.

- [132] A. S. Sarpal u. a. "Characterization by ^{13}C n.m.r. spectroscopy of base oils produced by different processes". In: *Fuel* 76.10 (1997). ISSN: 00162361. DOI: 10.1016/S0016-2361(97)00085-9.
- [133] E. Pretsch, P. Bühlmann und M. Badertscher. *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. ISBN: 978-3-540-93809-5. DOI: 10.1007/978-3-540-93810-1.
- [134] T. Feth. "Strukturaufklärung von Produktgemischen aus dem Hydroprocessing von Kohlenwasserstoffen mittels GC-MS und NMR: Präsentation zur Masterarbeit". In: *Karlsruher Institut für Technologie* (2021).
- [135] M. B. Smirnov, V. A. Melikhov und N. A. Vanyukova. "Complete Assignment of ^{13}C NMR Signals from Monomethyl-Substituted Alkanes and Mono-n-Alkyl-Substituted Monocyclic Hydrocarbons in Fractions of Urea Adduct-Forming Saturated Petroleum Hydrocarbons". In: *Petroleum Chemistry* 45.6 (2005), S. 395–403.
- [136] O. Sperber, W. Kaminsky und A. Geißler. "Structure Analysis of Paraffin Waxes by ^{13}C -NMR Spectroscopy". In: *Petroleum Science and Technology* 23.1 (2005), S. 47–54. ISSN: 1091-6466. DOI: 10.1081/LFT-20009686222.
- [137] M. E. Squillacote und J. M. Neth. "Complete ^{13}C NMR spectra of the axial forms of methyl-, ethyl- and isopropylcyclohexane". In: *Magnetic Resonance in Chemistry* 25 (1987), S. 53–56. DOI: 10.1002/mrc.1260250113.
- [138] M. Kusenberg u. a. "Assessing the feasibility of chemical recycling via steam cracking of untreated plastic waste pyrolysis oils: Feedstock impurities, product yields and coke formation". In: *Waste management (New York, N.Y.)* 141 (2022), S. 104–114. DOI: 10.1016/j.wasman.2022.01.033.
- [139] M. Bender. "An Overview of Industrial Processes for the Production of Olefins - C₄ Hydrocarbons". In: *ChemBioEng Reviews* 1.4 (2014), S. 136–147. ISSN: 21969744. DOI: 10.1002/cben.201400016.
- [140] G. P. Towler und R. K. Sinnott. *Chemical engineering design: Principles, practice, and economics of plant and process design*. 2nd ed. Boston MA: Butterworth-Heinemann, 2013.
- [141] Towering Skills. *Cost Indices*. geprüft am: 30.12.2022. URL: <https://www.toweringskills.com/financial-analysis/cost-indices/>.

- [142] Statista. *Erdgas: Durchschnittspreis in Europa bis Oktober 2022* | Statista. geprüft am: 17.11.2022. URL: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1265554/umfrage/durchschnittlicher-preis-fuer-erdgas-in-europa-monatlich/>.
- [143] Trading Economics. *Naphtha*. geprüft am: 17.11.2022. URL: <https://tradingeconomics.com/commodity/naphtha>.
- [144] U.S. Energy Information Administration. *U.S. No 2 Diesel Retail Sales by Refiners: Dollars per Gallon*. geprüft am: 17.11.2022. URL: https://www.eia.gov/dnav/pet/hist/LeafHandler.ashx?n=PET&s=EMA_EPD2D_PTG_NUS_DPG&f=M.
- [145] HeizOel24. *Gasölpreis, Börsenwert für Heizöl und Dieselkraftstoff*. geprüft am: 30.12.2022. URL: <https://www.heizoel24.de/charts/gasoel>.
- [146] Alliance experts. *Wie viel Händlermarge ist üblich und wie hoch ist der Gewinn im Einzelhandel?* geprüft am: 30.12.2022. URL: <https://www.allianceexperts.com/de/tde/margin-distributor/>.
- [147] Economic Research. *Producer Price Index by Industry: Petroleum Lubricating Oil and Grease Manufacturing: Petroleum Lubricating Oils and Greases, Refined Petroleum*. 2022. URL: <https://fred.stlouisfed.org/series/PCU3241913241910>.
- [148] ERDE-Recycling. *ERDE Recycling erfüllt freiwillige Selbstverpflichtung und sammelt über 50% der Agrarfolien*. geprüft am: 17.11.2022. URL: <https://www.erde-recycling.de/aktuelles/erde-recycling-erfuellt-freiwillige-selbstverpflichtung-und-sammelt-ueber-50-der-agrarfolien/>.
- [149] H2Valleys. *Hydrogen cost and sales prices*. geprüft am: 02.12.2022. URL: <https://h2v.eu/analysis/statistics/financing/hydrogen-cost-and-sales-prices>.
- [150] Statista. *Wasserstoff: Produktionskosten nach Typ bis 2050* | Statista. URL: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/1195863/umfrage/produktionskosten-von-wasserstoff-nach-wasserstofftyp-in-deutschland/>.
- [151] AG Energiebilanzen e.V. "Energieverbrauch in Deutschland: Daten für das 1. bis 3. Quartal 2022". In: (2022). URL: https://ag-energiebilanzen.de/wp-content/uploads/2022/11/quartersbericht_q3_2022.pdf.

- [152] oil-shop24.de. *Hochwertige Weißöle kaufen - Addinol Weißöl WX 15*. geprüft am: 30.12.2022. URL: <https://www.oil-shop24.de/industrie/lebensmittelindustrie/weissol.html>.
- [153] Mercateo. *Weißöle kaufen*. geprüft am: 30.12.2022. URL: [http://www.mercateo.com/kw/wei\(df\)\(f6\)l/weissoel.html](http://www.mercateo.com/kw/wei(df)(f6)l/weissoel.html).
- [154] WHC GmbH. *Weißöl, Pharma*. geprüft am: 30.12.2022. URL: <https://www.chemdiscount.de/chemikalien-von-a-bis-z/weissoel-pharma/>.

A. Publikationsnachweise und Publikationsliste

A.1. Nachweis zu den Beiträgen der Co-Autoren

A.1.1. Publikation Nr. 1

Titel: *Catalytic Hydroisomerisation of Fischer–Tropsch Waxes to Lubricating Oil and Investigation of the Correlation between Its Physical Properties and the Chemical Composition of the Corresponding Fuel Fractions*

Journal: *Energies*, 2021, 14(14)

Autoren: Philipp Neuner, David Graf, Heiko Mild, Reinhard Rauch

DOI: <https://doi.org/10.3390/en14144202>

Position in der Dissertation: Der Inhalt dieser Publikation wurde in Kapitel 5 eingearbeitet.

Beiträge von Philipp Neuner

- Planung und Leitung der Hydroprocessing-Experimente
- Entwurf, Ausarbeitung und Korrektur des Manuskripts

Beiträge von David Graf

- Durchführung der Benzin/Naphtha-Analytik
- Mitarbeit bei den Hydroprocessing-Experimenten
- Überprüfung und Korrektur des Manuskripts

Beiträge von Heiko Mild

- Durchführung der Hydroprocessing-Experimente
- Überprüfung und Korrektur des Manuskripts

Beiträge von Reinhard Rauch

- Betreuung und Leitung der Forschung
- Überprüfung und Korrektur des Manuskripts

Autor

Unterschrift

Philipp Neuner

David Graf

Heiko Mild

Reinhard Rauch

A.1.2. Publikation Nr. 2

Titel: *Chemical Conversion of Fischer–Tropsch Waxes and Plastic Waste Pyrolysis Condensate to Lubricating Oil and Potential Steam Cracker Feedstocks*

Journal: *Reactions*, 2022, 3(3), 352-372

Autoren: Philipp Neuner, David Graf, Niklas Netsch, Michael Zeller, Tom-Carlo Herrmann, Dieter Stapf, Reinhard Rauch

DOI: <https://doi.org/10.3390/reactions3030026>

Position in der Dissertation: Der Inhalt dieser Publikation wurde in Kapitel 5 eingearbeitet.

Beiträge von Philipp Neuner

- Planung und Leitung der Hydroprocessing-Experimente
- Entwurf, Ausarbeitung und Korrektur des Manuskripts

Beiträge von David Graf

- Durchführung der Benzin/Naphtha-Analytik
- Mitarbeit bei den Hydroprocessing-Experimenten
- Überprüfung und Korrektur des Manuskripts

Beiträge von Niklas Netsch

- Durchführung der Pyrolyse-Experimente
- Ausarbeitung des Manuskripts (Pyrolyseabschnitte)
- Überprüfung und Korrektur des Manuskripts

Beiträge von Michael Zeller

- Durchführung der Pyrolyse-Experimente
- Ausarbeitung des Manuskripts (Pyrolyseabschnitte)
- Überprüfung und Korrektur des Manuskripts

Beiträge von Tom-Carlo Herrmann

- Durchführung der Hydroprocessing-Experimente
- Überprüfung und Korrektur des Manuskripts

Beiträge von Dieter Stapf

- Betreuung und Leitung der Forschung (Pyrolyse)
- Überprüfung und Korrektur des Manuskripts

Beiträge von Reinhard Rauch

A. Publikationsnachweise und Publikationsliste

- Betreuung und Leitung der Forschung (Hydroprocessing)
- Überprüfung und Korrektur des Manuskripts

Autor

Unterschrift

Philipp Neuner

David Graf

Niklas Netsch

Michael Zeller

Tom-Carlo Herrmann

Dieter Stapf

Reinhard Rauch

A.2. Publikationsliste

A.2.1. Journalbeiträge

- Neuner, P.; Graf, D.; Netsch, N.; Zeller, M.; Herrmann, T.-C.; Stapf, D.; Rauch, R. Chemical Conversion of Fischer–Tropsch Waxes and Plastic Waste Pyrolysis Condensate to Lubricating Oil and Potential Steam Cracker Feedstocks. *Reactions* 2022, 3, 352-373.
- Graf, D.; Neuner, P.; Rauch, R.; Hydroprocessing and Blending of a Biomass-Based DtG-Gasoline. *Energy Engineering* 2022
- Kansy, M.; Neuner, P.; Bajohr, S., Rauch, R.; Kolb, T.; Vergleich verschiedener Ansätze zur nachhaltigen Olefinproduktion nach dem MtO und FT-Verfahren – *Chemie Ingenieur Technik* 2022
- Neuner, P.; Graf, D.; Mild, H.; Rauch, R. Catalytic Hydroisomerisation of Fischer–Tropsch Waxes to Lubricating Oil and Investigation of the Correlation between Its Physical Properties and the Chemical Composition of the Corresponding Fuel Fractions. *Energies* 2021, 14, 4202.

A.2.2. Konferenzbeiträge

- Neuner, P.; Netsch, N.; Rauch, R.; Investigation of the upgrading of Fischer-Tropsch waxes through hydroprocessing. *Conference Proceedings - ICPS* 2019
- Neuner, P.; Rauch, R.; Einfluss der Wasserstoffzufuhr bei der Umwandlung von Fischer- Tropsch- Wachsen zu flüssigen Treibstoffen mittels Hydrocracking an CoMo- und Pt-Katalysatoren. *Conference Proceedings – ProcessNet* 2020
- Graf, D.; Neuner, P.; Rauch, R.; Production of low-aromatic light blending components by hydroprocessing of heavy biomass-based gasoline. *AIP Conference Proceedings* 2681, 020008 (2022)

B. Ergänzende Abbildungen

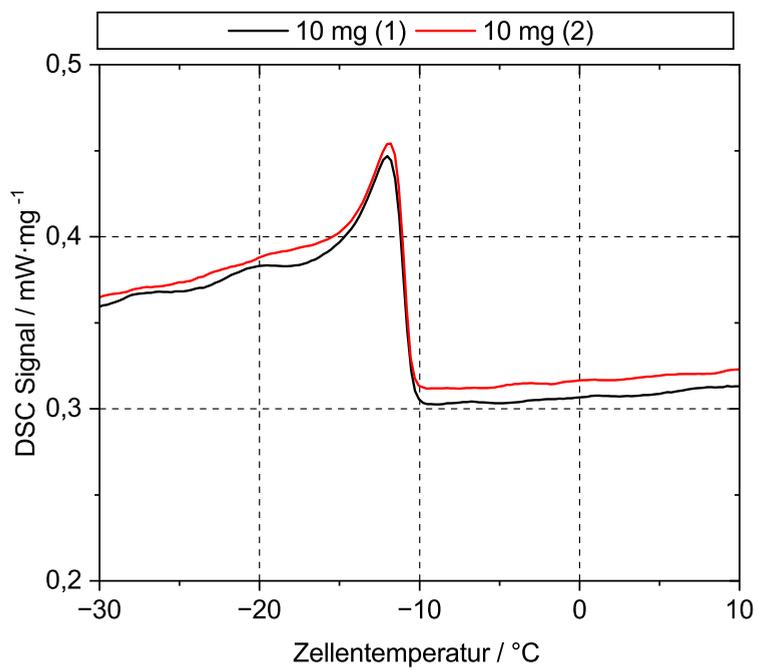


Abbildung B.1.: Genauigkeit der DSC bei Wiederholungsmessungen

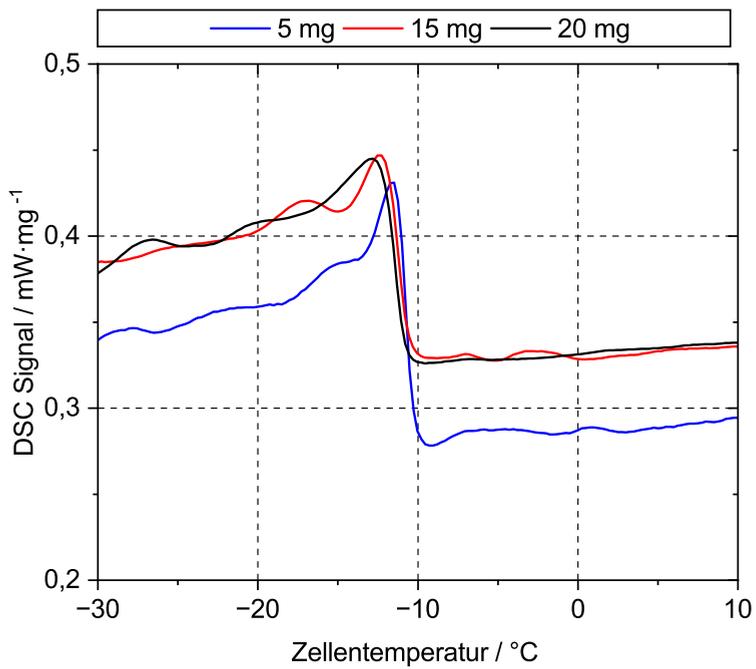


Abbildung B.2.: Genauigkeit der DSC bei Massenänderung

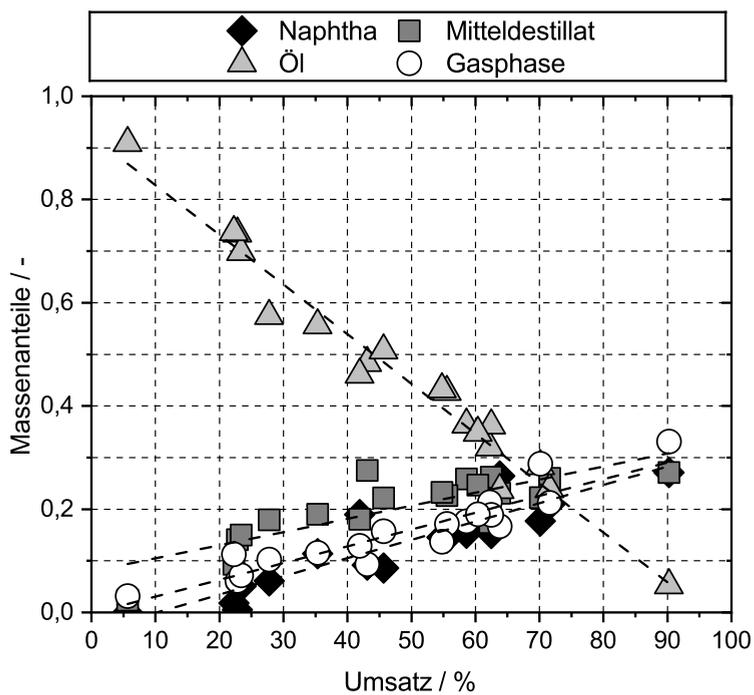


Abbildung B.3.: Massenanteile bei der Produktion von Schmiermitteln aus FT-Wachs (SAPO 11)

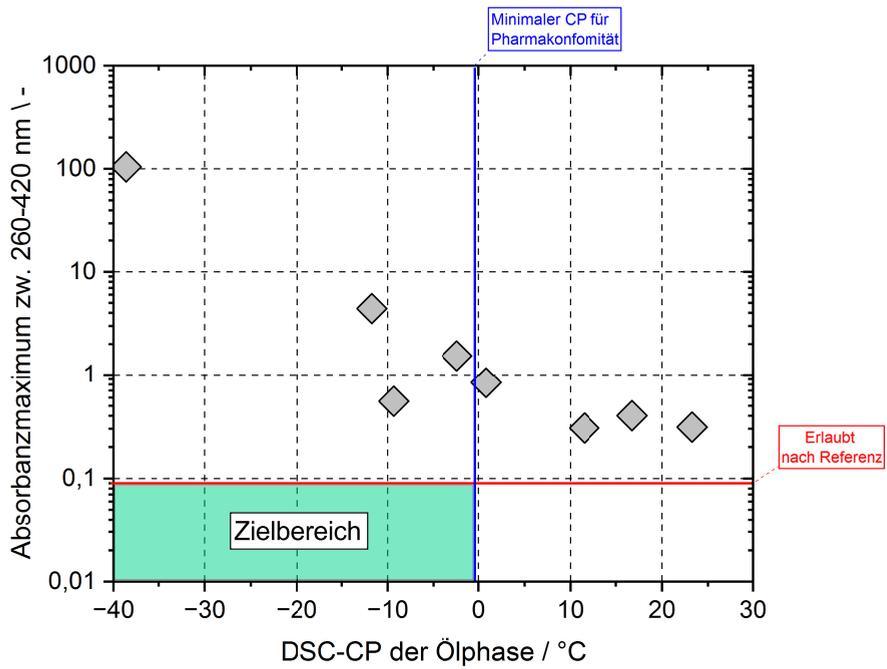


Abbildung B.4.: Auftragung der Absorbanz gegen DSC-CP für „Ergebnisse Teil 1“

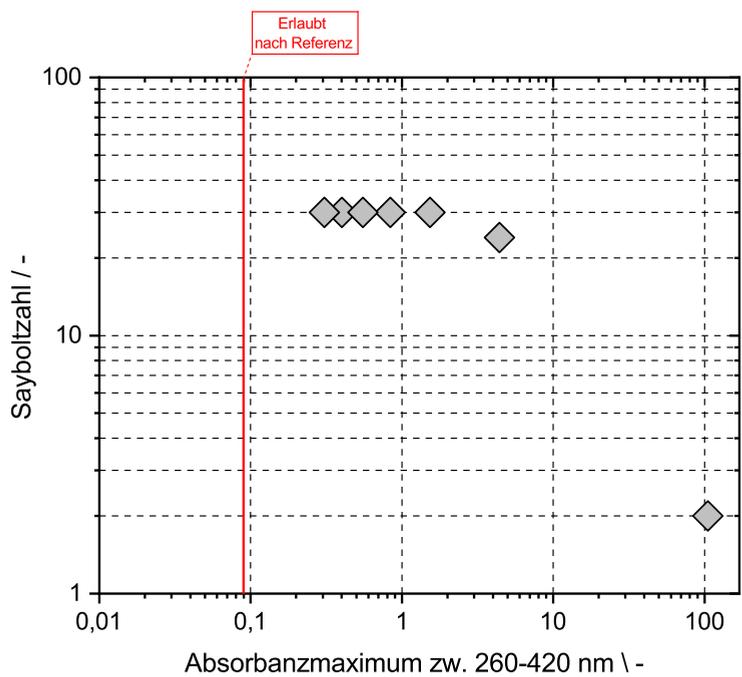


Abbildung B.5.: Auftragung der Sayboltzahl gegen die Absorbanz für „Ergebnisse Teil 1“

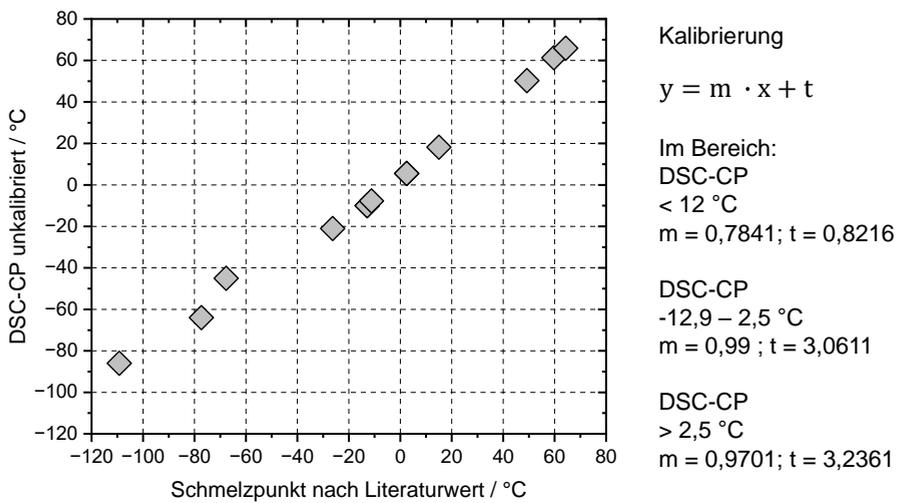


Abbildung B.6.: Kalibrierung der DSC-Messungen mit Reinstoffen. n-Dodecan, Mesitylen, Chloroform (deuteriert), Methylethylketon, Tetradecan, Octacosan, Tetracosan, Hexadecan, Triacontan, n-Dodecan. Zusätzlich noch zwei Referenzdiesel verwendet.

C. Ergänzende Tabellen

Tabelle C.1.: Ergebnisliste FT-Versuche Sapo-Katalysator. D. Sapo 7-9 als FT-Referenz für Recyclingversuche verwendet. Teil 1

Bezeichnung	Flow Wachs [ml/min]	Flow H ₂ [ml/min]	Flow Ar [ml/min]	T [°C]	p [°C]	Y _{Fl} [wt%]	Umsatz [wt%]
Teil 1							
D 18	0,28	550	0	380	50	0,71	70,13
D 20	0,28	550	0	360	70	0,81	62,48
D 21	0,28	550	0	360	90	0,82	58,59
D 22	0,28	550	0	360	110	0,83	55,52
D 23	0,28	550	0	350	110	0,84	45,65
D 24	0,28	550	0	355	110	n.b.	n.b.
D 25+26	0,28	550	0	360	130	0,86	54,75
D 27	0,28	550	0	370	130	0,81	60,35
Teil 2							
			0				
D. Sapo 1	0,56	1100	20	390	100	0,79	71,58
D. Sapo 2	0,56	1100	20	370	100	0,91	43,09
D. Sapo 3	0,56	1100	20	350	100	0,94	22,81
D. Sapo 4	0,28	550	10	390	100	0,67	90,22
D. Sapo 5	0,28	550	10	370	100	0,79	62,26
D. Sapo 6	0,28	550	10	350	100	0,88	35,36
D. Sapo 7	0,42	825	15	350	100	0,93	23,37
D. Sapo 8	0,42	825	15	370	100	0,87	41,89
D. Sapo 9	0,42	825	15	390	100	0,83	63,78
D. Sapo 10	2	1100	20	350	100	0,97	5,64
D. Sapo 11	2	1100	20	370	100	0,89	22,27
D. Sapo 12	2	1100	20	390	100	0,90	27,79

Tabelle C.2.: Ergebnisliste FT-Versuche Sapo-Katalysator. D. Sapo 7-9 als FT-Referenz für Recyclingversuche verwendet. Teil 2

Bezeichnung	Ausbeuten				
	Naphtha [wt%]	MD [wt%]	Öl [wt%]	Verlust [wt%]	Gas [wt%]
Teil 1					
D 18	17,72	22,24	28,36	2,90	28,78
D 20	15,26	26,23	36,25	3,34	18,92
D 21	15,32	25,85	36,39	4,79	17,65
D 22	14,41	22,64	42,71	3,09	17,16
D 23	8,61	22,20	50,74	2,72	15,74
D 24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
D 25+26	14,54	23,25	43,25	5,26	13,69
D 27	18,11	24,68	34,81	3,37	19,02
Teil 2					
D. Sapo 1	20,89	25,96	23,88	8,06	21,21
D. Sapo 2	9,17	27,52	48,33	5,64	9,34
D. Sapo 3	0,53	14,10	73,40	5,85	6,12
D. Sapo 4	27,11	27,11	5,28	7,39	33,09
D. Sapo 5	24,61	17,44	31,97	4,65	21,34
D. Sapo 6	11,40	19,00	55,63	2,42	11,54
D. Sapo 7	5,08	14,98	69,82	2,94	7,17
D. Sapo 8	18,94	18,07	46,04	4,08	12,88
D. Sapo 9	26,45	23,11	23,71	10,03	16,69
D. Sapo 10	0,00	2,35	90,95	3,53	3,16
D. Sapo 11	1,80	9,32	73,70	3,91	11,26
D. Sapo 12	6,10	17,95	57,44	8,26	10,25

Tabelle C.3.: Ergebnisliste FT-Versuche Sapo-Katalysator. D. Sapo 7-9 als FT-Referenz für Recyclingversuche verwendet. Teil 3

Bezeichnung	DSC-CP MD [°C]	DSC-CP Öl [°C]	kin. Visk (100 °C) [mm ² · s ⁻¹]
Teil 1			
D 18	-59,6	-38,6	4,19
D 20	-44,6	-11,7	4,69
D 21	-35,4	-2,4	4,90
D 22	-42,8	0,8	4,69
D 23	-23,9	23,3	5,03
D 24	-25,3	16,8	5,30
D 25+26	-36,8	11,5	4,74
D 27	-42,6	-9,3	4,82
Teil 2			
D. Sapo 1	-53,7	-26,9	3,89
D. Sapo 2	-32,8	16,9	4,99
D. Sapo 3	-5,3	44,2	5,61
D. Sapo 4	-86,4	-61,6	0,93
D. Sapo 5	-48,5	-14,5	4,92
D. Sapo 6	-25,1	27,5	5,55
D. Sapo 7	-13,2	38,1	5,62
D. Sapo 8	-34,8	7,8	5,17
D. Sapo 9	-52,5	-34,7	3,60
D. Sapo 10	8,5	60,0	5,74
D. Sapo 11	-8,8	49,4	5,72
D. Sapo 12	-22,8	33,0	5,45

Tabelle C.4.: Ergebnisliste FT-Versuche Sapo-Katalysator. D. Sapo 7-9 als FT-Referenz für Recyclingversuche verwendet. Teil 4

Bezeichnung	Naphthazusammensetzung				
	Naphtene [wt%]	i-Paraffine [wt%]	n-Paraffine [wt%]	Olefine [wt%]	Aromaten [wt%]
Teil 1					
D 18	5,38	58,86	35,28	0,03	0,46
D 20	4,38	55,60	39,87	0,00	0,15
D 21	4,23	54,02	41,67	0,00	0,08
D 22	3,78	52,36	43,80	0,00	0,06
D 23	3,56	50,11	46,24	0,00	0,09
D 24	3,45	49,38	44,77	0,04	2,31
D 25+26	3,37	51,35	45,06	0,00	0,23
D 27	3,29	55,20	41,46	0,00	0,06
Teil 2					
D. Sapo 1	5,12	57,40	37,39	0,04	0,06
D. Sapo 2	4,04	52,43	43,50	0,04	0,00
D. Sapo 3	2,14	51,30	46,51	-	0,01
D. Sapo 4	5,64	63,35	30,79	0,07	0,15
D. Sapo 5	4,93	58,79	35,25	0,08	0,95
D. Sapo 6	4,61	52,89	42,35	0,00	0,15
D. Sapo 7	4,29	51,35	44,25	0,01	0,09
D. Sapo 8	2,91	49,70	47,32	0,07	0,01
D. Sapo 9	5,31	60,32	34,06	0,06	0,25
D. Sapo 10	-	-	-	-	-
D. Sapo 11	2,93	50,25	46,75	0,07	-
D. Sapo 12	6,51	49,90	43,50	0,03	0,05

Tabelle C.5.: Ergebnisse MFI-Versuche, FT-Wachs

Flow Wachs [ml/min]	T [°C]	p [bar]	Ölausbeute [wt%]	DSC-CP Öl [°C]
0,56	270	70	10,00	24,6
0,56	280	70	7,23	-
0,28	270	70	3,97	-32,7
0,28	260	70	7,15	32,7
0,14	250	70	29,86	50,5
0,28	250	70	-	59,7
1	270	70	5,93	37,7
0,56	260	70	32,93	58
0,14	260	70	3,06	-16,5

Tabelle C.6.: Zusammensetzung der Naphthaphase aus den Kunststoffrecyclingversuchen. Teil 1 [119]

Edukt												
<i>Zahl</i>	4	5	6	7	8	9	10	11	12+	Poly	Summe	
Naph.	0	0,01	0,2	0,87	1,09	1,41	0,56	0	0	2,65	6,79	
i-Par.	0	0	0,05	0,05	0,64	0,33	0,15	0,49	4,67	0	6,37	
n-Par.	0,07	0,11	0,23	1,37	2,83	3,02	2,06	1,1	0	0	10,78	
Cycl. Ol.	0	0,06	1,27	3,25	3,84	3,15	1,36	0,56	0	0	13,49	
Olef.	0,04	0,27	1,95	4,88	9,85	16,21	10,05	3,68	0	0	46,93	
Arom.	0	0	0,77	3,06	7,25	2,91	0,68	0	0,96	0	15,64	
Summe	0,11	0,45	4,47	13,47	25,49	27,02	14,88	5,83	5,63	2,65	100	

Hyd. 1												
<i>Zahl</i>	4	5	6	7	8	9	10	11	12+	Poly	Summe	
Naph.	0	0,05	1,15	4,06	5,65	5,6	3,97	0,86	0	1,06	22,41	
i-Par.	0	0	0,17	0,53	1,52	3,81	1,11	1,36	5,07	0	13,56	
n-Par.	0	0,06	1,32	4,57	10,33	13,96	12,82	5,87	0	0	48,92	
Cycl. Ol.	0	0	0,07	0,6	1,11	0,92	0,4	0,08	0	0	3,18	
Olef.	0	0	0,1	0,23	0,37	0,94	0,34	0,11	0	0	2,09	
Arom.	0	0	0	1,89	3,24	3,03	0,86	0	0,81	0	9,84	
Summe	0	0,11	2,81	11,88	22,21	28,25	19,51	8,29	5,88	1,06	100	

Tabelle C.7.: Zusammensetzung der Naphthaphase aus den Kunststoffrecyclingversuchen. Teil 2 [119]

HP 350 °C (FT)												
<i>C_{Zahl}</i>	4	5	6	7	8	9	10	11	12+	Poly	Gesamt	
Naph.	0	0,06	0,75	1,54	1,1	0,29	0,05	0	0	0	3,78	
i-Par.	0,71	5,45	13,8	16,4	10,01	3,52	1,02	0,15	0,28	0	51,34	
n-Par.	1,1	6,4	14,95	13,05	6,37	1,98	0,59	0,34	0	0	44,79	
Cycl Ol.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Olef.	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0,01	
Arom.	0	0	0	0,03	0	0	0	0	0,04	0	0,07	
Gesamt	1,82	11,91	29,52	31,01	17,48	5,79	1,66	0,49	0,32	0	100	

HP 370 °C (FT)												
<i>C_{Zahl}</i>	4	5	6	7	8	9	10	11	12+	Poly	Gesamt	
Naph.	0	0,11	1,24	1,2	0,31	0,05	0	0	0	0	2,91	
i-Par.	0,74	7,16	22,59	15,39	3,1	0,58	0,11	0,02	0	0	49,7	
n-Par.	1,33	9,92	24,87	9,31	1,45	0,29	0,11	0,04	0	0	47,32	
Cycl Ol.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Olef.	0	0,02	0,04	0,02	0	0	0	0	0	0	0,07	
Arom.	0	0	0	0,01	0	0	0	0	0	0	0,01	
Gesamt	2,07	17,21	48,74	25,93	4,85	0,91	0,23	0,06	0	0	100	

Tabelle C.8.: Zusammensetzung der Naphthaphase aus den Kunststoffrecyclingversuchen. Teil 3 [119]

HP 390 °C (FT)												
<i>Czahl</i>	4	5	6	7	8	9	10	11	12+	Poly	Gesamt	
Naph.	0	0,1	0,89	1,73	1,5	0,78	0,29	0	0	0,02	5,31	
i-Par.	0,46	6,96	16,19	15,27	10,32	6,02	3,02	1,05	1,03	0	60,32	
n-Par.	1,21	8,65	12,43	6,96	2,97	1,1	0,35	0,4	0	0	34,06	
Cycl. Ol.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,01	
Olef.	0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0	0	0	0,05	
Arom.	0	0	0	0,04	0,05	0,03	0	0	0,12	0	0,25	
Gesamt	1,67	15,71	29,51	24,03	14,85	7,94	3,66	1,45	1,15	0,02	100	

HP 350 °C (PW)												
<i>Czahl</i>	4	5	6	7	8	9	10	11	12+	Poly	Gesamt	
Naph.	0	0,05	1,49	5,05	6,72	5,6	3,11	0,68	0	0,84	23,54	
i-Par.	0,39	2,17	4,27	5,18	5,48	6,52	3,49	1,82	4	0	33,33	
n-Par.	0,52	2,79	5,21	6,26	8,74	9,28	6,43	3,1	0	0	42,34	
Cycl. Ol.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Olef.	0	0	0,01	0,01	0	0	0,01	0,01	0	0	0,05	
Arom.	0	0	0	0,05	0,11	0,05	0	0	0,54	0	0,75	
Gesamt	0,91	5,02	10,98	16,55	21,06	21,45	13,04	5,61	4,55	0,84	100	

Tabelle C.9.: Zusammensetzung der Naphthaphase aus den Kunststoffrecyclingversuchen. Teil 4 [119]

HP 370 °C (PW)												
C_{Zahl}	4	5	6	7	8	9	10	11	12+	Poly	Gesamt	
Naph.	0	0,08	1,54	4,32	5,38	4,29	2,15	0,63	0	0,6	18,98	
i-Par.	0,58	3,81	7,18	7,19	6,95	7,23	4,39	1,73	2,67	0	41,73	
n-Par.	0,95	5,3	7,72	6,56	6,89	6,06	3,47	1,69	0	0	38,65	
Cycl Ol.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Olef.	0	0	0,01	0,01	0,01	0	0	0	0	0	0,04	
Arom.	0	0	0	0,06	0,1	0,1	0	0	0,33	0	0,6	
Gesamt	1,53	9,19	16,44	18,14	19,34	17,68	10,01	4,06	3,01	0,6	100	

HP 390 °C (PW)												
C_{Zahl}	4	5	6	7	8	9	10	11	12+	Poly	Gesamt	
Naph.	0	0,12	1,78	4,29	5,05	4,12	2,13	0,65	0	0,59	18,73	
i-Par.	0,58	4,85	9,42	8,14	7,6	7,72	5,3	2,48	2,86	0	48,95	
n-Par.	1,06	6,73	8,54	5,47	4,41	3,07	1,44	0,78	0	0	31,51	
Cycl Ol.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Olef.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Arom.	0	0	0	0,08	0,14	0,17	0,08	0	0,34	0	0,81	
Gesamt	1,63	11,7	19,75	17,98	17,21	15,08	8,94	3,91	3,2	0,59	100	

Tabelle C.10.: Massenbilanzen Recyclingversuche [119]

Hydrierung		
Pyrolysewachs		
	Hyd. 1 [wt%]	Hyd. 2 [wt%]
Gasausb.	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar
Flüssigausb.	100,8	98,7

Hydroprocessing						
	Pyrolysewachs			Fischer-Tropsch-Wachs		
	HP 350 °C [wt%]	HP 370 °C [wt%]	HP 390 °C [wt%]	HP 350 °C [wt]	HP 370 °C [wt%]	HP 390 °C [wt%]
Gasausb.	6,7	16,1	22,4	7,93	14,22	15,61
Flüssigausb.	92,3	83,8	75,1	92,96	87,12	83,31
Gesamt	99,1	99,9	97,5	100,89	101,34	98,92

Daten Destillation						
	Pyrolysewachs			Fischer-Tropsch-Wachs		
	HP 350 °C [wt%]	HP 370 °C [wt%]	HP 390 °C [wt%]	HP 350 °C [wt]	HP 370 °C [wt%]	HP 390 °C [wt%]
Naphtha	21,4	35,2	50	5,5	21,7	31,8
Mittel Dest.	48,6	44,1	33,1	16,1	20,7	27,7
Schw. Rücks.	28,3	18,3	9	75,2	52,8	28,5
Dest. Verl.	1,7	2,4	7,9	3,2	4,7	12
Gesamt	100	100	100	100	100	100

Tabelle C.11.: Gemessene Absorbanzen nach Eu.Pharm-Norm

Teil 1	Max. Absorbanz (260 - 420 nm)	Anmerkung	
D 18	105,15	Multiplizierter Wert. Verdünnungsfaktor war 1:24.	
D 20	4,42		
D 21	1,54		
D 22	0,84		
D 23	0,31		
D 24	0,40		
D 25+26	0,31		
D 27	0,55		
<hr/>			
	Max. Absorbanz (Peak ca. bei 275 nm)		
Naphthalinreferenz	0,28		
Erlaubte Absorbanz	0,09		

Tabelle C.12.: Weißölpreise versch. Hersteller [152, 153, 154]

Preis incl. MwSt [€]	Preis excl. MwSt [€]	Hersteller	Produktbezeichnung	Gebindegr. [l]
14,89	12,06	Chemiediscount	Weißöl dünnflüssig/dickflüssig	1
5,99	4,85	Chemiediscount	Weißöl dünnflüssig	10
6,98	5,65	Chemiediscount	Weißöl dünnflüssig	5
4,10	3,32	Addinol	Weißöl WX 15	20
5,00	4,05	Addinol	Weißöl WX 32	20
4,60	3,73	Addinol	Weißöl WX 68	20
10,25	8,30	Addinol	Foodproof HLP 46 WX	20
10,45	8,46	Addinol	Foodproof HLP 68 WX	20
12,35	10,00	Addinol	Foodproof CLP 220 WX	20
7,69	6,23	Euroclub	Weißöl medizinisch	60
15,24	12,34	Meguin	Weißöl PP 20 DAB	20
8,13	6,59	Meguin	Weißöl PP 20 DAB	200
17,71	14,35	Weicon	Bio-Fluid medizinisches Weißöl	28
19,30	15,63	Weicon	Bio-Fluid medizinisches Weißöl	10
12,19	9,87	Shell	Ondina X420	209
Min 4,10	3,32	Addinol	Weißöl WX 15	20
Max 19,30	15,63	Weicon	Bio-Fluid medizinisches Weißöl	10

Tabelle C.13.: Gemessene und gerundete Sayboltzahlen der produzierten Proben. Für Teil 1 war es nicht möglich feste Proben zu vermessen. In Teil 2 konnten diese allerdings durch Erhitzung der Küvetten gelingen. Die markierten Werte sollten allerdings nur als Anhaltspunkt genutzt werden, da die Messung nicht bei Raumtemperatur stattfand.

	Sayboltzahl		Anmerkung
	gemessen	gerundet	
Teil 1			
D 18	2,2	2	
D 20	23,7	24	
D 21	30,3	30	
D 22	33,8	30	
D 23	n.b.	n.b.	(bei RT-Fest)
D 24	34,4	30	
D 25+26	34,2	30	
D 27	34,1	30	
Teil 2			
D. Sapo 1	29,9	30	
D. Sapo 2	31,9	30	
D. Sapo 3	31,1	30	erhitzt bestimmt
D. Sapo 4	12,7	13	
D. Sapo 5	25,5	25	
D. Sapo 6	29,1	29	erhitzt bestimmt
D. Sapo 7	33,1	30	erhitzt bestimmt
D. Sapo 8	30,6	30	
D. Sapo 9	29,7	30	
D. Sapo 10	34,1	30	erhitzt bestimmt
D. Sapo 11	32,1	30	erhitzt bestimmt
D. Sapo 12	18,5	19	erhitzt bestimmt
PW HP350°C	-19,13	-16	erhitzt bestimmt
PW HP370°C	13,76	-14	
PW HP390°C	0,52	1	

Tabelle C.14.: Ergebnisse für die durchgeführten ¹³C-NMR Messungen

Probenname	Verzweigungsfaktor	ACN	ABN	T _{Reaktor}	p _{ges}
D18	0,08577517	28,2	2,41807859	380	50
D20	0,07769977	29,4	2,28371529	360	70
D21	0,077	31,0	2,38399792	360	90
D22	0,06938862	29,0	2,01416902	360	110
D23	0,05985653	30,5	1,82601555	350	110
D24	0,05791961	32,4	1,87833299	355	110
D25+26	0,06542675	29,6	1,93385053	360	130
D27	0,07484933	29,2	2,18216615	370	130

Tabelle C.15.: Jährliche laufende Kosten beim Kunststoffrecyclingprozess bei 4000 kg/h

Variable Kosten	[M€]
Kunststoffabfall	0,00
Wasserstoff	34,05
Strom	15,00
Arbeiter	1,26
Führungspersonal	0,19
Instandhaltung	4,95
Hilfs- und Betriebsstoffe	0,74
Labor	0,19
<i>Gesamte variable Kosten</i>	56,38
Fixe Kosten	
Abschreibung	3,54
Grundsteuer	1,42
Zinsen	0,98
Versicherung	0,71
<i>Gesamte fixe Kosten</i>	6,64
<i>Gesamte allgemeine Kosten</i>	12,60
Gesamte laufende Kosten im Jahr	75,63

D. Druckauslegung nach AD2000

Sämtliche in diesem Anhang befindlichen Rechnungen basieren auf dem Regelwerk AD 2000 der Arbeitsgemeinschaft Druckbehälter des TÜV-Verbandes [118]. Die einzelnen Merkblätter werden erwähnt, allerdings nicht individuell referenziert.

Für einen Kondensatabscheider bei 200 bar, 100°C und einen Rohrreaktor bei 200 bar, 500°C

Kondensatabscheider

Zylinderwand

Nach B 10 - Dickwandige zylindrische Mäntel unter innerem Überdruck

Tabelle D.1.: Übersicht Berechnungsparameter

Da	76 mm	S	1,5 (nach B0, A7)	c2	0	
P	200 bar	se	10 mm	E (100°C)	194000	N/mm ²
K (100°C)	166 N/mm ² (HF)	c1	1,25 mm		17,5 x 10 ⁻⁶	1/K
smin	7,73 mm					

Berechnungen nach Merkblatt B10

6.1 Wandungen ohne nennenswerte Temperaturdifferenz

$$s = \frac{D_a \cdot p}{23 \frac{K}{S} - p} + c_1 + c_2 = \underline{7,72 \text{ mm}} \quad (\text{D.1})$$

6.1.2 Vergleichsspannungen

$$\sigma_{vi} = \frac{p \cdot (D_a + s_e)}{23s_e} = \underline{74,8N/mm^2} \quad (D.2)$$

$$\sigma_{va} = \frac{p \cdot (D_a - 3s_e)}{23s_e} = \underline{40N/mm^2} \quad (D.3)$$

6.2.2 Annahme: Maximale Temperaturdifferenz über die Wand von 10 K

$$A = 1,012$$

$$B = 0,8988$$

$$D_a/D_i=1,35714$$

$$\sigma_{wi} = \frac{1}{2} \cdot \frac{E}{1-\nu} \cdot \alpha \cdot (\zeta_a - \zeta_i) \cdot A = \underline{23,529N/mm^2} \quad (D.4)$$

$$\sigma_{wa} = \frac{1}{2} \cdot \frac{E}{1-\nu} \cdot \alpha \cdot (\zeta_a - \zeta_i) \cdot B = \underline{-20,9871N/mm^2} \quad (D.5)$$

6.2.3 Vergleich der Spannung.

$$\sigma_i = \sigma_{wi} + \sigma_{vi} = \underline{98,329N/mm^2} \quad (D.6)$$

$$\sigma_a = \sigma_{wa} + \sigma_{va} = \underline{19,1029N/mm^2} \quad (D.7)$$

$$\rightarrow \sigma_i, \sigma_a < K$$

Werkstoffauswahl: 1.4571 \rightarrow W2

W2 – Austenitische und austenitisch-ferritische Stähle

2.1

Stahl 1.4571, nach Tabelle 1a bis 1c geeignet Beständigkeit gegen Interkristalline Korrosion bis 400°C (W2 Tafel 7)

6.2.1

Nahtloses Rohr mit Wanddicke > 5,6 mm \rightarrow Abnahmeprüfzeugnis 3.2 nach DIN EN 10204

Kopf Kondensatabscheider

Tabelle D.2.: Übersicht Berechnungsparameter

D1	56 mm	S	1,5 (nach B0, A7)	c2	0	
P	200 bar	se	15 mm	E (200°C)	194000	N/mm ²
K (100°C)	166 N/mm ²	c1	0 mm		17,5 × 10 ⁻⁶	1/K
Ceff	0,368	t	24,3 mm	v	0,66	
smin	10,63 mm	hmax	26,4	g	0,21 mm	
Verschw. Rohre		n	3	di	6mm	
		da	10			

Berechnungen nach B5 - Ebene Böden und Platten nebst Verankerung: 1. Geltungsbereich

$$\frac{s_e - c_1 - c_2}{D} = 0,268 \geq 0,098 = \sqrt[4]{0,0087 \cdot \frac{P}{E}} \quad (\text{D.8})$$

$$\frac{s}{D} = 0,268 \leq \frac{1}{3} \quad (\text{D.9})$$

4. Verschwächungen

Belastungsfläche Rohrkraft $Ar = 21 \text{ mm} \cdot 24,249 \text{ mm} = 509,3 \text{ mm}^2$

Nach B5 Formel 21:

$$F_r = \frac{d_i^2 \cdot \pi \cdot p_i}{40} = \underline{568,48 \text{ N}} \quad (\text{D.10})$$

$Fr/Ar = 1,11 \text{ N/mm}^2$

Minimale Schweißnahtdicke Rohre $g = 0,21 \text{ mm}$ (nach B5-6.7.1.3)

6.7.1.5

$$s = C \cdot \sqrt{\frac{D_1^2 - n \cdot d_i^2}{v} \cdot \frac{p_i \cdot S}{10K}} + c_1 + c_2 = \underline{10,63 \text{ mm}} \quad (\text{D.11})$$

$$v = \frac{t - d_a^*}{t} = \underline{0,5876} \quad (\text{D.12})$$

$$d_a^* = \max \left\{ d_a - 2 \cdot s_t \cdot \left(\frac{E_t}{E} \right) \cdot \left(\frac{K_t}{K} \right) \left(\frac{l_w^*}{s} \right); \frac{d_a}{1,2} \right\} = \underline{6mm; 8,3mm} \quad (D.13)$$

6. Berechnungen Ausführung nach B5 - Tafel 1b) geschmiedeter Boden

C = 0,35

$$\rightarrow s \leq s_e$$

Material: W2 - Austenitische und austenitisch-ferritische Stähle

6.3 Stäbe und Schmiedestücke → Abnahmeprüfzeugnis 3.1

Boden Kondensatabscheider

Mindestdicke 15 mm. Allerdings Aufbringung zusätzlichen Materials durch eine Steigung von 10°.

Tabelle D.3.: Übersicht Berechnungsparameter

D1	56 mm	S	1,5 (nach B0, A7)	c2	0
P	200 bar	se(min)	15 mm	E (200°C)	194000 N/mm ²
K (100°C)	166 N/mm ²	c1	0 mm		17,5*10 ⁻⁶ 1/K
Ceff	0,351				
smin	8,354 mm	hmax	26,4		
A	2463 mm ²	AA	12,56 mm ²	Ca	1,0025608
Verschw.	Rohre	n	3	di	6mm
		da	10		

Reaktor

Wandung Reaktor

Berechnungen nach B10

Tabelle D.4.: Übersicht Berechnungsparameter

D1	56 mm	S	1,5 (nach B0, A7)	c2	0	
P	200 bar	se(min)	15 mm	E (200°C)	194000	N/mm ²
K (100°C)	166 N/mm ²	c1	0 mm	α	$17,5 \times 10^{-6}$	1/K
Ceff	0,351					
smin	8,354 mm	hmax	26,4			
A	2463 mm ²	AA	12,56 mm ²	Ca	1,0025608	
Verschw.	Rohre	n	3	di	6mm	
		da	10			

Tabelle D.5.: Übersicht Berechnungsparameter

Da	21,3 mm	S	1,5 (nach B0, A7)	c2	0	
P	200 bar	se	3,2 mm	E (500°C)	165000	N/mm ²
K (500°C)	129 N/mm ²	c1	0,32 mm	α	19×10^{-6}	1/K

6.1 Wandungen ohne nennenswerte Temperaturdifferenz

$$s = \frac{D_a \cdot p}{23 \frac{K}{S} - p} + c_1 + c_2 = \underline{2,71 \text{ mm}} \quad (\text{D.14})$$

6.1.2 Vergleichsspannungen

$$\sigma_{vi} = \frac{p \cdot (D_a + s_e)}{23s_e} = \underline{66,57 \text{ N/mm}^2} \quad (\text{D.15})$$

$$\sigma_{va} = \frac{p \cdot (D_a - 3s_e)}{23s_e} = \underline{31,79 \text{ N/mm}^2} \quad (\text{D.16})$$

6.2.2 Annahme: Maximale Temperaturdifferenz über die Wand von 10 K

A = 1,11811 (nach B10 - Gleichung 6)

B = -0,88189 (nach B10 - Gleichung 7)

$D_a/D_i = 1,4295$

$$\sigma_{wi} = \frac{1}{2} \cdot \frac{E}{1 - \nu} \cdot \alpha \cdot (\zeta_a - \zeta_i) \cdot A = \underline{25,04 \text{ N/mm}^2} \quad (\text{D.17})$$

$$\sigma_{wi} = \frac{1}{2} \cdot \frac{E}{1-\nu} \cdot \alpha \cdot (\zeta_a - \zeta_i) \cdot B = \underline{-19,75N/mm^2} \quad (D.18)$$

6.2.3 Vergleich der Spannung

$$\sigma_i = \sigma_{wi} + \sigma_{vi} = \underline{91,61N/mm^2} \quad (D.19)$$

$$\sigma_a = \sigma_{wa} + \sigma_{va} = \underline{12,04N/mm^2} \quad (D.20)$$

$\rightarrow \sigma_i, \sigma_a < K_{500 C}$
Werkstoffauswahl: 1.4571 \rightarrow W2

W2 – Austenitische und austenitisch-ferritische Stähle

2.1

Stahl 1.4571, nach Tabelle 1a bis 1c geeignet Beständigkeit gegen Interkristalline Korrosion bis 400 °C (W2 Tafel 7) \rightarrow Betriebstemperatur vorerst nicht über 400 °C

6.2.1

Nahtloses Rohr mit Wanddicke < 5,6 mm \rightarrow Abnahmeprüfzeugnis 3.1 nach DIN EN 10204.

Flanschverbindung

Standardflansche

- Nenndruck liegt nach DIN-EN 1092-1 (Tabelle G.24, Seite 124) bei Berechnungstemperatur (500°C) für die Druckklasse PN 320 bei 240,7 bar und ist damit größer als der Berechnungsdruck (200 bar)
- Drucksteigerung über 360 bar (1,5 x 240 bar) wird ausgeschlossen
- Weichstoff Flachdichtung mit Ummantelung \rightarrow Mittlere Festigkeit \rightarrow $R_{p,Schraube}/R_{p,Flansch} \geq 1,4 \rightarrow R_{p,Schraube,min} = 294 N/mm^2$

- Schrauben und Muttern nach DIN EN ISO 4017, A4, Festigkeitsklasse 70
→ $R_{p,Schraube} 450 \text{ N/mm}^2$
- Überwiegend nichtzyklisch – Veränderungen in der Spannung nur bei Anfahren der Anlage, bzw. Parameterwechsel
- über $120 \text{ }^\circ\text{C}$ → Wärmeausdehnungsunterschied $< 10/$

P.Z. 3.1: Nach AD2000, W9, 2.1.5 und 2.4 ist die Güteeigenschaft gemäß W2 zu erbringen.

Blindflansch

Tabelle D.6.: Berechnungsparameter für Blindflanschverbindung

Parameter		Einheit
D_i	14,9	mm
D_1	90	mm
c_1	1,5	mm
C	0,35	
A_{versch}	28,27	mm^2
C_{A1}	1,1	
C_{eff}	0,38	
s_{min}	18	mm
s_{eff}	26	mm

Eingeschweißte Rohre

Berechnung nach B1

Geltungsbereich nach B1.1:

$$\frac{D_a}{D_i} = 1,67 \text{ bzw. } 1,7 < 1,7 (D_a < 200 \text{ mm}) \quad (\text{D.21})$$

Tabelle D.7.: Berechnungsparameter eingeschweißte Rohre 10 mm

Parameter	Einheit	
D_a	10	mm
D_i	6	mm
s_e	2	mm
D_a/D_i	1,67	
c_1	0,2	mm
c_2	0	mm
v	1	
p	200	bar
$K (500^\circ\text{C},\text{HF})$	100	N/mm^2
S	1,5	
s_{min}	1,51	mm

Tabelle D.8.: Berechnungsparameter eingeschweißte Rohre 6 mm

Parameter	Einheit	
D_a	6	mm
D_i	4	mm
s_e	1	mm
D_a/D_i	1,5	
c_1	0,2	mm
c_2	0	mm
v	1	
p	200	bar
$K (100^\circ\text{C},\text{HF})$	166	N/mm^2
S	1,5	
s_{min}	0,7	mm

Berechnung des Prüfdrucks

Zerstörungsfreie Prüfung und Arbeitsprüfungen nach Tafel 1b, HP0

Reaktor

$$F_P = 1,25 \cdot \frac{210}{129} = 2,035 \quad (\text{D.22})$$

$$p_p = 2,035 \cdot 200 \text{ bar} = 406,97 \text{ bar} \quad (\text{D.23})$$

Tabelle D.9.: Prüfdruck Reaktor

Da	21,3 mm	S	1,5 (nach B0, A7)	c2	0	
P	200 bar	se	3,2 mm	E (500°C)	165000	N/mm ²
K (500°C)	129 N/mm ²	c1	0,6 mm	α	19×10^{-6}	1/K

Tabelle D.10.: Prüfdruck Abscheidebehälter

Da	76 mm	S	1,5 (nach B0, A7)	c2	0 (nach	
P	200 bar	se	10 mm	E (200°C)	186000	N/mm ²
K (100°C)	166 N/mm ² (HF)	c1	1,25 mm	α	17,5 x 10 ⁻⁶	1/K

$$F_p = 1,25 \cdot \frac{190}{166} = 1,431 \quad (\text{D.24})$$

$$p_p = 1,431 \cdot 200 \text{ bar} = 286,15 \text{ bar} \quad (\text{D.25})$$

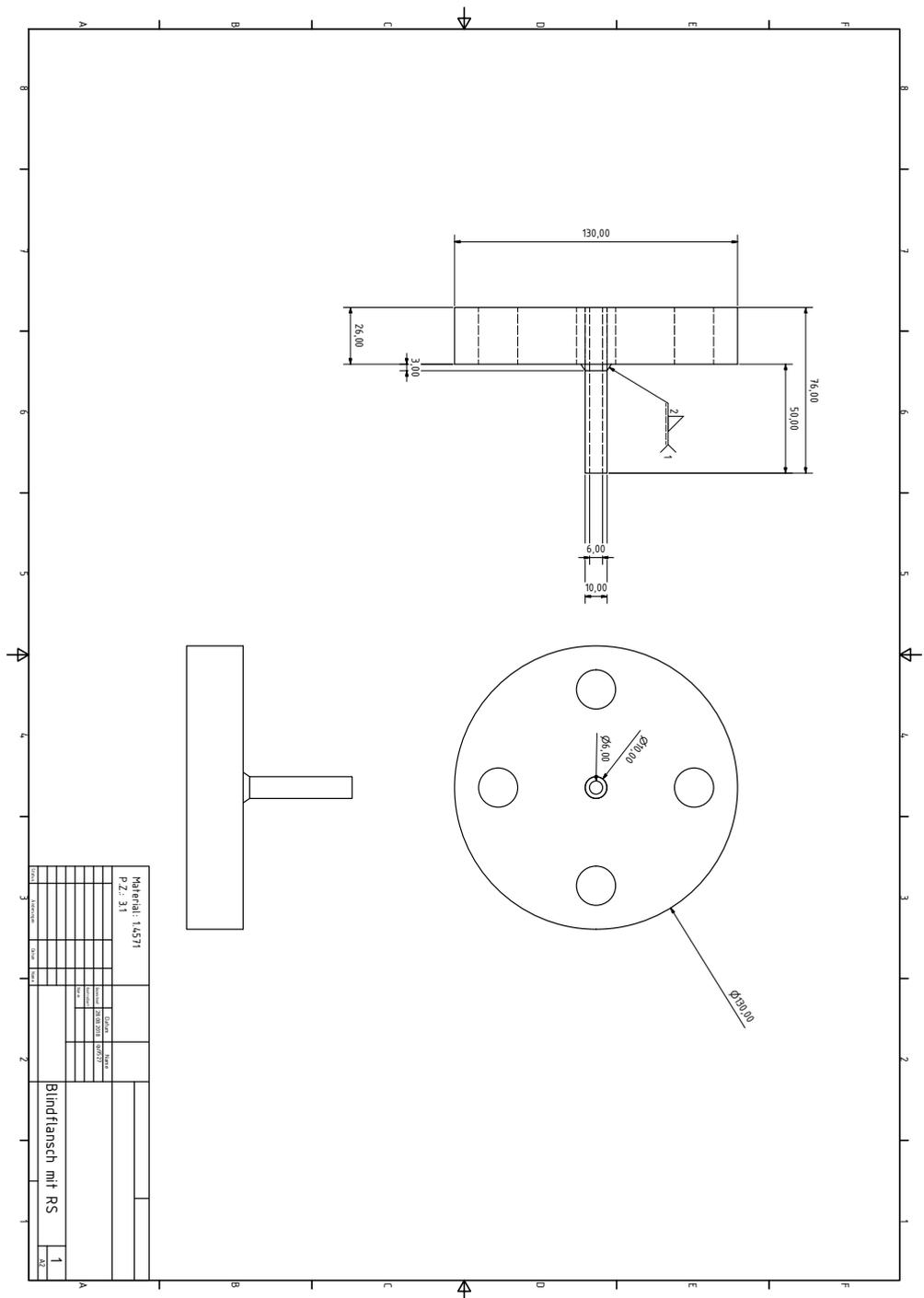


Abbildung D.4.: Reaktor Blindflansch

