

**Einfluß von Kolloidbestandteilen des Erdöls auf das thermische  
und hydrothermische Verhalten von Destillationsrückständen**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades eines  
Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Esteban Castellanos  
aus Peru

genehmigt von der  
Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung  
3. August 1989

EINFLUSS VON KOLLOIDBESTANDTEILEN DES ERDÖLS AUF DAS  
THERMISCHE UND HYDROTHERMISCHE VERHALTEN VON  
DESTILLATIONSRÜCKSTÄNDEN.

Dissertation  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von  
Dipl.Ing. Esteban Castellanos  
aus Peru

genehmigt von der  
Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung: 3.August.1989

Gedruckt mit Unterstützung des Deutschen Akademischen  
Austauschdienstes.

Referent: Prof. Dr. H.J. Neumann.  
Korreferent: Prof. Dr. H.H. Oelert.

## Vorwort

Meinen Eltern gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1986 bis Anfang 1989 im Institut für Erdölforschung in Clausthal-Zellerfeld unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.J. Neumann durchgeführt. Meinem verehrten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Neumann gilt mein herzlichster Dank für die Anregungen, wertvollen fachlichen Diskussionen und Betreuung der vorliegenden Arbeit. Herrn Prof. Dr. H.H. Oelert danke ich für die Übernahme des Korreferats, für die fachlichen Anregungen und sein förderndes Interesse.

Herrn Dr. Ing. I. Rahimian bin ich sehr zu Dank verpflichtet für seine freundliche Unterstützung und seine Diskussionsbereitschaft. Herrn Dr. Kopsch, Herrn Prof. Dr. Severin, Herrn Dr. V. Meyn und Herrn Prof. Dr. Riepe danke ich für die freundliche Unterstützung im Bereich der Analytik.

Außerdem danke ich den Mitarbeiter der Abteilung Verarbeitung und Anwendung für ihrer Unterstützung.

Mein herzlichster Dank gilt Herrn W. Otto und den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt sowie Herrn W. Schmelzer und den Mitarbeitern der elektronischen Werkstatt für die freundliche Unterstützung beim Bau der Versuchsapparatur.

Meinen Kolleginnen und Kollegen im Institut für Erdölforschung danke ich für die freundliche Zusammenarbeit.

Mein besonderer Dank gilt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die finanzielle Unterstützung mittels eines Promotionsstipendiums und für meinen Aufenthalt in Deutschland.

## Abstract

Cantellanos, Esteban.

Einfluß von Kolloidbestandteilen des Erdöls auf das thermische und hydrothermische Cracken von Destillationsrückständen.

Mit Essigsäureethylester können Asphaltene und Harze aus Erdölen abgetrennt werden, sodaß leichtsiedende Fraktionen mit geringerer Viskosität, sowie niedrigerem Metall- und Schwefelgehalt aus Schwerölen und Rückständen gewonnen werden.

In letzter Zeit gibt es ein steigendes Interesse am thermischen Cracken aufgrund der Verbesserungen in der Reaktorauslegung, besserer Prozeßkontrolle und geringerer Kosten. Unter thermischem Cracken versteht man die Aufspaltung von höher siedenden Erdöldestillaten und Rückständen in leichtere, flüssige Produkte unter Anwendung hoher Temperatur.

Mit thermischem Hydrocracken werden die Vorteile von thermischen und hydrierenden Verfahren gesucht, da dieser Prozess keine Probleme mit Katalysatorgiften hat. Die Anwesenheit von Wasserstoff begrenzt die Kondensationsreaktionen und verlangsamt die Asphaltenausfällung.

In dieser Arbeit wurde der Einfluß der Kolloidbestandteile auf das thermische und hydrothermische Cracken von Erdöldestillationsrückständen untersucht, vorwiegend die Erzeugung von Gas, Koks, Asphaltenen, Harzen, Aromaten und gesättigten Kohlenwasserstoffen, sowie der Gehalt an Metallen (Ni, V) und Schwefel. So wurde gezielt versucht, eine weitgehende Kenntnis über die Produkte und Einsatzöle zu erreichen. Dafür wurden folgende Analysen durchgeführt: Destillation bis 200°C, mittlere relative Teilchenmasse, Elementanalyse (C,H), Gasanalyse, gravimetrische Bestimmung von Koks, Thermogravimetrie, Dünnschichtchromatographie (Iatroscan TLC-FID), ICP Analyse von Ni, V, S, Viskosität. Der Koks aus ausgewählten Versuchen wurde mittels Infrarotspektroskopie und Festkörper NMR Messungen charakterisiert.

Für die Versuche wurde ein Batch-Autoklav mit 104 ml Volumen und Kühlung, ausgelegt für 500°C und 500 bar, 1 Hz Schüttelbewegung verwendet.

Der Temperatureinfluß wurde für die Rückstandsöle Kuwait und Laguna, sowie für ihre entasphaltierten Öle untersucht. Es wurden drei Temperaturen angewendet: 400, 425, 450°C bei Verweilzeiten von 0, 20, 40, 80, 120 min. Dieselben Bedingungen und 68 bar (kalt) H<sub>2</sub>-Druck wurde für das thermische Hydrocracken verwendet.

Die kinetischen Berechnungen weisen auf ein schnelleres Cracken der entasphaltierten Öle hin. Es wurde gefunden, das Wasserstoff in Abwesenheit der Kolloidbestandteile vom Öl besser aufgenommen wurde.

INHALTSVERZEICHNIS	1
1. Einleitung	3
2. Problemstellung	4
3. Stand der Kenntnisse und theoretische Grundlagen	4
3.1 Zusammensetzung des Schweröles	4
3.1.1 Struktur des Erdöles	5
3.1.2 Metallverbindungen	7
3.2 Prozesse der Schwerölverarbeitung	8
3.3 Thermisches Cracken	11
3.4 Katalytisches Cracken	15
3.5 Thermisches Hydrocracken	15
3.6 Katalytisches Hydrocracken	15
3.7 Entasphaltierung	19
3.8 Prozesskopplungen	21
4. Experimenteller Teil	23
4.1 Entwurf und Aufbau der Versuchsapparatur	23
4.1.1 Laborreaktor-Entwurf	23
4.1.2 Beschreibung der Apparatur	26
4.2 Charakterisierung der Einsatzöle	29
4.3 Auswahl der Versuchsbedingungen und Versuchsplanung	33
4.4 Analytische Methoden	36
4.4.1 Gaschromatographie und Bestimmung der Gasmenge	36
4.4.2 Elementanalytische Bestimmung	38
4.4.3 Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) - Atom-Emissions-Spectroscopy (AES) - Bestimmung von Metallen	39
4.4.4 Dampfdruck-Osmometrie	40
4.4.5 Thermoanalyse	40
4.4.6 Dünnschicht-Chromatographie mit Flammenionisationsdetektor	42
4.4.7 Infrarotspektroskopie	45
4.4.8 Festkörper NMR-Spektroskopie	46
4.5 Versuchsablauf	47
4.5.1 Vorbereitung der Apparatur	47
4.5.2 Einstellung der Versuchsbedingungen	48
4.5.3 Probenentnahme	48
4.5.4 Aufarbeitung der Produkte	49
5. Ergebnisse und Diskussion	50
5.1 Thermisches Cracken von Kuwait-, Laguna- und entasphaltierten Ölen	50
5.1.1 Koks, Gas, Asphaltene, Harze, Gesättigte und Aromaten; Kinetik	51
- Kuwait-Öl	51
- Laguna-Öl	58
- Kinetik	60
5.1.2 Metall- und Schwefelgehalte	62
- Kuwait-Öl	63
- Laguna-Öl	67
5.1.3 Mittlere relative Teilchenmasse und H/C Verhältnis	69
5.1.4 Produktöl -200°C, Viskosität und Thermogravimetrie des Öles	71
5.2 Thermisches Hydrocracken in Kuwait-, Laguna- und entasphaltierten Ölen	73
5.2.1 Koks, Gas, Asphaltene, Harze, Paraffine und Aromaten; Kinetik	77
- Kuwait-Öl	77

- Laguna-Öl	83
- Kinetik	85
5.2.2 Wasserstoffaufnahme und Verteilung des aufgenommenen Wasserstoffes	87
5.2.3 Metall- und Schwefelgehalte	91
- Kuwait-Öl	91
- Laguna-Öl	94
5.2.4 Mittlere relative Teilchenmasse und H/C Verhältnis	94
5.2.5 Produktöl -200°C und Thermogravimetrie des Öles	96
6. Vergleich zwischen thermischem Cracken und thermischem Hydrocracken	98
7. Thermisches Hydrocracken von Asphaltene und Harzen	99
7.1 Asphaltene aus Kuwait-Öl	100
7.2 Asphaltene aus Laguna-Öl	102
7.3 Harze	103
8. Charakterisierung des Kokes	103
8.1 C/H Bestimmung und Infrarotmessungen	104
8.2 Aromatizität mittels Festkörper <sup>13</sup> C-NMR Spektroskopie und Diskussion der Verkohlung	106
9. Folgerungen aus den Untersuchungsergebnissen	108
10. Zusammenfassung	109
11. Literatur	
12. Anhang	
12.1 Hinweise für die Reaktorauslegung	
12.2 Kohle-Öl Mischungen als möglicher Einsatz für thermische Prozesse	
12.3 Versuchsergebnisse	
12.4 Abbildungen für Laguna-Öl	

## 1. Einleitung.

Die durchschnittliche Dichte in °API der zukünftig zu verarbeitenden Öle (ohne diejenigen aus dem Ostblock und der VR China) wird - von 32.5 °API im Jahre 1983 zu 31.5 °API im Jahre 1995 (1) zurückgehen.

Das heißt, daß es einen Trend zu rückstandsreicheren Ölen gibt. Parallel dazu ist eine Verringerung des Bedarfes an schwerem Heizöl erkennbar (für Westeuropa von 200.0 Mio t im Jahre 1980 auf 90.4 Mio t im Jahre 1995). Dagegen es ist eine steigende Nachfrage nach leichten Flüssigprodukten wie Benzin und Düsenkraftstoffe zu erwarten (für Westeuropa von 124.3 Mio t im Jahre 1980 auf 132.8 Mio t im Jahre 1995 (2)).

Schweröle haben relativ niedrige H/C-Atomverhältnisse, hohe Metallgehalte, hohe Anteile an Destillationsrückständen, erhöhte Schwefel- und Stickstoffgehalte und hohe Gehalte an Asphaltene. Es gibt jedoch große Reserven von Schweröl ( $30 \cdot 10^9$  t bis  $75 \cdot 10^9$  t) im Vergleich zu Erdöl ( $88 \cdot 10^9$  t) (3).

Nach seiner Dichte wird Erdöl folgendermaßen klassifiziert (4):  
Größer als  $1000 \text{ kg/m}^3$  (weniger als 10 °API) für extra schweres Öl,  
 $1000-920 \text{ kg/m}^3$  (10-22.3 °API) für Schweröl,  $920-870 \text{ kg/m}^3$  (22.3-31.1 °API) für Mittelöl, weniger als  $870 \text{ kg/m}^3$  (größer als 31.1 °API) für Leichtöl.

Aus den erwähnten Daten erkennt man die Wichtigkeit einer Konversion von schweren Ölen zu wertvolleren leichten Ölen. Dabei sollen Schwefel, Sauerstoff, Stickstoff und Metalle (Ni, V) ohne große Kosten entfernt werden.

In der folgenden Tabelle sind (5) die dafür geeigneten Prozesse sowie deren Konversionsgrade und Bedeutung zu ersehen.

Tabelle 1. Übersicht der Verfahren zur Konversion von Schwerölen.

Verfahren	Erzielbare Konversion (%)	Anzahl der Anlagen (Welt)	Kapazität (Barrel pro Tag)
Katalytische Crackverfahren	30-70	59	1.818.000
Thermische Verfahren	30-80	>200	>4.500.000
Katalytische Hydrierverfahren	60-90	8	245.000
Nichtkatalytische Hydrierverfahren	75-95	1	3.500

Die rein thermischen Prozesse sind sehr flexibel und unabhängig von den Einsatzstoffen, erzeugen aber einige Rückstände, nämlich koksartige Produkte und Gase, die nicht marktgerecht sind.

Aus diesem Grund wurden viele Arten von Hydroprozessen entwickelt, das heißt die Anwendung von Wasserstoff mit und ohne Katalysatoren. Obwohl neue Prozesse, wie Asphaltene Bottom Cracking der Chiyoda Chemical Engineering & Construction Company (6), mit Cracken der Asphaltene im Öl eine Standzeit des Katalysators in Bezug auf Metallablagerungen für mehr als 4000 Stunden haben, ist allgemein die Deaktivierung des Katalysators noch immer ein Problem.

Bei der Hydrierung wird auch die Qualität und das Verhältnis Wasserstoff zu Kohlenstoff durch die folgenden Reaktionen verbessert :

1. Hydrierung und Dehydrierung.
2. Hydrocracken und Kondensation.
3. Isomerisieren und Wasserstofftransfer.
4. Entschwefelung.
5. Entstickung und Sauerstoffentfernung.
6. C1-C3 Gas Produktion.

## 2. Problemstellung und Zielsetzung.

Im Jahre 1974 wurde im Institut für Erdölforschung eine Fällung von Asphaltene und Erdölharzen mit Essigsäureethylester entwickelt (7). Als logische Folge wurde danach ein kontinuierliches Verfahren zur Entasphaltierung schwerer Erdöldestillationsrückstände mit Essigsäureethylester oder CO<sub>2</sub> ausgelegt (8). Da der Einsatz von geeigneten Ölen für Raffinerieprozesse wie Katalytisches Cracken und Hydrocracken mit neuen Katalysatoren sehr erwünscht ist, wurde mit Essigsäureethylester entasphaltiertes Öl und mit verschiedenen Konzentrationen der Erdölkolloide vorbereitetes Öl im Rahmen des Hydrotreating Verfahrens hydriert (9).

In letzter Zeit gab es ein erneutes Interesse an thermischen Prozessen (10) aufgrund von Verbesserung der Auslegung von Reaktoren, besserer Kontrolle der Prozesse und geringeren Kosten (11). Auch thermische Prozesse in Anwesenheit von Wasserstoff haben dank ihrer guten Konversion (Tabelle 1 - Einleitung) an Bedeutung zugenommen, so daß es zur Zeit eine Fülle von neuen Prozessen gibt: Thermisches Hydrocracken, Hydrovisbreaking, Hydroxylyse und Donor Solvent als wichtigste.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen Beitrag zum Verständnis des thermischen Einflusses, mit und ohne Wasserstoff, auf die Rückstände von Kuwaitöl, Schweröl Laguna und deren mit Essigsäureethylester entasphaltierten Öle zu liefern. Es wurde ein Schüttel-Batchreaktor verwendet. Die Parameter für die Reaktionen waren: T= 400,425,450 °C, t= 0,20,40,80,120 min, P<sub>H2</sub>(kalt)= 68 bar. Ausserdem wurden Asphaltene und Erdölharze thermisch hydriert, sowie der Einfluß des Druckes bestimmt.

Um den Reaktionsablauf zu verfolgen, wurden zu jedem Versuch die mittlere relative Teilchenmasse, Elementanalyse, Gasanalyse, Koksproduktion, destillierbare leichte Öle (unter 200°C oder bis 200°C), thermogravimetrisches Siedeverhalten, Gehalt an Asphaltene, Harzen, Gesättigten, Aromaten, Maltenen (Dünnschichtchromatographie -Iatrosan), Gehalt an Metallen und Schwefel (ICP) bestimmt.

Zur Analyse des Rückstandes wurden Infrarot-Analyse und Festkörper-NMR verwendet.

Der Arbeitsplan sieht die Behandlung der folgenden Teile vor:

- Technologie der Prozesse für Schwerölverarbeitung: Thermisches Cracken, katalytisches Cracken, thermisches Hydrocracken, katalytisches Hydrocracken, Entasphaltierung.
- Angewandte analytische Methoden für die Produktöle: Stoffdaten und Fraktionierung.
- Entwurf und Aufbau der Versuchsapparatur sowie Versuchsplanung.
- Ergebnisse der Versuche und Folgerungen für spätere Arbeiten.
- Ferner sollen hier Untersuchungen von Koks, Hinweise für die Reaktorauslegung sowie die Herstellung des möglichen Einsatzes von Kohle-Öl Mischungen vorgestellt werden.

### 3. Stand der Kenntnisse und theoretische Grundlagen.

#### 3.1. Zusammensetzung des Erdöles.

Erdöle enthalten vorwiegend drei Kohlenwasserstoffgruppen : Paraffine, Naphthene und Aromaten (Olefine entstehen erst während der Verarbeitung). Außerdem befinden sich in Ölen Heteroverbindungen (12) von:

- Stickstoff: Aromatische Moleküle mit basischem Verhalten wie die Pyridin homologen/Chinolin homologen oder die mit neutralem Verhalten wie die Derivate des Carbazols, Indols, Chinolins. Es gibt auch Stickstoff in Porphyrin-Komplexen, meistens mit Asphaltene assoziiert und mit ca. 20 % des gesamten Stickstoffes.
- Schwefel: Hauptgruppen sind Alkanthiole, Thioalkane, Thiocycloalkane, Thiophenderivate. In Asphaltene ist Schwefel am häufigsten als Benzothiophen enthalten (13), aber es wurden auch Asphaltene als schwefelverbrückte Polymere vorgestellt.
- Sauerstoff: Vorwiegend als Naphtensäuren. Sauerstoff befindet sich auch in Asphaltene in Hydroxyl-, Chinon- oder Carboxyl-Gruppen (14).

Die Konzentration der erwähnten Heteroverbindungen nimmt mit zunehmendem Siedepunkt der Erdölfractionen zu, aber für Stickstoff und

Sauerstoff ist die Gesamtkonzentration nicht hoch, das heißt zwischen 0.1-0.5 Gew.%. Für Destillationsrückstände wurde bis 2.5 Gew.% für Stickstoff und 1.35 Gew.% für Sauerstoff gefunden. Der Schwefelgehalt ist sehr unterschiedlich (in Rückständen bis 8 Gew.%) (15).

#### 3.1.1. Struktur des Erdöles

Erdöl ist ein Kolloidsystem, in dem Asphaltene und Erdölharze in einem Dispersionsmittel kolloidal dispergiert sind (16). Diese Kolloidbestandteile wurden von Neumann durch Ultrafiltration nachgewiesen.

Die Asphaltene sind nur in Anwesenheit von Harzen im Dispersionsmittel-Öl gelöst (17).

Moleküle mit mehr als 35-40 Kohlenstoffatomen nehmen in Erdölen mit steigendem Molekular-Gewicht in der Aromatizität sowie an Heteroatom- und Metallgehalt zu. In Anwesenheit von polaren Gruppen oder polyaromatischen Ringen haben diese Moleküle Assoziationsneigungen.

Asphaltene sind nach den Normen Bestandteile des Erdöles, die mit Pentan, Hexan oder Heptan ausfallen (Asphaltene C5, C6 oder C7). Die Asphaltene sind in Benzol löslich. Harze sind Bestandteile des Erdöles, die mit Propan ausfallen und in Pentan löslich sind (18).

Gemäß Neumann sind beide Kolloidgruppen polydisperse, resoluble und sphärische oleophile Mizellkolloide: Die Asphaltene bleiben auf Filtern mit mittleren Porendurchmessern zwischen 35 und 10 nm, Harze unter 10 nm (19).

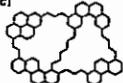
Asphaltene werden durch Dipolkräfte zusammengehalten und enthalten O-, S-, N-Verbindungen, Salze und Porphyrine. Die Teilchen von Harzen sind durch Dispersionskräfte zusammengehalten und bestehen fast ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen mit geringen Anteilen an S- und N- Verbindungen.

Speight (20) hat folgende hypothetische Strukturen aus unterschiedlichen Studien wiedergegeben:

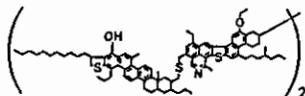
A. Grosse polynukleare aromatische Systemen:



B. Kleinere polynukleare aromatische Systemen: (geschlossene)



C. Lineare polymer-Typ polynukleare aromatische System:



D. Schwefel-Typ polymer System:

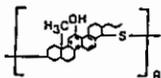


Abb. 1: Verschiedene vorgeschlagene Strukturen für Asphaltene (20).

Yen hat ein Asphaltmodell entwickelt, das (21) mit anderen spektroskopischen Methoden verglichen werden kann. Obwohl dieses aus Röntgenuntersuchungen entwickelte System (22) einige Unvollkommenheiten hat, wird es als sehr wirklichkeitsnah angesehen (23): Der Grundkörper oder das Asphaltmolekül hat einen Schichten-aufbau, das mit anderen Schichten zusammengehalten wird durch Bindungen Donator  $\pi \rightarrow \pi$  Akzeptor, Wasserstoffbindung, kovalente Bindung zwischen den aliphatischen Substituenten, donator Bindung zwischen Metallen (Ni, V) und mit sehr ungesättigten aromatischen Teilen durch Van der Waals Kräfte.

Der Zusammenhang zwischen Asphaltene und Harzen in dem Dispersionsmittel-Öl in Form einer Kolloidmizelle wurde im folgenden Bild dargestellt.

Asphalten Mizelle nach Speight

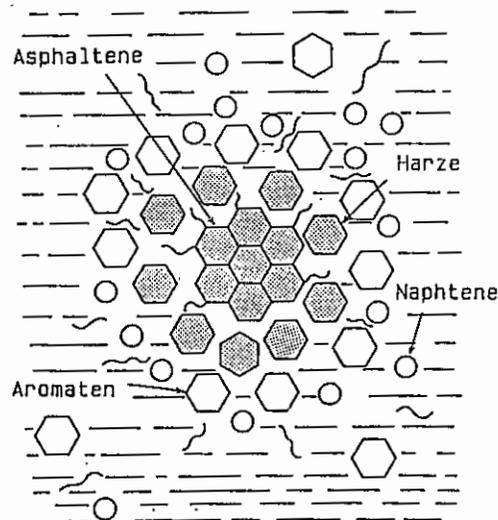


Abb. 2: Asphalten Mizelle nach Speight (20).

Die mittlere relative Teilchenmasse der Asphaltene hängt von der Meßmethode ab. Selbst mit der Dampfdruckosmometrie sind die Ergebnisse mit verschiedenen Lösungsmitteln unterschiedlich. Größenordnungen nach Neumann (18) sind: Durchschnittliche Teilchenmassen für Asphaltene liegen zwischen 5000 und 8000, für Harze zwischen 1000 und 1500.

3.1.2. Metallverbindungen

Die Anwesenheit von Metallen ist sowohl ein Problem für Katalysatoren als auch für die Beständigkeit der Anlagen gegen Korrosion.

Wie bereits in der Tabelle 2 erwähnt wurde, betragen V- und Ni-Konzentrationen in Schwerölen ca. 80-1500 ppm und 10-200 ppm. Die Metalle reichern sich in Destillationsrückständen an (15) und liegen nicht nur in Porphyrinkomplexen vor (24).

Metallkomplexe in Erdölen sind meistens Produkte aus Vanadium, Nickel und Eisen, obwohl es auch geringere Mengen von andere Metallen wie Antimon, Magnesium, Kupfer gibt (25). Die wichtigsten Me-

tallkomplexe sind die mit Vanadium und Nickel und werden als metallische Petroporphyrine und metallische Nonporphyrine unterschieden (26).

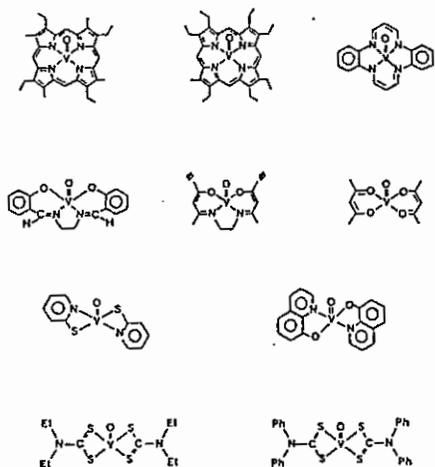


Abb. 3: Mögliche Typen von Vanadyl Porphyrin und Vanadyl Non-Porphyrin in Erdöle und Rückstände (26).

Die metallischen Petroporphyrine sind vor fünfzig Jahren charakterisiert worden, aber die Nonporphyrine sind noch nicht genau identifiziert. Einige Anhaltspunkte sind die folgenden:

1. Sie sind die meist verbreiteten Metallverbindungen in Erdölen und Rückständen,
2. Sie haben ein größeres Molekülmassenspektrum im Vergleich zu Petroporphyrinen,
3. Sie haben mehr polare Strukturen,

Beispiele für wahrscheinliche Modellmoleküle von Petroporphyrinen und Nicht-Porphyrinen sind in Abbildung 3 dargestellt.

### 3.2. Prozesse der Schwerölverarbeitung.

Man versteht unter Schwerölverarbeitung die Konversion von schweren Fraktionen (>343 °C) in leichtere Fraktionen wie Naphta, Kerosin oder Diesel mit folgenden Siedebereichen: 36-232°C, 204-288°C und 204-343 °C.

Konversion ist normalerweise definiert (27) als Prozentsatz mit der Formel:

$$\% \text{ Konversion} = ((F-P)/F) 100$$

F = Volumen (Gewicht) des Einsatzöles oder Volumen (Gewicht) eines Schnittes oberhalb eines gewissen Siedepunktes.

P = Volumen (Gewicht) des Produktöles oberhalb oder unterhalb eines gewissen Siedepunktes.

Basis für die Behandlung des Öles ist die Kenntnis seines Inhalts an Kontaminanten. Dies wird in Tabelle 2 (28) veranschaulicht.

Tabelle 2 Charakteristische Eigenschaften von Schwerölen und Rückstandsölen.

Dichte bei 20°C (g/ml):	0.935-1.075
Viskosität bei 100°C (cm <sup>2</sup> /sec):	20-2000
Rückstandsölanteil: 540°C+(Vol%):	50-100
Schwefelgehalt (Masse %):	2-7
Conradson Koks (Masse %):	10-30
Asphaltene (ppm):	10-40
V (ppm):	80-1500
Ni (ppm):	10-200

Für die Klassifikation der Verfahren, die besonders das Verhältnis H/C verbessern, gibt es eine Einteilung in Kohlenstoff-Abscheider und Wasserstoff-Addierer. Selbstverständlich sind bei den ersten Kopplungen mit Hydrierprozessen in der Regel wegen der Qualitätsanforderungen und der Breite der Produktion notwendig.

Eine allgemeine Klassifizierung der Verfahren zur Konversion von Schwerölen ist (29): Katalytische Crackverfahren, thermische Verfahren, katalytische Hydrierverfahren, nichtkatalytische Hydrierverfahren. Außerdem gibt es noch weitere Möglichkeiten:

## Verfahren und Prozessbeispiele zur Konversion von Rückstandsölen

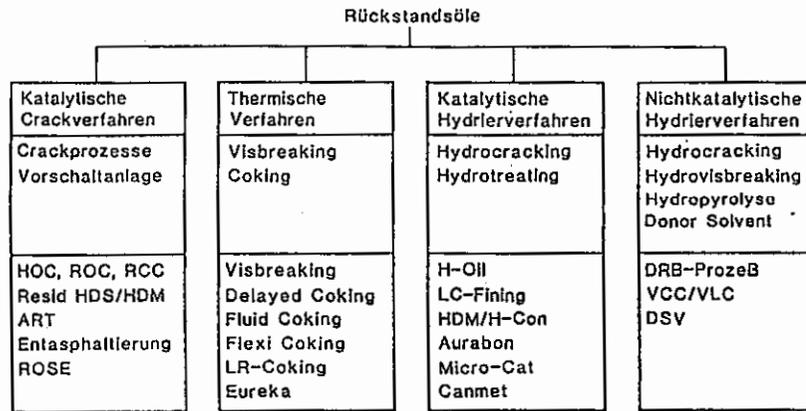


Abb. 4: Verfahren und Prozessbeispiele zur Konversion von Rückstandsölen (30).

Entasphaltierung, Dampfreformierung, Partielle Oxidation, Olefin-Prozesse, Verbrennung. Die ersten fünf Prozesse werden in den folgenden Abschnitten behandelt.

Bei der Verbrennung von Schwerölen gibt es das Problem der Umweltverschmutzung (durch Metalle, Schwefel, polyzyklische Aromaten).

Die Herstellung von Olefinen durch Cracken von Rückstandsölen (31, 12) erfolgt durch eine hohe Spalttemperatur zwischen 700°C und 1000°C. Bekannte Prozesse sind Pyrolyse (760-885°C), Sand Cracker (Lurgi), BASF Wirbelschichtverfahren (mit Koks als Wärmeträger), BASF Wirbelfließverfahren, Dampfpyrolyse (Koppers, Kellog und Hercules Powder), Ube Prozeß, Koks Wärmeträger Prozeß (Kunugi-Kunii). Hochtemperaturprozesse (1400-1700°C) sind Partialverbrennung wie BASF-Tauchflammen mit Wärmeträger: Wulff (feuerfeste Steine), Hoechst-HTP (Verbrennungsgase), Kureha-Chiyoda-UCC (Hochüberhitzter Wasserdampf), Dow (bei dem durch partielle Verbrennung von Wasserstoff Wasserdampf als Trägergas erzeugt wird), Cosmos-Mitsui (geschmolzenes Salz), Paccal Cyclic Thermal Cracking- Petroleum & Chemical Corp. (Rückstand wird zerstäubt in heißen feuerfesten

Mit der partiellen Oxidation wird bei 1300-1500°C Synthesegas erzeugt. Bekannte Prozesse sind die Shell- und Texaco Verfahren.

Beim Steam-Reforming-Verfahren wird der Rückstand mit Wasserdampf in Gegenwart von Katalysatoren in ein wasserstoffhaltiges Gas konvertiert. Toya Eng. Co. bietet einen Prozeß mit  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$  als Katalysator.

### 3.3. Thermisches Cracken.

Unter thermischem Cracken versteht man (32) die Aufspaltung von höher siedenden Erdöldestillaten und -Rückständen in leichte flüchtige Produkte unter Anwendung hoher Temperatur. Die verschiedenen Betriebsbedingungen (33) zum Cracken auf flüssigen Rückstand sind:

Tabelle 3: Betriebsbedingungen für thermische Prozesse.

Prozeß	Temperatur (°C)	Druck (MPa)	Umsatz zu leichten Produkten (Masse %)
Visbreaking	450-480	1.5-1.8	3-12
Cracken	500-520	2-3.5	10-12
Cracken von Gasöl	520-540	3.5-5	15-21
Reformieren von			
Schwerbenzin	525-575	4.5-5.5	18-26

Thermische Prozesse in kommerziellem Maßstab sind: Visbreaking, Delayed Coking, Fluid Coking, Flexicoking, Lurgi-Ruhrgas (LR) Coker, Eureka (Kureha), Asphalt Residual Treating (Art-Engelhard Corp.). Folgende Prozesse sind noch nicht kommerzielle Verfahren: Cherry-P (Osaka Gas und Mitsubishi), Asphalt Coking Treatment in Vacuum (Activ-Nippon Minigas), Wirbelschicht thermische Cracken (KKI-Kobe Steel, Koa Oil Co. und Idemiton Kasan Co.). Die wichtigsten Prozesse sind die ersten vier.

Das Visbreaking (34) ist ein mildes thermisches Verfahren, praktisch ohne Koksbildung, womit die Viskosität der Schweröle verringert wird. Folgende Konfigurationen sind schon verwendet worden:

- Ohne Soaker (Reaktionsgefäß nach dem Ofen): 480 °C, 5 bar, 1-2 min.
- Mit Soakertrommel: 450 °C, 5-15 bar am Ofenaustritt. 430 °C, 5-15

- Mit Soakercoil: 430-450 °C, 30-60 bar am Heateriaustritt. 430-450 °C, 20-50 bar, 5-10 min am Soakercoilaustritt.

Im Visbreaking steigt mit der Crackschärfe bzw. der Konversion:

- der Conradson Koks,
- der Asphaltengehalt,
- die Aromatizität,

Es sinkt die Löslichkeit der Asphaltene.

Coking hat schärfere Bedingungen: Delayed Coking arbeitet bei 490°C und 3-5 bar. Der Koks sammelt sich im Reaktor und wird nach einer Zeit mechanisch entfernt, die Dämpfe verlassen kontinuierlich den Reaktor. Zwei Kammern sorgen für einen halbkontinuierlichen Prozeß.

Fluid Coking und Flexicoking arbeiten in der Wirbelschicht mit Koks als Wärmeträger. Beim Fluid Coking wird der Koksüberschuß ausgeschleust, aber beim Flexicoking wird in zwei Vergasern umgesetzt.

Bei thermischen Crackreaktionen werden C-C und C-H Bindungen gespalten, wobei bevorzugt die Bindungen mit der niedrigsten Bindungsenthalpie reagieren (36):

Tabelle 4: Bindungsenthalpie (kJ/mol) verschiedener Atombindungen.

C-C	Aliphatisch	297
C-C	Aliphatisch am aromatischen Kern	335
C-C	Aromatisch	402
C-H	Aliphatisch	389
C-H	Aromatisch	427
C=C		523
C C		687
H-H		435

Obwohl die Abläufe der einzelnen Reaktionen bekannt sind, läßt sich der Gesamt Ablauf des Crackprozesses wegen der Komplexität von konkurrierenden Reaktionen nicht vorausberechnen.

Zur Zeit versucht man mit intelligenten Computer-Systemen (37) für die thermischen Reaktionen von Paraffinen, Naphthenen, Olefinen und Aromaten die entsprechenden Geschwindigkeiten und Abläufe zu finden.

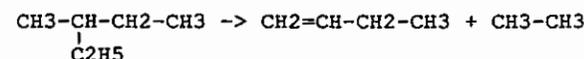
Rice und Kossiakoff (38,39,40,41) entwickelten den radikalischen Mechanismus der thermischen Crackreaktionen, der später weiter erforscht worden ist (42,43,44,45,46,47,48).

Die ersten Reaktionen beim thermischen Cracken sind (49):

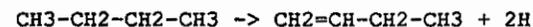
1. Cracken der C-C Bindungen in Ketten der Alkane. Eines der Produkte ist ungesättigt:



2. Cracken von Alkyl-Gruppen in Seitenketten von Isoalkanen:



3. Cracken von H-Atomen und Entstehung von Alkenen oder Aromatisierung von Naphthenen:



Die folgenden Reaktionen 4-7 kommen nicht so häufig vor wie die Reaktionen 1-3:

4. Öffnung mit Cracken von naphthenischen Ringen.
5. Öffnung mit Cracken von aromatischen Ringen. Das benötigt viel Energie.
6. Entstehung von Seitenketten infolge Radikal Verschiebung (Isomerisation).

Außerdem gibt es auch folgende Nebenreaktionen:

1. Polymerisation.
2. Dehydrierung. Zusammen mit den Alkenen werden auch Diene gebildet.

In Bezug auf die Kinetik des thermischen Crackens sind primär zwei Variable zu berücksichtigen, nämlich Temperatur und Zeit. Für Öle kann, da der langsamste und geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt die Dissoziatiön der C-C Bindung ist (32,33,50), die Gesamtreaktion näherungsweise als 1. Ordnung betrachtet werden. So ergeben sich die Geschwindigkeitskonstante k und Reaktionsgeschwindigkeit (dx/dt) zu:

$$k = (1/t) \ln (a/(a-x))$$

$$dx/dt = k (1-x)$$

Wobei:

t = Zeit in Sekunden

a = Prozentueller Anteil der zu Crackenden Komponenten im Ausgangsmaterial.

x = Prozentualer Anteil von a, der in der Zeit t umgesetzt wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit der Temperatur wie die Arrheniusgleichung beschreibt:

$$k = k_0 e^{-(E/RT)}$$

Erdöle sind Systeme, in denen sich Asphaltene und Harze in einem Dispersionsmittel befinden (51). Dispersionsmittel und Harze werden Maltene genannt.

Asphaltene bleiben in Lösung dank des Gehaltes an sogenannten Asphaltenlösern in den Maltenen. Durch thermisches Cracken sinkt die Menge an Maltenen, die Asphaltene verändern sich zusätzlich (52), und ihre Menge nimmt zu. Damit nimmt die Flockungsstabilität des Produktes ab, da die Maltene nicht mehr die Asphaltene lösen können. Die Flockungs-Stabilität wird auch durch Mischungen mit anderen Ölen oder Erdölschnitten verändert (53), wenn dadurch das Verhältnis Asphaltelöser zu Asphaltenfällern zugunsten der letzteren verschoben wird.

Methoden für die Ermittlung der Stabilität sind:

- Heißfiltrationstest von Shell (SHFT), eventuell in Gegenwart von Lösungsmittel.
- ASTM D 1661- US Navy- Kontakt der Oberfläche mit dem Öl.
- Fleckprobe-ASTM D 2781-.
- Flockungsmethoden mit zwei Lösungsmitteln, Flockungszahl mit Xylol/n-Heptan, Verhältnis Löser/Fällern (Aromatisch/Aliphatisch).
- Thermogravimetrische Ermittlung der Oxidationsneigung von Produktölen (54,55).
- Elektronenspinresonanz und Chemielumineszenz, Säurezahl, Bromzahl (56).

### 3.4. Katalytisches Cracken.

Das katalytische Cracken ist eine der wichtigsten Methoden zur Produktion von Benzin mit höherer Oktanzahl und leichteren Schnitten (57). Koks wird dabei am Katalysator abgelagert (ca. 5% bezogen auf die Masse des Einsatzöles) und später mit Luft in einem Regenerator (650-790°C) verbrannt.

Die durchschnittlichen Temperaturen im Reaktor liegen zwischen 480 und 540°C. Das Einsatzöl hat 260-430°C und wird im Wirbelbett oder Wanderbett zusammen mit einem pulverförmigen Katalysator (zur Zeit Zeolithe) in Kontakt gebracht.

Die Konversion wird wie folgt definiert (58):

$$x = 1 - (V_{\text{Produkte}} \cdot 20^\circ\text{C} / T_s < 220^\circ\text{C} / V_{\text{Einsatz}} \cdot 20^\circ\text{C})$$

x = Konversion

V = Volumetrischer Strom

Das heißt, daß die Crackprodukte im Siedebereich von 220 bis 360°C als nichtumgesetzte Substanz angesehen werden. In der Praxis liegt x meist zwischen 70 und 80 %.

Der Metallgehalt von Ölen hat eine negative Wirkung auf den Prozeß: Nickel beeinflußt die Selektivität, und Vanadium reduziert die Aktivität der Katalysatoren (59). Durch Verbesserungen in der Metallurgie, der Prozeßführung und der Katalysatoren ist es heutzutage möglich, einen Metallgehalt für Schweröle von 30 ppm ohne Vorbehandlung zu akzeptieren. Bei 30-50 ppm ist eine Vorbehandlung notwendig. Für Öle mit mehr als 150 ppm Metallgehalt käme eine katalytisch hydrierende Vorbehandlung wegen der Katalysatorvergiftung nicht in Frage, stattdessen ein Entmetallisierungsprozeß oder ein Verkockungsprozeß. Der höhere Metallgehalt im Einsatzöl macht die Verwendung von Metallpassivatoren aus Antimon oder Zinn notwendig, um die Gas- und Koksproduktion vermindern zu können (Phillips Petroleum). Eine andere Möglichkeit ist die Entmetallisierung (Demet III- Atlantic Richfield).

Modelle für das katalytische Cracken wurden 1945 von Alexis Voorhies Jr. (60) und 1953 von Forrest H. Blanding (61) entwickelt, aber die Arbeit von Jacob et al. (62) erklärt am besten die Kinetik bei vielen Einsatzölen (Ten-Lump Model).

In letzter Zeit wurden viele neue Prozesse entwickelt:

Heavy Oil Cracking (HOC-Firma Kellog) - größere Wärmeabfuhr im Regenerator,

Residual Oil Cracking (ROC-Firma Total) - zweistufige Regeneration-,

Residual Crude Oil Conversion (RCC-Firmen Aschland/UOP) - langlebiger Katalysator -,

Allosite Catalytic Cracking (AAC-Firmen Kurushima Group Eng./Sasebo Heavy Industries/Japan Development Consultants) -zwei Stufen: Rohrreaktor und Wirbelschichtreaktor in einer Einheit,

Heavy Oil Treatment (HOT-Firmen Nippon Mining Co./Kashima Oil Co.) - Eisenerz-Katalysator mit Dampf in Wirbelschicht.

Vorschaltanlagen sind:

Resid Hydroentschwefelung (HDS)/ Hydroentmetallisierung, wie Black Oil Conversion, Reduced Crude Desulfurization (BOC/RCD-Firma UOP),

Residual Desulfurization/Vacuum Residue Desulfurization (RDS/VRDS-Firma Chevron),

Resid Hydrodesulfurization (Resid HDS- Firma Gulf),

Resid Fining (Firma Exxon),

Unicracking/HDS (Firma Unocal).

Andere Vorschaltanlagen sind die Überkritische Entasphaltierung von Demex (Firmen UOP/Instituto Mexicano del Petroleo), Pentane Extraction und der Residuum Oil Supercritical Extraction (Rose-Firma Kerr-Mc Gee).

### 3.5. Thermisches Hydrocracken.

Mit diesem Prozeß werden die Vorteile von thermischen und hydrierenden Verfahren gesucht, da dieser Prozeß keine Probleme mit Katalysatorgiften, zuviel Koks und nicht stabilen Produkten hat. Dafür gibt es prinzipiell drei Möglichkeiten: Hydrovisbreaking, Donor-Solvent Verfahren und Hydropyrolyse.

- Hydrovisbreaking. F. Bergius erkannte 1910 (33) daß durch Cracken unter Wasserstoffdruck, ohne Katalysator, die Löslichkeit von Wasserstoff zunimmt (63,64). Allerdings wird mit Wasserstoff der Schwefel des Öles teilweise zu Schwefelwasserstoff reduziert, und dieses Produkt wirkt als homogener Katalysator (64,65,66,67).

Prozesse des Hydrovisbreaking sind:

LC-Fining-Hydrovisbreaking (69): <70 bar/430-470°C,

Canmet (70): 70-240 bar/450-470°C/0.5-5 Gew.% pulverförmige Kohle mit Eisensulfat oder anderen metallischen Salzen,

Veba Combi Cracking (71): 200 bar/430-470°C/<= 2 Gew.% Bayer Masse (Abfall der Aluminiumverarbeitung) oder lignitischer Koks (auch ohne Additiv), Lurgi (72): 120-150 bar/380-420°C.

In letzter Zeit wurden ähnliche Prozesse vorgestellt (73): Tervahl H-Hydrovisbreaking, Tervahl HC Hydrovisbreaking mit löslichem Katalysator oder Slurry.

Le Page et al. (74) stellen einen wahrscheinlichen Reaktionsmechanismus für das thermische Cracken unter Wasserstoff vor. Die Anwesenheit von Wasserstoff (75) begrenzt die Kondensationsreaktionen und verlangsamt die Asphaltenausfällung. Der Wasserstoff wirkt thermodynamisch gegen die Dehydrierung der perikondensierten naphthenaromatischen Gruppen in den schweren Molekülen oder gegen ihre Polymerisation (76). Obwohl es schwierig ist, mit den Verfahrensbedingungen eine Spaltung der Bindung H-H (435 kJ/mol) zu erreichen, vermutet man, daß die Anwesenheit von Radikalen (z.B. von den metallischen Komplexen) eine solche Aktivierung ermöglicht.

- Beim Donor Solvent Prozeß wird ein kondensiertes polyzyklisches aromatisches Produkt teilweise hydriert, in der Reaktion als Quelle für Wasserstoff zugegeben. Die Reaktion mit Tetralin als Donor Solvent wäre:

Alkyl Radikale  
Aromatische Radikale + Tetralin -> Kohlenwasserstoffe  
Asphaltensiche Radikale + Naphthalin.

Bekannte Prozesse sind (77):

Hydrogen Donor Diluent Visbreaking von Exxon (HDDV): 415-480°C/25-30 bar/hydrierter Schnitt 370-540°C aus thermischem oder katalytischem Cracken als Donor Solvent,

Donor Refined Bitumen von Gulf Canada (DRB): 410-460°C/35-55 bar/hydrierter Schnitt im Siedebereich 200-500°C,

Hydrogen Donor Solvent Cracking von Petro-Canada (78): 400-480°C/69 bar/Tetralin.

Arbeiten von Bockrath-Noceti (79), Le Perchec et al (80), Oelert (81) geben eine gute Erklärung zur Rolle des Wasserstoffspenders, sowie zu seiner Bewertung.

- Hydroprolyse. In diesem Prozeß bildet die Gasphase, in der Wasserstoff anwesend ist, die äußere Phase. Hier befindet sich das Öl als feine Tropfen oder Nebel mit Temperaturen höher als 500°C, Drücken kleiner als 100 bar und mit Verweilzeiten von Sekunden.

Es gibt im wesentlichen vier Versuchsentwicklungen der Hydroprolyse:

Universität Utah: 525°C/105 bar/Coil Reaktor (82),

Universität Erlangen: 550-650°C/40 bar/Sprühreaktor (83),

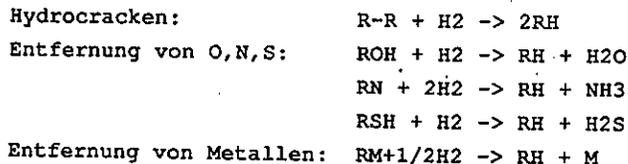
Universität Karlsruhe: 450-500°C Bodentemperatur (600-1000°C Brenntemperatur)/15-25 bar/Sprühreaktor (84),

Dynacracking (Hydrocarbon Research Inc.): 500-700°C/30-40 bar/Wirbelschichtreaktor (85).

Der Reaktionsmechanismus kann durch Modellkomponenten (86,87,88, 89,90,91), über die Verminderung von Koks (92), sowie über die Reaktionen von Wasserstoff unter Hydroprolysebedingungen (93) erklärt werden.

### 3.6. Katalytisches Hydrocracken.

Im Allgemeinen dienen Verfahren mit Wasserstoff und Katalysatoren auch zur Entfernung von Schwefel, Stickstoff und Metallen. Im Fall von Hydrotreating oder auch zum Cracken von großen organischen Molekülen beim Hydrocracken ergeben sich folgende typische Reaktionen (94):



In der Praxis verwendete Katalysatoren sind Nickelmolybdate/ Nickelwolframat, Cobaltmolybdat auf einem sauren Träger: SiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zeolithe. Die wichtigste Funktion des Katalysators (95) ist das Beliefern der Schwerölfraction mit Wasserstoff und das Verhindern der Verkokung, das heißt, daß der Katalysator die polyzyklischen Aromaten hydrieren muß. Leichte Öle entstehen durch thermische Reaktionen. Zusammensetzung und Porosität des Katalysators werden in Hinblick auf Metall- und Schwefelgehalt speziell ausgelegt (96, 97,98,99,100,101).

Hydrotreating Prozesse mit 50-250 bar, 400-440°C sind:

Chevron VRDS oder RDS,

Exxon Residfining,

Gulf HDS,

Shell Bunker Flow,

Union Oil Unicracking oder RDS,

UOP RCD Unibon,

UOP BOC Unibon.

Hydrocracking Prozesse mit 390-470°C, 50-300 bar sind:

Hydrocarbon Research Inc./Texaco H-Oil - Kat. Metalle von Gruppe VIB-VIII,

Lummus/Cities Service LC Fining - Kat. Metalle von Gruppe VIB- VIII,

Petrocanada/Partec Canmet - Kat. subbituminöse Kohle und Eisensulfat,

UOP Aurabon - Kat. Öl-Metalle, Chiyoda Asphaltene Bottom Cracking ABC - Kat. Additive mit Metallen,

National Research Institute for Pollution & Resources Japan HFC - deaktiviertes Hydrotreating Kat.,

Exxon M-Coke - Kat. lösliche Molybdenum-Produkte im entstandenen Koks,

Veba Combi Prozeß - Kat. Lignit und Eisensulfat,

Intevep HDH Prozeß - Kat. Bauxit oder Laterit mit Eisen-Inhalt.

Der Reaktionsmechanismus enthält die Schritte (102): H<sup>+</sup>-Anlagerung an Alkene, Dehydrierung/Hydrierung, Hydrogenolyse.

### 3.7. Entasphaltierung

Das Entasphaltieren ist ein Fällungsverfahren, in dem mittels eines Fällungsmittels Asphaltene und entasphaltiertes Öl (genannt Maltenne) aus Erdöl getrennt werden. In der Praxis werden als Lösungsmittel verwendet: Propan für den Leda Prozeß (33), leichte Alkane wie Propan/i-Butan/n-Butan/n-Pentan/Mischungen in superkritischem Zustand mit dem Öl für den Rose Prozeß (103,35), Propan/Butan, i-Pentan/höhere Kohlenwasserstoffe/Mischungen in superkritischem Zustand mit dem Öl (Rückgewinnung des Fällungsmittels auch in demselben Zustand) für den Demex Prozeß (104), Leichtbenzin (11 Gew.%)

Butan, 30 Gew.% i-Pentan, 47 Gew.% n-Pentan, 12 Gew.% Hexan) für das Doben Verfahren (105). Weitere technische Entwicklungen sind die Anwendungen von überkritischem CO<sub>2</sub> als Verbesserung der Entmetallisierung (General Electric (106)) für den V Gehalt, oder zusammen mit Additiven wie Silikaten/n-Laurylglutaminsäure Dibutylamide/Dibenzylidensorbit (107). Es wird auch entmetallisiert mit sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln wie C1-8 Alkoholen/C2-20 aliphatischen Ethers (108), oder mit Dymethylacetamiden/Aminen (109).

Dazu ist zu sagen, daß bei der Ausfällung von Asphaltene mit Propan auch eine Mischung von polaren Aromaten und Naphthenoaromaten mit ausgefällt werden. Bei Verwendung von Pentan sind die Asphaltene mit polaren Aromaten gemischt. Heptan trennt nur Asphaltene ab (110).

Es wurde auch die Verbesserung der Asphaltbestimmung mit besseren Apparaturen (111) und die Anwendung von Ultraschall studiert (112). Asphaltene und Erdölharze lassen sich aber quantitativ am besten mit Hilfe der Ultrafiltration abtrennen (113).

Erfolgreiche Arbeiten mit Essigsäureethylester wurden unter der Leitung von Neumann im Institut für Erdölforschung, Clausthal, gemacht. So wurde eine Methode zur Bestimmung der Asphaltene und Erdölharze in Bitumen und Rückstandsölen (7) entwickelt, eine Methode, die weitgehend mit Isopropanol, CO<sub>2</sub> und Mischungen aus Alkanen erforscht wurde (114). Auch auf die Prozesse der Erdölverarbeitung läßt sich dieses Verfahren anwenden (8).

Mitchell und Speight fanden eine Korrelation von ausgefälltem Asphaltene und den Löslichkeitsparametern nach Hildebrand (115), aber auch nach dem dreidimensionalen Parametern von Hansen (116). Weitere Forschungen von Zenke (24) stellen die Asphaltfällung/-Lösung mit Hilfe derselben Parameter dar: Asphaltfällung sind organische Flüssigkeiten mit einem Löslichkeitsparameter zwischen 13 und 16 (MJ/m<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup>. Asphaltlöser sind die mit einem Löslichkeitsparameter > 16 (MJ/m<sup>2</sup>)<sup>1/2</sup>.

Die Asphaltflockung wurde mit Hilfe der Lichtabsorption (117) und der UV-Vis-Absorption (118) verfolgt. Daraus wurde ein quantitatives Verfahren zur Bestimmung der Flockungsstabilität entwickelt.

### 3.8. Prozeßkopplungen

Die erwähnten Prozesse werden nicht nur allein verwendet, sondern es gibt für die Schwerölverarbeitung auch Kombinationen daraus. Als Beispiele gelten:

Hydrotreating-Visbreaking: UOP Unibon BOC, Chiyoda, Esso.

Hydrotreating-Katalytisches Cracken: Heavy Oil Cracking.

Hydrocracking-Hydrotreating: Esso, Veba, Dynacracking, Inst. Gas Technology, Cities Service Research and Dev.Co.

Entasphaltierung-Hydrocracking: Aurabon, Asphaltene Cracking, Mobil Oil.

Katalytische Cracking-Hydrocracking: Chevron Research Co.

Hydrotreating-Hydrocracking-Kat.Cracking: Union Oil Co. of California.

Katalytisches Cracking-Donor Solvent: Gulf Canada Ltd.

Donor Visbreaking-Coking: DM International Inc., Exxon.

Hydrovisbreaking-Hydrotreating: Asvahl Prozeß, IFP.

Hydroentmetallisierung-Hydrovisbreaking-Hydrotrating: IFP.

Hydrovisbreaking-Entasphaltierung: IFP, Gulf Canada.

Donor Hydrovisbreaking-Hydrotreating-Hydrocracking: Metallgesellschaft A.G.

Entasphaltierung-Hydrovisbreaking-Kat. Hydrierung: IFP.

Hydrotreating-Visbreaking oder Hydrovisbreaking: Gulf.

Visbreaking-Entasphaltierung-Hydrotreating: Intevap, IFP.

Thermische Cracken-Visbreaking: UOP.

Visbreaking-Kat.Cracken: Ashland Oil, Inc.

Thermische Cracken-Hydrotreating: Chiyoda.

Katalytisches Cracken-Hydrotreating: Shell.

Visbreaking-Entasphaltierung-Kat. Cracken: Houston Consultants.

Thermische Cracken-Entasphaltierung: Toyo Eng. Corp.

Thermische Cracken-Entasphaltierung-Hydrotreating: VEB Petrolchem., Komb. Schwedt-DDR, Shell.

Hydrotreating-Thermische Cracken-Entasphaltierung: Shell.

Hydrocracking-Entasphaltierung: Standard Oil Co. (Indiana), IFP-BASF.

Entasphaltierung-Kat. Cracken: C-E Lummus, Instituto Mexicano del Petroleo, Mobil Oil.

Entasphaltierung-Hydrocracken-Kat.Cracken: BASF, JGC Corp.

Entasphaltierung-Coking-Hydrotreating: Esso Research and Eng. Co.

Entasphaltierung-Coking:Foster Wheeler.

Hydrocracken-Donor Solvent: Gulf Canada Ltd.

Entasphaltierung-Therm.oder Kat.Cracken-Hydrotreating: Shell.  
 Entasphaltierung-Hydrotreating-Thermische Cracken: Shell.  
 Entasphaltierung-Hydrotreating: Intevep, UOP, IFP.

#### 4. Experimenteller Teil

##### 4.1. Entwurf und Aufbau der Versuchsapparatur

In dieser Abschnitt werden die für in dieser Arbeit angewendeten Bedingungen (Temperaturen: 400, 425, 450°C bei Verweilzeiten von 0, 20, 40, 80, 120 min) am besten geeigneten Reaktor-typen aufgezählt.

Reaktoren für thermisches und hydrothermisches Cracken sind vorwiegend Blasen/Suspensions-Reaktoren. Außerdem werden auch Wirbelschichtverfahren (ähnlich wie FCC) verwendet (119).

Für thermisches Cracken oder Visbreaking werden die sog.Coil (gewickelttes Rohr) und Rohre (in einem Ofen) mit oder ohne Soaker (nicht beheizter Behälter nach dem Ofen) oder als zweite Ofenzone im Ofen verwendet. Vorteile und Nachteile (34) sind folgende:

Tabelle 5: Visbreaker-Konfigurationen

Typ	Vorteil	Nachteil
Visbreaker ohne Soaker		Kurze Standzeit.
Visbreaker mit Soakertrommel	Lange Standzeit. Energieverbrauch. Kleinere Investition.	Hydraulisches oder mechanisches Dekoken. Rückvermischung im Soakertrommel.
Visbreaker mit Soakercoil	Lüft-Dampf Dekoken, Flexibilität, lange Standzeit, kompakte Bauweise.	Energieverbrauch im Vergleich zum Soakertrommel höher.

Für einen durchschnittlichen Rückstand und für ein konstantes Konversionsniveau von 6% der Fraktion unter 165°C sind folgende Temperaturen und Zeiten zu erwarten(36):

Tabelle 6: Zeiten und Temperaturen für Visbreaking.

Temperatur (°C)	Zeit(min)	Visbreakertyp.
410	32	Soaker-Cracken
425	16	
440	8	
455	4	Ofen-Cracken
470	2	
485	1	
500	0.5	

Anhänger von Coil-Visbreaking sagen, daß von der Theorie her (120) kürzere Verweilzeiten Reaktionen erster Ordnung statt Polymerisationen begünstigen. Allerdings hat eine Rückvermischung unerwünschte Wirkung auf die Stabilität.

Dagegen gibt es besonders für den neuen Entwurf des Shell-Soaker-Verfahrens mehr Sympathien (121,122) wegen des geringeren Brennstoffverbrauchs. Andere Vorteil ist die niedrigere Investition (Tabelle 5).

Letzte Entwicklungen von senkrechten Strombrechern (bezogen auf das Verhältnis Länge/Durchmesser) verhindern die Entstehung von Rückvermischungen, die die Stabilität des Produktes verschlechtern könnte. Die Entfernung von Koks ist zur Zeit kein Problem mehr, da es genug Erfahrung gibt.

Mit geringerer Temperatur (Coil:482°C, Soaker:427°C) entstehen im Soaker weniger Koks und Gase.

Bei anderen Prozessen (Hydrovisbreaking) werden auch ähnliche Reaktoren wie beim Visbreaking verwendet (123), z.B. Coil+Soaker von Intevap. Donor-Solvent Prozesse wie Gulf Canada Donor Refined Bitumen haben Autoklaven als Reaktoren.

Auch thermisches Hydrocracken enthält ein beheiztes Gefäß (124) als Reaktor.

#### 4.1.1. Laborreaktor-Entwurf

Für das Gas-Flüssig-System werden im Labormaßstab kleinere Batchreaktoren mit Kühlung, gepackte Säulen und Blasensäulen empfohlen (125). Für flüssige Systeme werden Autoklaven, Rohrreaktoren, kalorimetrische Reaktoren und kontinuierliche Rührkessel beschrieben.

In diesem Fall - thermisches und hydrothermisches Cracken von Destillationsrückständen -, das heißt flüssige und gas-flüssige Systeme, wurde ein Autoklavenreaktor benutzt. Das Gerät hat weniger als einen halben Liter Inhalt mit einem schweren zylindrischen Körper und einer dicken Mutter als Deckel.

Der Autoklav kann im Temperaturbereich von 0°C bis 500°C bei einem maximalen Betriebsdruck von 500 bar verwendet werden.

Teile wie Druckbehälter, Rohrleitungen und Ventile sind alle aus Edelstählen der Typen Werkstoff Nr.1.4571 bzw. 316 SS gefertigt.

Als wichtigste Kriterien für die Auswahl des Reaktortyps (126) wurden die Kapazität und die Prozeßkinetik als erstes festgelegt.

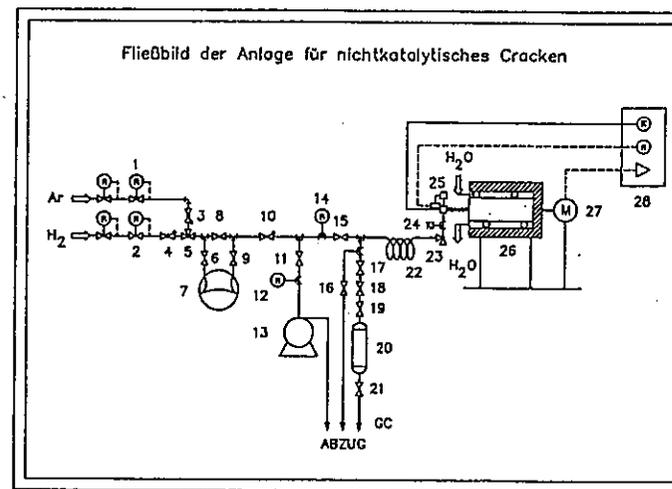


Abb. 5: Versuchsanlage.

1. Kolbendruckminderer für Argon. 2. Kolbendruckminderer für Wasserstoff. 3. Rückschlagventil für Gase. 4. Rückschlagventil für Gase. 5. Dreiwegventil. 6. Absperrventil. 7. Membrankompressor. 8. Absperrventil. 9. Absperrventil. 10. Rückschlagventil für Gase und Flüssigkeiten. 11. Absperrventil. 12. Vakuummeter. 13. Vakuumpumpe. 14. Feindruckmanometer. 15. Wärmebeständiges Absperrventil. 16. Wärmebeständiges Absperrventil. 17. Wärmebeständiges Absperrventil. 18. Feinregulierventil mit Mikrodosieraufsatz. 19. Nadelventil. 20. Probeentnahmezylinder. 21. Nadelventil. 22. Verbindungskapillare, spiralförmig gebogen. 23. Feinreguliereckventil für Gasein- bzw. -auslaß. 24. Brechsicherung mit Berstscheibe. 25. T-Stück mit Thermorohr (Ni-Cr-Ni-Thermoelement) und Druckaufnehmer. 26. Schüttelautoklav mit verstellbarem Exzenter, elektrisch beheizt und mit Wasserkühlung. 27. Antriebsmotor. 28. Schaltkasten für Wandmontage mit programmierbarem PID Regler, digitalen Druckanzeigern, Schalter für Netz, Heizung und Verdichter.

Die Erfordernisse der Kinetik, das heißt Temperatur- und Druckführung, sind in diesem Fall von besonderer Bedeutung. Daneben wurden Investitionskosten, Flexibilität und Sicherheitsprobleme unter die Lupe genommen. So wurde die Apparatur mit folgenden Baugruppen versehen (Bild 5):

1. Druckerzeugung mit Gasvorratsflasche für Wasserstoff und inertes Gas Argon, Umfüllkompressor und Filter.
2. Vakuumerzeugung.
3. Probenahmesystem.
4. Sicherheitsvorrichtung.
5. Autoklave mit Schüttelvorrichtung, Heizung und Kühlung.
6. Druck- und Temperaturmeßsystem.

#### 4.1.2. Beschreibung der Apparatur

Die notwendigen Gase sind Wasserstoff für die Reaktion und Argon als Inertgas. Das erste kommt von einer Flaschenstation durch einen Kolbendruckminderer. Beide Gasleitungen haben jeweils ein Rückschlagventil für Gase (3,4) und treffen sich im Dreiwegventil 5.

Die Ventile 6,8 und 9 ermöglichen die Arbeit mit oder ohne Verdichter (9). Der Gasmembran-Kompressor der Firma Nova-Swiss ermöglicht außer dem Angebot von höheren Drücken eine bessere Ausnutzung des Flascheninhaltes. Der minimale Vordruck des Kompressors entspricht 20 bar. Mit dem Ventil 8 (geschlossen) geht das Gas durch den Verdichter, mit den Ventilen 6 und 9 (geschlossen) und Ventil 8 (ge-

öffnet) es ist möglich, Gas nur von den Flaschen in die Apparatur zu leiten.

Das Gas strömt durch die Rückschlagventile für Gas und Flüssigkeit, damit weder Gas noch Flüssigkeit in den Membrankompressor gelangen können.

Das Absperrventil 11 schützt das Vakuummeter und die Vakuumpumpe gegen den Druck.

Das Feindruckmanometer ermöglicht es, höheren Druck als den der Autoklaven in der Apparatur einzustellen, damit das Gas oder die Flüssigkeit im Reaktor nicht den Autoklavenraum verläßt. So kann bei kaltem oder warmem Zustand mehr Gas zugegeben werden.

Die Ventile 15,16,17 sind wärmebeständig bis 300°C, falls der Inhalt bei fehlerhaften Versuchen oder aus Sicherheitsgründen zum Abzug geleitet werden soll. Mit Hilfe solcher Ventile könnte man auch Proben bei Systemdruck und Versuchstemperatur nehmen.

Die Ventile 17,18,19 und 21, zusammen mit dem Probeentnahmezylinder 20 ermöglichen die Probennahme für gaschromatographische Messungen, wobei das Feinregulierventil mit Mikrodosieraufsatz 18 den Druck für den Zylinder 20 deutlich verringert.

Die spiralförmige Kapillare 22 dient zum bequemen Anschluß für den Gas ein- bzw. -auslaß am Reaktorsystem. Die mitgerissene Flüssigkeit bleibt hauptsächlich auf dieser Strecke, sonst verwendet man einen Hochdruckseparator, der jedoch für diese Arbeit nicht erforderlich ist.

Als Sicherheitsvorrichtungen dienen ein Gaswarngerät Volltronic 500 mit Alarm, für 1400 ppm Methan und 1400 ppm Wasserstoff, sowie eine Brechsicherung 24, mit einer Berstscheibe aus Inconel, ausgelegt für 470 bar und 480°C.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden wesentlich erhöht, besonders bei heterogenen Reaktionen zwischen Gasen und Flüssigkeiten, wenn während des Versuches die Einsatzstoffe aktiv gerührt werden (127). Aus Sicherheitsgründen wird eine mechanische Durchmischung in Form einer Schüttel- oder Rollbewegung des gesamten Gefäßes gewählt.

Ein anderes Problem, das durch die Schüttelbewegung vermieden wird, ist das von Temperaturgradienten, die durch den nichtbeheizten Autoklavenkopf hervorgerufen werden könnten (128).

Ein Autoklav der Firma Haage wurde umgebaut, so daß außen eine Kühlschlange, Werkstoff Nr. 1.4571, aufgewickelt und am Mantel angeheftet wurde. Die Anschlüsse liegen außerhalb des Heizungsgestells.

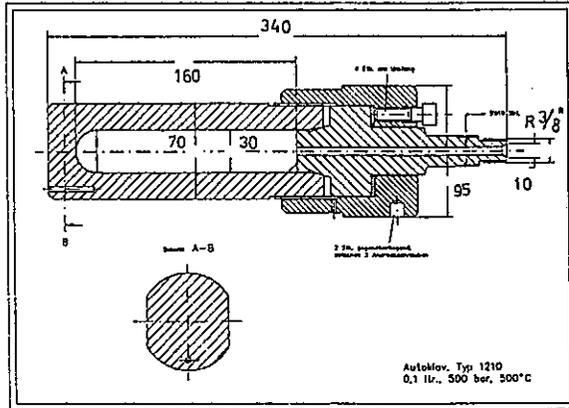


Abb.6: Maße des Autoklaves

Am oberen Kopf wurde ein verschiebbares Thermoelement Ni-Cr-Ni (20-600°C) angebracht, um das Axialtemperaturprofil zu bestimmen. Ebenso wurde ein Druckaufnehmer 0-500 bar daran befestigt.

Diesen Autoklaven sollte man nur indirekt kühlen. Mit der so beschriebenen Einrichtung kann er in dem Heizungsgestell ein- oder ausgebaut werden. Außer dem Thermoelement, der Kühlschlange, der Brechsicherung und dem Druckaufnehmer befindet sich am Kopf des Autoklaven ein Feinreguliereckventil 23, für Gasein- bzw.-auslaß. Mit allen diesen Anschlüssen hat der Autoklav ein Volumen von 104 ml.

Das Heizungsgestell 26 hat eine elektrische Heizung mit drei gewickelten Heizstäben von je 800 Watt. Um diese Stäbe befindet sich ein Wärmeschutzmantel und eine Isolation mit Anschlußklemmenkasten.

Das erwähnte Heizungsgestell ist zusätzlich ein Schüttelgestell, worin die Heizung horizontal pendelnd in eine Gabel eingehängt wird,

die vertikal in ein Axiallager eingesteckt ist. Am Boden ist ein Kugelgelenk angebracht zum Antrieb über einen auf horizontaler Welle angebrachten Exzenter.

Durch diese Antriebsart entsteht eine zweiachsigle Bewegungsform, die eine gute Durchmischung des Autoklaven garantiert.

Der Schaltkasten 28 enthält einen Temperaturregler, digitale Druckanzeigen sowie Schalter für Netz, Heizung und Verdichter.

Der elektronische Temperaturregler ist ein Programmregler Typ PID (Klasse 0,25) mit vier Abschnitten, vier Rampen, vier Haltezeiten und eine bis unendliche Zahl von Zyklen. Der Regler mit Digitalanzeige (Sollwert frei einstellbar bei voller Istwertanzeige über den ganzen Meßbereich von 0-500°C +/- 1°C) wurde in den Schaltkasten eingebaut.

Das edelstahlummantelte Thermoelement Ni-Cr-Ni verbindet den Temperaturregler mit der Meßstelle in der Thermohülse des Autoklaves.

Die Druckmessung erfolgte durch einen Dehnungsmeßstreifen Druckaufnehmer (129), Meßbereich 0-500 bar, Arbeitstemperatur -30 bis +120°C; temperaturkompensiert 0-70°C, Fehler für Nichtlinearität und Reproduzierbarkeit +0,25 % vom Meßbereich, Werkstoff 17-4 Ph, ähnlich Nr. 1.4542. Dieser Druckaufnehmer am Autoklaven wurde durch ein abgeschirmtes Kabel mit dem Anzeigeinstrument (Meßfehler +/- 0,05 %) an dem Schaltkasten verbunden.

#### 4.2. Charakterisierung der Einsatzöle

In Tabelle 7 sind die Eigenschaften der beiden eingesetzten atmosphärischen Rückstände angegeben. In Tabelle 8 sind die Eigenschaften der entsprechenden nach der Neumann Methode mit Essigsäureethylester entasphaltierten Rückstände zusammengefaßt. Im nachfolgenden Text werden die atmosphärische Rückstände als Öl und die mittels Essigsäureethylester von den Kolloiden befreiten Dispersionsmittel als entasphaltierte Öle bezeichnet.

Tabelle 7: Eigenschaften der atmosphärischen Rückständen.

Eigenschaften	Kuwait Öl	Laguna Öl
Dichte(g/cm <sup>3</sup> ) bei 20°C	0.9599	0.9721
Viskosität(dynamisch bei 50°C) mPa.s	1355.5	1923
Elementanalyse:		
Kohlenstoff(Gew.%)	83.47	84.80
Wasserstoff(Gew.%)	10.30	10.74
Schwefel(mg/kg)	61459.4	37730.8
Nickel(mg/kg)	17.19	58.00
Vanadium(mg/kg)	57.21	412.78
Mittlere relative Teilchenmasse: (dampfsmometrisch in Toluol, 37°C)	597	534
Kohlenstoffverteilung und Kolloid- bestandteile-TLC/FID-:		
Asphaltene(Gew.%)	9.75	11.41
Maltene(Gew.%)	90.25	88.59
Gesättigte(Gew.% in Maltene)	20.79	33.36
Aromaten(Gew.% in Maltene)	35.99	42.18
Harze(Gew.% in Maltene)	33.47	13.05
Ergebnisse der Thermogravimetrie (TG in Ar-25 ml/min-dT=10 K/min)		
Massenverlust bei folgenden Waage- temperaturen(dG):		
100 °C (Gew.%)	-----	2.0
200 °C (Gew.%)	2.0	14.8
300 °C (Gew.%)	22.7	36.0
400 °C (Gew.%)	56.0	57.8
Rückstände bei folgenden Waage- temperaturen(R)-(Gew.%)--:		
500 °C-	7.9	9.8
800 °C-	6.5	9.0
-Erste Ableitung (dG/dt)max. (µg/min *mg)	15.6	13.9
	22.3	20.2
-T <sub>max</sub> bei der entsprechenden ersten Ableitungen (°C).	310	298
	456	448
-Temperaturen für folgenden Massen- verlust (°C):		
1% (T1%)	181	80
5% (T5%)	226	133

Tabelle 8: Eigenschaften der nach der Neumann Methode entasphaltierten Öle.

Eigenschaften	Ent.Kuwait	Ent.Laguna
Dichte(g/cm <sup>3</sup> ) bei 20 °C	0.9483	0.9709
Viskosität(dynamisch bei 50 °C) mPa.s	429.2	520.0
Elementanalyse:		
Kohlenstoff(Gew.%)	83.64	83.30
Wasserstoff(Gew.%)	10.76	10.82
Schwefel(mg/kg)	55502.7	36117.7
Nickel(mg/kg)	5.95	12.15
Vanadium(mg/kg)	18.17	132.48
Mittlere relative Teilchenmasse (dampfdrucksmometrisch in Toluol, 37°C)	592	545
Kohlenstoffverteilung und Kolloid- bestandteile-TLC/FID-:		
Asphaltene(Gew.%)	0.86	0.91
Maltene(Gew.%)	99.14	99.09
Gesättigte(Gew.% in Maltene)	26.98	41.78
Aromaten(Gew.% in Maltene)	40.56	45.69
Harze(Gew.% in Maltene)	31.60	11.63
Ergebnisse der Thermogravimetrie (TG in Ar-25 ml/min-dT=10 K/min)		
-Massenverlust bei folgenden Waage- temperaturen(dG):		
100 °C (Gew.%)	---	5.0
200 °C (Gew.%)	2.6	20.0
300 °C (Gew.%)	28.0	44.2
400 °C (Gew.%)	63.7	65.9
-Rückstände bei folgenden Waage- temperaturen(R)-(Gew.%)--:		
500 °C	4.7	7.0
800 °C	3.0	5.5
-Erste Ableitung (dG/dt)max. (µm/min *mg)	17.3	12.6
	17.8	18.0
-T <sub>max</sub> bei den entsprechenden ersten Ableitungen (°C)	300	279
	448	442
-Temperatur für folgenden Massen- verlust (°C):		
1 % (T 1 %)	169	36
5 % (T 5 %)	221	100

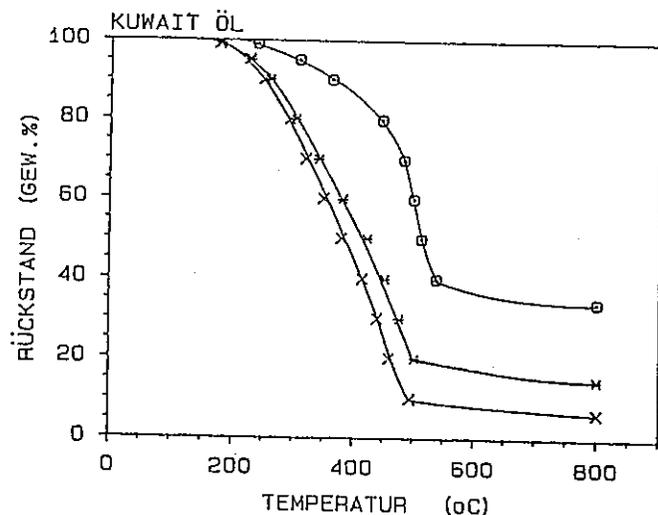


Abb.7: Thermogravimetrische Kurven von Kuwaitölrückstand Asphaltene o, Harze \*, Öl x.

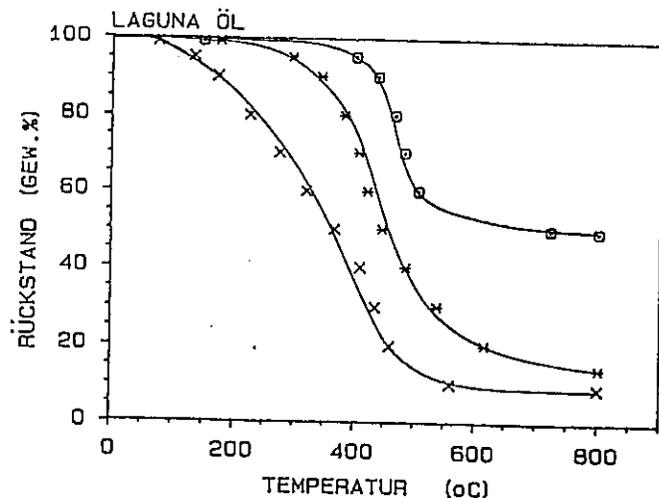


Abb.8: Thermogravimetrische Kurven von Lagunaölrückstand Asphaltene o, Harze \*, Öl x.

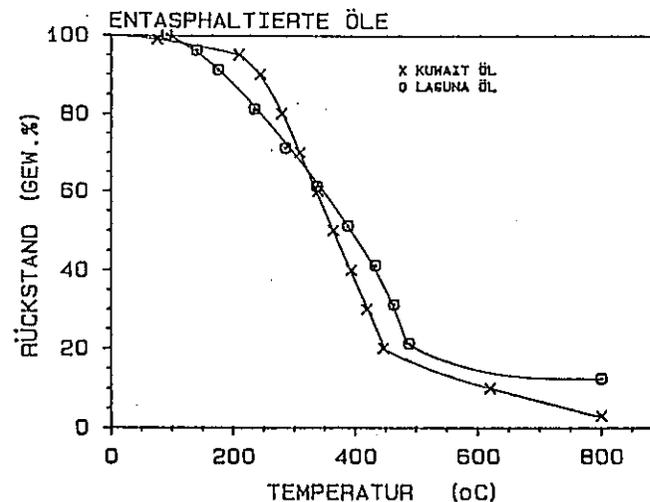


Abb.9: Thermogravimetrische Kurven von entasphaltierten Ölen. Kuwait Öl x, Laguna Öl o.

Die Bilder 7,8 und 9 geben das Verhalten bei der Thermogravimetrie in Schutzgas der erwähnten Ölen und Kolloiden wieder.

Kolloidchemisch enthalten die Dispersionsmittel (hier als entasphaltiertes Öl bezeichnet keine Asphaltene und Erdölharze, wenn in der Tabelle 8 dennoch Harze erwähnt werden, so sind diese nicht mit denen identisch, die mit Kolloidfällung gefunden werden sondern polare Komponenten.

#### 4.3. Auswahl der Versuchsbedingungen und Versuchsplanung

In Tabelle 6 wurden schon die Zeiten und Temperaturen für Soaker-Cracken erwähnt. Typische Temperaturen für Coil und Soaker sind 482 °C beziehungsweise 427°C

Für diese Arbeit wird ein Schüttelreaktor verwendet, der einen Soaker-Reaktor simulieren kann. Mit einer starken Schüttelbewegung von 1 Hz. läuft die Reaktion im Schüttelautoklaven bei gleichbleibender Temperaturen und Reaktionsverlauf über die Länge, so daß die Produkte stabiler sind als die des Coil Crackens (130). Der Druck in der normalen, für den Prozeß üblichen Spanne (ohne Wasserstoff oder

Wasserstoffdonatoren) spielt keine große Rolle bei den wichtigsten Reaktionen (50).

Durch die Anwesenheit von Wasserstoff wird die Konversion verbessert (131), z.B. ist für Vakuum Rückstand Arabian Schweröl die Konversion bei 550°C 42.0 Gew.% in Visbreaking und 47.0 Gew.% in Hydrovisbreaking. Der Druck in Hydrovisbreaking liegt zwischen 49 bar (76) und 120 bar (123), aber in letzter Zeit wurde aus wirtschaftlichen Gründen (Druckerzeugung und Anlagebau für höhere Drücke werden teurer) Athabasca Bitumen erfolgreich mit 72 bar behandelt (132).

Die Voruntersuchungen bei 480°C und 375°C ergaben eine hohe Gas/Koks Bildung bzw. zu geringe Konversion. Um die Kinetik der Reaktion soweit wie möglich zu verfolgen, wurden drei Temperaturen ausgewählt: 400°C, 425°C, 450°C sowie Verweilzeiten von 0-, 20-, 40-, 80- und 120 min. Der Druck wurde festgesetzt auf 68 bar Wasserstoffdruck (kalt = Raumtemperatur) und 2 bar Argon (kalt) als Schutzgas und internen Standard für chromatographische Analysen im Fall des thermischen Hydrocrackens und nur 2 bar Argon (kalt) mit demselben Zweck wie zuvor für das thermische Cracken.

In Tabelle 9 sind die Betriebsbedingungen für die Reaktion wiedergegeben.

Tabelle 9: Versuchsplan für die systematischen Untersuchungen Thermisches Cracken.

Eingesetztes Öl	T (°C)	t (min)	P (bar)
Kuwaitrückstandsöl	400	20, 40, 80, 120	2-Ar.
	425	20, 40, 80, 120	
	450	0, 20, 40, 80, 120	
Entasphaltiertes Kuwaitrückstandsöl	400	20, 40, 80, 120	2-Ar.
	425	20, 40, 80, 120	
	450	20, 40, 80, 120	
Lagunarückstandsöl	400	20, 40, 80, 120	2-Ar.
	425	20, 40, 80, 120	
	450	0, 20, 40, 80, 120	
Entasphaltiertes Lagunarückstandsöl	400	20, 40, 80, 120	2-Ar.
	425	20, 40, 80, 120	
	450	20, 40, 80, 120	
<u>Thermisches Hydrocracken.</u>			
Eingesetztes Öl	T (°C)	t (min)	P (bar)
Kuwaitrückstandsöl	400	20, 40, 80, 120	2-Ar/68-H2
	425	20, 40, 80, 120	
	450	0, 20, 40, 80, 120	
Entasphaltiertes Kuwaitrückstandsöl	400	20, 40, 80, 120	2-Ar/68-H2
	425	20, 40, 80, 120	
	450	20, 40, 80, 120	
Lagunarückstandsöl	400	20, 40, 80, 120	2-Ar/68-H2
	425	20, 40, 80, 120	
	450	0, 20, 40, 80, 120	
Entasphaltiertes Lagunarückstandsöl	400	20, 40, 80, 120	2-Ar/68-H2
	425	20, 40, 80, 120	
	450	20, 40, 80, 120	
Asphaltene Kuwait, Asphaltene Laguna	400	40	2-Ar/68-H2
	425	40	
	450	40	
Harze Kuwait, Harze Laguna.	400	40	2-Ar/68-H2
	425	40	
	450	40	
Kuwaitrückstandsöl	450	40	38, 108, 138
			2-Ar/68-H2
Lagunarückstandsöl	450	40	38, 108, 138
			2-Ar/68-H2

#### 4.4. Analytische Methoden

##### 4.4.1. Gaschromatographie und Bestimmung der Gasmenge

Das Produktgas und der restliche Wasserstoff wurden unter folgenden Bedingungen und mit folgenden Geräten analysiert.

Gaschromatograph:	Varian 6500	Varian 6500
Länge der Trennsäule:	350 cm	3000 cm
Trägergas:	He	He
Volumenstrom:	60 ml/min.	20 ml/min.
Temperatur:	10°C Anfangstemperatur	15°C Anfangstemperatur,
	3 min Haltezeit,	3 min Haltezeit,
	5°C/min Steigungsrate	10°C/min Steigungsrate,
	200°C Endtemperatur	200°C Endtemperatur
Detektor:	WLD	FID
Säule:	Edelstahl Säule, 1/8 Zoll Durchmesser, Porapaq Q-S 100/120	Megabore, 3 m Film dicke, MB-1

Allgemein verwendet man Gaschromatographie für Analyse von feste Gase, hochauflösende Gaschromatographie für Benzin/Nafta/Mittel- und Schweredestillaten, Verunreinigungen von Benzin, Octanzahlbestimmung usw an.

Normalerweise wird der WLD Detektor für die Bestimmung von jeder Sorte von Gasen verwendet (133). Mit Ausnahme von H<sub>2</sub> ist die Response für alle permanente Gase in einem Helium-Träger linear über der Sensitivität des Detektors.

Die Sensitivität des Flammenionisationsdetektors (FID) für Kohlenwasserstoffe sowie seine Linearität über den Konzentrationsbereich ist größer als die des Wärmeleitfähigkeitsdetektors.

Aus den erwähnten Gründen wurde der WLD Detektor für feste Gase und der FID Detektor für Kohlenwasserstoffe höher als Propan verwendet.

Für alle Versuche ist Ar in bekannter Konzentration in der Probe als innerer Standard.

Um den integrierten Peakflächen bestimmte Konzentrationen der Gaskomponenten zuordnen zu können, wurden mittels Testgasen mit bekannter Konzentration Eichungen durchgeführt. Wasserstoff wurde ermittelt als Differenz zu 100 %.

Mit bekannten Drücken von Argon am Reaktionsanfang und -ende (das gleiche am Ende, da Argon inert ist) beide auf Raumtemperatur bezogen, er hält man die Molprozent und Volumenprozent von Argon, d.h. vom internen Standard.

Die Ergebnisse sind wie folgt berechnet:

Die Eichung für jede Komponente lautet:

$R_{Fi} = (K_{Ki} / \text{Fläche } i) \cdot (\text{Fläche } i, \text{St} / K_{Ki} \text{ St})$   
 $R_{Fi}$  = Response Faktor für die Komponente i.  
 $K_{Ki}$  = Die Menge von Komponente i in den Testgasen.  
 $\text{Fläche } i$  = Fläche vom Peak der Komponente i.  
 $\text{Fläche } i, \text{St.}$  = Fläche vom Peak des inneren Standards i.  
 $K_{Ki} \text{ St.}$  = Die Menge vom in der Eichung verwendeten inneren Standard.

Mit diesen Werten berechnet man die Konzentration (mol%) für jede Komponente i:

$\text{Konz } i = \text{Konz } i, \text{St} (R_{Fi} / \text{Fläche } i) / ((R_{Fi} / \text{St}) (\text{Fläche } i, \text{St}))$   
 $\text{Konz } i$  = Konzentration für die Komponente i.  
 $R_{Fi, \text{St}}$  = Response Faktor für den inneren Standard.  
 $\text{Konz } i, \text{St}$  = Konzentration des inneren Standards i.

Für reale Gase wird oft die Gleichung von Peng-Robinson empfohlen (134). Aus diesem Grund wurde folgende Gleichungen benutzt:

$$P = (RT / (v-b)) - (a(T) / (v(v+b) + b(v-b)))$$

$$b = 0.0778 \cdot R T_c / P_c$$

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, w)$$

$$a(T_c) = 0.45724 \cdot R^2 T_c^2 / P_c$$

$$\alpha = (1 + \beta (1 - T_r^{1/2}))^2$$

$$T_r = T / T_c$$

$$\beta = 0.37464 + 1.54226w - 0.26992w^2$$

$P$  = Druck  
 $v$  = Volumen pro Mol  
 $R$  = Gas Konstant  
 $a(T)$  = Anziehungskonstante als Funktion der Temperatur  
 $T$  = Temperatur  
 $T_c$  = Kritische Temperatur  
 $T_r$  = Reduzierte Temperatur  
 $P_c$  = Kritische Druck  
 $b$  = Abstoßungskonstante  
 $w$  = Azentrischer Faktor

Die Parameter wurden für jede Komponente berechnet und anschließend die Konstanten für das gesamte System durch Mischungsregeln wie folgt bestimmt:

$$b = \sum_{i=1}^n y_i b_i$$

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j a_i^{1/2} a_j^{1/2} (1 - k_{ij})$$

y=Molenbruch in der Gasphase.  
 i=Komponente i.  
 j=Komponente j.  
 ij=Wechselwirkung zwischen i und j.

Bei geringeren Mengen an H<sub>2</sub>S, CO, N<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub>, kann man die Gleichung vereinfachen (135) zu:

$$a = \sum_{i=1}^n x_i a_i^{1/2}$$

So wurden in einem Computerprogramm beide Möglichkeiten benutzt. Die Daten von w, kij, Pc, Tc sind in der Literatur (136) angegeben.

Mit diesen Werten werden der Kompressibilitätsfaktor, die gesamte Molzahl und die Gewichtsprozente der Komponenten sowie der Gewichtsanteil des gesamten Gases in Bezug auf das eingesetzte Öl berechnet.

#### 4.4.2. Elementanalytische Bestimmung

Durch speziell entwickelte Gaschromatographen ist es möglich, die Mikro-Elementanalyse von C, H und N durch die Messung der Verbrennungsprodukte CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> vollautomatisch in wenigen Minuten durchführen zu können.

Zur Ermittlung des C/H-Gehaltes wurde der Heraeus-Elementaranalysator CHN-Rapid mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor und Silicagelsäule für die notwendige Zeitverzögerung des Wassers durch Ad- und Desorption verwendet.

Aus den so erhaltenen Gewichtsanteilen wurde das atomare Verhältnis H/C nach folgender Gleichung berechnet:

$$H/C \text{ Atomar} = (\text{Gew. \% H} / 1.0079) / (\text{Gew. \% C} / 12.011)$$

Die Bestimmung des Schwefelgehaltes erfolgte mit einem ICP Gerät (Inductively Coupled Plasma) 6500 der Firma Perkin Elmer. Die verwendete Linie für die Messung ist 180.731 nm mit einer Nachweisgrenze von 0.050 mg/l (137).

#### 4.4.3. Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP) - Atom-Emissions-Spektroskopie (AES) - Bestimmung von Metallen

Grundlage der chemischen Spektralanalyse ist das von Kirchhoff aufgestellte Gesetz, nach dem jede Materie auf derjenigen Wellenlänge Licht absorbieren kann, auf der sie auch Licht emittiert.

Das Emissionsspektrum entsteht aus der spektral zerlegten Strahlung eines selbstleuchtenden Körpers, z.B. einer Flamme, eines Lichtbogens, etc. Die für die verschiedenen Elemente charakteristischen Signale (Linie) wertet man über Eichkurven (Bezugskurven) quantitativ aus.

Für die Verdampfung, Dissoziation, Anregung und Ionisation des eingebrachten Probenaaerosols, gibt es außer Flammen, Lichtbogen und Funken vier wichtige Typen: Gleichstromplasma (DCP), kapazitiv gekoppeltes Mikrowellenplasma (CMP), mikrowelleninduziertes Plasma (MIP) und das induktiv gekoppeltes Plasma (ICP).

Das für diese Arbeit verwendete ICP ist, ganz allgemein ausgedrückt, ein in einem elektromagnetischen Hochfrequenzfeld ionisiertes Gas. Hierzu wird der zu ionisierende Gasstrom Ar an einen Hochfrequenz-generator angeschlossene Spule geleitet. Im ICP werden Temperaturen von 6000-10000 K erreicht. Gute Nachweisgrenzen, geringe Matrix- und Interelementeffekte, gute Präzision und ein großer linearer Meßbereich über 4 bis 6 Dekaden sind die herausragenden Eigenschaften des ICP.

Für die Bestimmung von Ni und V im ICP-Gerät 6500 wurden folgende Linien benutzt: Ni-221.647 nm (Nachweisgrenze 0.010 mg/l), V-309.311 nm (Nachweisgrenze 0.005 mg/l) (138).

#### 4.4.4. Dampfdruck-Osmometrie, Viskosimetrie und Dichte

Die mittlere relative Teilchenmasse wurde mit einem Dampfdruckosmometer der Firma Knauer -Typ 11.0- bestimmt. Der Molekulargewichtsbereich entspricht 40-35000 g/mol.

Die Messungen sind abhängig von Lösungsmittel, Temperatur und Konzentration. Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Arbeit Messungen bei 37°C Meßtemperatur in Toluol durchgeführt. Zur Erstellung der Eichkurve, die man für die Bestimmung der den abgelesenen Skalenteilen entsprechenden Konzentration benutzt, läßt sich das in Toluol gelöste Squalan (M=422.8) verwenden. Der Effekt der Konzentration wurde durch Extrapolation zu unendlicher Verdünnung überprüft (139). Die Genauigkeit der Methode liegt bei +/- 2%.

Die Messung der dynamischen Viskosität wurde mit einem Rotationsviskosimeter Haake RV 100 nach DIN 53 018 bei 50 °C durchgeführt.

Die Dichte wurde mit einem Pyknometer nach DIN 51 757 bestimmt.

#### 4.4.5. Thermoanalyse

Die Thermogravimetrie befaßt sich mit Messungen der Massenveränderungen bei Erhöhung der Temperatur. Das Gewichtssignal der Thermogravimetrie (TG) kann elektronisch differenziert werden. Damit erhält man als erste Ableitung nach der Zeit eine Reaktionsgeschwindigkeit.

Andere wichtige Systeme messen die Änderung der Temperatur (Differenzthermoanalyse-DTA-) und der Enthalpie (Dynamische Differenzkalorimetrie-DSC-).

Die Anwendungsmöglichkeiten der Thermogravimetrie sind folgende (140): Verbrennungsprofil-Test, Verdampfungsprofil-Test, angenäherte Analysen, Thermo- und Oxidationsstabilität (Schmieröl, synthetische Flugzeugturbinenöle, Additive, Katalysatoren), Charakterisierung von Mineralölen, Untersuchungen von Phasenübergängen (z.B. Paraffine), Untersuchungen von Pyrolyse und kinetischen Verläufen. Andere Themen sind: Thermogravimetrische Untersuchungen von Bitumen und deren Bestandteile (141). Bestimmung des Koksrückstandes mittels Thermogravimetrie (142), Versuche zur Ermittlung des Siedeverlaufes von Rohölen mittels Thermogravimetrie (143).

Alle TG-Versuche wurden mittels einer Thermowaage Stanton-Redcroft TG-750 unter Inertgas (Argon, Strömungsgeschwindigkeit 25 ml/min) und einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min durchgeführt. Die Genauigkeit der Methode liegt bei +/- 3 %. Als Eichungsprodukte wurden Calcium-Oxalat-Monohydrat und Kupfer-Sulfat-Pentahydrat verwendet.

Als wichtigste Daten wurden die Massenverluste bis 200°C Probetemperatur (dG 200), 400°C (dG 400) und der Rückstand bei 500 und 800°C (R500 und R800) registriert. Nach der simulierten Destillationsmethode (Erweiterung von Kopsch (143)) und mit Korrekturfaktoren für jeden % Massenverlust im Vergleich mit Substanzen nach ASTM D-2878 (Tabelle 1A) wurden die Siedetemperaturen (144 a,b), wie folgt ermittelt (siehe Tab.10):

$K_p = (1/a_1) (T_{tg} - a_2)$   
Kp=Siedetemperatur.  
a1, a2=Korrekturfaktoren.  
Ttg=Probetemperaturen.

Tabelle 10: Korrekturfaktoren für die Ermittlung der Siedetemperatur aus der Probetemperatur (147a).

% Massenverlust	a1	a2
10	0.6399	-65.9659
30	0.6965	-57.3842
50	0.7191	-51.0540
70	0.7320	-46.0157
90	0.7405	-41.7996

Mit den so berechneten Werten wurde eine durchschnittliche Siedetemperatur-T<sub>Mittel</sub> wie folgt ermittelt:

$$T_{Mittel} = (T_{10} + T_{30} + T_{50} + T_{70} + T_{90}) / 5$$

T<sub>10,30,50,70,90</sub> = Temperaturen für Massenverluste von 10,30,50,70,90 Gew. %.

Direkte Messungen mit offenem Tiegel in der Thermowaage sind nur für Substanzen mit einem Anfangssiedepunkt von mehr als 200°C geeignet. Für leichtere Öle müssen die unter 200°C siedende Anteile zuvor abdestilliert werden.

#### 4.4.6 Dünnschicht-Chromatographie mit Flammenionisationsdetektor (TLC-FID)

In der Dünnschicht-Chromatographie gebraucht man mehrmals verwendbare Quarzglas-Stäbchen mit äußerer gesinterter Dünnschicht (Chromarods). Eine mobile Phase (Elutionsmittel) wandert über die mit Probe aufgetragenen Stäbchen und transportiert dabei die einzelnen Substanzen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten in Fließrichtung. Die Stäbchen durchlaufen nach der Entwicklung und Befreiung vom Lösungsmittel eine Wasserstofflamme von oben nach unten, wobei die erzeugten Kohlenwasserstoff-Ionen mit zeitlichem Unterschied, entsprechend der Bewegungsrichtung der Stäbchen, in den Ionen-Sammler gelangen und ihre Signale über den Verstärker an den computerisierten Integrator "Trio" liefern.

Die Lösungsmittel-Systeme für die Trennung von Schwerölkomponten sind grundsätzlich aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (n-Hexan, Benzol, Toluol). Für die stärker polaren Komponenten enthalten dieser zusätzlich geringere Mengen von chlorierten Kohlenwasserstoffen (Dichloroethan, Chloroform), Alkohole (Methanol, Isopropanol) oder Essigsäureethylester. Folgende Tabelle 11 (145,146) gibt die wichtigsten Systeme für die Trennung von Komponenten in Ölen. Hier ist der beobachtete Rf Wert definiert als:

$R_f = z_i / (z_f - z_o)$   
 Rf=Verzögerungsfaktor.  
 z<sub>i</sub>=Chromatographische Weglänge der Komponenten i.  
 z<sub>f</sub>=Wanderungs Abstandfront (Fließmittel).  
 z<sub>o</sub>=Abstand vom Beginn bis zu der Oberfläche des Systems in der Sättigungskammer.

Tabelle 11: Rf für die TLC-FID Systeme für die Analyse von Öl und Kohle Derivaten.

Elutionssystem	A	B	C	D	Elutionsweg (cm)
n-Hexan, Isopropanol (95:5)	a	0.67	0.67	0.67	8
n-Hexan					10
n-Hexan, Benzol 80:20		0.14	0.44-0.59	0.81	5
n-Hexan					10
Chloroform, Methanol (90:10)	b	b	b	b	5
n-Hexan					11
n-Hexan, Toluol 80:20					5
Dichloromethan, Methanol 95:5	0.02	0.18	0.44	0.81	2
n-Heptan					11
Toluol					5.5
Chloroform, Methanol (90:10)	0.08	0.23	0.44	0.73	2
n-Hexan					---
n-Hexan, Benzol 25:75					---
Benzol, Methanol 95:5	0.05	0.26	0.44	0.73	---
n-Hexan					9
Benzol					5
Dichloromethan, Methanol 60:40	b	b	b	b	2.5
n-Hexan					10
Benzol					5
Benzol: Methanol 50:50		0.26	0.42	0.80	3
n-Hexan					10
n-Hexan, Benzol 90:10					4
Benzol, Essigsäure-äthylester 95:5	0.00	---	0.36-0.44	0.63	2.5
			c		

A=Rf Harze B, B=Rf Harze A, C=Rf Aromaten; D=Rf Gesättigte.  
 a=Asphaltene Rf 0.00, b=Nicht angegeben, c=Plus Polyaromaten.

Das Elutionssystem wurde nach seiner Elutionskraft (145) ausgewählt. Es wurde berücksichtigt, daß keine zusätzliche Trennung der polaren Stoffe (z.B. in Asphaltene) stattfindet (20) und daß die Gesättigten weder am Startpunkt (wo die polaren Komponenten sind), zurückbleiben noch mit den Aromaten laufen. Zu diesem Zweck wurde das System n-Hexan, Toluol, für die Trennung von Gesättigten und Aromaten verwendet und die getrennte Elution mit n-Heptan, Isopropanol 95:5 für die Trennung von Maltene und Asphaltene (147) durchgeführt. Die Bestimmung der Olefine erfolgte mittels Elution mit n-Hexan auf eine Chromarod S III, die vorher mit Silber Nitrat imprägniert wurde (148).

Die Eichung wurde mit verschiedenen Fraktionen durchgeführt: Asphaltene mit nach DIN 51 595 getrennten Proben und Aromaten/ Gesättigten mit Produkten der Säulenchromatographie (149). Harze wurden mit n-Pentan gewonnen. Mit verschiedenen Konzentrationen wird jede Komponente auf die Linearität untersucht, damit man sicher ist bei der Anwendung von Response Faktoren oder der Multikalibrierung.

Die verwendete Apparatur und Zubehör sind:

-TH-10 Analysator mit dem Integrationssystem Trio und Printer SES-2022, Auftragegerät 3200/IS-01, Chromarods-SIII-Stäbchen, Sättigungskammer, Filterpapier für Sättigung.

Die Vorgehensweise für jede Analyse ist wie folgt:

1. Auftragung von 1  $\mu$ l der Proben (40 mg/2 ml in Chloroform) auf die Chromarods SIII Stäbchen. Die Proben sind die auf 200°C getropften Produkte der untersuchten Prozesse .
2. Entwicklung der Stäbchen mit n-Heptan in einer Glassättigungskammer (mit Filterpapier für Sättigung und 70 ml Elutionsmittel) bis 10 cm.
3. Trocknung der Stäbchen in einem Rahmen im Ofen (120 °C-5 min).
4. Entwicklung der Stäbchen auf Raumtemperatur in einer zweiten Glassättigungskammer mit 70 ml Toluol (mit Filterpapier für Sättigung) bis 5 cm.
5. Trocknung der Stäbchen in einem Rahmen im Ofen (140°C, 5 min).
6. Analyse der Komponenten durch Bestimmung Fläche jeder Komponente und entsprechender Vergleich mit der Eichkurven Fläche-Gewicht (durch Standard Gewicht bekommt man Gewichtsprozent) oder durch Response Faktoren.

7. Bestimmung von Asphaltene mittels n-Heptan/Isopropanol 95:5 in getrennten Rahmen und Kammern unter Anwendung derselben Prozedur (Entwicklung bis 10 cm , Trocknung, Analyse).

Die erhaltene Ergebnisse haben Standard-Abweichungen zwischen 0.13-1.3 Gew.%. Die Genauigkeit wird auf +/- 5 % geschätzt. Alle Ergebnisse werden in Prozent des Einsatz-Eduktes angegeben. Die Maltene der Fraktion oberhalb 200°C wurde als gesammte Maltene dargestellt, wobei die leichtere Fraktion kann gaschromatographisch analysiert werden.

#### 4.4.7. Infrarotspektroskopie

Das IR-Spektrum liefert wichtige Auskünfte über den Anteil bestimmter funktioneller Gruppen in den Erdölfraktionen.

Es gibt zahlreiche Untersuchungen über die Anwendung der Infrarot-Spektroskopie in der Erdölanalyse (150,151), aber die Brandes-Methode ermöglicht am besten die Ermittlung der C-Anteile in Aromaten, Paraffinen und Naphthenen, unter Zuhilfenahme von folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} \% \text{Ca} &= 9.8 \quad 1610 \text{ cm}^{-1} + 1.2 \\ \% \text{Cp} &= 6.6 \quad 720 \text{ cm}^{-1} + 29.9 \\ \% \text{Cn} &= 100 - (\text{Ca} + \text{Cp}) \\ E &= \log (I_0/I) = \epsilon c d \end{aligned}$$

$\% \text{Ca}$  = C-Anteil an Aromaten.  
 $\% \text{Cp}$  = C-Anteil an Paraffinen.  
 $\% \text{Cn}$  = C-Anteil an Naphthene<sub>n</sub>.  
 $\epsilon$  = Extinktionskoeffizient.  
 $E$  = Extinktion.  
 $c$  = Konzentration der Probe.  
 $d$  = Schichtdicke der Küvette.  
 $I_0$  = Die in der Meßküvette eintretende Intensität.  
 $I$  = Die aus der Meßküvette austretende Intensität.

Es ist auch möglich detailliertere Berechnungsmethoden anzuwenden (152,153), indem man in verschiedene Bereiche Inkremente für die untersuchten Gruppen addiert.

Für diese Arbeit wurde ein Spektrometer FTIR SX 60 der Firma Nicolet (bei der Standardbedingung Auflösung=1.5 cm<sup>-1</sup>, 32 Scans) mit Kompensation des Lösungsmittels, verwendet. Zur Untersuchung kamen hierbei

die als Koks (bei 450°C, 40 min Verweilzeit) für jeden Prozeß bezeichneten Produkte. Als Trägermaterial diente Kaliumbromid.

#### 4.4.8. Festkörper NMR-Spektroskopie

Die Strukturanalyse mittels Kernresonanzspektroskopie beruht auf der Tatsache, daß die Energie von Atomkernen, die einen Drehimpuls und damit verbunden ein magnetisches Moment besitzen, in einem äußeren Magnetfeld in zwei oder mehreren Niveaus aufgespalten wird.

Die Aufklärung der durchschnittlichen Parameter mit Kernresonanzspektroskopie wird vorwiegend durch die Analyse von den im Erdöl enthaltenden Isotopen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  durchgeführt. Dafür gibt es vier wichtige Methoden, die nach den Autoren benannt sind (154): Brown und Ladner, Williams, Cutter für  $^1\text{H}$  und Knight für  $^{13}\text{C}$ . Wichtige Strukturanalysemethoden durch Ergänzung mit anderen spektroskopischen Analysen sind: Oelert's IR/ $^1\text{H}$ -NMR Methode (155) und die von Hirsch und Altgelt (156) mit Dichtemessungen, Molekulargewichtsbestimmung, Elementaranalyse und  $^1\text{H}$ -NMR.

Der Informationsgehalt der  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektren ist wesentlich größer und besser strukturiert als jener der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren, da in  $^{13}\text{C}$ -NMR der Bereich der Signale und die Entkopplung größer sind.

$^{13}\text{C}$ -NMR ermöglicht auch die Analyse von Festkörpern. Experimentelle Probleme (157), wie Dipol-Dipol Wechselwirkung, Anisotropie der chemischen Verschiebung und lange Relaxationszeiten benötigen eine Kombination von hoher Leistungsentkopplung für die  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$  Wechselwirkung, schnellere Rotation der Probe im Magnetfeld, mit dem sog. magischen Winkel von  $54.7^\circ$ , gegen die Anisotropie und Anwendung von Kreuzpolarisation.

Die Anwendung der Festkörper NMR gibt Information über die aromatischen und aliphatischen Inhalte: Normalerweise entsprechen die  $^{13}\text{C}$  Bereiche für ihre chemische Verschiebung 100-160 ppm und 0-60 ppm (158). Die Aromatizität  $f_a$  wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$f_a = \text{Car}/\text{C}$$

Car = Intensität des aromatischen Kohlenstoffanteiles.  
C = Gesamte Intensität von Kohlenstoff.

Die CP/MAS NMR Spektren wurden in der Bergbau-Forschung mit einem Bruker MSL 200  $^{13}\text{C}$ -Spektrometer, Rotationsgeschwindigkeit 3600 Hz und Unterdrückung der Rotationsseitenbanden aufgenommen.

#### 4.5. Versuchsablauf

Für jeden Versuch wurden folgende Aufgaben durchgeführt: Vorbereitung der Apparatur, Einfüllen des Einsatzöles, Einstellen der Versuchsbedingungen, Registrieren der Druckveränderung, Kühlung des Reaktors mittels Wärmeaustausch mit Wasser durch die Kühlschlange am Autoklaven, Probegasentnahme, Autoklavenöffnung und Produktentnahme. Der Versuch wurde wiederholt bis zu einer Stoffbilanz-Übereinstimmung (gefundenes Öl/berechnetes Öl -Tabelle II - Anhang) größer als 95 %.

##### 4.5.1. Vorbereitung der Apparatur

Zuerst wurde 40 +/- 1 g Einsatzöl in den Autoklaven gegeben. Der Deckel mit Druckaufnehmer, Thermoelement und Feinreguliereckventil wurde am Autoklaven zusammengeschraubt. Anschließend wurde der Autoklav mit Deckel am Heizungsgestell montiert und durch 4 Klemmen festgehalten. Mit einem Drehmomentschlüssel wurden mit 15 Nm Anzugsmoment die Autoklavenmuttern auf Druck befestigt.

Alle anderen Verbindungen wurden sorgfältig mit hochtemperaturbeständigem Spezialfett eingefettet, angeschraubt und mit Argon und Leckspray auf Dichtigkeit geprüft.

Als nächstes wurde die Apparatur mit der Vakuumpumpe evakuiert und mit Argon gespült. Danach wurde Argon mit 2 bar als Schutzgas und als interner Standard für die Gaschromatographie eingestellt.

Für thermisches Cracken wurde am Anfang Argon mit 2 bar im Autoklaven zugegeben. Für thermisches Hydrocracken wurde Argon mit 2 bar und Wasserstoff mit 68 bar bei Raumtemperatur zugegeben.

Um die Kennwerte für die optimale Arbeit des Temperaturreglers zu bestimmen, wurde jeder Heizungsverlauf auf verschiedene Temperaturen vorher mit einem selbstabgleichenden Temperatur- und Prozessregler, das heißt die Anwendung von adaptiven Regelsystemen (159), getestet, um die bestmögliche Prozeßführung zu erreichen.

##### 4.5.2. Einstellung der Versuchsbedingungen

Nach der Einstellung des Druckes wurde der Autoklav mit der Wasserleitung durch einen wärmebeständigen Schlauch verbunden (ohne Wasserdurchlauf) und anschließend geheizt. Die Anheizzeit dauerte ca. 36 min., d.h. die Heizgeschwindigkeit beträgt ca. 12 K/min. Die Veränderung des Druckes mit der Temperatur wurde registriert.

Während des Versuches wurde der Autoklav mit einer Frequenz von 1 Hz geschüttelt, damit die Reaktion auf allen Ebenen des Reaktors homogen verläuft.

#### 4.5.3. Probenentnahme

Sobald die Reaktionszeit beendet war, wurde der Autoklav sofort mit Wasser bei einer Geschwindigkeit von ca. 12 K/min abgekühlt.

Sobald sich der Autoklav auf Raumtemperatur (19°C) befand, wurde die Apparatur durch die Verbindungskapillare am Autoklaven angeschlossen, der Druck registriert, die Linien und Probenentnahmezylinder mit der Vakuumpumpe evakuiert und anschließend für gaschromatographische Analysen mittels des Feinregulierventils mit Mikrodosieraufsatz dreimal eine Gasprobe entnommen.

Das Restgas wurde durch den Abzug abgeblasen. Nur zur Bestätigung des Gasvolumens (aus Druckberechnungen) wurde gelegentlich ein Naßgaszähler (160) verwendet.

Nach Druckentlastung und Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der Wasserstrom geschlossen und die Schrauben und Klemmen des Autoklavens gelockert. Anschließend wurde der Autoklav aus dem Heizgestell genommen und der Autoklavendeckel entfernt. So bestand die Möglichkeit die festen und flüssigen Produkte zu entnehmen. Anschließend wurden der Autoklav und die weiteren Apparaturen mit Dichlormethan gereinigt.

#### 4.5.4. Aufarbeitung der Produkte

Vor der Entnahme des Autoklaven aus dem Heizgestell wurde das Feinreguliereckventil für Gasein- bzw. -auslaß geschlossen und der Rest der drucklosen Apparatur (der Probenentnahmezylinder, die Verbindungskapillare und die Abzugslinie) losgeschraubt. Anschließend wurden mit Dichlormethan diese und andere Teile, die Öl enthalten

könnten, gereinigt. Danach wurde der Autoklav aus dem Heizgestell herausgenommen und der Autoklavendeckel entfernt. Die druckfeste Thermometerhülse wird ebenfalls gereinigt und eventuell vorhandener Koks gesammelt werden.

Das Produktöl wurde bei 95°C und 25 mbar destilliert, um den Benzinanteil bis ca. 200°C Siedetemperatur (-200°C genannt) zu bestimmen.

Das Produktöl wurde zusammen mit den anderen durch Reinigung gewonnenen Ölen gemischt und durch Glasfaser-Papierfiltern (zur Vermeidung des Zurückhaltens von Öl) filtriert. Der Koks wurde unter Vakuum ca. 8 Stunden getrocknet und in einem Exsikkator unter Vakuum gekühlt. Die Abtrennung von Dichlormethan erfolgte mittels Rotationsverdampfer bei 40°C unter Vakuum.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

Über die erhaltene Ergebnisse des thermischen Crackens und des Hydrocrackens berichtet das nachstehende Kapitel. Die Änderungen der physikalischen und analytischen Daten der Einsatz-Edukte in Abhängigkeit von Temperatur, Verweilzeit und im Falle des Hydrocrackens vom H<sub>2</sub>-Druck werden beschrieben und diskutiert.

### 5.1. Thermisches Cracken von Kuwait-, Laguna- und entasphaltierten Ölen.

Die Versuche zum thermischen Cracken wurden bei drei Temperaturen (400, 425 und 450 °C) bei vier Verweilzeiten durchgeführt (siehe Versuchsplan, Tabelle 9). eingesetzt wurden 2 Rückstandsöle sowie deren entasphaltrierte Produkte.

Martin Hus (130) stellte ein Dreieck-Phasendiagramm für das Gleichgewicht von Asphaltene in Aromaten und Paraffinen vor. Die Asphaltene bleiben in Dispersion in Aromaten. Wachs hat eine schlechte Auswirkung auf die Stabilität von Asphaltene. So ist der Stabilitätsfaktor definiert:

$$SF = (A+R) / (S(CCR))$$

SF= Stabilitätsfaktor.  
A= Aromate, Gew.%.  
R= Harze, Gew.%.  
S= Gesättigte, Gew.%.  
CCR= Conradson Koks, Gew.%.  
Man vermutet (161), daß die Anfangsreaktion die unimolekulare Zerlegung von polymerisierten Aromaten in schwache Verbindungen ist. Dabei werden Radikale für den Reaktionsanfang produziert.

Es gibt zwei Arten der Konversion, nämlich (162,163):

$$\text{Konv.} = ((\text{Gew. \% Rückst. ein} - \text{Gew. \% Rückst. aus}) / \text{Gew. \% Rückst. ein}) \cdot 100$$

Konversion Destillat (D):

$$\text{Konv.} = ((\text{Gew. \% D in Produkte} - \text{Gew. \% D im Einsatzöl}) / \text{Gew. \% R}) \cdot 100$$

R= Atmosphärischer Rückstand im Einsatzöl.

Der Entmetallisierungs- oder Entschwefelungsgrad (EMS) ist wie folgt definiert (164):

$$EMS = ((M1 - M2) (P.O. \%)) / M1 \cdot 100$$

M1=Metallgehalt oder Schwefelgehalt im Einsatzöl, Gew.% oder ppm.  
M2=Metallgehalt oder Schwefelgehalt im Produktöl, Gew.% oder ppm.  
P.O.%=prozentualer Ölanteil in den Produkten.

Die Metallentfernung oder Schwefelentfernung für die Entasphaltierung (ENT) lautet (165):

$$ENT = (100 - n\text{Gew.}) MR / ME_{in}$$

nGew.= Gew.-% von entasphaltiertem Öl.  
MR=Metall- oder Schwefelgehalt im entasphaltrierte Rückstand, Gew.% oder ppm.  
ME<sub>in</sub>=Metall- oder Schwefelgehalt im Einsatzöl, Gew.% oder ppm.

### 5.1.1. Koks, Gas, Asphaltene, Harze, gesättigte K.W. und Aromaten; Kinetik

#### Kuwait Öl

Abb. 10, 11, 12, 13, 14, 15 zeigen die Auswirkung des Crackens über der Verweilzeit von 0 bis 120 min, für Kuwait Öl und sein entasphaltrierte Öl bei 400°C, 425°C und 450°C. Hier wird die Zusammensetzung des eingesetzten Öles bei 0 min dargestellt als Vergleich zu den Ausbeuten mit 20, 40, 80, 120 min unter Reaktionsbedingungen. Für die Berechnung der Ausbeute wurden alle Produkte auf den Einsatz bezogen.

Wie schon im Abschnitt 3.3 erwähnt, sind die wichtigsten Reaktionen beim thermischen Cracken, Spaltung von Ketten und Ringen mit Seitenketten, Dehydrierung von Ketten und Ringen, Isomerisation, Polymerisation, Kondensation. Unter diesem Verhalten wird hier der gesamte Reaktionsverlauf verstanden.

Die Ausbeute an Gas nimmt kontinuierlich mit steigender Verweilzeit zu. Für Kuwait Öl steigen die Werte von 0.59 % bei 400°C, 20 min auf 5.26 % bei 450°C, 120 min (siehe Tabelle II-Anhang). Für das entasphaltrierte Öl Kuwait ist diese Spanne größer: 0.29 % bei 400°C, 20 min und 6.05 % bei 450°C, 120 min.

Der Verlauf der Koksausbeute ist ähnlich: Für Kuwait Öl nehmen die Werte von 1.91 % bei 400°C, 20 min auf 31.22 % bei 450°C, 120 min zu. Für das entasphaltierte Öl liegen die Werte von Koksausbeute tiefer, besonders bis 425°C. So liegen sie bei 400°C zwischen 0.62 % und 1.53 %, bei 425°C zwischen 0.66 % und 5.11 %, aber bei 450°C sind im Bereich vom unbehandelten Öl: 7.68 % bei 450°C, 20 min bis 22.61 % bei 450°C, 120 min.

Die Erzeugung von Koks beim 0-min-450 °C-Versuch beträgt 1.28 %.

Der Maltenanteil nimmt mit zunehmender Verweilzeit kontinuierlich ab.

Wie erwartet ist die Ausbeute an Maltenen für entasphaltiertes Öl höher als die entsprechende für unbehandeltes Öl. So liegt für Kuwait Öl die Maltenausbeute zwischen 93.92 % bei 400°C, 20 min und 61.95 % bei 450°C, 120 min. Die entsprechenden Werte für entasphaltiertes Öl lauten: 97.41 % und 70.39 %.

Prinzipiell könne Kohlenwasserstoffe bei thermischen Cracken wie in Tabelle 12 dargestellt reagieren (166).

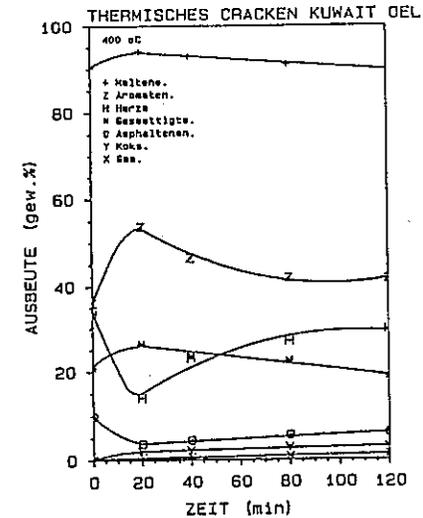


Abb. 10: Ausbeute von Produkten für thermisches Cracken von Kuwait Öl bei 400°C über der Verweilzeit im Reaktor

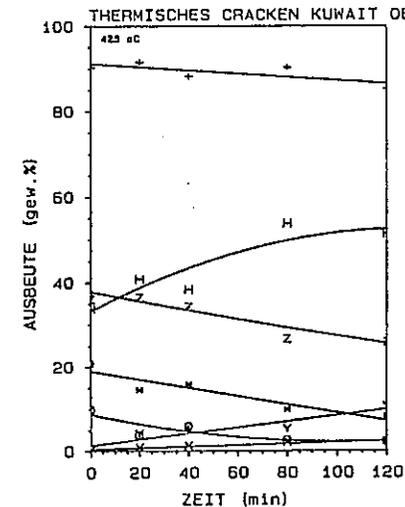


Abb. 11: Ausbeute von Produkten für thermisches Cracken von Kuwait Öl bei 425°C über der Verweilzeit im Reaktor

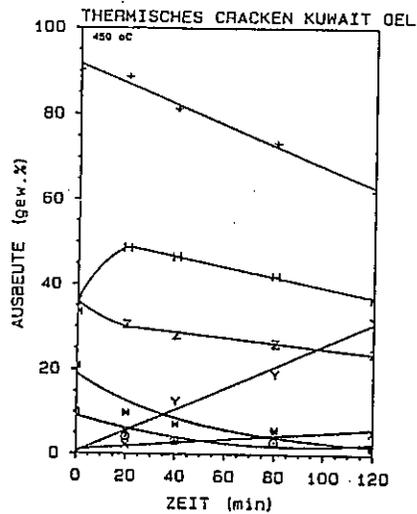


Abb. 12: Ausbeute von Produkten für thermisches Cracken von Kuwait Öl bei 450°C über der Verweilzeit im Reaktor

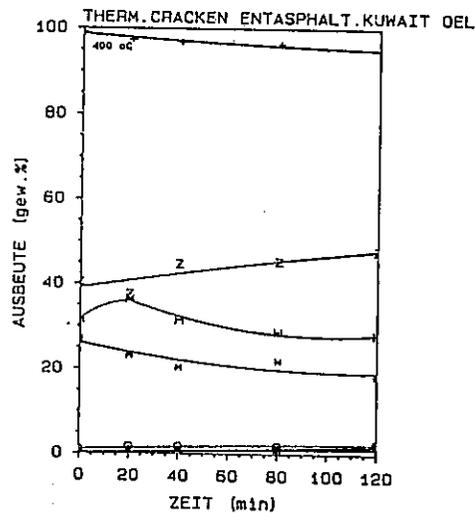


Abb. 13: Ausbeute von Produkten für thermisches Cracken von entasphaltiertem Kuwait Öl bei 400°C über der Verweilzeit im Reaktor

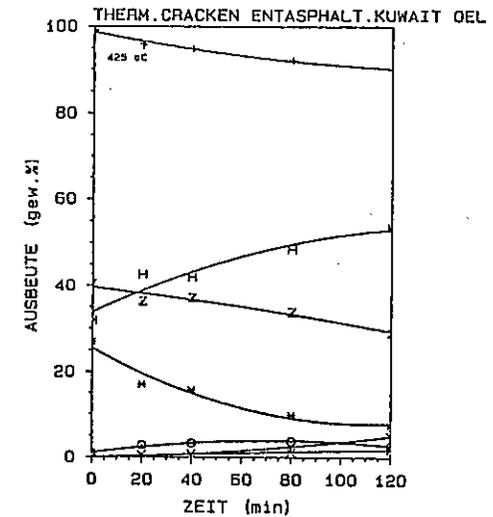


Abb. 14: Ausbeute von Produkten für thermisches Cracken von entasphaltiertem Kuwait Öl bei 425°C über der Verweilzeit im Reaktor

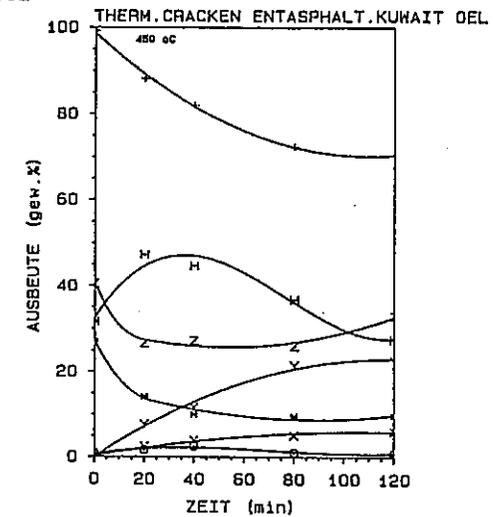


Abb. 15: Ausbeute von Produkten für thermisches Cracken von entasphaltiertem Kuwait Öl bei 450°C über der Verweilzeit im Reaktor

Tabelle 12: Reaktionen von thermischem Cracken in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Einsatzstoffes.

Einsatzstoff	Primäre Reaktionen	Neben Reaktionen.
Paraffine	Paraffine->1 Paraffine + 1 Olefin	Reaktion der Olefine unter Bildung von Polymeren mit höherem Molekulargewicht.
Olefine	Olefin->Olefine Oder selten: Olefine->1 Paraffin + 1 Diolefin	Reaktion unter Druck von Olefinen und Diolefinen mit Bildung von Naphthenischen Ringen.
Naphthene	->1 Olefin	
Aromaten	+ Naphthenische Ringe (mit Methyl oder Ethyl) Dehydrierung unter 500°C	Polykondensation von dehy- drierten Molekülen und Bil- dung von mehr und mehr kom- plexen Ringen, die bis zu der Bildung von Koks führen kann.

Mit komplexen Gemischen wie den Erdölrückständen können unter den Bedingungen des thermischen Crackens mehrere der obigen Reaktionen parallel erfolgen.

Die Asphaltenausbeute für das thermische Cracken von Kuwait Öl zeigt unterschiedliches Verhalten mit der Temperatur: Bei 400°C nehmen die Asphaltene von 3.58 % bei 20 min bis zu 6.01 % bei 120 min zu. Bei 425°C nehmen sie bis auf 2.15 % ab. Bei 450°C sinkt die Asphaltenausbeute von 3.99 % bei 20 min bis auf 1.57 % bei 120 min.

Beim 0-min-450°C-Versuch sinken die Asphaltene von ursprünglich 9.75% auf 7.25 %. Für das entasphaltierte Öl Kuwait sind die Verläufe ähnlich wie für unbehandeltes Öl: Bei 400°C nimmt die Asphaltenausbeute von 1.68 % bei 20 min bis zu 2.6 % bei 120 min zu. Für 425°C nimmt sie zuerst von 2.77 % bei 20 min bis 3.74 % bei 80 min zu und nimmt dann wieder bis auf 2.64 % bei 120 min ab. Bei 450°C steigt die Asphaltenausbeute zuerst von 1.66 % bei 20 min bis zu 2.49 % bei 40 min und sinkt danach bis 0.95 % bei 120 min.

Maßgeblich für den Stabilitätsfaktor ist das Verhältnis Aromaten :Gesättigte. Bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen hat die Aromatenausbeute allgemein größere Werte als die Gesättigtenausbeute, so daß nicht so große Probleme mit der Stabilität für die Fraktion oberhalb 200°C zu erwarten sind.

Die Aromatenausbeute nimmt bei 400°C zuerst von 35.99 % bis 53.67 % bei 20 min für Kuwait Öl zu, anschließend sinkt sie kontinuierlich bis auf 41.55 % bei 120 min. Bei 425°C ist der Verlauf derselbe: Die Aromate steigen von 35.99 bis zum 36.21 % bei 20 min und sinken dann bis auf 25.8%. Bei 450°C sinken sie von 35.99 % bis auf 23.71%.

Für das entasphaltierte Öl sinkt bei 400°C die Aromatenausbeute zuerst von 40.56 % auf 37.67 % und nimmt dann kontinuierlich zu bis zu 48.13 %. Bei 425°C sinkt die Aromatenausbeute von 40.56 % bis auf 36.41% bei 20 min, aber danach steigt sie leicht bei 40 min bis zu 37.26 %. Danach sinkt sie noch einmal bis zu 33.05 %.

Die Gesättigtenausbeute für Kuwaitöl steigt zuerst bei 400°C von 20.79 % bis zu 26.26 % bei 20 min, aber sinkt dann bis zu 18.68 % bei 120 min. Bei 425°C sinkt sie zuerst bis zu 14.57 % bei 20 min, steigt leicht bei 40 min und sinkt noch einmal bis zu 8.13 % bei 120 min.

Bei 450°C sinkt die Gesättigttausbeute von 20.79 % bis auf 1.81 % bei 120 min.

Für das entasphaltierte Öl Kuwait sinkt die Gesättigttausbeute von 26.98 % für das Einsatzöl bis auf 18.60 % bei 120 min, 400°C. Bei 425°C sinkt sie bis auf 7.68 % bei 120 min.

Die Harzausbeute sinkt bei 400°C zuerst von 33.46 % für das Einsatzöl Kuwait bis auf 13.98 % bei 20 min und nimmt dann kontinuierlich bis 29.58 % bei 120 min. Bei 425°C nehmen die Werte von 33.46 % bis 40.63 % bei 20 min zu, sinken dann bis auf 38.13 % und steigt wieder bis auf 51.22% bei 120 min. Bei 450°C sinkt die Harzausbeute von 48.55 % bei 20 min bis auf 36.42 % bei 120 min.

Für entasphaltiertes Kuwait Öl, nimmt bei 400°C die Harzausbeute zuerst von 31.60 % im Einsatzöl bis auf 36.51 % bei 20 min zu und sinkt dann bis auf 28.28 % bei 120 min. Bei 425°C steigen die Werte bis auf 53.43 % bei 120 min. Bei 450°C steigen die Werte zuerst bis 44.65 % bei 40 min und sinken dann bis auf 27.55 %.

### Laguna Öl

Die Verläufe für die Ausbeute von Gas, Koks, Asphaltene, Gesättigten, Harzen, Aromaten, Maltenen, über der Verweilzeit werden für Laguna Öl und seinen entasphaltiertes Öl in den Abb. 16, 17, 18, 19, 20, 21 im Anhang dargestellt. Die entsprechenden Werte befinden sich in Tabelle II-B1-B2 im Anhang.

Die Ausbeute an Gas nimmt kontinuierlich mit steigender Verweilzeit zu. Für Laguna Öl liegen die Werte zwischen 0.34 % bei 400°C, 20 min und 4.92 % bei 450°C, 120 min.

Der Verlauf der Koksausbeute ist ähnlich: Für Laguna Öl liegen die Werte zwischen 0.12 % bei 400°C, 20 min und 21.78 % bei 450°C, 120 min. Für das entasphaltierte Öl steigen die Werte der Koksausbeute von 0.07 % bei 400°C, 20 min bis auf 18.34 % bei 450°C, 120 min.

Die Erzeugung von Koks beim 0-min-450°C-Versuch beträgt 3.20 %.

Die Maltenausbeute nimmt mit zunehmender Verweilzeit kontinuierlich ab. Wie erwartet ist die Ausbeute an Maltenen für entasphaltiertes Öl auch bei Laguna höher als für unbehandeltes Öl. So liegt für Laguna Öl die Maltenausbeute zwischen 93.28 % bei 400°C, 20 min und 72.19 % bei 450°C, 120 min. Die entsprechenden Werte für das entasphaltierte Öl sind: 98.64 % und 75.23 %.

Die Asphaltenausbeute für das thermische Cracken von Laguna Öl sinkt von 11.41% im Einsatzöl bis zu 4.77 % bei 400°C, 120 min, bis zu 1.99% bei 425°C, 120 min und bis zu 1.12 % bei 450°C, 120 min.

Beim 0-min-450°C-Versuch sinken die Asphaltene bis zu 9.94%.

Für das entasphaltierte Öl Laguna nimmt die Asphaltenausbeute über der Verweilzeit bei 400°C kontinuierlich zu: Von 0.91% für das Einsatzöl bis zu 2.08 % bei 120 min. Bei 425°C steigt der Asphaltengehalt bis auf 3.33 % bei 80 min und dann nimmt er leicht bis zu 2.99 % ab. Die Asphaltenausbeute bei 450°C nimmt zuerst stark zu bis 3.71 %, bei 20 min und dann sinkt bis auf 1.05 % bei 120 min.

Die Aromatenausbeute liegt auch für Laguna Öl und sein entasphaltiertes Öl höher als die Gesättigtenausbeute, so daß der Stabilitätsfaktor ausreichend ist.

Die Aromatenausbeute für Laguna Öl steigt mit zunehmender Verweilzeit von dem Wert 42.18 % für das Einsatzöl bis zu 52.89 % bei 400°C, 120 min. Bei 425°C steigen die Werte zuerst bei 20 min bis zu 46.01 % und nehmen kontinuierlich bis auf 30.08 % bei 120 min ab. Bei 450°C sinkt die Aromatenausbeute bis auf 23.62 % bei 120 min Verweilzeit.

Für das entasphaltierte Laguna Öl ist der Aromatengehalt zunächst größer im Vergleich mit seinem unbehandelten Öl. So steigen bei 400°C die Werte von 45.69 % im Einsatzöl bis zu 55.15 % bei 120 min. Bei 425°C steigt die Aromatenausbeute zuerst bis zu 54.23 % bei 20 min und sinkt danach bis auf 36.83 % bei 120 min ab. Bei 450°C sinken die Werte bis auf 19.28 % bei 120 min.

Die Gesättigtenausbeute für Laguna Öl steigt zuerst bei 400°C von 33.36 % im Einsatzöl bis zu 38.27 % bei 20 min, aber danach sinkt sie bis auf 18.15 % bei 120 min. Bei 425°C sinkt sie kontinuierlich bis auf 6.31 % bei 120 min. Bei 450°C sinkt sie stark bis auf 5.07 % bei 120 min

Für das entasphaltierte Öl Laguna sinken die Werte für die Gesättigtenausbeute in jedem Fall, aber ihre Werte sind absolut höher als die von unbehandeltem Öl. So sinkt bei 400°C die Gesättigtenausbeute von 41.78 % im Einsatzöl bis 33.98 % bei 120 min. Bei 425 und 450°C sinken die Werte bis 9.11 % bzw. 15.03 % (beide bei 120 min).

Die Harzausbeute sinkt bei 400°C zuerst von 13.05 % für das Einsatzöl Laguna bis zu 10.11 % bei 40 min und nimmt dann kontinuierlich bis zu 22.46 % bei 120 min zu. Bei 425 und 450°C steigen die Werte bis zu 50.28 % bzw. 43.50 % (beide bei 120 min).

Für entasphaltiertes Laguna Öl ist die Harzausbeute kleiner als für unbehandeltes Öl, besonders bei 400°C, wo die Werte von 11.63 % im Einsatzöl bis 7.29 % bei 120 min sinken. Für 400°C und 450°C steigen die Werte bis auf 44.13 % bzw. 40.92 % (beide bei 120 min).

Für Laguna Öl und sein entasphaltiertes Produkt wurde auch der Olefingehalt mittels Dünnschichtchromatographie ermittelt. Die Werte liegen zwischen 0.86 % und 7.79 % für das erste und 4.74 % für das zweite Öl.

Kinetik

Wie bereits im Abschnitt 3.2 erwähnt, kann die Gesamtreaktion näherungsweise als 1. Ordnung betrachtet werden, so daß das Cracken als ein monomolekularer Reaktionsmechanismus zu sehen ist, mit folgender Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit (133):

$$k = (1/t) \ln(1/(1-x))$$

x = Umgesetzte Fraktion (%)  
 k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (sec<sup>-1</sup>)  
 t = Zeit (sec).

Da für diese Arbeit die Konversion auf das Destillat -200°C für jedes Produktöl bezogen ist, bedeutet x der Prozentsatz von Destillat -200°C im Produktöl.

Aus thermogravimetrischen Erfahrungen (T<sub>max</sub> für die Ableitungen (dG/dt)<sub>max</sub>) schätzt man, daß das Cracken um 350°C beginnt, so daß zu den entsprechenden Messungen der Heizungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten folgende Korrekturzeiten addiert werden müssen: Für 400°C 4 min, für 425°C 8 min, für 450°C 12 min.

Entsprechend den obigen Überlegungen lauten für Kuwait Öl die Werte für die Bildungsgeschwindigkeit von leichtem Öl-200°C:

T: 400°C= 673°K

t(sec):	1440	2640	5040	7440
Öl-200°C(Gew.%):	2.12	2.49	4.38	10.16
k(sec <sup>-1</sup> ):	1.49 10 <sup>-5</sup>	0.95 10 <sup>-5</sup>	0.89 10 <sup>-5</sup>	1.44 10 <sup>-5</sup>
Mittelwert k=	1.19 10 <sup>-5</sup>			

T: 425°C= 698°K

t(sec):	1680	2880	5280	7680
Öl-200°C(Gew.%):	2.97	8.51	9.64	11.51
k(sec <sup>-1</sup> ):	1.79 10 <sup>-5</sup>	3.09 10 <sup>-5</sup>	1.92 10 <sup>-5</sup>	1.59 10 <sup>-5</sup>
Mittelwert k=	2.10 10 <sup>-5</sup>			

T: 450°C= 723°K

t(sec):	1920	3120	5520	7920
Öl-200°C(Gew.%):	21.15	21.81	25.04	27.21
k(sec <sup>-1</sup> ):	12.4 10 <sup>-5</sup>	7.9 10 <sup>-5</sup>	5.2 10 <sup>-5</sup>	4.0 10 <sup>-5</sup>
Mittelwert k=	7.55 10 <sup>-5</sup>			

Da  $\ln k = (-E/RT) + b$ , kann durch Plotten  $\ln k$  gegen  $1/T$  die Neigung der Gerade  $E/R$  erhalten werden, wobei  $R$  = Gaskonstante und  $E$  = Aktivierungsenergie sind. So ist in diesem Fall,  $E = 148.91$  kJ/mol (35.54 kcal/mol), mit einem Korrelationskoeffizienten ( $r$ ) von 0.9725 und  $b = -15.12$ .

In gleicher Weise:

Für entasphaltiertes Kuwait Öl:

T= 673 °K - Mittelwert k=	1.08 10 <sup>-5</sup> sec <sup>-1</sup> .
T= 698 °K - Mittelwert k=	3.89 10 <sup>-5</sup> sec <sup>-1</sup> .
T= 723 °K - Mittelwert k=	9.72 10 <sup>-5</sup> sec <sup>-1</sup>
E=	178.07 kJ/mol (42.50 kcal/mol); r= 0.9966; b= -20.39.

Für Laguna Öl:

T= 673 °K - Mittelwert k=	1.25 10 <sup>-5</sup> sec <sup>-1</sup> .
T= 698 °K - Mittelwert k=	5.07 10 <sup>-5</sup> sec <sup>-1</sup> .
T= 723 °K - Mittelwert k=	8.12 10 <sup>-5</sup> sec <sup>-1</sup> .
E=	151.84 kJ/mol (36.24 kcal/mol); r= 0.9657; b= -15.95.

Für entasphaltiertes Laguna Öl:

T= 673 °K - Mittelwert  $k= 2.23 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ .

T= 698 °K - Mittelwert  $k= 5.03 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ .

T= 723 °K - Mittelwert  $k= 10.22 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ .

E= 122.91 kJ/mol (29.33 kcal/mol);  $r= 0.9998$ ;  $b=-11.24$ .

Ähnliche Werte für die Aktivierungsenergie sind in der Literatur zu finden, zum Beispiel wurde für das thermische Visbreaking unter milden Bedingungen von Cold Lake Bitumen (167), 130.63 kJ/mol gefunden.

Die Geschwindigkeitskonstanten der entasphaltierten Ölen sind größer als die entsprechenden für unbehandelte Öle. Das bedeutet, daß die Crackgeschwindigkeit bei gleicher Temperatur von entasphaltiertem Öl größer ist.

### 5.1.2. Metall- und Schwefelgehalte

Durch Entasphaltierung des Einsatzöl Kuwait wird der Schwefelgehalt von 61459.4 mg/kg auf 55502.7 mg/kg reduziert.

Für den Metallgehalt (Ni+V) sinken die Werte von 74.4 mg/kg auf 24.12 mg/kg.

Im Fall von Laguna Öl ergibt sich durch Entasphaltierung folgende Veränderung: Schwefel sinkt von 37730.8 mg/kg im Einsatz auf 36117.7 mg/kg im entasphaltierten Produkt. Die Metallgehalte (Ni+V) reduzieren sich von 470.78 mg/kg auf 144.63 mg/kg.

Nach der Neumann-Methode (Trennung von Kolloiden mittels Essigsäureethylester, mit einem Hildebrandschen Parameter von  $18.6 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$  (168), werden Asphaltene und Harze ausgefällt. Nach Auftrennung dieser Kolloide durch Extraktion mit n-Pentan für Harze und Toluol für Asphaltene, wurden folgende Werte gefunden:

Für Kuwait Öl: Asphaltene: 9.80 Gew.%, Harze: 6.20 Gew.%, Dispersionsmittel: 83.10 Gew.%.

Für Laguna Öl: Asphaltene: 11.60 Gew.%, Harze: 3.10 Gew.%, Dispersionsmittel: 84.1 Gew.%.

Aus den vorgegebenen Werten errechnen sich die nachstehenden Entmetallisierungs- und Entschwefelungsgrad durch Entasphaltierung:

	Entschwefelung(%)	Entmetallisierung(%)
Kuwait entasph.	24.95	73.06
Laguna entasph.	20.45	74.16

### Kuwait Öl

Die Wirkung des Crackens zeigt abhängig von der Temperatur unterschiedliche Entmetallisierung und Entschwefelung für das Kuwait Öl wie in den Bildern 22,23,24,25 zu sehen ist.

Für das Öl erreicht der Entmetallisierungsgrad einen Wert von 84.80 % bei 20 min, 450°C (12.27 mg/kg Metallgehalt - 2.49 mg/kg Ni und 9.78 mg/kg V) und geht bis zu 97.35 % bei 120 min, 450°C (3.10 mg/kg Metallgehalt - 0.90 mg/kg Ni und 2.20 mg/kg V).

Für das entasphaltierte Öl beträgt der Entmetallisierungsgrad 70,28 % bei 20 min, 450°C (7,98 mg/kg Metallgehalt - 1.16 mg/kg Ni und 6.82 mg/kg V) und geht bis 90.39 % bei 120 min, 450°C (3.25 mg/kg Metallgehalt - 0.61 mg/kg Ni und 2.64 mg/kg V).

Bei den oben angegebenen Werten (siehe auch Tabelle I-A1-A2 im Anhang) erkennt man, daß mit dem unbehandelten Öl ein größerer Entmetallisierungsgrad als mit dem entasphaltierten Öl erreicht wird, wobei die Nickelwerte viel kleiner sind als die Vanadiumwerte. Absolut ist der Metallgehalt viel kleiner im Fall von entasphaltiertem Öl.

Es ist zu bemerken, daß bei 450°C und Verweilzeiten größer als 20 min zu viel Gas, Koks und Leichtöl erzeugt wird. Außerdem sind für das entasphaltierte Öl bei 425°C die Metallgehalte vergleichbar mit denen für das unbehandelte Öl bei 450°C.

Allein durch Aufheizung und Abkühlung, daß heißt bei einem 0-min-450°C-Versuch sinkt der Metallgehalt für Kuwait Öl von 74.4 mg/kg (17.19 mg/kg Ni und 57.21 mg/kg V) bis auf 45.34 mg/kg (12.15 mg/kg Ni und 33.19 mg/kg V) ab.

Der Entschwefelungsgrad bei 20 min, 450°C, beträgt 51.59 % für das Kuwait Öl (der Schwefelgehalt sinkt von 61459.4 mg/kg im Kuwait Öl bis auf 32119.3 mg/kg im Produktöl). Der beste Wert wurde bei 120 min, 450°C erreicht, mit einem Entschwefelungsgrad von 70.41 %.

Für das entasphaltierte Öl beträgt der Entschwefelungsgrad 53.06 % bei 20 min, 450°C (der Schwefelgehalt sinkt von 55502.7 mg/kg im entasphaltierten Kuwait Öl auf 29001.2 mg/kg im Produktöl). Der beste Wert wurde bei 80 min, 450°C erreicht, mit einem Entschwefelungsgrad von 64.12 %.

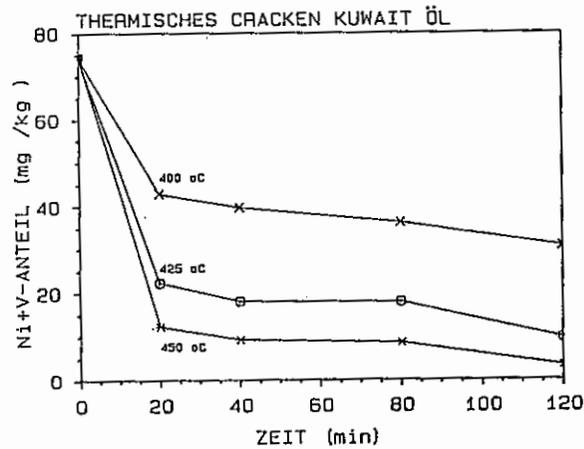


Abb. 22: Metallgehalt-Ni+V (mg/kg)- im Produktöl über der Verweilzeit für das thermische Cracken von Kuwait Öl.

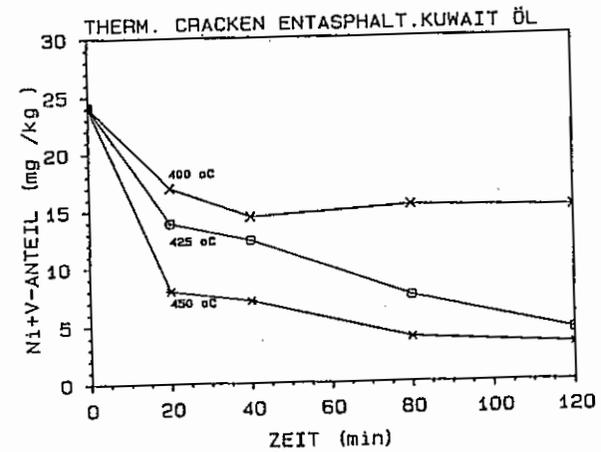


Abb. 23: Metallgehalt Ni+V (mg/kg)- im Produktöl über der Verweilzeit für das thermische Cracken von entasphaltiertem Kuwait Öl.

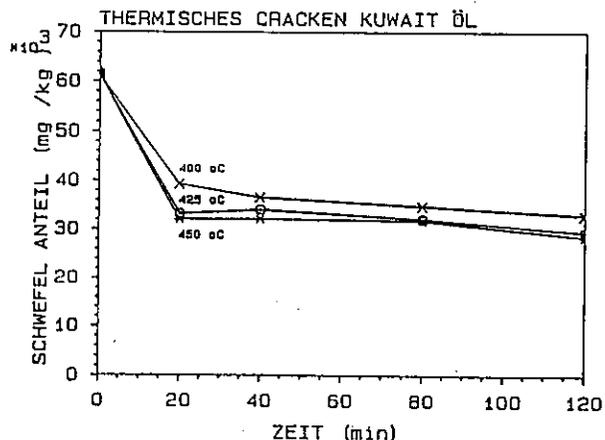


Abb. 24: Schwefelgehalt (mg/kg) im Produktöl über der Verweilzeit für das thermische Cracken von Kuwait Öl.

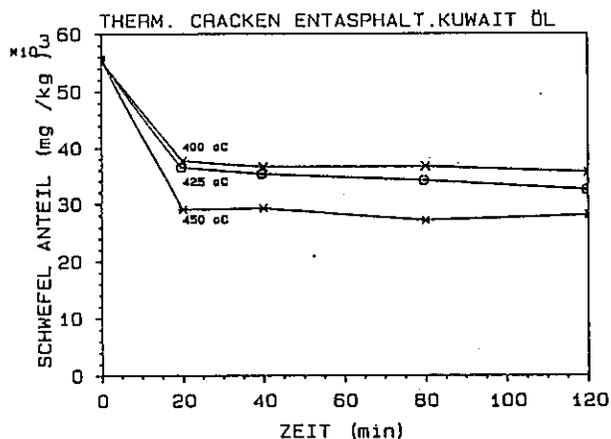


Abb. 25: Schwefelgehalt (mg/kg) im Produktöl über der Verweilzeit für das thermische Cracken von entasphaltiertem Kuwait Öl.

In den Abbildungen 24 und 25 kann man sehen, daß die Wirkung der Temperatur auf das Kuwait Öl und auf das entasphaltierte Kuwait Öl unterschiedlich ist. Im Fall vom unbehandeltem Kuwait Öl liegen die Schwefelgehaltswerte höher als beim entasphaltierten Kuwait Öl. Nicht zu erklären ist das Verhalten bei 425°C, 40, 80, 120 min Verweilzeit, die Schwefelgehalte für entasphaltiertes Öl höher liegen als die entsprechenden Werte für das unbehandelte Öl,

Durch Aufheizung und Abkühlung bei einem 0 min-450°C-Versuch verringert sich der Schwefelgehalt von 61459.4 mg/kg auf 41863.1 mg/kg.

#### Laguna Öl

Für das Laguna Öl wird die Auswirkung des Crackens auf die Metall- und Schwefelgehalte in den Bildern 26, 27, 28, 29 (Anhang 12.4) zeigt.

Der Entmetallisierungsgrad hat einen Wert von 85.62 % bei 20 min, 450°C (83.57 mg/kg Metallgehalt - 10.96 mg/kg Ni und 76.60 mg/kg V) und geht bis zu 95.95 % bei 120 min, 450°C (25.98 mg/kg Metallgehalt - 3.10 mg/kg Ni und 22.88 mg/kg V).

Bei 400°C ist die Entmetallisierung nicht so stark wie bei 425°C und 450°C. Nur ab 80 min, 400°C wird der Metallgehalt bemerkenswert verringert, von 333.72 mg/kg auf 156.3 mg/kg. Für 425°C und mehr als 80 min Verweilzeit bekommt man Werte, die vergleichbar mit denen für 450°C sind.

Für das entasphaltierte Öl, beträgt der Entmetallisierungsgrad 80.72 % bei 20 min, 450°C (29.52 mg/kg Metallgehalt - 3.66 mg/kg Ni und 25.86 mg/kg V).

Für Laguna Öl (siehe auch Tabelle I-B1-B2 im Anhang) erhält man wie beim Kuwait Öl größere Entmetallisierungsgrade für unbehandelte Öle im Vergleich zu entasphaltierten Ölen. Das ist verständlich, da man bei den Ölen einen höheren Absolutgehalt ausgeht. Die Absolut-Werte für die Nickelgehalte sind in diesem Fall für entasphaltiertes Öl viel kleiner. Sogar bei 400°C für entasphaltiertes Öl bekommt man Werte für die Metallgehalte, die im 425°C-Bereich für das unbehandelte Öl liegen.

Beim 0-min-450°C-Versuch sinkt der Metallgehalt von 470.78 mg/kg für Laguna Öl (58.00 mg/kg Ni und 412.78 mg/kg V) auf 138.68 mg/kg (51.97 mg/kg Ni und 86.71 mg/kg V).

Die Entschwefelung hat bei den Versuchstemperaturen 425°C und 450°C praktisch ihre Endwert nach 20 min Versuchszeit erreicht. Von da ab bleibt der Wert praktisch konstant. Die Entschwefelung ist bei 450°C schlechter als bei 425°C. Bei 400°C ist der nach 20 min erreichte Wert nur geringfügig schlechter als der bei 450°C. Allerdings nimmt der Entschwefelungsgrad bei 400°C über der Versuchszeit langsam zu und erreicht bei 120 min den gleichen Wert wie bei 425°C

Für das entasphaltierte Öl ist der Entschwefelungsgrad 19.06 % bei 20 min, 425°C (der Schwefelgehalt sinkt von 36117.7 mg/kg im entasphaltierten Laguna Öl bis zum 29591.5 mg/kg im Produktöl). Der beste Wert wurde bei 120 min, 425°C erreicht mit einem Entschwefelungsgrad von 33.99 %. Auch hier haben die Schwefelgehalte (siehe Bild 19) von Produktölen bei 450°C und Verweilzeiten ab 40 min, größere Werte als bei 400°C und 425°C. Dieses Verhalten wurde interpretiert als kinetisches Phänomen der Zersetzung von Schwefelverbindungen.

Beim 0-min-450°C-Versuch nimmt der Schwefelgehalt von 37730.8 mg/kg bis auf 33510.2 mg/kg ab.

5.1.3. Mittlere relative Teilchenmassen und H/C Verhältnis

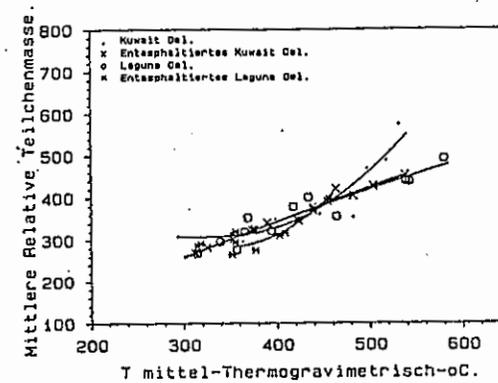


Abb. 30: Mittlere relative Teilchenmasse über der mittleren Siedetemperatur °C (thermogravimetrisch bestimmt), T = 400-450°C.

In Abb. 30 wird die mittlere relative Teilchenmasse von Produktölen als Funktion der mittleren Siedetemperatur (°C, thermogravimetrisch bestimmt) (siehe 4.6.5) dargestellt.

Die mittlere relative Teilchenmasse und die mittlere Siedetemperatur dienen zur Beurteilung der Schärfe des Prozesses sowie seines Fortschreitens.

Hariu und Sage (169) berechnen die mittlere molare Masse Mi aus der mittleren Siedetemperatur tbi in °C und dem Watson-Faktor WFk wie folgt:

$$M_i = \exp(2.302585 \sum_{k=0}^2 \sum_{l=0}^2 A_{kl} (1.8 t_{bi} + 32) W_{Fk})$$

i=1,...,n1.

Diese Beziehung ist gültig für molare Massen bis über 500 und Siedetemperaturen bis über 300°C.

Der Watson-Faktor wird wie folgt bestimmt:

$$WF = 1.216 (T_{s,mol})^{1/3} / d_{15.6}$$

Ts,mol = Mittlere molare Siedetemperatur, °K.  
d15.6 = Relative Dichte, kg/dm³.

Eine andere wichtige Beziehung (170) gibt das Molekulargewicht für den Bereich zwischen 70-724, wie folgt:

$$M = 2.1905 \cdot 10^2 \exp(0.003924 T) \exp(-3.07 S) T^{0.118} S^{1.88}$$

M = Molekulargewicht von Erdölfractionen  
T = Mittlere Siedetemperatur,  
K  
S = Dichte bei 15°C und 101.3 Kilopascal

Es ist auch möglich, die Viskosität mit dem Molekulargewicht zu korrelieren, falls keine Siedetemperatur zur Verfügung steht.

In Abb. 30 sieht man eine gute Korrelation zwischen der mittleren Siedetemperatur (thermogravimetrisch) und der mittleren relativen Teilchenmasse. Für entasphaltiertes Kuwait Öl und Laguna Öl gibt es eine quasi-lineare Abhängigkeit. Für Kuwait Öl und entasphaltiertes Laguna Öl nimmt die Beziehung die Form einer Kurve an.

Über der Verweilzeit (Tabelle I-A1, A2, B1, B2- Anhang 12.3) nimmt die Molmasse ab, wobei entasphaltierte Öle im allgemeinen kleinere Werte besitzen als unbehandelte Öle.

Das Verhältnis H/C nimmt allgemein mit zunehmender Verweilzeit ab mit Ausnahme von Kuwait Öl bei 425°C (40 und 80 min), Laguna Öl bei 400°C, entasphaltiertes Laguna Öl bei 400°C (40 min). Diese Abweichungen weisen auf eine kinetisch bedingte Wasserstoffanreicherung hin.

Das Verhältnis H/C vergrößert sich durch Entasphaltierung, so hat Kuwait Öl einen H/C Wert von 1.49 und sein entasphaltiertes Öl einen H/C Wert von 1.53. Dasselbe geschieht mit Laguna Öl: Sein H/C Wert lautet 1.53, für sein entasphaltiertes Öl beträgt der H/C Wert 1.57.

Nur für Kuwait Öl vergrößert sich das H/C Verhältnis (Tabelle I-A1, A2, B1, B2- Anhang) durch das thermische Cracken: bis 450°C, 40 min ist der H/C Wert größer als der vom Einsatzöl. Das entasphaltierte Kuwait Öl zeigt eine Erhöhung nur bis 425°C, 20 min. Mit größerer Schärfe verringert es sich. Für das Laguna Öl erhöht sich das H/C Verhältnis bis 425°C, 20 min. Sein entasphaltiertes Laguna Öl bringt beim thermische Cracken niedrigere H/C Werte als die des Einsatzöles.

Eine Erklärung für das oben erwähnte Verhalten ist die Anwesenheit von Harzen und schweren Molekülen, Produkte von Kondensation oder Polymerisation (als Vergleich siehe H/C Verhältnis von Harzen und Asphaltenen - Tabelle I, F, G, Anhang)

#### 5.1.4. Produktöl unter 200°C Siedetemperatur, Viskosität und Thermogravimetrie des Öles

In Abb. 31 wird der Effekt des Gehaltes an Öl unter 200°C Siedetemperatur (-200°C genannt) in den Produktölen auf die Viskosität (mPa.s, bei 50°C) dargestellt.

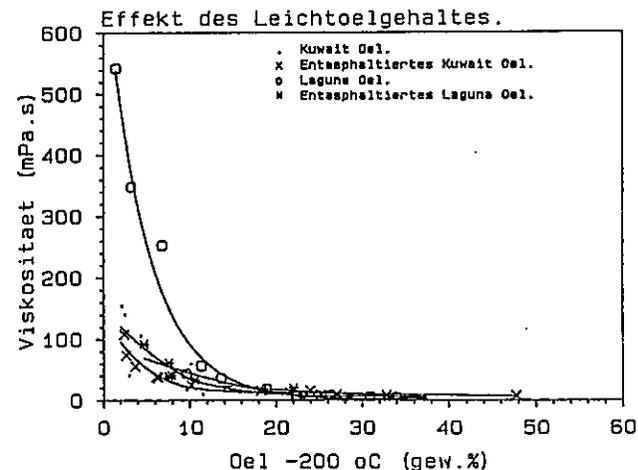


Abb. 31: Viskosität (mPa.s) über der Öl-200°C Gehalt (Gew.-%) von Produktölen. T= 400-450°C.

Die Viskosität und der Öl(-200°C) Gehalt (Gew.%) von Produktölen sind wichtige Indikatoren für den Verlauf des Prozesses. In der Praxis wird oft leichtes Öl zu schwerem Öl gemischt, um die Viskosität und Pumpfähigkeit zu verbessern.

Als Einsatzöle, besitzen Kuwait Öl (1355.5 mPa.s, bei 50°C) und Laguna Öl (1923 mPa.s, bei 50°C) eine hohe Viskosität, die schon in der Reaktion bei 400°C und 20 min zu 154.3 mPa.s beziehungsweise 542.50 mPa.s stark verringert wird.

Die entasphaltierten Öle haben eine kleinere Viskosität im Vergleich zu den unbehandelten Ölen: Kuwait Öl 429,2 mPa.s und Laguna

Öl 520 mPa·s. Bei der Reaktion bei 400°C und 20 min sinkt die Viskosität bis zu 108.1 mPa·s bzw. 92.32 mPa·s ab.

Mit mehr als 14 Gew.% Öl-200°C Gehalt im Produktöl sinkt die Viskosität bis unter 20 mPa·s, aber mit weniger als 6 Gew.% Öl-200°C im Produktöl, steigt die Viskosität auf Werte zwischen 20 mPa·s und 260 mPa·s.

Die Viskositäten nehmen monoton mit der Verweilzeit ab. Der Öl-200 °C Gehalt nimmt jedoch mit der Verweilzeit zu.

Allgemein ist zu sagen, daß die Erzeugung von leichten Ölen größer bei entasphaltierten Ölen ist, besonders ab 425°C, 120 min und 450 °C bei allen Versuchszeiten.

Schon Zhang, P. (170) beschäftigte sich mit der Anwendung der Thermogravimetrie für die Charakterisierung von Produktölen aus dem Hydrocracken mit Zusatzstoffen.

In dieser Arbeit wurde dG 200 (Gew.%) - Massenverlust bei 200°C Probetemperatur -, dG 400 (Gew.%) - Massenverlust bei 400°C Probetemperatur-, R500 (Gew.%) - Rest bei 500°C, R800 (Gew.%) - Rest bei 800 °C -, als wichtigste Größen angeführt.

Wie bereits in 4.4.5 zitiert wurde auch die mittlere Destillationstemperatur für jedes Produktöl berechnet.

Da die Öle leichter mit steigender Verweilzeit wurden, nahmen auch die Massenverluste für 200°C mit der Verweilzeit zu. Durch Entfernung von Kohlenstoff durch Kokstrennung verringert sich auch der Restanteil von schweren Stoffen bei 800°C. Auch die mittlere Siedetemperatur nimmt mit zunehmender Verweilzeit ab.

Allgemein kleinere mittlere Siedetemperaturen für die Produkte von entasphaltierten Ölen zeigen daß das Cracken im Vergleich zu den unbehandelten Ölen intensiver war.

Aus der Thermogravimetrie der Produkte erhält man den Rückstand bei 500°C (Anhang 12.3-Tabelle III). Er entspricht etwa dem Rückstand nach Conradson (145). Aus diesen Ergebnissen und dem Gehalt an Aromaten, Harzen und gesättigten Kohlenwasserstoffen ist es möglich, den Stabilitätsfaktor SF für die Fraktion oberhalb 200°C zu berechnen.

Der Stabilitätsfaktor bei den Messungen der Produkte aus den Versuchen 400 °C/80 min, 400°C/120 min, 425 °C und 450°C liegt höher (stabiler) als jener der eingesetzten Öle.

## 5.2. Thermisches Hydrocracken von Kuwait-, Laguna- und entasphaltierten Ölen.

Zusätzlich zu den Versuchsparametern beim thermischen Cracken Temperatur und Verweilzeit kommt beim Hydrocracken der Wasserstoffdruck als Variable. Um den Druckeinfluß vorab zu klären, wurden Versuche bei den drei Versuchstemperaturen 400, 425 und 450 °C und unterschiedliche H<sub>2</sub>-Drücke durchgeführt. Aufgrund der Ergebnisse wurde für die folgende Versuche ein Gesamtdruck von 70 bar (68 bar H<sub>2</sub> + 2 bar Ar, kalt) gewählt.

In den Bildern 32 und 33 wird der Einfluß des Druckes auf Kuwait Öl und Laguna Öl gezeigt. Mit zunehmendem Wasserstoffdruck (kalt) nimmt die Bildung von Koks, Asphaltene, Gesättigten, Aromaten und Gas ab, während Maltene und Harze zunehmen. Die Ergebnisse sind alle auf die eingesetzte Ölmenge bezogen

Beschrieben werden die Ergebnisse der Messungen von Produkten des thermischen Hydrocrackens bei 450°C und 40 min Verweilzeit (Abschnitt 12.3). Anhand der Daten wurden die mittleren relative Teilchenmasse, der Gehalt an Nickel+Vanadium/Schwefel und die Erzeugung von Gas am niedrigsten bei 68 bar kalt H<sub>2</sub>. Für Koks und Maltene ergibt sich aus den Versuchen folgende lineare Beziehungen:

- Für Kuwait Öl:

$$\text{Koks (Gew.\%)} = - 0.0435 (\text{Druck-kalt H}_2\text{-bar}) + 12.5876$$

$$\text{Korr. Koeff.} = 0.9963$$

$$\text{Maltene (Gew.\%)} = 0.0626 (\text{Druck-kalt H}_2\text{-bar}) + 81.6666$$

$$\text{Korr. Koeff.} = 0.9939$$

-Für Laguna Öl:

$$\text{Koks (Gew.\%)} = - 0.0518 (\text{Druck-kalt H}_2\text{-bar}) + 15.2004$$

$$\text{Korr. Koeff.} = 0.9972$$

$$\text{Maltene (Gew.\%)} = 0.070 (\text{Druck-kalt H}_2\text{-bar}) + 79.7140$$

$$\text{Korr. Koeff.} = 0.9834$$

Beim Kuwait Öl nimmt der Anteil an Maltene und damit auch an Harzen mit steigenden H<sub>2</sub>-Druck linear zu, während die Koksbildung linear abnimmt. Die Bildung leichter Produkte (Kp unter 200°C) nimmt asymptotisch zu, der Gehalt an Aromaten dagegen ab. Der Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen durchläuft dagegen bei 65 bis 70 bar H<sub>2</sub>-Druck ein Minimum.

Beim Laguna Öl nimmt auch der Anteil an Maltene und Harze mit steigenden H<sub>2</sub>-Druck linear zu, während die Koksbildung linear abnimmt. Die Bildung leichter Produkte hat ein Minimum bei 68 bar H<sub>2</sub>-Druck, der Gehalt an Aromaten hat dagegen ein Maximum. Der Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen sinkt kontinuierlich bei steigenden H<sub>2</sub>-Druck.

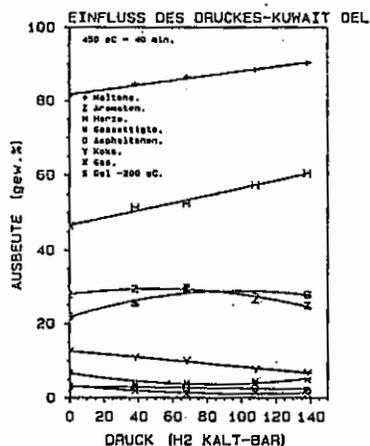


Abb. 32: Einfluss des Druckes auf das thermische Hydrocracken von Kuwaitrückstandsöl.

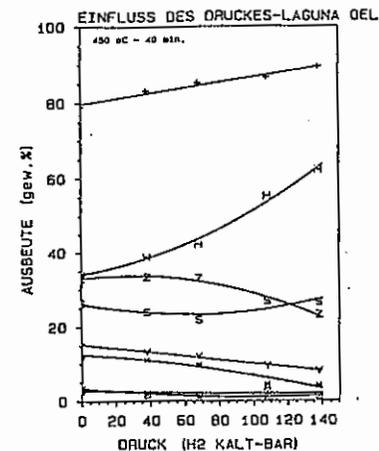


Abb. 33: Einfluss des Druckes auf das thermische Hydrocracken von Lagunarrückstandsöl.

Die Wirkung von Wasserstoff ist nicht klar aber seine Metathesis Reaktion (93) ist wichtig über 435°C, wie folgt:

$$E_a = 14-15 \text{ kcal/mol}$$



$$E_a = 9 \text{ kcal/mol}$$

Um 400°C und bei höheren Temperaturen (92) läuft auch der folgende Reaktionstyp ab:



Eine Wirkung könnte sein, daß aromatische Wasserstoffe abstrahiert werden, so daß Koks entsteht. Eine andere Reaktion, die Koks bildet, ist die Diene-Typ-Kondensation von Arenen mit Vinylaromaten. Die beiden letzten Reaktionen werden durch die erste behindert.

Die Aktivierung von Wasserstoff könnte die folgende Ursache haben:

- Porphyrinische oder ähnliche metallische Komplexe und besonders die während der Prozesse erzeugten Spuren ihrer Salze sind unter der Wirkung von H<sub>2</sub>S fähig, den Wasserstoff zu aktivieren.
- Der erzeugte Wasserstoff wirkt wahrscheinlich als homogener Hydrierungskatalysator für perikondensierte Aromaten, die als Wasserstoffdonatoren fungieren.

Mögliche Reaktionen für das thermische Hydrocracken sind (123):

Primäres Cracken:

- a. Asphaltene Cracken + H<sub>2</sub> -> Destillate + kondensierte Asphaltene + Gas + Öl.
- b. Kondensierte Asphaltene + H<sub>2</sub> -> Gas + Koks.
- c. Harze + H<sub>2</sub> -> Destillate + Asphaltene + Gas + Öl.
- d. Öl + H<sub>2</sub> -> Destillate + Harze + Gas.

Sekundäres Cracken:

- e. Destillate + H<sub>2</sub> -> Leichte Destillate + Gas.

Andere Studien des thermisches Hydrocracken sind in der Literatur angegeben (174 b, c, d, e, f).

Die praktisch bestimmenden Reaktionen sind: Hydrierung mit molekularem Wasserstoff, Hydrierung durch Wasserstoffübertragungsreaktionen, Crackreaktionen, Polymerisation oder Kondensation.

5.2.1. Koks, Gas, Asphaltene, Harze, Gesättigte K.W. und Aromaten;  
Kinetik

Kuwait Öl:

Abb. 34, 35, 36, 37, 38, 39 zeigen die Wirkung des Crackens über der Verweilzeit von 0 bis 120 min, auf Kuwait Öl und sein entasphaltiertes Öl bei 400°C, 425°C, 450°C und 68 bar H<sub>2</sub> kalt Druck. Hier wird auch die Zusammensetzung des eingesetzten Öles bei 0 min dargestellt, als Vergleich für die Ausbeute mit 20, 40, 80 und 120 min unter Reaktionsbedingungen. Für die Berechnung der Ausbeute wurden alle Produkte auf das eingesetzte Öl bezogen.

Die Ausbeute an Gas nimmt kontinuierlich mit steigender Verweilzeit zu. Für Kuwait Öl gibt es Werte zwischen 0.54 % bei 400°C, 20 min und 2.59 % bei 450°C, 120 min. Für das entasphaltiertes Öl Kuwait ist diese Spanne größer: 0.14 % bei 400°C, 20 min und 3.02 % bei 450°C, 120 min.

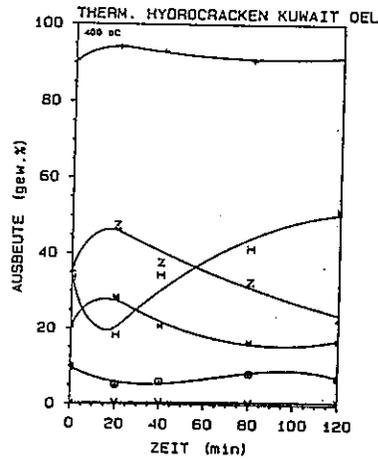


Abb. 34: Ausbeute von Produkten für thermisches Hydrocracken von Kuwait Öl bei 400°C, 68 bar H2 kalt Druck über der Verweilzeit im Reaktor.

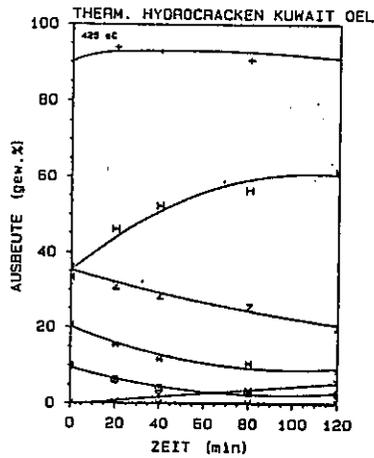


Abb. 35: Ausbeute von Produkten für thermisches Hydrocracken von Kuwait Öl bei 425°C, 68 bar H2 kalt Druck über der Verweilzeit im Reaktor.

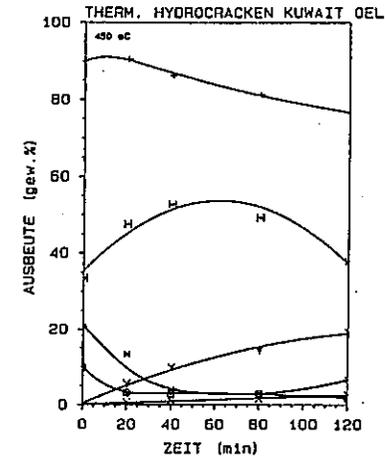


Abb. 36: Ausbeute von Produkten für thermisches Hydrocracken von Kuwait Öl bei 450°C, 68 bar H2 kalt Druck über der Verweilzeit im Reaktor.

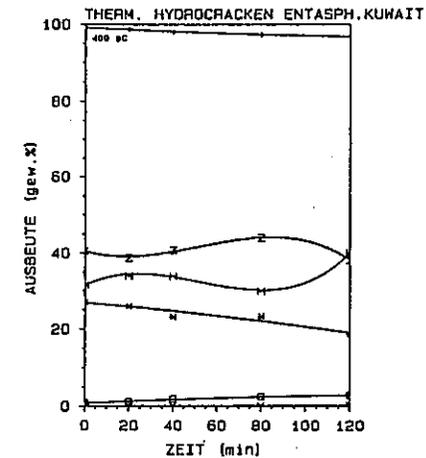


Abb. 37: Ausbeute von Produkten für thermisches Hydrocracken von entasphaltiertem Kuwait Öl bei 400°C, 68 bar H2 kalt Druck über der Verweilzeit im Reaktor.

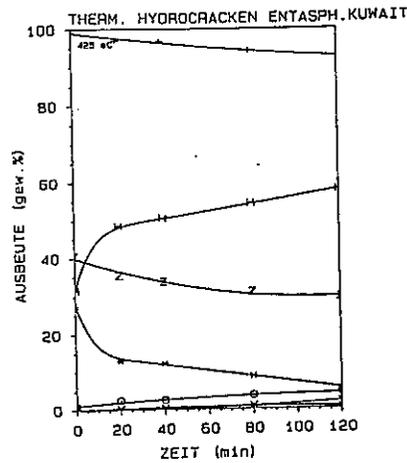


Abb. 38: Ausbeute von Produkten für das thermisches Hydrocracken von entasphaltiertem Kuwait Öl bei 425°C, 68 bar kalt Druck über der Verweilzeit im Reaktor.

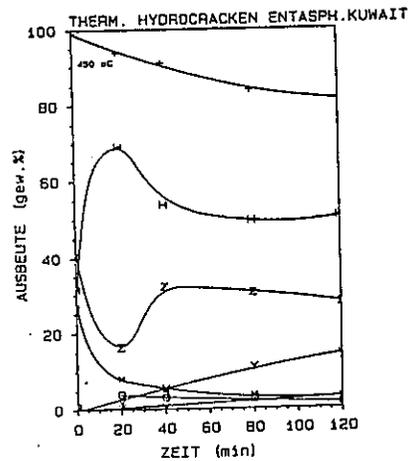


Abb. 39: Ausbeute von Produkten für thermisches Hydrocracken von entasphaltiertem Kuwait Öl bei 450°C, 68 bar kalt Druck über der Verweilzeit im Reaktor.

Die Koksausbeute nimmt Werte zwischen 0.30 % bei 400°C, 20 min und 19.33 % bei 450°C, 120 min an. Für das entasphaltierte Öl Kuwait sinken die Werte der Koksausbeute, besonders bis 425°C, 80 min, wo die Ausbeute zwischen 0.02 % und 0.94 % liegen. Die Werte sind vergleichbar mit denen für unbehandeltes Öl bei 400°C.

Die Yokeersorgung beim 0-min-450°C-Versuch beträgt 2.90 %.

Die Maltenausbeute nimmt mit zunehmender Verweilzeit kontinuierlich ab. Wie erwartet ist auch für thermisches Hydrocracken die Ausbeute an Maltenen für entasphaltiertes Öl höher als die entsprechenden für unbehandeltes Öl. So liegt für Kuwait Öl die Maltenausbeute zwischen 93.98 % bei 400°C, 20 min und 76.35 % bei 450°C, 120 min. Die entsprechenden Werte für entasphaltiertes Öl sind: 98.75 % und 81.47 %.

Die Asphaltenausbeute für das thermisches Hydrocracken von Kuwait Öl zeigt unterschiedliches Verhalten mit der Temperatur: Bei 400°C nimmt sie von 5.18 % bei 20 min bis 8.23 % bei 80 min zu, aber dann sinkt sie leicht bis 7.14 % bei 120 min. Für 425°C nimmt sie von 6.35 % bei 20 min bis auf 2.87 % bei 120 min ab. Dasselbe geschieht für 450°C von 3.19 % bis auf 1.72 %.

Beim 0-min-450°C-Versuch sinken die Asphaltene bis auf 6.67 %.

Im Fall von entasphaltiertem Öl sind die Verläufe ähnlich wie für das thermische Cracken: Für 400°C steigt die Asphaltenausbeute von 1.09 % bei 20 min bis zu 2.84 % bei 120 min, für 425°C nehmen die Asphaltene von 2.46 % bei 20 min bis auf 4.43 % bei 120 min, aber für 450°C sinken die Werte von 4.03 % bei 20 min bis auf 1.47 % bei 120 min.

Der Gehalt an Asphaltinen der Einsatzöle beträgt 9.75 % für das Kuwait Öl und 0.86 % für das entasphaltiertes Öl. Diese Werte sinken bei jeder Temperatur für das unbehandeltes Öl aber steigen für das entasphaltierte Öl. Auch hierfür ist die Erklärung das Gleichgewicht zwischen Aromaten und Asphaltinen sowie die Entstehung von Harzen.

Die Aromatenausbeute nimmt für 400°C und 425°C ab: Von 47.51 % bei 20 min bis auf 23.22 % bei 120 min beziehungsweise von 31.16 % bei 20 min bis auf 20.22 % bei 120 min. Für 450 °C sinken die Werte zuerst bis auf 28.99 % bei 80 min und steigen dann leicht bis zu 31.79 % bei 120 min.

Im Fall von entasphaltiertem Öl steigt die Aromatenausbeute kontinuierlich bei 400°C von 38.72 % (20 min) bis zu 44.01 % (80 min) und sinkt dann leicht bis auf 38.11 %. Bei 425°C nehmen die Werte von 48.49 % (20 min) bis auf 57.84 % (120) min zu, aber bei 450°C steigen sie zuerst bis zu 69.18 % (20 min) und dann nimmt der Wert

zuerst bis 49.58 % bei 80 min ab und steigt dann wieder leicht bis zu 50.54 %.

Die Gesättigtenausbeute für Kuwait Öl sinkt von 28.27 % bei 20 min, 400°C bis auf 16.86 % bei 120 min, 400°C. Bei 425°C sinken die Werte von 15.62 % bei 20 min bis auf 8.97 % bei 120 min. Bei 450°C sinkt die Ausbeute wieder von 13.35 % bei 20 min bis auf 3.02 % bei 80 min, steigt dann leicht bis zu 6.73 % bei 120 min. Für 40 min, 450°C wurde auch der Gehalt an Olefinen ermittelt: Er beträgt 0.03 %, das heißt daß der Wasserstoff die Entstehung von Olefinen verhindert.

Für das entasphaltierte Öl Kuwait sinkt die Gesättigtenausbeute bei 400°C von 25.91 % (20 min) bis 18.60 % (120 min). Bei 425°C sinken die Gesättigten von 13.15 % (20 min) bis 5.50 % (120 min). Bei 450°C sinken die Werte weiter von 8.16 % (20 min) bis auf 3.19 % (120 min).

Die Harzausbeute nimmt bei 400°C und 425°C zu: von 18.19 % (20 min) bis zu 51.34 % (120 min) und 46.09 % (20 min) bis zu 61.58 % (120 min). Bei 450°C steigen die Werte zuerst von 33.47 % im Einsatzöl bis zu 52.55 % (40 min), dann sinken bis auf 37.82 % (120 min).

Für entasphaltiertes Kuwait Öl sinken die Werte der Harzausbeute zuerst bei 400°C von 34.11 % (20 min) bis 30.05 % (80 min) und steigen dann leicht bis zu 39.99 % (120 min). Bei 425°C steigen die Werte von 31.60 % im Einsatzöl bis zu 57.84 % im Produktöl (120 min). Bei 450°C nehmen die Harze von 69.18 % (20 min) bis auf 49.58 % (80 min) ab, dann steigen sie leicht bis zu 50.54 % (120 min).

#### Laguna Öl:

Die Ausbeute an Gas, Koks, Asphaltene, Gesättigten, Harzen, Aromaten, Maltene wurde für das thermische Hydrocracken von Laguna Öl und seinem entasphaltierten Öl, bei 68 bar H<sub>2</sub> kalt Druck und 400°C, 425°C, 450°C, über der Verweilzeit in den Abb. 40, 41, 42, 43, 44, 45 im Anhang 12.4 dargestellt. Die entsprechenden Werte befinden sich in Tabelle II-D1-D2-Anhang 12.3.

Die Ausbeute an Gas nimmt kontinuierlich mit steigender Verweilzeit zu. Für unbehandeltes Öl nehmen die Werte zwischen 0.07 % bei 400°C, 20 min und 2.92 % bei 450°C, 120 min zu. Für das entasphaltierte Öl Laguna ist diese Spanne größer: 0.18 % bei 400°C, 20 min und 3.12 % bei 450°C, 120 min.

Der Verlauf der Koksausbeute ist ähnlich: Für Laguna Öl nehmen die Werte von 0.06 % bei 400°C, 20 min bis 19.37 % bei 450°C, 120 min zu. Für das entasphaltierte Öl sind die Werte der Koksausbeute niedriger: von 0.10 % bei 400°C, 20 min bis 12.19 % bei 450°C, 120 min.

Beim 0-min-450°C-Versuch beträgt die Kokserzeugung 7.62 %.

Die Maltausbeute nimmt mit zunehmender Verweilzeit kontinuierlich ab. Für entasphaltiertes Öl sind die Werte höher als für das unbehandelte Öl: Für Laguna Öl liegen die Werte zwischen 96.91 % bei 400°C, 20 min und 75.99 % bei 450°C, 120 min. Die entsprechenden Werte für das entasphaltierte Öl sind: 96.51 % und 82.28 %.

Die Asphalenausbeute für das thermische Hydrocracken von Laguna Öl bei 400°C steigt von 2.96 % (20 min) bis zu 5.37 % (40 min) und sinkt dann bis auf 3.96 % (120 min). Bei 425°C sinken die Werte von 4.62 % (20 min) bis zum 2.78 % (120 min). Dasselbe geschieht bei 450°C, von 2.74 % (20 min) bis auf 1.72 % (120 min).

Beim 0-min-450°C-Versuch sinken die Asphaltene von 11.41 % im Einsatzöl auf 8.56 %.

Für das entasphaltierte Öl Laguna hat die Asphalenausbeute unterschiedliches Verhalten mit der Temperatur, aber im Vergleich mit dem Einsatzöl (0.91 %), nehmen die Werte zu.

Bei 400°C sinken die Werte der Asphalenausbeute zuerst von 3.21 % (20 min) bis 1.57 % (80 min), steigen dann leicht bis zu 2.02

%(120 min). Bei 425°C nimmt die Asphaltenausbeute zuerst von 1.96 %(20 min) bis zum 3.01 %(80 min) zu und sinkt dann leicht bis zum 2.29 %(120 min). Bei 450°C sinken die Werte von 3.41 %(20 min) bis auf 2.41 %(120 min).

Die Aromatenausbeute sinkt zuerst bei 400°C von 42.18 % im Einsatzöl Laguna bis auf 33.86 %(20 min), nimmt aber dann bis 46.18 %(120 min) zu. Bei 425°C nehmen die Werte leicht zu von 23.47%(20 min) bis zu 29.09 %(80 min) und sinken danach bis auf 25.21 %(120 min). Bei 450°C steigen die Werte von 31.09 %(20 min) bis auf 34.35 %(120 min).

Für das entasphaltierte Laguna Öl sinkt die Aromatenausbeute von 45.69 % im Einsatzöl bis auf 37.12 % bei 80 min-400°C-, dann steigt sie bis zu 50.82 %(120 min). Bei 425°C sinken die Werte kontinuierlich von 52.39 %(20 min) bis 30.10 %(120 min). Auf 450°C steigen die Aromatenwerte von 30.26 %(20 min) bis 34.37 %(120 min).

Die Gesättigtenausbeute für Laguna Öl sinkt bei allen Temperaturen: Bei 400°C, von 34.89 %(20 min) bis zu 29.89 %(120 min), bei 425°C von 33.46 %(20 min) bis zu 6.71 %(120 min) und bei 450°C von 10.66 %(20 min) bis auf 4.94 %(120 min).

Für das entasphaltierte Öl sinken die Gesättigten ebenfalls kontinuierlich bei jeder Temperatur: Bei 400°C von 51.24 %(20 min) bis auf 42.09 %(120 min), bei 425°C von 35.43 %(20 min) bis auf 5.50 %(120 min) und bei 450°C von 10.50 %(20 min) bis auf 3.07 %(120 min).

Für 450°C, 40 min wurde auch der Olefingehalt bestimmt. Er beträgt 0.15 %; das heißt, daß der Wasserstoff die Entstehung von Olefinen verhindert.

Die Harzausbeute sinkt bei 400°C von 28.16 %(20 min) bis auf 15.82 %(80 min), steigt aber dann bis auf 19.37 %(120 min). Bei 425°C steigt sie von 37.15 %(20 min) bis auf 56.67 %(120 min). Bei 450°C nehmen die Werte von 45.54 %(20 min) bis auf 36.69 %(120 min) ab.

Für entasphaltiertes Laguna Öl sinkt die Harzausbeute bei 400°C von 11.63 % im Einsatzöl bis auf 2.88 %(20 min), dann steigt sie bis zu 13.76 %(80 min) und sinkt wieder bis auf 4.39 % bei 120 min. Bei 450°C sinkt die Harzausbeute von 53.27 %(20 min) bis auf 44.84 %(120 min).

Kinetik:

Das thermisches Hydrocracken kann hinsichtlich der Bildung des leichten Destillates ebenfalls als eine Reaktion erster Ordnung behandelt werden (60), so daß dieselbe Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit wie beim thermischen Cracken gilt:

$$k=(1/t) \ln(1/(1-x))$$

x = - 200°C Destillat (Gew.%) Gehalt für jedes Produktöl.  
k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (sec<sup>-1</sup>).  
t = Zeit (sec).

Auch hier wurden die Reaktionszeiten für 400°C, 425°C und 450°C wie folgt korrigiert: Für 400°C 4 min, für 425°C 8 min, für 450°C 12 min,

Auch hier wird die Aktivierungsenergie nach  $\ln k = -E/RT + b$ , durch Plotten  $\ln k$  gegen  $1/T$  berechnet.

Für Kuwait Öl sind die Zeiten und entstandenes leichtes -200°C Öl:

T: 400°C= 673°K

t(sec):	1440	2640	5040	7440
Öl-200°C(Gew%):	1.58	2.91	4.23	5.37
k(sec <sup>-1</sup> ):	1.11 10 <sup>-5</sup>	1.12 10 <sup>-5</sup>	0.86 10 <sup>-5</sup>	0.74 10 <sup>-5</sup>

Mittelwert k= 0.96 10<sup>-5</sup> sec<sup>-1</sup>

T: 425°C= 698°K

t(sec):	1680	2880	5280	7680
Öl-200°C(Gew%):	6.63	12.52	21.38	24.21
k(sec <sup>-1</sup> ):	4.08 10 <sup>-5</sup>	4.64 10 <sup>-5</sup>	4.56 10 <sup>-5</sup>	3.61 10 <sup>-5</sup>

Mittelwert k= 4.22 10<sup>-5</sup> sec<sup>-1</sup>

T: 450°C= 723°K

t(sec):	1920	3120	5520	7920
Öl-200°C(Gew%):	23.72	29.13	37.64	38.62

$k(\text{sec}^{-1})$ : 14.10  $10^{-5}$  11.04  $10^{-5}$  8.56  $10^{-5}$  6.16  $10^{-5}$

Mittelwert  $k = 9.96 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$

$E = 189.58 \text{ kJ/mol}$  (45.24 kcal/mol),  $r = 0.9909$ ,  $b = -22.38$ .

Für entasphaltiertes Kuwait Öl:

$T = 673^\circ\text{K}$  - Mittelwert  $k = 1.10 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ .

$T = 698^\circ\text{K}$  - Mittelwert  $k = 5.05 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ .

$T = 723^\circ\text{K}$  - Mittelwert  $k = 13.26 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ .

$E = 201.66 \text{ kJ/mol}$  (48.13 kcal/mol),  $r = 0.9934$ ,  $b = -24.65$ .

Für Laguna Öl:

$T = 673^\circ\text{K}$  - Mittelwert  $k = 1.01 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ .

$T = 698^\circ\text{K}$  - Mittelwert  $k = 3.82 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ .

$T = 723^\circ\text{K}$  - Mittelwert  $k = 6.91 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ .

$E = 155.73 \text{ kJ/mol}$  (37.17 kcal/mol),  $r = 0.9796$ ,  $b = -16.41$ .

Für entasphaltiertes Laguna Öl:

$T = 673^\circ\text{K}$  - Mittelwert  $k = 1.40 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ .

$T = 698^\circ\text{K}$  - Mittelwert  $k = 3.32 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ .

$T = 723^\circ\text{K}$  - Mittelwert  $k = 7.75 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ .

$E = 139.00 \text{ kJ/mol}$  (33.17 kcal/mol),  $r = 0.9999$ ,  $b = -13.62$ .

Zum Verständnis dieser unterschiedlichen Werte der Aktivierungsenergie werden die nachstehenden Daten aus der Literatur (135) für die Aktivierungsenergie entsprechender Reaktion beim Hydrocracken von Bitumen aufgeführt:

Asphaltene -> Koks	$E = 142 \pm 9 \text{ kJ/mol}$ .
Asphaltene -> Maltene	$E = 224 \pm 15 \text{ kJ/mol}$ .
Maltene -> Asphaltene	$E = 284 \pm 28 \text{ kJ/mol}$ .
Maltene -> Gase	$E = 186 \pm 17 \text{ kJ/mol}$ .

Die Geschwindigkeitskonstanten der entasphaltierten Öle sind auch hier größer als die entsprechenden für unbehandelte Öle, so daß ihre Crackgeschwindigkeit größer ist.

**5.2.2. Wasserstoffaufnahme und Verteilung des aufgenommenen Wasserstoffes**

Der Wasserstoffverbrauch kann grundsätzlich über Wasserstoffanalysen der flüssigen Produkte und des Einsatzöles bestimmt werden, vorausgesetzt daß die Dichte und das Volumen bekannt sind (171), aber auch durch Wasserstoffanalysen mittels Gaschromatographie nach der Reaktion. Da die Wasserstoffmenge am Anfang sowie die Temperatur und die Drücke am Anfang und Ende der Reaktion bekannt sind, läßt sich der aufgenommene Wasserstoff wie im Abschnitt 4.4.1 berechnen.

Die Verteilung des aufgenommenen Wasserstoffes wurde (172,173) nach der Chromatographie für die Entfernung von Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel als  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{S}$  bzw. als erster Teil des Wasserstoffverbrauchs berechnet. Für die zweite Ursache des Verbrauches (Gasbildung), wurde angenommen, daß man ein Mol von Wasserstoff für jedes Mol von gebildetem leichtem Gas C1-C3 braucht. Die Differenz zwischen diesen beiden Verbrauchsmengen mit dem totalen Wasserstoffverbrauch wurde als Wasserstoffbedarf für die allgemeine Hydrierung betrachtet.

In diesem Fall wurde Schwefel in dem Rückstand als thiopenisch angenommen. Stickstoff ist meistens als pyrrolitischer Typ vorhanden. Es wurde auch angenommen, daß die Sauerstoffatome in Säuren und Phenolen enthalten sind.

In Tabelle III - Anhang 12.3 befinden sich die Wasserstoffaufnahme und die berechnete Verteilung des aufgenommenen Wasserstoffes, sowie die Werte von erzeugtem Schwefelwasserstoff für das thermische Hydrocracken von Kuwait Öl, Laguna Öl und ihren entasphaltierten Ölen. Ähnlich wie in den Arbeiten der Universität von Tokyo (174a) wurde keine wichtige Korrelation für den Schwefelwasserstoff gefunden.

Die Wasserstoffaufnahme nimmt mit zunehmender Verweilzeit zu und ist im Fall von Kuwait Öl (0.0990-0.3682%) größer als die entsprechende für entasphaltiertes Öl Kuwait (0.0784-0.3508%). Für Laguna Öl geschieht das Gleiche mit Ausnahme der Verweilzeiten 20

und 40 min bei 400 und 450°C. Hier liegen die Werte für das Öl zwischen 0.0675 % und 0.3304 %, aber für das entasphaltierte Öl Kuwait zwischen 0.0772 % und 0.3018%.

Da die Reaktionen sehr komplexe Verläufe haben, zeigen die Verbräuche von Wasserstoff für Gasbildung, NOS Entfernung und Hydrierung verschiedene Tendenzen. Nur der Wasserstoffverbrauch für die Gasbildung nimmt allgemein mit zunehmender Verweilzeit zu und nimmt mit zunehmendem Wasserstoffdruck ab.

In Anlehnung an die vorherige Diskussion wurden folgende Verläufe für die Wirkung der Wasserstoffaufnahme auf die Gasbildung und das H/C Verhältnis gefunden, wie in den Abbildungen 46 und 47 zu sehen ist.

Das H/C Verhältnis nimmt mit zunehmender Wasserstoffaufnahme leicht ab. Das bedeutet, daß der Wasserstoff hauptsächlich der Gaserzeugung und NOS-Entfernung dient. Diese Vermutung wurde bestätigt durch die Zunahme der Gaserzeugung mit zunehmender Wasserstoffaufnahme.

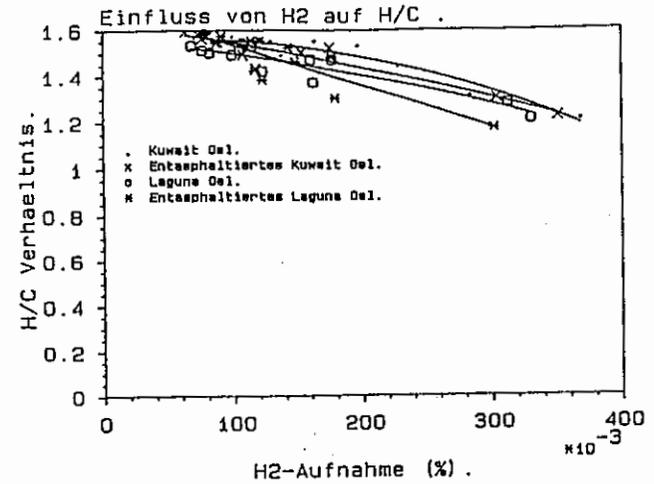


Abb. 46: Einfluß der Wasserstoffaufnahme auf das H/C Verhältnis. T= 400°C-450°C.

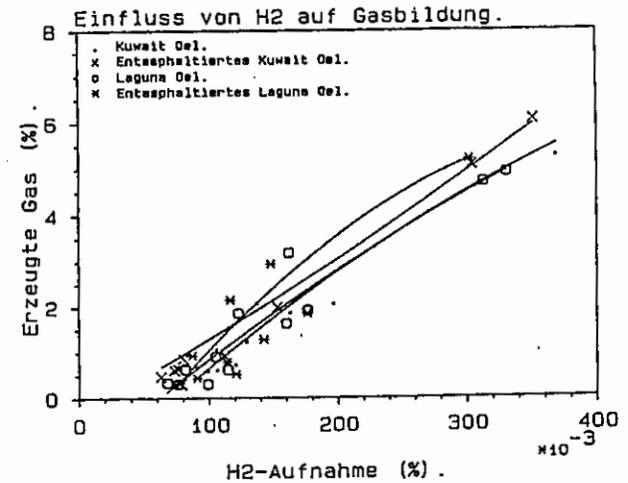


Abb. 47: Einfluß der Wasserstoffaufnahme auf die Gasbildung. T=400°C-450°C.

Für die Gasbildung in Abhängigkeit von der Wasserstoffaufnahme, wurden folgende Korrelationen gefunden:

$y$  = Ausbeute an Gas, %  
 $x$  = Wasserstoffaufnahme, %

Kuwait Öl:

$y = -18.28 x^2 + 26.64 x - 1.82$   
 $r = 0.9709, \text{ St.Abw.} = 0.3792.$

Entasphaltiertes Kuwait Öl:

$y = -6.51 x^2 + 15.68 x - 0.35$   
 $r = 0.8818, \text{ St.Abw.} = 0.2819.$

Laguna Öl:

$y = -15.05 x^2 + 24.26 x - 1.43$   
 $r = 0.9579, \text{ St.Abw.} = 0.4564.$

Entasphaltiertes Laguna Öl:

$y = -45.34 x^2 + 38.80 x - 2.38$   
 $r = 0.8269, \text{ St.Abw.} = 0.8692.$

Für den Einfluß der Wasserstoffaufnahme auf die Gasbildung, wurden folgende Gleichungen berechnet:

$y = \text{Atomares H/C Verhältnis.}$   
 $x = \text{Wasserstoffaufnahme, \%}$

Kuwait Öl:

$y = -3.78 x^2 + 0.41 x + 1.55$   
 $r = 0.9643, \text{ St.Abw.} = 0.0288.$

Entasphaltiertes Kuwait Öl:

$y = -1.13 x^2 - 1.13 x + 1.63.$   
 $r = 0.9464, \text{ St.Abw.} = 0.0370.$

Laguna Öl:

$y = -1.61 x^2 - 0.4578 x + 1.63$   
 $r = 0.9359, \text{ St.Abw.} = 0.0349.$

Entasphaltiertes Laguna Öl:

$y = -0.28 x^2 - 1.66 x + 1.70$   
 $r = 0.9566, \text{ St.Abw.} = 0.0610.$

5.2.3. Metall- und Schwefelgehalte

Kuwait Öl:

Auch beim Cracken unter Wasserstoffdruck erfolgt unterschiedliche Entmetallisierung und Entschwefelung wie in den Bildern 48, 49, 50, 51 dargestellt wird.

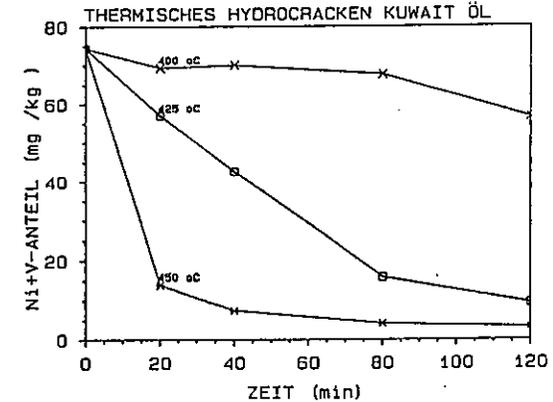


Abb.48: Metallgehalt-Ni+V- (mg/kg) im Produktöl über der Verweilzeit für das thermische Hydrocracken von Kuwait Öl. 68 bar kalt H2-Druck.

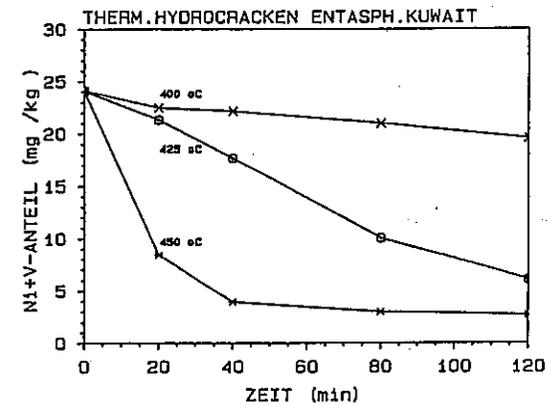


Abb.49: Metallgehalt - Ni+V - (mg/kg) im Produktöl über der Verweilzeit für das thermische Hydrocracken von entasphaltiertem Kuwait Öl. 68 bar kalt H2-Druck.

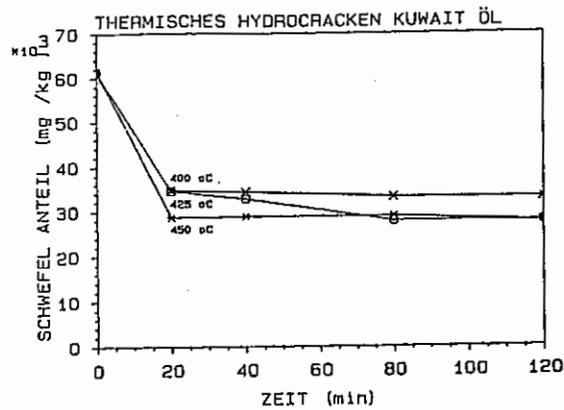


Abb. 50: Schwefelgehalt (mg/kg) im Produktöl über der Verweilzeit für das thermische Hydrocracken von Kuwait Öl. 68 bar kalt H<sub>2</sub>-Druck.

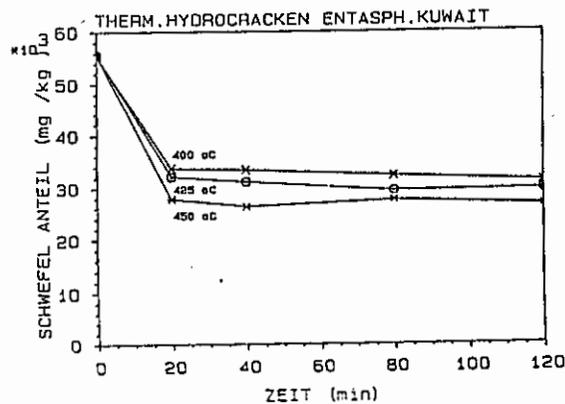


Abb. 51: Schwefelgehalt (mg/kg) im Produktöl über der Verweilzeit für das thermische Hydrocracken von entasphaltiertem Kuwait Öl. 68 bar kalt H<sub>2</sub>-Druck.

Der Entmetallisierungsgrad bei Öl reicht von 82.42 % bei 20 min, 450°C (8.95 mg/kg Metallgehalt - 2.38 mg/kg Ni und 11.57 mg/kg V -) bis zu 96.54 % bei 120 min, 450°C (3.30 mg/kg Metallgehalt - 0.68 mg/kg Ni und 2.62 mg/kg V -).

Für das entasphaltierte Öl beträgt der Entmetallisierungsgrad 65.80 % bei 20 min, 450°C (8.43 mg/kg Metallgehalt - 1.48 mg/kg Ni und 6.95 mg/kg V - und geht bis zu 90.85 % bei 120 min, 450°C (2.66 mg/kg Metallgehalt - 0.60 mg/kg Ni und 2.06 mg/kg V -).

Aus den Abbildungen und Tabelle I-C1-C2 (im Anhang) erkennt man, daß auch für das thermische Hydrocracken mit den unbehandelten Ölen größere Entmetallisierungsgrade als mit den entasphaltierten Ölen erreicht werden, wobei auch in diesem Fall die Absolut-Werte des Nickelgehalts viel kleiner als die des Vanadiums bleiben. Generell sind die Absolut-Werte des Metallgehalts kleiner im Falle vom entasphaltiertem Öl.

Beim 0-min-450°C-Versuch sinkt der Metallgehalt für Kuwait Öl von 56.22 %. Für das Kuwait Öl sinkt der Schwefelgehalt beim 0-min-450°C-Versuch von 61459.4 mg/kg bis auf 28699.4 mg/kg (Optimum bei 450°C und 120 min Verweilzeit). Das bedeutet einen Entschwefelungsgrad von 64.86%.

Für das entasphaltierte Öl beträgt der Entschwefelungsgrad 51.25 % bei 20 min, 450°C (der Schwefelgehalt sinkt von 55502.7 mg/kg im entasphaltierten Kuwait Öl bis auf 27647.5 mg/kg im Produktöl). Bei 120 min, 450°C beträgt der Entschwefelungsgrad 60.46 %.

Die Abbildungen 36, 37, 38, 39 geben die Wirkung der Temperatur auf das Kuwait Öl und sein entasphaltiertes Öl wieder. Die Entmetallisierung zeigt große Unterschiede mit der Temperatur:

Bei 400°C gibt es nur eine kleine Entmetallisierung, die bei 425 °C und 450°C viel stärker wird. Das gilt sowohl für das unbehandelte Öl als auch für das entasphaltierte Öl.

Im Fall von unbehandeltem Kuwait Öl liegen die Absolut-Werte des Schwefelgehalts höher als die des entasphaltierten Kuwait Öls. Nicht zu erklären ist der Punkt bei 425°C, 80 min Verweilzeit, wo der Schwefelgehalt für entasphaltiertes Öl höher liegt als der entsprechende Wert für das unbehandelte Öl.

Beim 0-min-450°C-Versuch mit unbehandeltem Öl verringert sich der Schwefelgehalt von 61459.4 mg/kg bis auf 28933.9 mg/kg.

Laguna Öl:

Für das Laguna Öl wird die Wirkung des Crackens auf die Metall- und Schwefelgehalte in den Bildern 52, 53, 54, 55 (Anhang 12.4) dargestellt.

Der Entmetallisierungsgrad hat einen Wert von 88.90 % bei 20 min, 450°C (58.04 mg/kg Metallgehalt - 4.98 mg/kg Ni und 53.06 mg/kg V -) und geht bis zu 97.17 % bei 80 min, 450°C (15.14 mg/kg Metallgehalt - 1.40 mg/kg Ni und 13.74 mg/kg V -).

Auch für das thermische Hydrocracken von Laguna Öl gilt, daß die Entmetallisierung bei 400°C allgemein kleiner ist im Vergleich zur Wirkung bei 425°C und 450°C.

Für das unbehandelte Öl bei 40 min, gibt es eine starke Verringerung von 470.78 mg/kg im Einsatzöl auf 114.85 mg/kg. Dieser Wert ist sogar kleiner als der entsprechende Wert für entasphaltiertes Öl (121.16 mg/kg).

Im Allgemeinen ist beim thermischen Hydrocracken die Entmetallisierung ebenfalls größer für unbehandeltes Öl im Vergleich zu entasphaltiertem Öl, da auch hier von unterschiedlich hohen Niveaus ausgegangen wird.

Beim 0-min-450°C-Versuch sinkt der Metallgehalt von 470.78 mg/kg für Laguna Öl (58.00 mg/kg Ni und 412.78 mg/kg V) auf 134.82 mg/kg (29.42 mg/kg Ni und 105.40 mg/kg V).

Der Entschwefelungsgrad erreicht die größten Werte für das Laguna Öl bei 450°C (von 44.50 % bei 20 min bis zu 53.73 % bei 120 min).

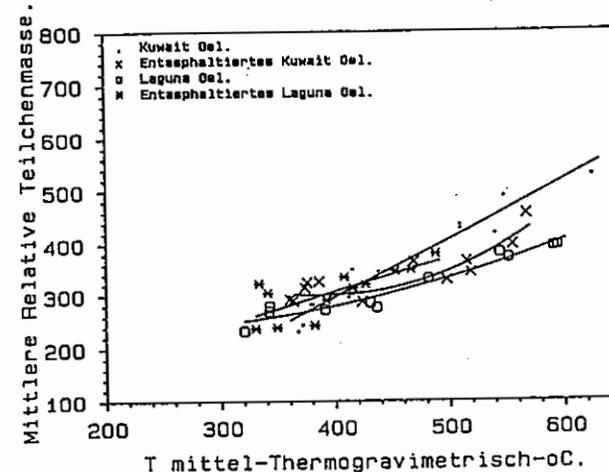
Für 425°C geht der Entschwefelungsgrad von 34.81 % bei 20 min auf 41.56 % bei 120 min, während für 450°C die entsprechenden Werte 31.49 % und 46.74 % lauten.

Beim 0-min-450°C-Versuch sinkt der Schwefelgehalt von 37730.8 mg/kg bis auf 24059.7 mg/kg.

**5.2.4. Mittlere relative Teilchenmasse und H/C Verhältnis**

In Abb. 56 wird die mittlere relative Teilchenmasse von Produktölen gegen die mittlere Siedetemperatur °C (thermogravimetrisch)

dargestellt.



**Abb. 56:** Mittlere relative Teilchenmasse über der mittleren Siedetemperatur °C (thermogravimetrisch bestimmt). T = 400°C-450°C.

In Abb. 56 erkennt man eine gute Korrelation zwischen der mittleren Siedetemperatur (thermogravimetrisch) und der mittleren relativen Teilchenmasse. Für Kuwait Öl und entasphaltiertes Kuwait Öl gibt es eine quasi-lineare Abhängigkeit, aber für entasphaltiertes Kuwait Öl und Laguna Öl hat die Beziehung die Form einer Kurve.

Mit zunehmender Verweilzeit nimmt (Tabelle I-C1, C2, D1, D2-Anhang 12.3) die Molmasse ab, wobei im Allgemeinen entasphaltrierte Öle kleinere Werte erreichen als unbehandeltes Öl, mit Ausnahme von Werten bei 450°C, wo möglicherweise eine Aggregation, besonders wegen eines höheren Kolloidgehaltes stattfindet.

Das Verhältnis H/C nimmt Allgemein mit zunehmender Verweilzeit ab, mit Ausnahme von Kuwait Öl bei 425°C (40 und 80 min), Laguna Öl bei 400°C, 120 min. Diese Abweichungen sind ähnlich wie die vom thermischen Cracken und deuten mehr auf interne Umlagerungen von Wasserstoff als Einfluß des zugegebenen Wasserstoffes.

Für das Kuwait Öl vergrößert sich das H/C Verhältnis (Tabelle I-C1, C2, D1, D2, Anhang 12.3) mit dem thermischen Hydrocracken: Bis 450°C, 20 min ist der H/C Wert größer als der vom Einsatzöl. Beim

entasphaltierte Kuwait Öl vergrößert sich der Wert nur bis 425°C, 40 min. Mit größerer Crackschärfe verringert er sich.

Für das Laguna Öl bleibt das H/C Verhältnis konstant im Vergleich zu dem Einsatzöl bis 400°C, 120 min. Für das entasphaltierte Laguna Öl geschieht dasselbe nur bis 400°C, 40 min.

5.2.5. Produktöl -200°C, Viskosität und Thermogravimetrie des Öles

In Abb. 57 wird der Öl(-200°C)-Gehalt (Gew.%) von Produktölen gegen die Viskosität (mPa·s, bei 50°C bestimmt) dargestellt.

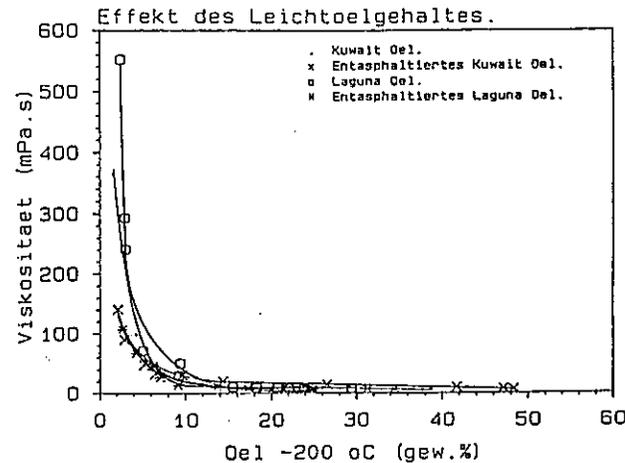


Abb. 57: Viskosität (mPa·s) über der Öl-200°C-Gehalt (Gew.%) von Produktölen. T=400°C-450°C.

Die Viskositäten von Kuwait Öl (1355.5 mPa·s, bei 50°C) und Laguna Öl (1923 mPa·s, bei 50°C) sinken am Anfang langsamer beim thermischem Hydrocracken als beim thermischem Cracken: Bei 400°C, 20 min sinkt die Viskosität von Kuwait Öl bis auf 364.4 mPa·s und von Laguna Öl bis auf 552.40 mPa·s. Für Kuwait Öl ab 80 min und für Laguna Öl ab 40 min kehrt sich die Tendenz um, das heißt die Viskositäten für thermisch hydrogecrackte Öle sind niedriger als die der nur thermisch gecrackten.

Die Viskositäten von entasphaltiertem Öl Kuwait (429.2 mPa·s bei 50°C) und von entasphaltiertem Öl Laguna (520 mPa·s bei 50°C) sinken am Anfang langsamer beim thermischem Hydrocracken als beim thermischem Cracken: Bei 400°C, 20 min sinkt die Viskosität von

entasphaltiertem Kuwait Öl bis auf 141.95 mPa·s und von entasphaltiertem Laguna Öl bis auf 108.80 mPa·s. Auch hier wird diese Tendenz umgekehrt ab 80 min, 400°C für entasphaltierte Kuwait Öl und ab 120 min, 400°C für entasphaltierte Laguna Öl.

Parallelen zum Verhalten der Viskosität findet man beim Molekulargewicht, beim Gehalt an Öl-200°C und mit der mittleren Siedetemperatur.

Mit mehr als 8 Gew.% Öl(-200°C) im Produktöl sinkt die Viskosität bis unter 60 mPa·s, aber mit weniger als 4 Gew.% Öl(-200°C) im Produktöl steigen die Viskositäten zwischen 70 mPa·s und 160 mPa·s.

Die Viskositäten nehmen auch hier monoton mit zunehmender Verweilzeit ab. Der Anteil an Öl-200°C nimmt aber mit der Verweilzeit zu.

Auch für das thermische Hydrocracken ist die Bildung von leichten Ölen (unter 200°C Siedetemperatur) größer bei entasphaltierten Ölen, mit Ausnahme von entasphaltiertem Laguna Öl, bei 425°C, der sich leicht unter den entsprechenden Werten für unbehandeltes Öl befindet.

Aus thermogravimetrischen Daten bestätigt sich, daß die Öle mit zunehmender Verweilzeit und Temperatur leichter werden, so wachsen die Massenverluste für 200°C und 400°C mit der Reaktionstemperatur, und der Rest bei 800°C nimmt ab.

Auch beim thermischen Hydrocracken zeigen allgemein die Produkte von entasphaltierten Ölen kleinere mittlere Siedetemperaturen was ein stärkeres Cracken im Vergleich mit den unbehandelten Ölen bedeuten.

Analog dem Abschnitt 5.1.4 ist es möglich den Stabilitätsfaktor - SF - aus dem Rückstand bei 500°C, sowie den Gehalt an Aromaten, Harzen und Gesättigten zu berechnen. Der Stabilitätsfaktor bei den Messungen der Produkte aus der Versuche bei 425°C beziehungsweise 450°C liegt höher (stabiler) als jener der eingesetzten Öle.

## 6. Vergleich zwischen thermischem Cracken und thermischem Hydrocracken.

Für den Metallgehalt in den flüssigen Produkten findet man höhere Werte bei thermischem Hydrocracken als beim thermischen Cracken. Dieses Verhalten ist zu erklären mit der erniedrigten Kokserzeugung durch die Wasserstoffwirkung. In dem erzeugten Koks findet sich normalerweise ein grosser Teil der vorher im Öl befindlichen Metalle wieder. Der Wasserstoff verursacht wiederum eine größere Senkung der Schwefelgehalte beim thermische Hydrocracken im Vergleich zum thermischen Cracken.

Da Wasserstoff das Cracken unterstützt, haben Molekulargewicht und Viskosität der Produkte des thermischen Hydrocrackens kleinere Werte als die entsprechenden des thermischen Crackens, ausgenommen bei den mildesten Bedingungen bei 400°C, 20 und 40 min. Abweichungen gibt es auch auf 450°C, wo mögliche Kondensationsreaktionen besonders durch die Instabilität der Produkte stattfinden.

Beim thermische Cracken und Hydrocracken werden auch Asphaltene der Öle gecrackt. Bei den entasphaltierte Öle werden dagegen Asphaltene sowohl bei Cracken als auch beim Hydrocracken neu gebildet.

Die Aromatenausbeute ist allgemein höher beim thermischen Cracken als beim thermischen Hydrocracken.

Die Gesättigtenausbeute hat höhere Werte im Fall von thermischem Hydrocracken für entasphaltierte Öle und bei milden Bedingungen (400°C).

Beim Kuwait Öl ist in beiden Prozessen der Anteil an Aromaten immer größer als der an Gesättigten. Dagegen sind beim Laguna Öl, besonders für das thermische Hydrocracken, die Werte von Gesättigten bei milden Bedingungen und entasphaltiertem Öl größer als die entsprechenden von Aromaten.

Die Harzausbeute ist größer beim thermischen Hydrocracken als beim thermischen Cracken, ausgenommen bei milden Bedingungen (400°C) und entasphaltierten Ölen.

Koks- und Gaserzeugung werden durch Zugabe von Wasserstoff unterdrückt, wie im Abschnitt 5.2 gezeigt wurde. Umgekehrt steigt die Maltenausbeute mit zunehmendem Wasserstoffdruck.

Für Kuwait Öl ist der Öl-200°C Gehalt, das heißt der Gehalt an leichtem Öl, größer beim thermischen Hydrocracken im Vergleich zum thermischen Cracken, mit Ausnahme von 400°C für unbehandeltes Öl. Bei Laguna Öl ist der Gehalt an leichtem Öl höher für das thermische Cracken.

Die Werte für das H/C Verhältnis für Produkte des thermischen Crackens für unbehandeltes Öl liegen höher als die der entsprechenden Produktöle aus dem thermischen Hydrocracken. Genau das Gegenteil gilt für die entasphaltierten Öle: Ihre H/C Verhältnisse liegen höher im Fall der Produktöle aus dem thermischen Hydrocracken im Vergleich mit denen aus dem thermischen Cracken. Das bedeutet, daß in Abwesenheit der Kolloidbestandteile Wasserstoff entweder besser von dem Öl aufgenommen wird, oder der Wasserstoff reagiert bevorzugt mit den Kolloidbestandteilen.

Die mittleren Siedetemperaturen für Produkte aus dem thermischen Hydrocracken sind höher als die für Produkte aus dem thermischen Cracken, da auch schwere Fraktionen die nicht zu Koks oder Gas umgesetzt wurden, im Öl bleiben. Aus thermogravimetrischen Messungen konnte nicht identifiziert werden, welche Fraktionen diese Schwersiedenden sind, da sich die Öle sehr unterschiedlich zusammensetzen und keinem definierten Verlauf folgen.

## 7. Thermisches Hydrocracken von Asphaltene und Harzen

Schon im Abschnitt 3.8 wurde die Struktur der Kolloidbestandteile des Erdöles behandelt. Hier wird ihr Verhalten unter thermischem Hydrocracken bei 68 bar kalt H<sub>2</sub> Druck beschrieben.

Da der Einfluß der Kolloidbestandteile auf die Bildung von Koks durch thermisches Hydrocracken wichtig ist, wird in diesem Abschnitt ihr Verhalten und ihre Produkte untersucht. Vor allem ist es das Ziel des Abschnittes Aussagen über dem Beitrag an der Kokserzeugung jedes Kolloides, sowie des Wasserstoffverbrauches zu treffen, damit man weiß, welcher Typ Kolloide am stärksten mit Wasserstoff, bei welcher Gasbildung reagiert und was für ein Kohlenwasserstofftyp am meisten produziert wird.



### 7.2. Asphaltene aus Laguna Öl

In Abb. 59 wird die Ausbeute von Produkten beim thermischen Hydrocracken von Laguna Öl Asphaltene über der Temperatur, für 40 min Verweilzeit im Reaktor und 68 bar Kaltdruck dargestellt.

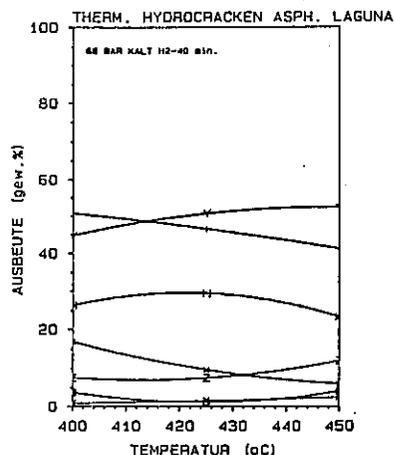


Abb. 59: Ausbeute von Produkten für das thermische Hydrocracken von Laguna Öl Asphaltene über der Temperatur, für 40 min Verweilzeit im Reaktor und 68 bar Kaltdruck.

Die Ausbeute an Gas steigt mit der Temperatur, von 0.88 % bei 400°C bis 2.51 % bei 450°C. Die Koks ausbeute nimmt auch mit steigender Temperatur von 44.73 % bei 400°C bis 52.26 % bei 450°C zu. Die Gesättigten sinken mit der Temperatur von 16.84 %, 400°C bis auf 5.95 %, 450°C. Mit den Aromaten geschieht das Gegenteil: Die Werte nehmen von 7.46 %, 400°C bis 11.98 %, 450°C zu.

Die Harzausbeute steigt von 26.35 % bei 400°C bis 29.44 % bei 425°C, dann sinkt sie bis auf 23.17 % bei 450°C.

Die Asphaltene sinkt von 3.73 % bei 400°C bis auf 1.17 % bei 425°C, dann steigt er bis zu 4.13 % bei 450°C.

Das Verhältnis H/C sinkt von einem Wert von 1.64 -400°C- bis auf 1.29 (450°C).

Die Werte für das Molekulargewicht, Metallgehalt, Schwefelgehalt und mittlere Siedetemperatur sind höher bei 400°C, sinken bei 425°C und steigen danach bei 450°C, wie in den Tabellen I und III-G2-Anhang 12.3 zu sehen ist.

Die Schwefelwasserstoffausbeute nimmt mit steigender Temperatur von 0.062 % bei 400°C bis 0.127 % bei 450°C zu.

### 7.3. Harze

Das thermische Hydrocracken von Harzen aus Kuwait Öl und Laguna Öl wurde für 68 bar H2 kalt Druck, 450 °C durchgeführt.

Die Kokserzeugung aus Harzen ist wesentlich geringer als die aus Asphaltene. Die Ausbeute an neu gebildeten Asphaltene ist relativ niedrig, nämlich 2.92 % für Kuwait Öl Harze bzw. 2.17 % für Laguna Öl Harze.

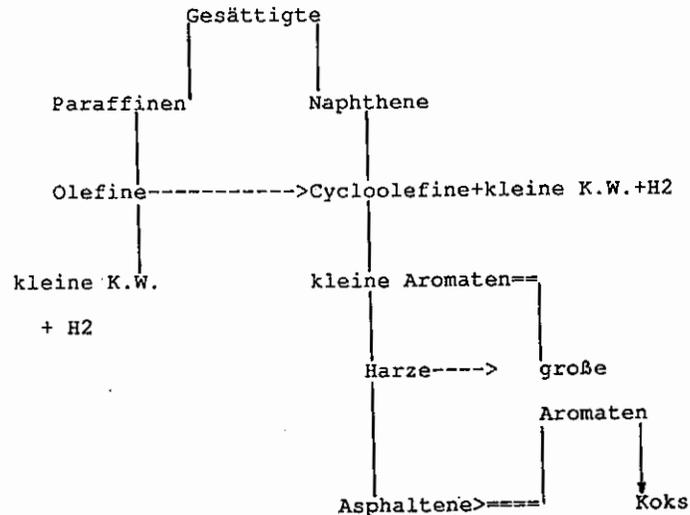
Das H/C Verhältnis wurde von 1.37 in den Einsatzharzen Kuwait bis zu 1.66 im Produktöl erhöht. Für die Einsatzharze Laguna hat das H/C Verhältnis einen Wert von 1.41 und in ihrem entstandenen Öl 1.68. Der aufgenommene Wasserstoff - ca.0.1 % - dient hier vorwiegend der Hydrierung.

### 8. Charakterisierung des Kokes

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften des mit den thermischen Prozessen erzeugten Kokes, besonders in Bezug auf ihre Aromatizität untersucht. Ziel dieses Abschnittes ist die Unterschied zwischen Koks aus thermischen Prozessen von unbehandelten Ölen und der aus thermischen Prozessen nach der Neumann Methode entasphaltierten Ölen zu finden, sodaß der Beitrag an der Aromatizität des Kokes von den Kolloiden bekannt wird.

Aus kinetischen Studien zur Koksentstehung aus Kohlenwasserstofffraktionen von schweren Erdölen (177a) fand man folgendes

Reaktionsschema:



Weitere Studien vom Mechanismus sind in der Literatur zu finden (177 b, c, d, e, f).

Hemmungen der Kokserzeugung wurden in vielen Patenten (178) dargestellt. Beispiele dafür sind: Anwendung von Aluminiumbeschichtung (Shell), Stickoxide (Dow), Phosphor/Wismut (Exxon), TBC, Phenylene Diamine (Marathon), metallalkalische Salze (Jeferson/Texaco). Die Hemmung durch Wasserstoff wurde im Abschnitt 5.2 behandelt.

### 8.1. C-H Bestimmung und Infrarotmessungen

Schon in Abschnitt 4.6.1 und 4.6.7 wurden die elementaranalytischen Bestimmungen von C-H und die Infrarotmessungen behandelt.

In Tabelle 13 sind die Eigenschaften des bei 450°C, 40 min erzeugten Koks wiedergegeben. Es werden aufgeführt die Aromatizität (fa-C13) aus 13C-NMR Messungen (siehe 4.6.7 und nächsten Abschnitt 8.2). und die Extinktionskoeffizienten A aus Infrarotmessungen.

Tabelle 13: Kokseigenschaften (450°C, 40 min)

Prozeß	C-Gehalt (Gew.%)	H-Gehalt (Gew.%)	H/C	A <sub>1600cm<sup>-1</sup></sub>	fa-C13	Koks. (Gew.%)
<b>Thermisches Cracken</b>						
Kuwait Öl	69.11	3.97	0.695	139	0.82	12.53
Ent.Kuwait Öl	67.40	3.54	0.636	172	0.86	11.63
<b>Thermisches Hydrocracken</b>						
Kuwait Öl	75.19	3.76	0.605	189	0.84	9.96
Ent.Kuwait Öl	82.17	3.92	0.577	189	0.85	5.45
<b>Thermisches Cracken</b>						
Laguna Öl	83.42	4.26	0.614	176	0.83	15.06
Ent.Laguna Öl	78.10	3.91	0.606	178	0.85	8.31
<b>Thermisches Hydrocracken</b>						
Laguna Öl	71.34	3.54	0.601	202	0.82	12.05
Ent.Laguna Öl	84.03	4.07	0.586	212	0.86	4.90

Ausgewertet wurde die C=C Gerüstschwingungsbande bei 1600 cm<sup>-1</sup> der Aromaten. Andere Banden bei 1515 und 1450 cm<sup>-1</sup> sind in ihrer Lage und Intensität stark von Substituenten abhängig. Da die Koks unter Vakuum getrocknet wurden, gibt es keine C=O Bande (1615 cm<sup>-1</sup>).

Im Vergleich zu den oben angegebenen Messungen von Kokseigenschaften, haben die Ausgangsöle folgende Charakteristika:

Tabelle 14: Eigenschaften der Ausgangsöle

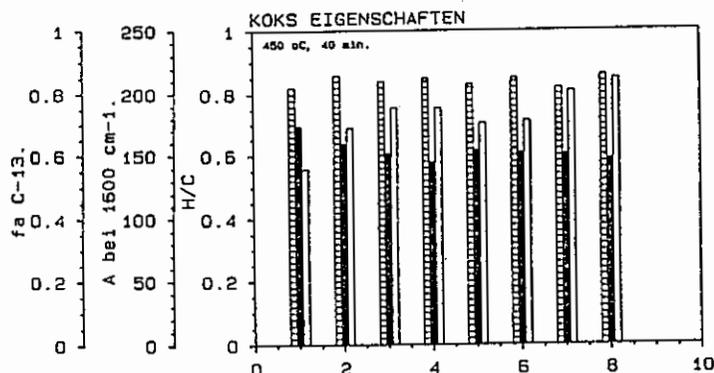
Eigenschaft	Kuwait	Ent.Kuwait	Laguna	Ent.Laguna
C-Gehalt (Gew.%)	83.47	83.64	84.80	83.30
H-Gehalt (Gew.%)	10.30	10.76	10.74	10.82
H/C Verhältnis	1.49	1.53	1.53	1.57
A bei 1600 cm <sup>-1</sup>	61.60	36.23	52.50	49.58
Aromatengehalt (Gew.%) TLC-FID	35.99	40.56	42.18	45.69

Als logische Konsequenz der Entasphaltierung, das heißt in diesem Fall Entfernung von Asphaltene und Harzen, steigt das H/C Verhältnis, der Extinktionskoeffizient für die Aromate C=C Gerüst-

schwingungsbande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  sinkt, aber der Aromatengehalt steigt.

### 8.2. Aromatizität mittels Festkörper C-13 NMR Spektroskopie und Diskussion der Verkohlung

In Abb. 60 wurden die Eigenschaften des Kokes (450°C, 40 min-Tabelle 12), inklusive der Aromatizität mittels  $^{13}\text{C}$  Festkörper NMR dargestellt. In Abb. 61 wurde ein typisches  $^{13}\text{C}$  Festkörper NMR vom Koks aus dem thermischen Cracken von Kuwait Öl gezeigt.



\* KOKS AUS FOLGENDE PROZESSE:

- 1 Kuwait Öl - Thermisches Cracken.
- 2 Entasphaltiertes Kuwait Öl - Thermisches Cracken.
- 3 Kuwait Öl - Thermisches Hydrocracken.
- 4 Entasphaltiertes Kuwait Öl - Thermisches Hydrocracken.
- 5 Laguna Öl - Thermisches Cracken.
- 6 Entasphaltiertes Laguna Öl - Thermisches Cracken.
- 7 Laguna Öl - Thermisches Hydrocracken.
- 8 Entasphaltiertes Laguna Öl - Thermisches Hydrocracken.

DUNKEL - H/C Verhältnis.  
HELL - Extinktionskoeffizienten IR (A) bei  $1600\text{ cm}^{-1}$ .  
QUER - Aromatizität fa C-13.

Abb. 60: Eigenschaften des auf  $450^\circ\text{C}$  (40 min Verweilzeit) beim thermischem Cracken und thermischem Hydrocracken erzeugten Kokes.

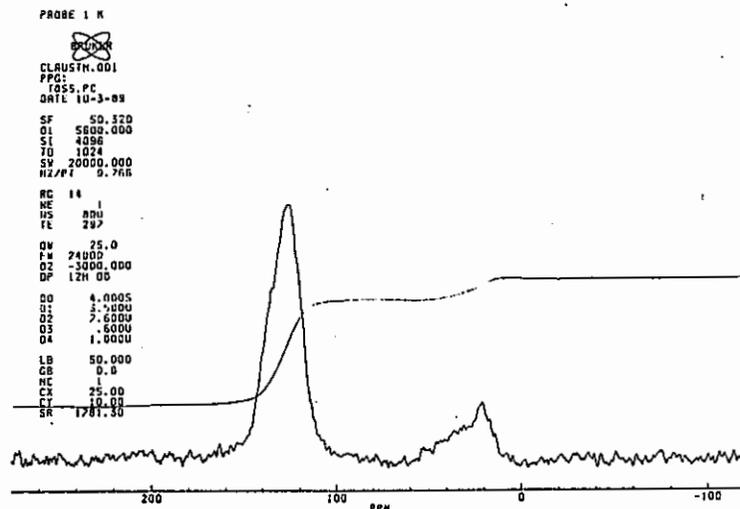


Abb. 61: Typisches  $^{13}\text{C}$  Festkörper NMR vom Koks aus dem thermischen Cracken von Kuwait Öl.

Obwohl aus der Veränderung der Zusammensetzung der Produktöle (Tabelle II-Anhang) einige Aussagen über die Koksbildung möglich wären, spielen die Struktur von Asphaltene, Harzen und Aromaten eine große Rolle.

Wie in Tabelle 13 und Abb.60 zu sehen ist, ist die Aromatizität des Kokes aus thermischen Behandlungen von entasphaltierten Ölen höher im Vergleich zu denen von unbehandelten Ölen, obwohl bei der Entasphaltierung Asphaltene und Harze (kleinere H/C Verhältnis als die Öle) entfernt werden. Der Extinktionskoeffizient (A) der C=C Gerüstschwingungsbande bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  zeigt gleiches Verhalten. Das H/C Verhältnis sinkt. Das bedeutet, daß der Beitrag an Aromatizität des Kokes von Asphaltene und Harzen nicht größer ist als der von den Aromaten im Einsatzöl. Da die Harze größere H/C Verhältnisse haben und, wie im Abschnitt 7 gezeigt, viel kleinere Mengen an Koks erzeugen als die Asphaltene, könnte man sagen, daß es eine Übereinstimmung mit dem Speight-Konzept (197) gibt, daß die Asphaltene aus kleineren polynuklearen aromatischen Systemen zusammengesetzt werden.

Die Aromatizität des Kokes liegt höher im Fall des thermischen Hydrocrackens als die des thermischen Crackens, da nur die Komponenten mit starker Koksneigung zu Koks umgewandelt werden.

## 9. Folgerungen aus den Untersuchungsergebnissen

Aus den Ergebnissen der Untersuchungen sind vor allem Fragestellungen zum Mechanismus und Verbesserungen der Konversion für thermische Prozesse herzuleiten.

Thermisches Cracken und Thermisches Hydrocracken haben einen Radikalmechanismus, wobei die Kolloidbestandteile des Erdöles eine wichtige Rolle spielen.

In dieser Arbeit wurde gezielt dieser Einfluß studiert. So wurde gefunden, daß die Crackgeschwindigkeit bei Abwesenheit von Kolloiden größer ist.

Literaturbekannt ist die Verwendung von organischen Radikalbildnern für die Verbesserung der Konversion, zum Beispiel (179) mit  $\alpha, \alpha'$ -Azodiisobutyronitril, Tert Butyl Peroxid (180). Auch für die Oxidation von Bitumen (181) - auch Radikalmechanismus - wurde Butylcumylperoxid oder Azodicarbonamid verwendet.

Die Verfahrenskombination mittelscharfes thermisches Spalten oder thermisches Hydrocracken nach Entasphaltierung mit Essigsäureethylester, hat sich als eine gute Alternative bewährt. Die Anwendung von Tensiden/Ultraschall, um die Ausfällung zu beschleunigen oder zu vervollständigen, würden zu einem Optimum führen.

Besonders bei dem thermische Hydrocracken mit entasphaltierten Ölen ist die Kokserzeugung minimal, jedoch wäre bei 450°C die Anwendung von Additiven, die eine Kokserzeugung verringern, interessant.

Weitere Untersuchungen der Aromatizität von Koks in Abhängigkeit vom Lösungsmittel Asphaltenfällner scheint sinnvoll zu sein.

Die Bestimmung der Größe der Kolloidbestandteile sowie der Maltene nach dem thermischen- oder hydrothermischen Cracken, z.B. durch Ultrafiltration wäre auch interessant für die Bestimmung der Diffusion, z.B. in Hydrotreating Katalysatoren.

## 10. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das thermische Cracken und das thermische Hydrocracken an zwei Erdölestillationsrückständen durch Autoklavenversuche untersucht. Ziel der Arbeit war es, die Unter-

schiede zwischen diesen unbehandelten Ölen und seinen mittels Essigsäureethylester entasphaltierten Ölen durch die oben genannten Prozesse festzustellen.

Der Reaktionsablauf wurde mittels folgender Analysen verfolgt: Destillation, mittlere relative Teilchenmasse, Elementanalyse (C/H), Gaschromatographie, gravimetrische Bestimmung des Kokes, Thermogravimetrie (mittlere Siedetemperatur), Dünnschichtchromatographie (Iatroscan TLC-FID)-Analyse von Asphaltene, Harzen, Gesättigten, Aromaten, Maltenen, oberhalb 200°C Siedetemperatur-, Induktiv Gekoppelten Plasma (ICP)-Atom Emissionsspektroskopie: Bestimmung von Ni, V und Schwefel. Außerdem wurden Asphaltene und Harze thermisch hydrogecrackt und der Koks aus ausgewählten Versuchen mittels Infrarot- und Festkörper <sup>13</sup>C-NMR Messungen charakterisiert.

Zuerst wurde der Einfluß des Wasserstoffdruckes auf das thermische Hydrocracken von Rückständen aus Kuwait Öl und Laguna Öl untersucht. Die Asphaltene- und die Koksbeute wird mit zunehmendem Wasserstoffdruck verringert wobei die Maltene und die Wasserstoffaufnahme steigen.

Die mittlere relative Teilchenmasse, der Gehalt an Metallen und Schwefel sowie die Gaserzeugung haben die kleinsten Werte bei 68 bar Wasserstoffdruck (kalt). Aus diesem Grund wurde für alle Versuche von thermischem Hydrocracken dieser Druck beibehalten. Außerdem bedeuten höhere Drücke größere Investitionen.

Der Temperatureinfluß wurde bei allen Versuchen untersucht. So werden drei Temperaturen ausgewählt: 400°C, 425°C, 450°C.

Die Ausfällung der Kolloide mit Essigsäureethylester bewirkt bei Kuwait Öl einen Entmetallisierungsgrad von 73.06% und einen Entschwefelungsgrad von 24.95%. Bei Laguna Öl wird eine Entmetallisierung von 74.16% und eine Entschwefelung von 20.45% erreicht.

Für die thermischen Behandlungen wurden grundsätzlich vier Verweilzeiten für jede Temperatur untersucht: 20 min, 40 min, 80 min, 120 min. Die Wirkung der Aufheizung und Abkühlung, das heißt 0-min-Versuch wurde nur für 450°C mit unbehandelten Ölen durchgeführt.

Der Entmetallisierungs- und Entschwefelungsgrad ist für beide thermische Prozesse höher im Fall der unbehandelten Öle im Vergleich zu entasphaltierten Ölen, da das Ausgangsniveau höher liegt.

Die Entasphaltierung bewirkt eine starke Viskositätsabnahme: Die Viskosität von Kuwait Öl sinkt von 1355.5 mPa.s (50°C) auf 429.2 mPa.s (50°C); Laguna Öl sinkt von 1923 mPa.s (50°C) auf 520 mPa.s (50°C).

Nach dem thermischem Cracken haben die Öle (Kuwait, Laguna und ihre entasphaltierten Öle) geringere Viskosität: mit mehr als 14 Gew.% Öl-200°C im Produktöl sinkt die Viskosität bis unter 20 mPa.s, aber mit weniger als 6 Gew.% Öl-200°C im Produktöl liegen die Viskositäten zwischen 20 mPa.s und 260 mPa.s.

Nach dem thermischen Hydrocracken haben die Öle mit mehr als 8 Gew.% Öl-200°C im Produktöl Viskositäten unter 60 mPa.s, aber mit weniger als 4 Gew.% Öl-200°C im Produktöl steigen die Viskositäten zwischen 70 mPa.s und 160 mPa.s.

Die Ausbeute an Öl mit Siedepunkt bis 200°C ist höher für die entasphaltierten Öle bei beiden thermischen Prozessen im Vergleich zu den unbehandelten Ölen. Einen umgekehrten Verlauf hat die Kokserzeugung.

Die Gasbildung ist kleiner für das entasphaltierte Öl Kuwait für beide Prozesse und milde Bedingungen (400°C) im Vergleich zu den unbehandelten Ölen. Das Gegenteil geschieht mit Laguna Öl.

Die obengenannten Ergebnisse, sowie die kinetischen Berechnungen weisen auf ein schnelleres Cracken der entasphaltierten Öle hin. Die Wasserstoffaufnahme von entasphaltiertem Kuwait Öl (0.07-0.35 %) ist kleiner als diejenige von unbehandelten Ölen (0.10-0.37 %). Für Laguna Öl gilt dies nur bei 450 °C.

Die Asphaltenausbeute bei den thermischen Prozessen und in Bezug auf die ersten 20 min nimmt für Kuwait Öl und Laguna Öl zu, aber sie steigt für ihre entasphaltierten Öle. Für milde Bedingungen steigt die Asphaltenausbeute mit zunehmender Verweilzeit, während sie bei 450°C sinkt.

Die Ausbeute an gesättigten Kohlenwasserstoffen und Aromaten in der Fraktion oberhalb 200°C Siedetemperatur sinkt mit zunehmender

Temperatur, da sie durch Cracken in leichtere Fraktionen unter 200°C konvertiert werden, wobei die gesättigten Kohlenwasserstoffe schneller als die Aromaten gecrackt werden.

Der Stabilitätsfaktor der Produktöl-Fraktion oberhalb 200°C liegt für die Messungen bei den Temperaturen 425°C beziehungsweise 450°C höher (stabiler) als jener der eingesetzten Öle.

Die Werte für das H/C Verhältnis für Produkte des thermischen Crackens für unbehandeltes Öl liegen höher als die der entsprechenden Produktöle aus dem thermischen Hydrocracken. Genau das Gegenteil geschieht für die entasphaltierten Öle. Das bedeutet, daß ohne die Kolloidbestandteile Wasserstoff vom Öl besser aufgenommen wird oder der Wasserstoff zuerst mit den Kolloidbestandteilen reagiert.

Die Aromatizität des Koks aus thermischen Behandlungen von entasphaltierten Ölen ist höher als die von Koks aus unbehandelten Ölen. Das bedeutet, daß der Beitrag an Aromatizität des Koks von ursprünglichen Asphaltene (Harze erzeugen wenig Koks) nicht größer ist als der von den Aromaten im Einsatzöl. Das stimmt mit dem Speight-Konzept überein, daß die Asphaltene aus kleineren polynuklearen aromatischen Systemen zusammengesetzt werden.

## 11. Literaturverzeichnis.

### Zu Kapitel 1.

- (1) Escher, G. et al.: Verfahren zur Tiefenkonversion von Erdölrückständen und ihre Anwendung auf die Kohleumwandlung. Erdöl-Erdgas-Kohle 103, 1987, S.133-138.
- (2) Bernasconi, F.: Oil Refining Outlook and the Role of Fluid Cat. Cracking in Western Europe. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie. Bd. 39, Heft 9, September 1986, S. 403-407.
- (3) Weitkamp, J.: Gewinnung leichter Kohlenwasserstoffe aus schweren Ölen-Verfahren und Entwicklungen. Chem. Ing. Tech. 54 (1982), Nr.2, S.101-107.
- (4) Martinez, A.R.; Ion, D.C.; De Sorcy, G.J.; Dekker, H.; Smith, S.: Classification and Nomenclature Systems for Petroleum and Petroleum Reserves. 1987 Report. Proceedings of the Twelfth World Petroleum Congress. Vol. 5, p.259-274.
- (5) Graeser, U.: Unveröffentlichter Vortrag. Kolloquium "Schweröl/Schwerstöl- Berührungspunkte zwischen Gewinnung und Verarbeitung". 26 Nov. 1987. Institut für Erdölforschung. Cl-Zl.
- (6) Komatsu, S.; Kashiwara, H.; Shimizu, S.; Suzuki, H.: Potential for Asphaltenic Bottom Cracking Technology in upgrading Ultra-Heavy Oil. Int. Conf. Heavy Crude Tar Sands, 3rd. Volume 3, 1653-69. UNITER/UNDP. Inf. Cent. Heavy Crude Tar Sands. New York, N.Y., 1985.

### Zu Kapitel 2.

- (7) Wilkens, J.; Neumann, H.J.: Methode zur Bestimmung der Asphaltene und Erdöl-Harze in Bitumen und Rückstandsölen. Bitumen, Teere, Asphalte, Peche, 25 (1974)6, S.246-247.
- (8) Höcker, J.: Entwicklung von kontinuierlichen Verfahren zur Entasphaltierung schwerer Erdölestillationsrückstände mit Essigsäureäthylester oder CO<sub>2</sub>. Dissertation, 1986. TU Clausthal.
- (9) Lemke, H.: Der Einfluß der Erdölkolloide auf die Schwerölhydrierung. Diplomarbeit, 1988. TU Clausthal.
- (10) Allan, D.E.; Martinez, C.H.; Eng, C.C.; Barton, W.J.: Visbreaking gains renewed Interest. Chemical Engineering Progress. January 1983, p.85-89.
- (11) Weitkamp, J.; Edey, E.: Stand und Aussichten der Verarbeitungstechnik für Mineralöl und Erdgas. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie. Bd.33, Heft1, Januar 1980, p.16-33.

Zu Kapitel 3.

- (12) Winnacker K chler: Chemische Technologie. Band 5, S.170-202, 51-61. Carl Hanser Verlag. 1981.
- (13) Speight, J.G.: Structural Types in Petroleum Asphaltenes as deduced from Pyrolysis/Gas Chromatography/Mass Spectrometry. Liquid Fuels Technology, 2(3), 1984, p.287-305.
- (14) Ignasiak, T.; Strausz, O.P.; Montgomery, D.S.: Oxygen distribution and Hydrogen Bonding in Athabasca Asphaltene. Fuel, Vol.56, October 1977, p.359-365.
- (15) Boduszynski, M.M.: Composition of Heavy Petroleum. 1. Molecular weight, Hydrogen deficiency and heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400 °F (760°C) Energy & Fuels 1, 1987, p.2-11.
- (16) Neumann, H.J.: Bitumen-Neue Erkenntnisse  ber Aufbau und Eigenschaften. Erd l und Kohle-Erdgas-Petrochemie. Bd.34, Heft 8, August 1981, S.336-342.
- (17) Koots, J.A.; Speight, J.G.: Relation of Petroleum Resins to Asphaltenes. Fuel, Vol.54, July, 1975, p.179-184.
- (18) Tissot, B.: Connaissances Actuelles sur les Produits lourds du Pétrole. Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol.36, Nr.4, Juilliet-Aout 1981, p.429-446.
- (19) Neumann, H.J.: Beitrag zur Kenntnis der Asphaltene und der Erdöl-Harze. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie. 23 Jahrgang, Nr. 8, August 1970, p.496-499.
- (20) Speight, J.G.: The Chemical Nature of petroleum Asphaltenes. Characterization of Heavy Crude Oil and Residue. Editions Technip, Paris 1984, p.32-41.
- (21) Yen, T.F.: Structure of petroleum Asphaltene and its Significance. Energy Sources, Volume 1, Number 4, 1974, p.447-463.
- (22) Yen, T.F.; Erdman, J.G.; Pollack, S.S.: Investigation of the Structure of petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction. Analytical Chemistry, Vol.33, Nr.11, October 1961, p.1587-1594.
- (23) Briant, J.; Hotier, G.:  tude de l'état des Asphaltènes dans les Mélanges d'Hydrocarbures: Taille des Amas Moléculaires. Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol.38, Nr.1, Janvier-Fevrier 1983, p.83-100.
- (24) Neumann, H.J.; Rahimian, I.; Zenke, G.: Entmetallisierung von Erdöldestillationsrückständen durch Entasphaltierung. Erd l und Kohle-Erdgas-Petrochemie, Bd.40, Heft 3, März 1987, S.119-122.
- (25) Abu-Elgeit, M.A.; Elkholy, I.S.; Barakat, A.O.: Distribution of Trace Metals in Petroleum and its Heavy Refinery Products. J.Chem.Tech.Biotechnol. 31, 1981, p.760-764.
- (26) Reynolds, J.G.; Biggs, W.R.; Bezman, S.A.: Reaction Sequence of Metalloporphyrins during Heavy Residue Upgrading. Metals Complexes in Fossil Fuels. Geochemistry, Characterization and Processing. Filby, R.H.; Branthaver, J.F.. ACS Symposium Series 344, 1987, p.205-219.
- (27) Trevino, A.: Posibilidades técnicas para la conversi n de fracciones pesadas de crudo en fracciones ligeras. Presente y futuro. Ingenieria Química, Mayo 1982, p. 65-82.
- (28) Simo, T.A.; Albrecht, G.; Eisenl hr, K.H.; Herbertz, H.A.; Puxbaumer, H.H.: Raffinerietechnik der Rückstandsöl-Konversion. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie. Bd. 36, Heft 12, Dezember 1983, S. 575-576.
- (29) Schuetze, B.; Hofmann, H.: How to upgrade Heavy Feeds. Hydrocarbon Processing, February 1984, p. 75-82.
- (30) Escher, G.; Holighaus, R.; Kleinh ckelkotten, H.: Verfahren zur Tiefkonversion von Erdölrückständen und ihre Anwendung auf die Kohleumwandlung. Erdöl, Erdgas, Kohle. 103Jahrgang, Heft 3, März 1987. S. 133-138.
- (31) Hu, Y.C.: Unconventional Olefin Processes. Hydrocarbon Processing, Nov 1982, p. 109-172.
- (32) Ullmanns Encyclop die der Technische Chemie. Bd. 10. Verlag Chemie. 1975, S.664-671.
- (33) Riediger, B.: Die Verarbeitung des Erdöles. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1971, S.254-354;809-812;699-711.
- (34) Sch tze, B.: Thermische Crackprozesse zur Destillatoptimierung. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie, Bd.37, Heft 4, April 1984, S.156-162.
- (35) 1986 Refinig Process Handbook. Hydrocarbon Processing, September 1986, p.83-114.
- (36) Eickermann, R.: Thermische Crackverfahren. Chem. Ing. Tech. 55(1983), Nr. 2, S.143-137.
- (37) Hillewaert, L.P.; Dierickx, J.L.; Froment, G.F.: Computer generation of reaction schemes and rate equations for Thermal Cracking. AIChE Journal, January 1988, Vol. 34, Nr.1, p.17-24.
- (38) Rice, F.O.: The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. I. Saturated hydrocarbons. J.Am.Chem.Soc., 55(1933), p.3035-3040.

- (39) Rice, F.O.: The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. III. The calculation of the products formed from paraffin hydrocarbon. *J. Am. Chem. Soc.*, 55(1933), p.3035-3040.
- (40) Rice, F.O.: The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. VI. The mechanism of some chain reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 56(1934), p.284-289.
- (41) Rice, F.O.: Thermal decomposition of hydrocarbons, resonance stabilization and isomerization of free radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 65(1943), p.590-595.
- (42) Fabuss, B.M.; Smith, J.O.; Satterfield, C.N.: Thermal cracking of pure saturated hydrocarbons in Kobe, K.A.; Mc Ketta Jr., J.J. (Hrsg.): "Advances in petroleum chemistry and refining" 9, p.157-201. John Wiley & Sons, 1964.
- (43) Benson, S.W., The foundations of chemical kinetics. Mc Graw Hill, 1960, Chapter 13, p.343-363.
- (44) Kochi, J.K., Free radicals. John Wiley, 1973, Vols. I-II.
- (45) Blouri, B.; Giraud, J.; Nouri, S.; Herault, D.: Steam cracking of height molecular weight hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* (1981), 20, 2, p.307-313.
- (46) Ranzi, E.; Dente, M.; Pierucci, S.; Biardi, G.: Initial product distributions from Pyrolysis of normal and branched paraffins. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1983, 22, p.132-139.
- (47) Mittal, K.G.: Thermal cracking of paraffin wax-deviations from Kossiakoff & Rice Theory. *Indian Journal of Technology*, Vol. 25, March 1987, p.107-108.
- (48) Kissin, Y.V.: Free-Radical reactions of high molecular weight Isoalkanes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987, 26, p.1633-1638.
- (49) Neumann, H.J.; Rahimian, I., Petroleum Refining. Enke Verlag, 1984, S.46-56.
- (50) Singh, V.D.: Visbreaking Technology. *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie*. Bd.39, Heft 1, Januar 1986, S.19-23.
- (51) Rossarie, J.; Devanneaux, J.: La Viscoréduction. Réalisations dans le Groupe Total. *Contrôle de la Stabilité des Produits. Pétroles et Techniques*, Nr.310. Octobre 1984, p.7-9.
- (52) Csoklich, Ch.; Hartner, O.: Struktur und Stabilität von Erdölrückständen. *Erdöl-Erdgas-Kohle*, 102 Jahrgang, Heft 2, Februar 1986, S.84-89.
- (53) Holmes, J.W.; Bullin, J.A.: Fuel compatibility probed. *Hydrocarbon Processing*, September 1983, p.101-103.
- (54) Giavarini, C.: Stability of Bitumens produced by thermal Processes. *Fuel* 1981, Vol 60, May, p.401-404.
- (55) Giavarini, C.: Visbreaker and Straight-Run Bitumens. *Fuel* 1984, Vol. 63, Nov., p.1515-1517.
- (56) Braun, R.; Hilfman, L.: Techniques for the evaluation of Coal liquid Stability. *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, 29(4), 1984, p.983-95.
- (57) Gary, J.H.; Glenn, E.H., Petroleum Refining-Technology and Economics. Marcel Dekker, Inc., 1984, p.99-129.
- (58) Weitkamp, J.; Ernst, S., Dechema-Weiterbildungskursus: "Zeolithe-Herstellung, Eigenschaften und technische Anwendungen". 10.10-14.10.1988. Universität Oldenburg.
- (59) Zürn, G.; Kohlhase, K.; Hedden, K.; Weitkamp, J.: Entwicklungen der Raffinerietechnik. *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie*. Bd. 37, Heft 2, Februar 1984, S.62-69.
- (60) Voorhies, Jr., A.: Carbon formation in Catalytic Cracking. *Ind. Eng. Chem.* 1945, 37(4), p.318-322.
- (61) Blanding, F.H.: Reaction rates in Catalytic Cracking of petroleum. *Ind. Eng. Chem.* 1953, 45(6), p.1186-1197.
- (62) Jacob, M.S.; Gross, B.; Voltz, E.S.; Weekman, Jr., V.W.: A lumping and reaction scheme for Catalytic Cracking. *AIChE Journal*, Vol.22, Nr.4, July 1976, p.701-712.
- (63) Lal, D.; Mather, A.E.; Otto, F.D.: Solubility of Hydrogen, Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Bitumens and Heavy Oils. *Chem. Eng. Thermodyn.* 1983. Edited by Newman, Stephen A.-*Ann Arbor Sci.*, p.131-140.
- (64) Kara, M.; Sung, S.; Ding, F.; Klinzing, G.E.; Chiang, S.H.: Vapor-Liquid Equilibrium in Hydrogen/Tetralin and Hydrogen/Coal-derived Liquids. *Chem. Eng. Thermodyn.* 1983. Edited by Newman, Stephen A.-*Ann Arbor Sci.*, p.131-140.
- (65) Rahimi, P.M.; Fouda, S.A.; Kelly, J.F.: Coprocessing using H<sub>2</sub>S as a promoter. *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Preprints* 31(4), 1986, p.192-199.
- (66) Kolts, J.H.: Heterogeneous and homogeneous effects of H<sub>2</sub>S on light hydrocarbon Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25, 1986, p.265-269.
- (67) Thomas, M.; Fixari, B.; Le Perchec, P.; Princic, Y.; Lena, L.: Visbreaking of Safaniya Vacuum Residue in the presence of additives. *Fuel* 1989, Vol.68, March, p.318-322.
- (68) Rebeck, Ch.: H<sub>2</sub>S Catalysis of n-Hexadecane Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1981, 20, p.54-59.
- (69) Van Driesen, R.P.; Wysocki, E.: LC-Fining-Hydrovisbreaking. 27 th. *Canad. Chem. Eng. Conference*. Calgary, Oct.23-27, 1977.

- (70) Pruden, B.B.: Hydrocracking of Bitumen and Heavy Oils at Canmet. *Canad.J.Chem.Eng.* 56(1978), p.277-280.
- (71) Graeser, U.;Niemann, K.: Proben Hydrogenation Processes for upgrading Residua being revived in Germany. *Oil Gas Journal*, Vol.80, March 22, 1982, p.121-127.
- (72) Graeser, U.;Niemann, K.;Herbertz, H.;Puxbaumer, H.H.;Galiasso, R.;Marin Gil, J.:Application of Combi-Cracking and Donor Solvent Hydrovisbreaking for the upgrading of Orinoco Heavy Crudes. *Rev.Tec.Intevap* 2(2), Julio 1982, p.101-108.
- (73) Peries, J.P.;Quignaro, A.;Farjon, C.;LaBorde, M.: Les Procédés Asvahl thermiques et catalytiques sous Pression d'Hydrogène pour la conversion des Bruts lourds et des Résidus de Bruts classiques. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol. 43, Nr.6, Novembre-Décembre 1988, p.847-850.
- (74) Le Page, J.F.;Morel, F.;Trassard, A.M.;Bousquet, J.: Thermal Cracking under Hydrogen pressure: Preliminary Step to the Conversion of Heavy Oils and Residues. *Am.Chem.Soc., Div.Pet.Chem. Preprints*, 32(2), 1987, p.470-476.
- (75) Le Page, J.F.;Davidson, M.: La Conversion des Résidus et Huiles Lourdes: Au Carrefour du Thermique et du Catalytique. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol.41, Nr.1, Janvier-Février 1986, p.131-143.
- (76) Tominaga, H.;Ito, S.;Yashiro, M.: Hydrovisbreaking of Athabasca Bitumen and its reaction mechanism. *Bull.Jpn.Pet.Inst.*, 19(1), May 1977, p.50-55.
- (77) Devanneaux, J.;Plisson, M.;Maurin, J.: Les Procédés de Craquage thermique des Résidus Pétroliers et des Huiles Lourdes en présence de solvants donneurs d'Hydrogène. *Étude Bibliographique. Pétrole et Techniques* Nr.309. Aout-Septembre 1984, p.45-50.
- (78) Belinko, K.;Cheung, L.Y.;Hogan, T.E.;Pruden, B.B.: Hydrogen Donor Solvent Cracking of Athabasca Bitumen. 2nd. UNITAR Conf., Caracas, Feb.7-17, 1982, p.1268-1273.
- (79) Bockrath, B.C.;Noceti, R.P.:Evaluation of the Donor Ability of Coal Liquefaction Solvents. *Am.Chem.Soc. Div. of Fuel Chem., Preprints* 26, Nr.1, 1981, p.94-104.
- (80) Le Perchec, P.;Fixari, B.;Abi-Khers, V.: Effects des Diluants Donneurs d'Hydrogène dans la capture radicalaire à haute Température et à Pression Atmosphérique. *Cas du Boscan. Pétrole et Techniques*, Nr.311-Novembre 1984, p.23-28.
- (81) Oelert, H.H.;Frank, H.: Evaluation of Hydrogen Donors for Noncatalytic Hydroprocessing of Petroleum Residue. *Erdöl, Erdgas, Kohle*, 102. Jahrgang, Heft 9, September 1986, p.402-405.
- (82) Bunger, J.W.;Oblad, A.G.: Upgrading of Bitumen by Hydropyrolysis- A Process for low Coke and high Syncrude Yields. *Int. Conf. Heavy Crude and Tar Sands*. Vol 3, 1985, p.1717-1726.
- (83) Schütze, B.: Untersuchungen zur Hydropyrolyse von Schweröl und Erdölrückständen. *Dissertation* 1982. Universität Erlangen-Nürnberg.
- (84) Rieger, R.: Hydropyrolyse von Rückstandsölen mit Wärmezufuhr durch Teilverbrennung von Wasserstoff. *Dissertation* 1988. Universität Fridericiana Karlsruhe.
- (85) Dawson, F.N. Jr.: Dynacracking to go commercial. *Hydrocarbon Processing*, Vol. 58, Nr. 9, 1979, p.123-130.
- (86) Ramakrishnan, R.;Shabtai, J.;Oblad, A.G.:Hydropyrolysis of Model Compounds. *Am.Chem.Soc., Div.Pet.Chem., Preprints*, 23(1), 1978, p.159-162.
- (87) Shabtai, J.;Ramakrishnan, R.;Oblad, A.G.:Hydropyrolysis of Model Compounds. *Adv.Chem.Ser.*, 183 (Therm.Hydrocarbon Chem.), 1979, p.297-328.
- (88) Lischer, H.: Hydropyrolyse von Modellkohlenwasserstoffen in der Gas Phase. *Dissertation* 1982. Universität Fridericiana Karlsruhe.
- (89) Giang-Toan, H.: Hydropyrolyse naphthenischer Modell Kohlenwasserstoffen und Einfluß von O<sub>2</sub>, CO und H<sub>2</sub>O auf die Hydropyrolyse von n-Tetradecan. *Dissertation* 1983. Universität Fridericiana Karlsruhe.
- (90) Nickel, J.T.: Hydropyrolyse von hoch siedenden Modellkohlenwasserstoffen in gemischter Gas-/Flüssigphase. *Dissertation* 1984. Universität Fridericiana Karlsruhe.
- (91) Gauß, M.: Hydropyrolyse von Hexadecan mit Wärmezufuhr durch Teilverbrennung. *Dissertation* 1984. Universität Fridericiana Karlsruhe.
- (92) Bunger, J.M.: Inhibition of Coke formation in Hydropyrolysis of Residual Oils. *Am.Chem.Soc., Div.Pet.Chem., Preprints*, 30(3), 1985, p.549-554.
- (93) Bunger, J.W.: Reactions of Hydrogen during Hydropyrolysis processing of Heavy Crudes. *Am.Chem.Soc., Div.Pet. Chem., Preprints*, 30(4), 1985, p.658-663.
- (94) Laine, J.;Trimm, D.L.: Conversion of Heavy Oils into more desirable Feedstocks. *J.Chem.Technol.Biotechnol.*, 32(9), 1982, p. 813-833.
- (95) Miki, Y.;Yamada, S.;Oba, M.;Sugimoto, Y.: Role of Catalyst in Hydrocracking of Heavy Oil. *J.Catal.*, 83(2), 1983, p.371-383.

- (96) Richardson, R.L.;Alley, S.K.: Consideration of Catalyst Pore Structure and Asphaltenic Sulfur in the Desulfurization of Resids. Hydrocracking and Hydrotreating. Ward, J.W.;Quader, S.A. Editorss. ACS Symposium Series 20, 1975, p.136-149.
- (97) Green, D.C.;Broderick, D.H.: Residuum Hydroprocessing in the 80s. Chem.Eng.Prog. 77(1981)12, p.33-39.
- (98) Pazos, J.M.;Gonzales, J.C.;Salazar-Guillen, A.J.: Effect of Catalyst properties and operating Conditions on Hydroprocessing high Metals Feeds. Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev. 22, 1983, p.653-659.
- (99) Khang, S.J.;Mosby, J.F.: Catalyst deactivation due to deposition of reaction Products in Macropores during Hydroprocessing of Petroleum Residuals. Ind.Eng.Chem.Process Des. Dev., 25, 1986, p.437-442.
- (100) Tamm, P.W.;Harnsberger, H.F.;Bridge, A.G.:Effects of Feed Metals on Catalyst aging in Hydroprocessing Residuum. Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 20, 1981, p.262-273.
- (101) Marten, T.: The Diffusion of Liquids in Pores. Can.J.Chem.Eng., 65(2), 1987, p.244-249.
- (102) Hedden, K.;Weitkamp, J.: Das Hydrocracken schwerer Erdölfractionen. Chemie Ing.Tech. 47 Jahrg. 1975/Nr.12, S.505-542.
- (103) Nelson, S.R.;Roodman, R.G.: Rose:The Energy efficient Bottom of the Barrel alternative. Chem.Eng.Progress, May 1985, p.63-68.
- (104) Penning, R.T.;Vickers, A.G.;Shah, B.R.: Extraction upgrades Resid. Hydrocarbon Processing 61(1982)5, p.145-150.
- (105) Eugenson, A.S.;Jeshow, B.M.;Worms, G.A.;Berg, G.A.;Malokov, F.Ch.: Doben-Verfahren (Deasphaltisierung von Erdöldestillationsrückständen mittels Benzins) und Perspektiven für seine großtechnische Anwendung zur Herstellung von Motor-Kraftstoffen und Heizölen. Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochemie 23(1970)7, S.417-491.
- (106) Zarchy, A.S.: Supercritical Fluid Extraction and Enhancement for Liquid-Liquid Extraction Processes. General Electric Co. US. Pat. 4547292 A, 15 Oct. 1985.
- (107) Nippon Oil Co., Ltd. US Pat. US 4502950 A, 5 Feb. 1985;Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 59/27986 A2(84/27986), 14 Feb. 1984;Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 59/27985 A2(84/27985),14 Feb. 1984.
- (108) Polomski, R.E.: Combined Heavy Oil Upgrading and synthetic Fuel Production. Mobil Oil Corp. US Pat. US 4452691A, 5 Jun 1984.
- (109) Akaeva, L.A., Shkol'nikov, V.M.;Gryaznov, B.V.; Kudryavtseva, V.A.. Neftepererab, Neftekhim (Moscow), 4, 1987, 16-17.
- (110) Corbett, L.W.;Petrossi, U.: Differences in Distillation und Solvent separated Residua. Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev., 17(4), 1978, p.342-346.
- (111) Lambelin, A.;Julliat, P.;Ciais, A.;Mille, G.: Amélioration du Dosage des Asphaltènes dans les Produits pétroliers par Appareil semi-automatique. Characterization of Heavy Crude Oil and Residue. Editions Technip, Paris 1984, p.190-195.
- (112) Poirier, M.A.;Kowalchuk, E.;Colin, J.M.;Voin, G.: Rapid Microprecipitation Method for determining Insolubles in Asphalts, Pitches and Petroleum Residua. Fuel, Vol. 66, May 1977, p.706-708.
- (113) Neumann, H.J.: Untersuchungen über Eigenschaften und Zusammensetzung von Erdöle, insbesondere über die sogenannte Asphaltene, und über die technische Bedeutung der Anreicherung von Erdölbestandteilen an Wasser-Öl Grenzflächen. Habilitationsschrift. TU Braunschweig. 1967.
- (114) Al-Janabi, F.: Untersuchungen zur Entasphaltierung und Entmetallisierung von Erdöl-Destillationsrückständen und zur Charakterisierung der Erdölkolloide. Dissertation, 1979. TU Clausthal.
- (115) Mitchell, D.L.;Speight, J.G.: The Solubility of Asphaltenes in Hydrocarbon Solvents. Fuel, Vol.52, April 1973, p.149-152.
- (116) Speight, J.G.;Wernick, D.L.;Gould, K.A.;Overfield, R.E.;Rao, B.M.L.;Savage, D.W.: Molecular Weight and Association of Asphaltenes: A Critical Review. Revue de l'Institut Français du Petrole, Vol.40, Nr.1, Janvier-Fevrier 1985, p.51-61.
- (117) Hotier, G.;Robin, M.: Action de divers Diluants sur les Produits Pétroliers lourds: Mesure, Interprétation et Prévission de la Flocculation des Asphaltènes. Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol.38, Nr.1, Janvier-Février 1983, p.101-120.
- (118) Rahimian, I.: Bestimmung des Flockungspunktes von Asphalt-Lösungen. 5.Diskussionstagung der DGMK-Fachgruppe Analytik. Padeborn, 1-2 Oktober 1987, S.21.

Zu Kapitel 4.

- (119) Miyauchi, T.; Ikeda, Y.; Kikuchi, T.; Kubota, O.; Tsutsui, T.: A new Fluid Thermal Cracking of Residual Oil with high Quality Fluidization and Metal effect elimination. Proc. World Pet. Cong., 12th (Vol.4), 1987, p.335-341.
- (120) Wood, J.R.: Coil-Design Visbreaker for HGO Recovery has Advantages. Oil Gas Journal, 83(16), 1985, p.80-84.
- (121) Akbar, M.; Geelen, H.: Visbreaking uses Soaker Drum. Hydrocarbon Processing, May 1981, p.81-85.
- (122) Clément, J.C.; Singh, V.D.: La Viscoréduction des Charges Lourdes par le Procédé Soaker. Pétroles et Techniques Nr.310. octobre 1984, p.10-13.
- (123) Galiasso, R.; Salazar, J.A.; Blanco, R.; Morales, A.: Hydrovisbreaking of Cerro Negro Crude Oil. Sekiyu Gakkaishi, 28, (1), 1985, p.54-62.
- (124) Merril, W.H.; Logie, R.B.; Denis, J.M.: A Pilot-Scale Investigation of Thermal Hydrocracking of Athabasca Bitumen. Mines Branch Research Report R281, Department of Energy, Mines and Resources, Ottawa, Canada, Dec.1974.
- (125) Rose, L.M.: Chemical Reactor Design in Practice. Chemical Engineering Monographs 13. Elsevier Scientific Publishing Company. 1981, p.82-112.
- (126) Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden- Teil 5- Chemische Reaktoren. VCH Verlagsgesellschaft, 1987, p.41.
- (127) Ulmer, G.C.: Research Techniques for high Pressure and high Temperature. Springer Verlag, 1971, S.332-333.
- (128) Hegermann, R.; Hüttinger, K.J.: Flüssigphasenpyrolyse von Kohlenwasserstoffen- Physikalisch-Chemische und Reaktionstechnische Grundlagen-II. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie, Bd.40, Heft 1, Januar 1987, p.21-27.
- (129) Merz, L.: Grundkurs der Meßtechnik-Teil II- Das elektrische Messen nichtelektrischer Größen. Verlag Oldenbourg, 1980, S.52-62.
- (130) Hus, M.: Visbreaking Process has strong Revival. Oil Gas J., 79(15), 1981, p.109-110, 113, 115-116, 119-20.
- (131) Billon, A.; Heinrich, G.; Malmaison, R.; Peries, J.P.: Heavy Solvent Deasphalting + HTC- A new Refining Route for upgrading of Residues and Heavy Crudes. Proc. World Petroleum Congr., Vol Date 11 th(4), 1983, p.35-45.
- (132) Köseoglu, R.Ö.; Phillips, C.R.: Kinetics of Non-Catalytic Hydrocracking of Athabasca Bitumen. Fuel, Vol.66, June 1987, p.741-748.
- (133) Altgelt, K.H.; Gouw, T.H.: Chromatography in Petroleum Analysis. Marcel Dekker Inc., 1979, p.13-40.
- (134) Bishnoi, P.R.; Heidemann, R.A.; Shah, M.K.: Calculation of Thermodynamic Properties of Bitumen Systems. Oil Sands, 1977, p.248-253.
- (135) Edmister, W.C.; Byung, K.L.: Applied Hydrocarbon Thermodynamics. Vol.1. Second Edition. Gulf Publishing Co., 1981, p.54-55.
- (136) Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E.: The Properties of Gases & Liquids. Fourth Edition. Mc Graw Hill, 1986, p.83, 656-732.
- (137) Wallace, G.E.; Ediger, R.D.: Optimization of ICP Operating Conditions for the Determination of Sulfur in Oils. Atomic Spectroscopy, Vol.2, Nr.6, Nov.-Dec. 1981, p.169-172.
- (138) Winge, R.K.; Peterson, V.J.; Fassel, V.A.: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy: Prominent Lines. Applied Spectroscopy, Volume 33, Number 3, 1979, p.206-219.
- (139) Lang, I.; Vavrecka, P.: Standardization of VPO Asphaltene Molecular Weight. Fuel, Vol.60, December 1981, p.1176-1177.
- (140) Ohrbach, K.H.; Kettrup, A.: Literaturübersicht zur Anwendung thermoanalytischer Verfahren für Mineralöl und verwandte Produkte. DGMK-Projekt 289-06. September 1986.
- (141) Jardim de Camargo, J.V.; Neumann, H.J.: Bitumen und deren Bestandteile. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie. Bd.30, Heft 7, Juli 1977, S.329.
- (142) Kopsch, H.; Rahner, S.: Versuche zur Bestimmung des Koksrückstandes mittels Thermogravimetrie. Erdöl und Kohle-Erdgas.-Petrochemie, Bd.39, Heft 11, Nov.1986, S.511-512.
- (143) Kopsch, H.: Versuche zur Ermittlung des Siedeverlaufes von Rohölen mittels Thermogravimetrie. Tätigkeitsbericht des Instituts für Erdölforschung, Jahrgang 15, 1983, S.63-67.
- (144) a. Kopsch, H.: Unveröffentlichte schriftliche Mitteilung. Institut für Erdölforschung. 1984.  
b. Mondragon, F.; Ouchi, K.: New Method for obtaining the Distillation curves of petroleum Products and Coal derived Liquids using a small amount of sample. Fuel, 1984, Vol.63, January, p.61-65.
- (145) Ranny, M: Thin Layer Chromatography with Flame Ionization Detection. D. Reidel Publishing Company, 1987, p.165-169, 51.
- (146) Spezielle Elektronische Systeme GmbH.: Applikationsübersicht für Analysen von Kohlenwasserstoffen in hochsiedenden Mineralölfractionen. 1988.

- (147) Sol, B.;Romero, E.;Carbognani, L.;Sanchez, V.;Sucre, L.: A Micro-analytical Technique for the separation and Quantitation in Heavy Petroleum Fractions. Caractérisation des Huiles Lourdes et des Résidus Pétroliers, Symp. Int., Lyon 25-27 Juin, 1984, Éditions Technip. Paris 1984, p.394-399.
- (148) Yamamoto, Y.;Akutsu, H.: Analysis of Heavy Oils by FID-TLC (Part 5) A rapid Method for determination of Olefin Contents. Sekiyu Gakkaishi, 29(1), 1986, p.38-42.
- (149) Al Kashab, M.: Untersuchungen zur Trennung und Charakterisierung von Bitumen. Dissertation TU Clausthal. 1974.
- (150) Kägler, S.H.: Neue Mineralölanalyse. Band 1. Spektroskopie. Dr. Alfred Hüthig Verlag, 1987, S.523-625.
- (151) Berthold, P.H.;Rösner, H.;Wilde, G.: Strukturgruppenanalyse natürlicher und technischer Kohlenwasserstoffgemische. Band II. Die spektrometrische Strukturgruppenanalyse. VEB Verlag, 1968.
- (152) Oelert, H.H.: Infrarotspektroskopische Gruppenanalyse an festen aromatischen Vielstoffgemischen. Zeitschrift Anal.Chem., Bd.231, 1967, S.81-105.
- (153) Rentrop, M.H.: Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Bitumen unterschiedlicher Provenienz. Freiburger Forschungshefte A559- VEB Verlag, 1976, S.7-19.
- (154) Petrakis, L.;Allen, D.: NMR for Liquid Fossil Fuels. Elsevier, 1987.
- (155) Oelert, H.H.: Entwicklung und Anwendung einer auf IR-NMR-Spektroskopie Elementanalyse beruhenden Strukturgruppenanalyse für höhersiedende Kohlenwasserstoffgemische und Mineralölanteile. Z. Anal.Chem. 255(1971), S.177-185.
- (156) Hirsch, E.;Altgelt, K.H.: Integrated Structural Analysis. A Method for the determination of Average Structural Parameters of Petroleum Heavy Ends. Analytical Chemistry, Vol. 42, Nr. 12, October 1970, p.1330-1339.
- (157) Davidson, R.M.: Nuclear Magnetic Resonance Studies of Coal. IEA Coal Research, London, United Kingdom, Report Number ICTIS/TR 32. Januar 1986.
- (158) Galya, L.G.: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Carbonization Chemistry. Am.Chem.Soc., Div.Pet.Chem., Preprints, 33(3), 1988, p.382-386.
- (159) Unbehauen, H.: Regelungstechnik III. Identifikation, Adaption, Optimierung. Friedr. Vieweg & Sohn, 1986, S.133-261.
- (160) Bonfig, K.W.: Technische Durchflußmessung. Vulkan Verlag, 1987, S.30-31.

Zu Kapitel 5.

- (161) Yoshida, H.;Nakagawa, K.;Suhara, S.;Tatsumi, T.;Tominaga, H.:Visbreaking reaction of Atmospheric Residue (Part 5) Sekiyu Gakkaishi, 28, (5), 1985, p.427-429.
- (162) Tominaga, H.;Yoshida, H.;Suhara, S.: Structural Changes and Mechanism in Visbreaking reaction of Atmospheric Residues. Sogo Shikensho Nenpo (Tokyo Daigaku Kogakubu), 42, 1983, p.167-174.
- (163) Graeser, U.;Herbertz, H.;Galiasso, R.;Marin, J.: Application of Kombi Hydrogenation and Donor-Solvent Hydrovisbreaking for the upgrading of Orinoco Heavy Crudes. Future Heavy Crude Tar Sands, International Conf., 2nd., Meeting Date. 1982. Edited by Meyer, R.F.;Wynn, J.C.;Olson, J.Ch.. Mc Graw Hill. New York, 1984, p.1155-1165.
- (164) Zhang, P.: Katalytische Zusatzstoffe zum Hydrocracking von Erdölvakuumrückstand. Dissertation, 1988, TU Clausthal.
- (165) Viloria, D.A.;Krasuk, J.H.;Rodriguez, O.;Buenafama, H.;Lubkowitz: Solvent deasphalt Boscan Crude. Hydrocarbon Processing, March 1977, p.109-113.
- (166) Gueguen, C.;Darcissac, J.: La Viscoréduction, Procédé de Conversion en Raffinage, mais aussi d'amélioration sur Champ. Pétroles et Techniques Nr.310-October 1984, p.14-18.
- (167) Shu, W.R.;Venkatesan, V.N.: Kinetics of Thermal Visbreaking of a Cold Lake Bitumen. The Journal of Canadian Petroleum Technology, March-April 1984, p.60-64.
- (168) Brandrup, J.;Immergut, E.H. Editors. Polymer Handbook. John Wiley & Sons, 1975, p.IV-342.
- (169) Verfahrenstechnische Berechnungsmethoden-Teil 7- Stoffwerte. VCH Verlagsgesellschaft, 1987, S.232, 358.
- (170) American Petroleum Institut: Technical Data Book. Petroleum Refining. Vol.I, 1980, p.2-13.
- (171) Shabtai, J.;Yeh, G.J.C.;Russell, Ch.;Oblad, A.G.: Kinetics of Hydrodenitrogenation of SCR-II liquids and Synfuel-Simulating Blends. Fuel, Vol.67, March 1988, p.314-320.
- (172) Finseth, D.H.;Bockrath, B.C.;Cillo, D.L.;Illig, E.G.;Sprecher, R.F.;Retcofsky, H.L.;Lett, R.G.: Changes in Hydrogen utilization with Temperature during Coal liquefaction. ACS, Div. of Fuel Chem., Preprints, 28(5), 1983, p.17-25.
- (173) Beret, S.;Reynolds, J.G.: Hydrogen incorporation in Residuum Conversion. ACS, Div. of Fuel Chem., Preprints, 30(3), 1985, p.390-396.

- (174) a. Suhara, S.;Tatsumi, T.;Yoshida, H.;Tominaga, H.:Visbreaking reaction of Atmospheric Residue (Part 3) Sekiyu Gakkaishi, 28, (1), 1985, p.90-96.
- b. Oelert, H.H.: Integrated two-stage Noncatalytic hydrogenative upgrading of Petroleum Residue (1) reactions and product distribution. Erdöl, Erdgas und Kohle. 103 Jahrgang, Heft 10, Oktober 1987, S.437-440.
- c. Köseoglu, R.Ö.;Phillips, C.R.: Kinetic Models for the Non-catalytic Hydrocracking of Athabasca Bitumen. Fuel 1988, Vol.67, July, p.906-915.
- d. Tominaga, H.;Tatsumi, T.;Yoshida, H.;Suhara, S.;Ihori, S.;Nakasuka, A.:Visbreaking reaction of Atmospheric Residue (Part 1) J.Japan Petrol.Inst., 27, (5), 1984, p.399-405.
- e. Yoshida, H.;Ishikawa, K.;Suhara, S.;Tatsumi, T.;Tominaga, H.:Visbreaking reaction of Atmospheric Residue (Part 2) J.Japan Petrol. Inst., 27, (5), 1984, p.406-412.
- f.- Tatsumi, T.;Nakasuga, A.;Yoshida, H.;Suhara, S.;Tominaga, H.: Visbreaking reaction of Atmospheric Residue (Part 4) Sekiyu Gakkaishi, 28, (4), 1985, p.318-322.

#### Zu Kapitel 7.

- (175) a. Savage, P.E.;Klein, M.T.: Petroleum Asphaltene thermal reactions pathways. Am.Chem.Soc., Div. Pet. Chem. Preprints, Vol. 30, Nr.4, 1985, p.642-651.
- b. Schucker, R.C.: Measurement dependent variations in Asphaltene Thermal Cracking Kinetics. Am.Chem.Soc., Div. Pet. Chem. Preprints, 28, March 1983, p.683-690.
- c. Moschopedis, S.E.;Parkash, S.;Speight, G.: Thermal decomposition of Asphaltenes. Fuel, Vol.57, July 1978, p.431-434.
- d. Favre, A.;Boulet, R.: Évolution des Produits Lourds au Cours de la Viscoréduction. Collect. Colloq. Semin.(Inst.Fr.Pet.), 40(Caract.Huiles Lourdes Residus Pet.), 1984, p.520-524.
- e. Kemp, W.;Steedman, W.;Stewart, D.: The Behaviour of Petroleum Asphaltenes under Visbreaking Conditions. Colloq.Semin.(Inst.Fr.Pet.), 40(Caract.Huiles Lourdes Residus Pet.), 1984, p.433-437.
- f. Soodhoo, K.;Phillips, C.R.: Non-catalytic Hydrocracking of Asphaltenes. 1. Product Distributions. Fuel, Vol.67, March 1988, p.361-374.
- g. Soodhoo, K.;Phillips, C.R.: Non-catalytic Hydrocracking of Asphaltenes. 2. Reaction Kinetics. Fuel, Vol.67, April 1988, p.521-529.
- h. Gualda, G.;Toulhoat, H.: Étude de la désactivation des Catalyseurs d'Hydrotraitement par Cokage. Revue de l'Institut Français du Pétrole. Vol.43, Nr.4, Juillet-Aout 1988, p.567-594.
- (176) Parkash, S.;Moschopedis, S.E.;Speight, J.G.: Thermal decomposition of Resins. Fuel, Vol.59, January, 1980, p.64-66.

#### Zu Kapitel 8.

- (177) a. Banerjee, D.K.;Laidler, K.J.;Nandi, B.N.;Patmore, D.J.: Kinetic studies of Coke formation in Hydrocarbon fractions of Heavy Crudes. Fuel, Vol.65, April 1986, p.480-484.
- b. Yokono, T.;Kanekiyo, J.;Ozawa, H.;Sanada, Y.: The effects of chemical compositions and carbonization conditions on optical texture of resultant Cokes from Petroleum Residues. J. Japan Petrol. Inst., Vol. 26, Nr.1, 1983, p.1-7.
- c. Favre, A.;Boulet, R.;Behar, F.: Étude par silumation en Laboratoire de l'opération de Viscoréduction. Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol.40, Nr.5, Septembre-Octobre, 1985, p.609-623.

d. Yan, T.Y.: Coke formation in Visbreaking Process. Am.Chem.Soc., Div.Pet.Chem., Preprints, Vol. 32, Nr.2, 1987, p.400-405.

e. Speight, J.G.: Initial Reactions in the Coking of Residua. Am.Chem.Soc., Div. Petrol.Chem., Preprints, 32(2), 1987, p.413-418.

f. Tillmanns, H.: Carbonization and Coke Characterization in Petroleum-derived Carbons. ACS Symposium Series 303. Am.Chem.Soc., 1986, p.215-233.

(178) Albright, L.F.;Crynes, B.L.;Corcoran, W.H.: Pyrolysis: Theory and Industrial Practice. Academic Press, 1983, p.343-345.

#### Zu Kapitel 9.

(179) Huang, W.S.: Viscosity Reduction. Texaco Inc. US-Patent 108 751, 31 Dec. 1979.

(180) Shih, S.S.: Petroleum Residual Visbreaking through molecular Grafting. Mobil Oil Corp.. US-Patent 390 102, 21 Jun. 1982.

(181) Al-Douri, A.: Zur Oxidation von Bitumen in Gegenwart organischer Radikal-Bildner. Dissertation. 1987. TU Clausthal.

#### Zu Kapitel 12.

##### 12.1.

(182) Bakshi, A.S.;Lutz, I.H.: Combination of Visbreaking and Solvent deasphalting boosts Gas-Oil yields for FCCu Feed. Oil & Gas Journal Refining & Petrochemical Technology Yearbook. Penn Well Publishing Co., 1987, p.259-263.

(183) Johnstone, R.E.;Thring, M.W.: Pilot Plants, Models, and Scale-up Methods in Chemical Engineering. Mc Graw Hill, 1957, p.197-225.

(184) Van Damme, P.S.;Froment, G.F.;Balthasar, W.B.: Scaling up of Naphtha Cracking Coils. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1981, 20, p.366-376.

(185) Shah, Y.T.;Kelkar, B.G.;Godbole, S.P.;Deckwer, W.D.: Design Parameter Estimations for Bubble Column Reactors. AIChE Journal (Vol.28, Nr.3), May 1982, p.353-379.

(186) Deckwer, W.D.: Reaktionstechnik in Blasensäulen. Otto Salle Verlag, Verlag Sauerländer. 1985, p.181-286.

(187) Ottmers, D.M.;Rase, H.F.: Characteristics of single- and multiple-Hole Orifice Plates for Gas-Liquid Reactions. I & EC Fundamentals, Vol.3, Nr.2, May 1964, p.106-110.

(188) Shah, Y.T.;Stiegel, G.J.;Sharma, M.M.: Backmixing in Gas-Liquid Reactors. AIChE Journal, Vol.24, Nr.3, May 1978, p.369-400.

(189) Henzler, H.J.: Begasen höherviskoser Flüssigkeiten. Chem. Ing. Tech. 52, Nr. 8, 1980, S. 643-652.

(190) Bisio, A.;Kabel, R.L.: Scaleup of Chemical Process. John Wiley & Sons, 1985, p.217-251.

##### 12.2.

(191) Ashland Oil, Inc.: Catalytic Cracking of Coal-Oil Mixture. US. Patent 292 098, 30 July 1981.

(192) Zandona, O.J.: Progressive Flow Cracking of Coal-Oil Mixtures with high Metal content Catalyst. Appl. 81/US 660, 13 May 1981.

(193) Audeh, C.A., Mobil Oil Corp.: Coprocessing of Residual Oil and Coal. US Patent 261075, 6 May 1981.

(194) Yan, T.Y., Mobil Oil Corp.: Demetalation of Heavy Hydrocarbon Oils. US Patent 299 752, 8 Sept. 1981.

(195) Busch, L. E.;Henderson, G.O.. Ashland Oil Inc.: Demetallizing and decarbonizing Heavy Residual Oil Feeds. US Patent 415 767, 7 Sep. 1982.

(196) Quarderer, G.J.;Moll, N.G.: Separation of Solids from Coal Liquefaction Products via Countercurrent Solvent Deasphalting. Separation Science and Technology, 15(3), 1980, p.165-183.

(197) Papachristodoulou, G.;Trass, O.: Coal Slurry Fuel Technology. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol.65, April 1987, p.177-201.

(198) Rowell, R.L.;Kosman, J.J.;Batra, S.K.;Tsai, T.: Stabilization of Coal-Oil Mixtures by Chemical Additives, Procc. Third Int. Symp.on Coal-Oil Mixture Combustion, US Dept.of Energy, P.E.T.C., Pittsburgh, Pa., p.336-341.

(199) Viola, M.A.: The Stabilization of Coal-Oil Mixtures. Dissertation, 1981. Tufts University.

(200) Grint, A.;Veal, C.J.: Effect of Fuel Oil Source on the Preparation of Coal-Oil Dispersions. Fuel, Vol.64, August 1985, p.1079-1084.

(201) Johnson, G.R.;Rutter, P.R.. British Petroleum: Coal Oil Fuel. GB Appl. 83/13712, 18 May 1983.

(202) Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.: Coal Oil Mixtures. Japan Appl. 80/173292, 10 Dec. 1980.

- (203) Johnson, G.R.; Rotter, P.R.: The Effect of Fuel Oil Chemistry on the Stability of Coal-Oil Dispersions. Colloids and Surfaces, 16(1985), p.103-116.
- (204) Neumann, H.J.: Über die Grundlagen des Haftens von Bitumen an Mineralstoffen. Bitumen, 8, 1971, p.238-240.
- (205) Viola, M.A.; Botsaris, G.D.; Glazman, Y.M.: An Investigation of the Hydrophilic/Oleophilic Nature of various Coals. Colloids and Surfaces, 3(1981), p.159-171.
- (206) Lan, T.N.; Dupas, M.: Le Granulomètre à Laser. Bull. Liaison Labo. P. et Ch., 68, Nov.-Dec. 1973, p.17-22.
- (207) Giacomani, G.: Untersuchung der Homogenität und des Sedimentationsverhaltens hochkonzentrierter Kohle-Öl-Dispersionen. Studienarbeit. 1988. TU Clausthal.
- (208) Gracia, S.: Mezclas Carbon y Fuel-Oil (COM). Energia. Mayo-Junio, 1983, p.87-95.

## 12. Anhang

### 12.1 Hinweise für die Reaktorauslegung

Die beiden Prozesse, thermisches Cracken und thermisches Hydrocracken, können mit Reaktoren vom Typ Ofen-Soaker und Blasen-Säule durchgeführt werden.

Um den Reaktor vom Typ Ofen-Soaker auslegen zu können, braucht man das Rohrmaß und die Schrittzahl (182). Damit können der Soaking-Faktor und der Crack pro Schritt in Abhängigkeit von dem Wärmefluß berechnet werden. Das Scaling-up oder die Vergrößerung von einem Ofen (183) hängt von folgenden Faktoren ab:

1. Ofen-Aerodynamik,
2. Flammen-Geometrie,
3. Verhalten des Brennstoffes,
4. Wärmeübertragung,
5. Physikalische und chemische Veränderung des Einsatzstoffes,
6. Fluß von geschmolzenen Materialien,
7. Fluß von Kühlwasser,
8. Verhalten von Feuerfeststoffen.

Zur Vergrößerung der Rohrschlangen für das Cracken, der sogenannten Cracking Coils, verwendet man die Verweilzeit (184).

Im Fall des thermischen Hydrocrackens werden die Reaktoren vom Typ Blasen-Säule (123) verwendet, wenn hohe Verweilzeiten in der Flüssigphase für die Realisierung eines vorgegebenen Umsatzes erforderlich sind (126). Bodenkolonnen sind gedacht für hohe Stoffübergangszahlen und großen Gasraum. Für die Reaktorauslegung spielen dann folgende Faktoren eine Rolle (185):

- Blasendynamik,
- Gas Holdup,
- Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche,
- Wärmeübergang,
- Dispersion,
- Fließregime.

Wichtige Parameter sind:

- Stoffübergangskoeffizienten (186),
- Bodenverteiler (187),
- Rückvermischung (188).

Bezüglich der Flüssigkeitsdynamik für niedrigviskose Stoffe (189), kann mit Gas-Holdup-Messungen das Stoffübergangsverhalten eingeschätzt werden. Bei höheren Viskositäten sind nur Stoffübergangskoeffizienten zu verwenden. Das Scaling-up von Blasensäulen Reaktoren (190) wird vorwiegend beeinflusst durch die Gas- und Flüssigkeitsdispersion, die Gas-Flüssigkeitsstoffübertragung und das Fließregime.

## 12.2 Kohle-Öl Mischungen als möglicher Einsatz für Thermische Prozesse.

Die katalytische Hydrierung von Mischungen Kohle-Öl ist schon in früherer Zeit erforscht worden. In letzter Zeit gibt es auch eine ganze Reihe von Forschungen über andere Konversionstypen dieser Mischungen: Katalytisches Cracken (191, 192, 193), Visbreaking (194). Auch einige Feststoffe können als Adsorbens für Entmetallisierung und Entkarbonisierung (195) dienen. Diese Rolle kann auch von Kohle übernommen werden. Ebenso besteht auch die Möglichkeit, metallische Komponenten auf Kohle reinzubringen (Veba Kombi Prozeß). Die Trennung von Feststoffen nach dem Prozeß erfolgt durch Lösungsmittel-Entasphaltierung (194, 196).

Aus den oben angegebenen Gründen wurden im Rahmen dieser Arbeit stabile Kohle-Öl Mischungen hergestellt.

Nur die Kohle-Wasser-Öl Mischung aus der Rückgewinnung von Kohlewaschungen oder alten Deponien durch Öl-Agglomeration kann mit dem Preis von Öl konkurrieren (197).

Die Mischungen sind homogen, lassen sich gut pumpen und können durch Düsen versprüht werden. Die Stabilität von Kohle-Suspensionen hängt von den folgenden Faktoren ab:

Dichte, Größe, Konzentration, Oberflächeneigenschaften (hydrophilische Natur), Oberflächenladung (Zeta Potential), Kohlemorphologie, Dichte und Typ der Flüssigkeit.

Mit kleineren Konzentrationen läuft die Sedimentation nach dem Stokes Gesetz ab; mit höheren Konzentrationen gibt es dagegen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln (Flocks).

Nach Rowell et al. (198) ist eine stabile Kohle-Öl Mischung eine Dispersion von Kohle in Öl. Diese ähnelt einem Netz mit Struktur- und Fließeigenschaften, die durch die Wechselwirkung zwischen den Partikeln bestimmt werden. Die Zugabe von Wasser verbessert die Stabilität der Dispersion durch Wasserbrücken.

Der Einfluß der Öleigenschaften wurde in Zusammenhang mit der Oleophilizität der Kohle untersucht (199). Auch die Neigung von Asphaltene zur Flockung (200) spielt eine große Rolle, so daß Asphaltene aus Visbreaking als Stabilisatoren verwendet wurden (201). Ein bestimmtes Verhältnis von Asphaltene zu Harzen (mit NaOH) verursacht auch eine gute Stabilität der Mischung Kohle-Öl (202).

Für reine Flüssigkeiten steigt die Sedimentation von Kohle mit zunehmender Oberflächenspannung (203). Bei Ölen ist die Zusammensetzung sehr wichtig, insbesondere der Anteil und Ursprung der Asphaltene. Kleinere Kontaktwinkel bedeuten, daß die Aggregation von Kohlepartikeln durch einige Ölkomponenten erniedrigt wird. In Ölen mit kleineren Xylol-Werten (Messung der Asphaltene-Löslichkeit in Abhängigkeit von der Lösungsmittelaromatizität) könnte die Kohleoberfläche Asphaltene und Maltene adsorbieren, sodaß die Mischung stabilisiert wird.

Wegen der Komplexität der Phänomene dieser Mischungen wurden 40 Tenside (wasser- und öllösliche) getestet. Die Oberflächenspannung wurde bei verschiedenen Konzentrationen gemessen und die niedrigeren Werte wurden mit denen der anderen Tenside verglichen. Mit sieben in dieser Form ausgewählten Tensiden wurde die Phaseninversionstemperatur sowie ihre Grenzflächenspannung mit Wasser (Leitungswasser) bestimmt. Bei fünf anderen Tensiden wurde die geringere Grenzflächenspannungstemperatur gefunden.

Da die Oberflächenspannung der Lösung Öl+Tensid und der Kontaktwinkel Kohle/(Öl+Tensid) die Grenzflächenspannungen zwischen Kohle und Öl+Tensid ergeben, wurde auch der Kontaktwinkel bestimmt (204). Zusätzlich zu diesen Versuchen wurden die Oleophilizität der Kohle mittels elektrischer Leitfähigkeit (Kohle ist in diesem Fall hydro-

phil (205)) und die Partikel-Größenverteilung der Kohle (0.90-175  $\mu\text{m}$ ,  $X_{\text{mittel}} = 48,99 \mu\text{m}$  Korndurchmesser) und der Tröpfchen für zwei Emulsionen mit wasserlöslichen Tensiden, Öl in Wasser Emulsionen (Mischung 102:  $X_{\text{mittel}} = 32,4 \mu\text{m}$ , 103:  $X_{\text{mittel}} = 48,89 \mu\text{m}$  Tröpfchen-größe) mittels Laser-Beugung bestimmt (206).

In der Tabelle 15 befindet sich eine Zusammenfassung der Versuche mit Tensiden, wobei Öl als Dispersionsmittel angegeben wird, d.h. Öl ohne Harze und Asphaltene.

Tabelle 15: Zusammenfassung der Versuche mit Tensiden

Tensid	Gew. %	Oberf. Sp. (dyn/cm)	löslich	Grenz. Sp. (20°C-dyn/cm)	PIT (°C)	Grenz. Sp. (dyn/cm-PIT)winkel (70°C)	Kontakt-
102	0,19	48,7	W	6,3	82,00	8,4	161
103	0,10	51,1	W	4,5	79,91	8,3	166
201	0,27	38,3	Ö	19,8	-	-	165
206	0,54	39,3	Ö	15,3	-	-	163
210	0,04	35,0	Ö	19,1	-	-	162
212	0,38	36,2	Ö	19,1	67,78	17,8	172
214	0,18	33,6	Ö	4,2	83,97	8,5	172,5
216	0,26	24,7	Ö	4,9	83,28	4,0	167
217	0,16	23,5	Ö	13,3	76,79	16,8	172
219	0,69	38,6	Ö	14,2	74,21	7,6	169
230	0,97	45,7	Ö	4,5	-	-	172
231	0,02	36,8	Ö	20,7	-	-	170

Die oben angegebenen Tenside haben folgende Zusammensetzung:

102. Softigen 767 - wasserlöslich eingestelltes Partialglycerid, Gemisch von natürlichen, gesättigten, geradzahigen Pflanzenfettsäuren der Kettenlänge C8-C12. Die Hydrophilie wurde durch Anlagerung einer bestimmten Menge Äthylenoxid erreicht. PEG-6-Caprylic/Capric Glycerides. Dynamit Nobel.
103. Rewopal HV9 - Nonylphenolpolyglykolether mit neun Äthylenoxid Molen.  $\text{R}-\phi-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ .
201. UOP-Polyflow-100 - Amin Polymer mit hohem Molekular-Gewicht in aromatischem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel. UOP Inc.
206. Drew 5200 - dispergiert Schlamm und emulgiert Wasser. Mischung von konzentrierten organischen oberflächenaktivem Lösungs- und ausgewähltem Netz- und Dispergiermittel sowie Emulgatoren. Drew Ameroid Deutschland GmbH.

210. Arquad 2HT/75 - Quaternär Ammonium Salz. Dimethyl dihydrogenated Tallow ammonium chlorid-HLB= 9.7. Akzo Chemie.
212. Dresser VG-69 - Organisch behandelter Bentonit. Dresser Inc.
214. Eumulgin 365 - Gemisch nichtionogener und elektroneutraler Emulgatoren. Henkel.
216. Lilamuls EM 33 - langkettiges Polyamin. Kenobel GmbH.
217. Ethomeen TO/12 - ethoxyliertes Amin. Bis (2-hydroxyethyl) Tallow/Oleylamino- HLB= 9,7. Akzo Chemie.
219. Nutrooil DA-12 - Natrium Dialkylsulfosuccinat. Nutro International Inc.
230. Ca-Petronate - Calcium Sulfonat. Witco B.V.
231. Sulfonate TRS-18 - Natrium Sulfonat. Witco B.V.

Da die Art des Rührens sehr wichtig ist, wurde die Mindestdrehzahl festgestellt:  $117,8 \text{ min}^{-1}$ . Unsere Versuche wurden aus experimentellen Gründen mit  $400 \text{ min}^{-1}$  durchgeführt (207). Für alle Messungen wurde die relative Konzentrationsdifferenz (RKD) zwischen dem oberen und unteren Teil des Gefäßes gemessen (Probenahme mit Röhrchen und Vakuum in verschiedenen Höhen).

$$\text{RKD} = (\text{Kohle unten-Kohle oben})/\text{Kohle unten.}$$

Kohle in Gew. %.

Es wurden atmosphärischer Destillationsrückstand Kuwait, Laguna Schweröl, Boscan Schweröl und Visbreaker Rückstand BP studiert sowie die Wirkung von Wasser (6%). Die Mischungen enthalten 40 Gew% Kohle.

Die Kohle-Konzentration wurde berechnet mittels Dichtemessungen, durch Korrelation der Dichte mit der Kohlekonzentration (Gew%)- (208).

Tabelle 16: Ergebnisse der Stabilität von Kohle-Öl Mischungen

Ö 1	Asphalten-Stabilität (105) (ml EEE)	Tensid	RKD (%)
Kuwait atm. Rückstandsöl	44,6	212	4,77
		212 (a)	5,85
Laguna Schweröl	43,7	230	0,50
		219	10,37
Visbreaking Rückstand	30,5	219	1,39
Boscan Schweröl	36,0	219	27,31

Es wurde für alle Versuche Gasflamkohle verwendet mit 84 % Vitri-  
nit, 0,6504 Reflexion des Vitrinit, C % waf= 83.5, H % waf= 5.5,  
flüchtige Bestandteile % waf= 36.7, Partikelgröße  $X_{\text{mittel}} = 48.99$   
 $\mu\text{m}$ .

12.3

Tabelle I: Mittlere relative Teilchenmasse, Viskosität und  
Elementaranalyse der Produktöle;

A: Thermisches Cracken

A1: Kuwait Öl: (Ni+V = 74,4 mg/kg; M=597; Ni=17,18 mg/kg;  
V=57,21 mg/kg; C=83,47 %; H=10,50 %;  
S=61459,4 mg/kg; H/C=1,49;  $\mu=1355,5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ )

T °C	t min	H Gew.-%	C Gew.-%	H/C	S mg/kg	M	$\mu$ mPa·s	Ni mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
400	20	11,21	83,06	1,61	39314,5	575	154,3	10,54	32,34	42,88
400	40	11,12	83,20	1,59	36555,7	488	140,4	7,05	32,65	39,70
400	80	11,10	83,56	1,58	34799,3	468	105,8	6,78	29,41	36,19
400	120	10,95	83,21	1,57	33051,9	354	58,9	5,52	25,19	30,71
425	20	10,84	83,81	1,54	33162,2	362	41,0	3,75	18,60	22,35
425	40	10,93	83,65	1,56	33969,6	350	27,9	3,97	14,12	18,09
425	80	11,12	83,69	1,58	31992,4	338	17,3	3,00	14,92	17,92
425	120	10,69	83,97	1,51	29386,7	297	9,9	2,08	7,65	9,73
450	0				41863,1			12,15	33,19	45,34
450	20	10,82	83,67	1,54	32119,3	353	18,58	2,49	9,78	12,27
450	40	10,67	83,83	1,51	32214,3	351	15,3	1,95	7,22	9,17
450	80	9,93	83,76	1,41	31835,1	317	14,3	1,76	6,68	8,44
450	120	9,21	83,77	1,31	28630,2	309	8,9	0,90	2,20	3,10

A2: Entasphaltiertes (Ni+V=24,12 mg/kg; M=592; Ni=5,95; V=18,17; Kuwait  
Öl: C=83,64; H=10,76; S=55502,7; H/C=1,53;  
 $\mu=429,2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ )

T °C	t min	H Gew.-%	C Gew.-%	H/C	S mg/kg	M	$\mu$ mPa·s	Ni mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
400	20	11,07	82,27	1,58	37618,7	453	108,1	3,18	13,77	16,95
400	40	11,05	83,66	1,57	36501,2	427	73,6	2,99	11,42	14,41
400	80	10,96	83,72	1,56	36632,4	420	55,4	2,94	12,39	15,33
400	120	10,94	83,71	1,56	35508,3	391	38,0	2,99	12,06	15,05
425	20	10,84	83,69	1,54	36536,8	404	37,2	3,17	10,74	13,91
425	40	10,63	83,54	1,51	35359,4	347	24,3	2,83	9,55	12,38
425	80	10,57	83,89	1,50	34317,1	341	15,7	2,39	5,07	7,46
425	120	10,40	83,78	1,48	32799,7	325	9,9	1,10	3,37	4,97
450	20	10,58	85,28	1,48	29001,2	324	15,7	1,16	6,82	7,98
450	40	10,26	84,50	1,44	29206,8	302	9,1	1,42	5,69	7,11
450	80	9,43	85,03	1,32	27117,9	283	8,4	0,75	3,17	3,92
450	120	8,67	84,67	1,22	28088,5	270	7,4	0,61	2,64	3,25

B: Thermisches Cracken

B1: Laguna Öl: (Ni+V=470,78 mg/kg; M=534; Ni=58,00 mg/kg; V=412,78 mg/kg;  
C=84,80 Z; H=10,74Z;  
S=37730,8 mg/kg; H/C=1,53;  $\mu$ =1,923 mPa·s)

T °C	t min	H Gew.-%	C Gew.-%	H/C	S mg/kg	M	$\mu$ mPa·s	Ni mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
400	20	10,29	84,65	1,45	32983,0	491	542,50	43,29	298,24	344,53
400	40	10,61	82,39	1,53	31772,9	439	348,20	42,25	296,76	339,01
400	80	10,87	83,85	1,54	30656,0	437	252,65	41,72	292,00	333,72
400	120	10,69	84,22	1,51	28982,2	355	43,05	18,79	137,51	156,30
425	20	10,84	83,61	1,54	28544,6	400	55,90	24,74	174,47	199,21
425	40	10,46	84,83	1,47	28963,6	378	36,60	19,13	137,53	156,66
425	80	10,57	84,96	1,48	29687,1	352	7,82	6,20	45,83	52,03
425	120	10,45	84,97	1,46	28698,6	276	7,69	5,41	37,68	43,09
450	0				33510,2			51,97	86,71	138,68
450	20	10,09	84,61	1,42	32063,0	321	18,91	10,96	76,60	87,56
450	40	9,91	85,34	1,38	31910,4	319	9,21	9,26	62,87	72,13
450	80	9,34	85,33	1,30	32853,5	295	7,24	5,30	34,78	40,08
450	120	10,47	84,70	1,47	32241,9	267	5,63	3,10	22,88	25,98

B2: Entasphaltiertes (Ni+V=144,63 mg/kg; M=545; Ni=12,15 mg/kg;  
Laguna Öl: V=122,48 mg/kg; C=83,30 Z; H=10,82Z;  
S=36117,7 mg/kg; H/C=1,57;  $\mu$ =520 mPa·s)

T °C	t min	H Gew.-%	C Gew.-%	H/C	S mg/kg	M	$\mu$ mPa·s	Ni mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
400	20	11,14	85,49	1,55	30533,2	398	92,39	10,11	85,91	96,02
400	40	11,12	84,56	1,56	29737,7	380	61,42	8,86	80,16	89,02
400	80	10,97	85,21	1,53	29117,0	369	39,69	8,49	74,52	83,01
400	120	10,91	84,81	1,53	29012,1	347	40,63	5,00	50,96	55,96
425	20	11,06	85,58	1,54	29591,5	318	33,16	7,05	59,80	66,85
425	40	10,56	83,17	1,51	28944,1	311	23,06	4,99	35,22	39,71
425	80	10,37	85,59	1,44	28217,6	277	20,42	2,87	32,14	35,01
425	120	10,19	85,77	1,41	25620,0	266	5,53	2,67	18,18	20,85
450	20	10,21	85,67	1,42	30395,8	321	7,60	3,66	25,86	29,52
450	40	9,94	85,78	1,38	31366,3	296	7,34	2,35	16,06	18,41
450	80	9,65	85,53	1,34	29737,8	293	4,13	1,47	10,35	11,82
450	120	9,52	85,67	1,32	29059,9	287	2,55	1,13	8,93	10,06

C: Thermisches Hydrocracken

C1: Kuwait Öl: (Ni+V=74,4 mg/kg; M=597; Ni=17,19 mg/kg; V=57,21 mg/kg;  
C=83,47 Z; H=10,30 Z; S=61459,4 mg/kg; H/C=1,49;  $\mu$ =1355,5  
mPa·s)

T °C	t min	H Gew.-%	C Gew.-%	H/C	S mg/kg	M	$\mu$ mPa·s	Ni mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
400	20	10,98	83,03	1,57	34885,2	527	364,4	13,62	55,71	69,33
400	40	10,78	82,46	1,56	34495,9	488	237,6	13,58	56,47	70,05
400	80	10,78	82,45	1,56	33403,5	436	98,70	12,52	55,09	67,61
400	120	10,69	81,92	1,55	33328,0	429	56,24	10,35	46,25	56,60
425	20	10,56	81,96	1,53	34745,6	419	47,37	10,38	46,66	57,04
425	40	10,72	83,00	1,54	32972,0	346	21,26	6,89	3,69	42,58
425	80	11,02	84,53	1,55	28071,7	296	9,34	2,55	13,26	15,81
425	120	10,62	82,81	1,53	28126,4	283	7,12	1,63	7,74	9,37
450	0				28933,9			10,82	12,92	23,74
450	20	10,60	84,46	1,49	28699,4	350	11,63	2,38	11,57	13,15
450	40	10,22	84,59	1,44	28910,7	283	10,80	1,26	6,31	7,57
450	80	9,32	84,77	1,31	28982,6	232	5,72	0,87	3,35	4,22
450	120	8,67	85,34	1,21	27663,8	244	6,12	0,68	2,62	3,30

C2: Entasphaltiertes (Ni+V = 24,12 mg/kg; M=595; Ni=5,95 mg/kg; Kuwait  
Öl: V=18,17 mg/kg; C=83,64 Z; H=10,76 Z;  
S=55502,7 mg/kg; H/C=1,53;  $\mu$ =429,2 mPa·s)

T °C	t min	H Gew.-%	C Gew.-%	H/C	S mg/kg	M	$\mu$ mPa·s	Ni mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
400	20	11,09	82,73	1,60	33751,0	452	141,95	3,87	18,62	22,49
400	40	11,06	82,81	1,59	33480,9	393	91,27	3,60	18,56	22,16
400	80	10,99	82,83	1,58	32359,1	361	48,74	3,19	17,82	21,01
400	120	10,85	82,16	1,57	31250,1	340	34,08	3,05	16,54	19,59
425	20	10,96	83,37	1,56	32107,0	362	31,70	3,18	18,17	21,35
425	40	10,85	83,82	1,54	31120,2	325	21,37	2,52	15,20	17,72
425	80	10,84	84,71	1,52	29320,7	320	10,74	1,64	8,47	10,11
425	120	10,69	84,65	1,50	29647,6	322	8,22	1,30	4,86	6,16
450	20	10,58	84,79	1,49	27647,5	310	15,47	1,48	6,95	8,43
450	40	10,23	85,12	1,43	26225,7	288	9,76	0,90	3,01	3,91
450	80	9,19	84,16	1,30	27455,9	286	7,31	0,65	2,32	2,97
450	120	8,60	84,07	1,22	26462,4	284	6,44	0,60	2,06	2,66

D: Thermisches Hydrocracken

D1: Laguna Öl: (Ni+V = 474,78 mg/kg; M=534; Ni=58,00 mg/kg; V=412,78 mg/kg; C=84,30 Z; H=10,74 Z; S=37730,8 mg/kg; H/C=1,53;  $\mu$ =1,923 mPa·s)

T °C	t min	H Gew.-%	C Gew.-%	H/C	S mg/kg	M	$\mu$ mPa·s	Ni mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
400	20	10,82	84,39	1,53	29644,2	396	552,40	39,01	371,67	410,68
400	40	10,72	84,62	1,51	27772,3	394	293,80	39,37	382,75	422,12
400	80	10,68	85,07	1,49	27546,7	382	241,63	36,82	366,62	403,44
400	120	10,96	85,36	1,53	25823,3	372	72,12	20,20	186,12	206,32
425	20	10,61	84,12	1,50	24991,6	332	50,23	20,94	217,80	238,74
425	40	10,74	84,48	1,51	22115,3	277	29,50	10,13	104,72	114,85
425	80	10,49	84,78	1,47	23124,9	273	9,95	6,29	66,57	72,86
425	120	10,63	86,12	1,47	23603,7	270	7,01	4,46	42,47	46,93
450	0				24059,7			29,42	105,4	134,82
450	20	10,13	84,71	1,42	22578,6	286	9,34	4,98	53,06	58,04
450	40	9,49	82,18	1,37	21393,6	280	7,05	2,51	24,82	27,33
450	80	9,26	85,76	1,28	22085,8	233	7,33	1,40	13,74	15,14
450	120	8,46	83,31	1,21	22463,1	267	7,72	1,91	18,27	20,18

D2: Entasphaltiertes (Ni+V = 144,63 mg/kg; M=545; Ni=12,15 mg/kg; V=132,48 mg/kg; C=83,30 Z; H=10,82 Z; S=36117,7 mg/kg; H/C=1,57;  $\mu$ =520 mPa·s)

T °C	t min	H Gew.-%	C Gew.-%	H/C	S mg/kg	M	$\mu$ mPa·s	Ni mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
400	20	11,23	84,73	1,58	24347,6	380	108,80	9,69	126,04	135,73
400	40	11,17	84,74	1,57	23653,0	349	67,98	9,91	127,48	137,39
400	80	11,14	85,27	1,55	23716,0	346	46,89	9,93	128,35	138,28
400	120	11,11	85,45	1,55	22842,2	320	27,09	9,36	121,75	131,11
425	20	10,87	84,10	1,54	23637,8	313	28,17	9,65	129,06	138,71
425	40	10,80	84,50	1,52	22814,4	291	14,36	8,28	112,88	121,16
425	80	10,47	84,27	1,48	22495,3	243	11,65	7,50	93,02	100,52
425	120	10,04	82,03	1,46	22177,2	237	5,37	2,49	28,44	30,93
450	20	9,58	80,34	1,42	25394,2	335	8,85	3,28	36,75	40,03
450	40	9,90	85,05	1,38	24239,5	322	7,51	1,78	18,77	20,55
450	80	9,33	85,68	1,30	23746,8	304	7,43	0,97	10,80	11,77
450	120	8,38	85,40	1,17	22711,5	239	7,01	1,12	8,86	9,98

E: Einfluß des Druckes

E1: Kuwait Öl: (M=597; Ni=17,19 mg/kg; V=50,21 mg/kg; C=83,47 Z; H=10,30 Z; S=61459,4 mg/kg; H/C=1,47)

T °C	t min	H Gew.-%	C Gew.-%	H/C	Kalt H2 Druck (bar)	S mg/kg	M	Ni mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
450	40	10,67	83,06	1,51	0	33969,6	351	1,95	7,22	9,17
450	40	10,15	85,80	1,41	38	32754,6	320	1,50	7,10	8,60
450	40	10,22	84,59	1,44	68	28910,7	283	1,26	6,31	7,57
450	40	10,75	83,51	1,53	108	33400,2	372	1,39	7,67	9,06
450	40	10,75	83,92	1,53	138	36300,3	338	1,60	4,18	5,78

E2: Laguna Öl: (M=534; Ni=58,00 mg/kg; V=412,78 mg/kg; C=84,80 Z; H=10,74 Z; S=37730,8 mg/kg; H/C=1,53)

T °C	t min	H Gew.-%	C Gew.-%	H/C	Kalt H2 Druck (bar)	S mg/kg	M	Ni mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
450	40	9,91	85,34	1,38	0	31910,4	319	9,26	62,87	72,13
450	40	9,73	84,66	1,37	38	29814,2	298	6,18	34,73	40,91
450	40	9,49	82,18	1,37	68	21393,6	286	2,51	24,82	27,33
450	40	10,39	84,67	1,46	108	27296,1	402	3,99	28,57	32,56
450	40	10,53	83,82	1,49	138	25678,1	261	3,90	23,91	27,81

F: Thermisches Hydrocracken von Harzen

F1: Harze Kuwait (M=786; C=82,92 Z; H=9,38 Z; H/C=1,37)

T °C	t min	H Gew.-%	C Gew.-%	H/C	Kalt H2 Druck (bar)	S mg/kg	M	Ni mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
450	40	11,30	82,18	1,66	68	32101,9	361	6,63	16,15	22,78

F2: Harze Laguna (M=845; C=84,50 Z; H=10,03 Z; H/C=1,41)

T °C	t min	H Gew.-%	C Gew.-%	H/C	Kalt H2 Druck (bar)	S mg/kg	M	Ni mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
450	40	11,45	81,24	1,68	68	33840,3	370	5,70	19,20	24,90

G: Thermisches Hydrocracken von Asphaltene

G1: Asphaltene Kuwait (M=4390; Ni=94,4 mg/kg; C=83,97 %;  
H=8,25 %; H/C=1,17; V=250 mg/kg; S=6,70 %)

T °C	t min	H Gew.-%	C Gew.-%	H/C	Kalt H2 Druck (bar)	S mg/kg	N	Ni mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
400	40	9,02	81,73	1,34	68	60647,4	758	90,24	207,11	297,35
425	40	10,49	81,38	1,56	68	37226,4	424	14,96	39,28	54,24
450	40	10,35	83,15	1,51	68	42221,3	307	15,34	28,68	44,02

G2: Asphaltene Laguna (M=7779; Ni=405 mg/kg; C=83,88 %;  
H=7,98 %; H/C=1,15; V=2691 mg/kg;  
S=5,63 %)

T °C	t min	H Gew.-%	C Gew.-%	H/C	Kalt H2 Druck (bar)	S mg/kg	N	Ni mg/kg	V mg/kg	Ni+V mg/kg
400	40	11,29	83,51	1,64	68	28902,0	390	36,83	250,99	287,82
425	40	10,87	82,87	1,59	68	28342,7	307	15,83	105,90	121,73
450	40	8,87	83,27	1,29	68	42221,3	315	49,95	306,35	356,30

Tabelle II: Kolloidbestandteile und Kohlenwasserstofftypen der Produktöle

A: Thermisches Cracken

A1: Kuwait Öl: (Asphaltene 9,75 %; Maltene 90,25 %;  
Gesättigte 20,79 % Aromaten; 35,99 %; Harze 33,47 %)

T °C	t min	Stoffbilanz Überein- stimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %	Öl 200°C %
400	20	97,52	3,58	93,92	0,59	1,91	26,26	53,67	13,98	2,12
400	40	97,46	4,35	92,81	0,61	2,23	23,45	46,47	22,89	2,49
400	80	98,75	5,44	90,98	0,72	2,86	22,32	41,83	26,83	4,38
400	120	100,45	6,01	89,81	1,23	2,94	18,68	41,55	29,58	10,16
425	20	96,03	3,69	91,50	0,66	4,16	14,57	36,29	40,63	2,97
425	40	98,46	5,78	88,13	1,06	5,03	15,86	34,14	38,13	8,51
425	80	95,67	2,61	90,24	1,86	5,29	9,94	26,66	53,64	9,64
425	120	96,11	2,15	85,16	2,05	10,64	8,13	25,80	51,22	11,51
450	0		7,25			1,28				
450	20	95,43	3,99	88,64	2,08	5,28	9,72	30,37	48,55	21,15
450	40	95,66	2,95	81,21	3,31	12,53	6,97	27,82	46,41	21,81
450	80	97,51	2,72	73,38	4,98	18,91	5,58	25,94	41,85	25,04
450	120	95,49	1,57	61,95	5,26	31,22	1,81	23,71	36,42	27,21

A2: Entasphaltiertes Kuwait Öl: (Asphaltene 0,86 %; Maltene 99,14 %;  
Gesättigte 26,98 %; Aromaten 40,56 %;  
Harze 31,60 %)

T °C	t min	Stoffbilanz Überein- stimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %	Öl 200°C %
400	20	98,34	1,68	97,41	0,29	0,62	23,23	37,67	36,51	2,41
400	40	98,20	1,80	96,98	0,46	0,74	20,49	44,92	31,57	2,66
400	80	89,01	1,94	96,53	0,60	0,92	21,98	45,61	28,93	3,72
400	120	100,28	2,60	95,02	0,85	1,53	18,60	48,13	28,28	6,15
425	20	97,17	2,77	95,95	0,62	0,66	17,15	36,41	42,39	6,36
425	40	98,11	3,28	94,97	0,91	0,84	15,88	37,26	41,83	10,15
425	80	100,02	3,74	92,35	1,25	2,66	9,99	33,94	48,41	18,26
425	120	98,53	2,64	90,27	1,98	5,11	7,68	29,16	53,43	27,01
450	20	98,69	1,66	88,18	2,49	7,68	14,21	26,70	47,27	23,92
450	40	100,88	2,49	81,99	3,90	11,63	10,07	27,27	44,65	25,14
450	80	99,46	1,05	72,38	5,07	21,50	9,58	26,04	36,76	32,80
450	120	97,12	0,95	70,39	6,05	22,61	9,79	33,05	27,55	47,72

E: Einfluß des Druckes

E1: Kuwait Öl 450°C

P bar	t min	Stoffbilanz Übereinstimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %	Öl 200°C %
0	40	95,66	2,95	81,21	3,31	12,53	6,97	27,82	46,41	21,81
38	40	97,24	2,84	84,49	1,82	10,85	3,62	29,30	51,57	25,90
68	40	98,12	2,78	86,27	0,99	9,96	3,99	29,72	52,55	29,13
108	40	99,00	2,61	88,25	1,47	7,67	4,46	26,40	57,38	27,98
138	40	100,40	2,09	90,16	1,12	6,62	4,82	24,82	60,52	27,73

E2: Laguna Öl 450°C

P bar	t min	Stoffbilanz Übereinstimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %	Öl 200°C %
0	40	95,47	2,79	78,97	3,18	15,06	12,01	32,91	34,05	26,24
38	40	98,79	1,69	83,13	1,98	13,20	11,03	33,32	38,78	23,85
68	40	99,41	1,78	85,25	0,91	12,05	9,89	33,06	42,30	21,96
108	40	96,83	2,69	86,69	1,15	9,47	4,43	26,95	55,31	26,88
138	40	97,75	1,40	89,46	1,27	7,97	4,07	23,08	62,30	26,46

F: Thermisches Hydrocracken von Harzen

F1: Kuwait Harze 68 bar H2 kalt

T (°C)min	t	Stoffbilanz Übereinstimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %
450	40	96,80	2,92	94,31	0,24	2,53	22,50	32,51	39,30

F2: Laguna Harze 68 bar H2 kalt

T (°C)min	t	Stoffbilanz Übereinstimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %
450	40	97,47	2,17	94,56	0,26	3,01	21,93	28,21	44,42

G: Thermisches Hydrocracken von Asphaltene

G1: Kuwait Asphaltene 68 bar H2 kalt

T (°C)min	t	Stoffbilanz Übereinstimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %
450	40	99,18	27,21	66,21	0,13	6,46	10,34	40,27	15,60
450	40	95,18	6,78	72,65	0,34	20,22	10,82	22,53	39,30
450	40	96,50	2,85	57,06	1,48	38,60	1,43	11,28	44,35

G2: Laguna Asphaltene 68 bar H2 kalt

T (°C)min	t	Stoffbilanz Übereinstimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %
450	40	95,56	3,73	50,65	0,88	44,73	16,84	7,46	26,35
450	40	97,20	1,17	46,49	1,60	50,75	9,55	7,49	29,44
450	40	101,40	4,13	41,10	2,51	52,26	5,95	11,98	23,17

Tabelle II: Kolloidbestandteile und Kohlenwasserstofftypen der Produktöle

A: Thermisches Cracken

A1: Kuwait Öl: (Asphaltene 9,75 %; Maltene 90,25 %; Gesättigte 20,79 % Aromaten; 35,99 %; Harze 33,47 %)

T °C	t min	Stoffbilanz Übereinstimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %	Öl 200°C %
400	20	97,52	3,58	93,92	0,59	1,91	26,26	53,67	13,98	2,12
400	40	97,46	4,35	92,81	0,61	2,23	23,45	46,47	22,89	2,49
400	80	98,75	5,44	90,98	0,72	2,86	22,32	41,83	26,83	4,38
400	120	100,45	6,01	89,81	1,23	2,94	18,68	41,55	29,58	10,16
425	20	96,03	3,69	91,50	0,66	4,16	14,57	36,29	40,63	2,97
425	40	98,46	5,78	88,13	1,06	5,03	15,86	34,14	38,13	8,51
425	80	95,67	2,61	90,24	1,86	5,29	9,94	26,66	53,64	9,64
425	120	96,11	2,15	85,16	2,05	10,64	8,13	25,80	51,22	11,51
450	0		7,25			1,28				
450	20	95,43	3,99	88,64	2,08	5,28	9,72	30,37	48,55	21,15
450	40	95,66	2,95	81,21	3,31	12,53	6,97	27,82	46,41	21,81
450	80	97,51	2,72	73,38	4,98	18,91	5,58	25,94	41,85	25,04
450	120	95,49	1,57	61,95	5,26	31,22	1,81	23,71	36,42	27,21

A2: Entasphaltiertes (Asphaltene 0,86 %; Maltene 99,14 %; Kuwait Öl: Gesättigte 26,98 %; Aromaten 40,56%; Harze 31,60 %)

T °C	t min	Stoffbilanz Übereinstimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %	Öl 200°C %
400	20	98,34	1,68	97,41	0,29	0,62	23,23	37,67	36,51	2,41
400	40	98,20	1,80	96,98	0,46	0,74	20,49	44,92	31,57	2,66
400	80	89,01	1,94	96,53	0,60	0,92	21,98	45,61	28,93	3,72
400	120	100,28	2,60	95,02	0,85	1,53	18,60	48,13	28,28	6,15
425	20	97,17	2,77	95,95	0,62	0,66	17,15	36,41	42,39	6,36
425	40	98,11	3,28	94,97	0,91	0,84	15,88	37,26	41,83	10,15
425	80	100,02	3,74	92,35	1,25	2,66	9,99	33,94	48,41	18,26
425	120	98,53	2,64	90,27	1,98	5,11	7,68	29,16	53,43	27,01
450	20	98,69	1,66	88,18	2,49	7,68	14,21	26,70	47,27	23,92
450	40	100,88	2,49	81,99	3,90	11,63	10,07	27,27	44,65	25,14
450	80	99,46	1,05	72,38	5,07	21,50	9,58	26,04	36,76	32,80
450	120	97,12	0,95	70,39	6,05	22,61	9,79	33,05	27,55	47,72

B: Thermisches Cracken

B1: Laguna Öl: (Asphaltene 11,41 %; Maltene 88,59 %; Gesättigte 33,36 %; Aromaten 42,18 %; Harze 13,05 %)

T °C	t min	Stoffbilanz Übereinstimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %	Öl 200°C %	
400	20	100,24	6,26	93,28	0,34	0,12	38,27	0,86	44,04	10,97	1,42
400	40	99,18	5,57	94,02	0,31	0,22	34,83	0,96	49,08	10,11	3,22
400	80	99,87	5,47	93,92	0,31	0,30	25,23	1,63	55,50	13,19	6,79
400	120	97,54	4,77	93,49	0,62	1,12	18,15	2,19	52,89	22,46	9,61
425	20	100,06	5,68	92,53	0,63	1,16	18,69	1,37	46,01	27,83	11,29
425	40	100,53	3,99	90,60	0,91	4,49	16,08	1,87	41,22	33,30	13,59
425	80	100,02	2,46	88,39	1,63	7,52	8,73	1,23	37,65	42,01	22,27
425	120	102,17	1,99	86,67	1,92	9,42	6,31	1,85	30,08	50,28	22,42
450	0		9,94			3,20					
450	20	95,66	3,57	84,78	1,86	9,79	10,10	2,42	37,20	37,48	18,85
450	40	95,47	2,79	78,97	3,19	15,06	12,01	1,96	32,91	34,05	26,24
450	80	95,42	1,60	73,19	4,71	20,50	7,60	4,79	27,41	38,18	30,88
450	120	96,14	1,12	72,19	4,92	21,78	5,07	4,26	23,62	43,50	33,98

[ ] Olefine

B2: Entasphaltiertes (Asphaltene 0,91 %; Maltene 99,09 %; Laguna Öl: Gesättigte 41,78 %; Aromaten 45,69 %; Harze 11,63 %)

T °C	t min	Stoffbilanz Übereinstimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %	Öl 200°C %	
400	20	98,90	0,97	98,64	0,32	0,07	40,87	1,31	50,29	7,47	4,66
400	40	99,79	0,99	98,48	0,43	0,10	34,50	2,66	51,20	12,78	7,52
400	80	99,18	1,83	97,52	0,52	0,13	37,36	3,53	53,07	7,10	7,51
400	120	99,03	2,08	96,42	0,78	0,72	33,98	4,74	55,15	7,29	7,84
425	20	96,01	1,23	97,56	0,92	0,28	21,51	2,07	54,23	21,82	10,58
425	40	97,16	2,87	95,52	1,28	0,34	17,83	2,28	43,96	33,73	14,30
425	80	96,43	3,33	92,74	1,85	2,08	17,57	3,52	43,17	32,01	21,99
425	120	100,59	2,99	90,07	2,94	4,00	9,11	2,87	36,83	44,13	23,02
450	20	100,38	3,71	90,74	2,15	3,40	17,08	2,13	37,37	36,28	26,53
450	40	95,97	2,89	85,42	3,37	8,31	18,41	3,54	31,73	35,28	28,40
450	80	95,43	2,35	77,27	4,23	16,36	17,09	4,45	25,41	34,77	36,76
450	120	95,93	1,05	75,23	5,20	18,34	15,03	4,41	19,28	40,92	36,91

[ ] Olefine

C: Thermisches Hydroracken

C1: Kuwait Öl: (Asphaltene 9,75 %; Maltene 90,25 %;  
Gesättigte 20,79 %; Aromaten 35,99 %; Harze 33,47 %)

T °C	t min	Stoffbilanz Übereinstimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %	Öl 200°C %
400	20	99,85	5,18	93,98	0,54	0,30	28,27	47,51	18,19	1,58
400	40	97,30	6,06	92,92	0,63	0,39	20,84	37,71	34,37	2,91
400	80	100,08	8,23	90,62	0,68	0,47	16,50	32,69	41,43	4,23
400	120	100,21	7,14	91,42	0,72	0,72	16,86	23,22	51,34	5,37
425	20	96,83	6,35	92,87	0,24	0,53	15,62	31,16	46,09	6,63
425	40	98,82	4,33	92,80	0,30	2,56	11,84	28,65	52,31	12,52
425	80	98,17	3,09	92,71	0,42	3,77	10,71	25,52	56,49	21,38
425	120	97,94	2,87	90,77	0,49	5,87	8,97	20,22	61,58	24,21
450	0		6,67			2,90				
450	20	96,12	3,19	90,56	0,60	5,64	13,35	29,65	47,55	23,72
450	40	98,12	2,78	86,27	0,99	9,96	3,99[0,03]	29,72	52,55	29,13
450	80	96,77	2,89	81,25	1,46	14,40	3,02	28,99	49,23	37,64
450	120	96,95	1,72	76,35	2,59	19,33	6,73	31,79	37,82	38,62

[ ] Olefine

C2: Entasphaltiertes Kuwait Öl: (Asphaltene 0,86 %; Maltene 99,14 %;  
Gesättigte 26,98 %; Aromaten 40,56 %;  
Harze 31,60 %)

T °C	t min	Stoffbilanz Übereinstimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %	Öl 200°C %
400	20	97,21	1,09	98,75	0,14	0,02	25,91	38,72	34,11	2,01
400	40	98,21	1,83	97,99	0,13	0,05	23,24	40,77	33,98	2,79
400	80	97,28	2,43	97,35	0,16	0,06	23,29	44,01	30,05	5,08
400	120	98,48	2,84	96,71	0,30	0,15	18,60	38,11	39,99	6,38
425	20	98,07	2,46	96,99	0,43	0,11	13,15	35,35	48,49	9,51
425	40	95,83	2,51	96,74	0,45	0,30	12,40	33,70	50,63	14,23
425	80	96,41	3,72	94,34	1,00	0,94	8,95	30,98	54,41	23,92
425	120	95,73	4,43	92,85	0,55	2,17	5,50	29,51	57,84	24,33
450	20	97,06	4,03	93,83	0,50	1,64	8,16	16,48	69,18	26,44
450	40	97,21	3,10	90,96	0,49	5,45	4,98	32,21	53,76	41,61
450	80	96,90	2,45	83,92	2,65	10,98	3,75	30,59	49,58	47,01
450	120	95,25	1,47	81,47	3,02	14,04	3,19	27,74	50,54	48,22

D: Thermisches Hydroracken

D1: Laguna Öl: (Asphaltene 11,41 %; Maltene 88,59 %;  
Gesättigte 33,36 %; Aromaten 42,18 %; Harze 13,05 %)

T °C	t min	Stoffbilanz Übereinstimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %	Öl 200°C %
400	20	99,88	2,96	96,91	0,07	0,06	34,89	33,86	28,16	2,37
400	40	96,96	5,37	94,44	0,12	0,06	32,07	36,82	25,55	2,83
400	80	98,02	5,09	94,65	0,18	0,08	30,81	48,01	15,82	2,91
400	120	100,61	3,96	95,44	0,24	0,56	29,89	46,18	19,37	4,97
425	20	96,84	4,62	94,08	0,24	1,06	33,46	23,47	37,15	9,27
425	40	96,12	4,32	91,77	0,35	3,56	19,56	23,41	48,79	9,10
425	80	104,19	3,54	89,35	0,58	6,53	8,38	29,09	51,88	15,38
425	120	98,42	2,78	88,59	0,60	8,03	6,71	25,21	56,67	20,59
450	0		8,56			7,62				
450	20	97,98	2,74	87,30	0,88	9,08	10,66	31,09	45,54	18,09
450	40	99,40	1,78	85,25	0,91	12,05	9,89[0,15]	33,06	42,30	21,96
450	80	102,35	1,71	78,69	2,99	16,61	7,51	32,20	38,98	23,74
450	120	96,23	1,72	75,99	2,92	19,37	4,94	34,35	36,69	29,29

[ ] Olefine

D2: Entasphaltiertes Laguna Öl: (Asphaltene 0,91 %; Maltene 99,09 %;  
Gesättigte 41,78 %; Aromaten 45,69 %;  
Harze 11,63 %)

T °C	t min	Stoffbilanz Übereinstimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %	Öl 200°C %
400	20	100,03	3,21	96,51	0,18	0,10	51,24	42,38	2,88	2,55
400	40	99,89	2,50	97,12	0,22	0,16	48,86	38,53	9,72	4,14
400	80	98,95	1,57	97,99	0,23	0,20	47,12	37,12	13,76	6,12
400	120	99,44	2,02	97,30	0,24	0,45	42,09	50,82	4,39	6,89
425	20	97,94	1,96	97,64	0,29	0,11	35,43	52,39	9,81	7,09
425	40	97,70	2,61	95,92	0,37	1,09	23,94	39,12	32,86	9,02
425	80	95,49	3,01	94,24	0,53	2,22	17,33	33,01	43,89	13,52
425	120	97,55	2,29	92,88	0,74	4,09	5,50	30,10	57,28	19,86
450	20	95,24	3,41	94,03	0,65	1,91	10,50	30,26	53,27	17,17
450	40	96,06	3,14	91,27	0,69	4,90	5,91	31,18	54,17	24,82
450	80	97,77	2,70	85,20	2,62	9,48	3,83	31,63	49,73	31,16
450	120	95,99	2,41	82,28	3,12	12,19	3,07	34,37	44,84	34,28

E: Einfluß des Druckes

E1: Kuwait Öl 450°C

P bar	t min	Stoffbilanz Überein- stimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %	Öl 200°C %
0	40	95,66	2,95	81,21	3,31	12,53	6,97	27,82	46,41	21,81
38	40	97,24	2,84	84,49	1,82	10,85	3,62	29,30	51,57	25,90
68	40	98,12	2,78	86,27	0,99	9,96	3,99	29,72	52,55	29,13
108	40	99,00	2,61	88,25	1,47	7,67	4,46	26,40	57,38	27,98
138	40	100,40	2,09	90,16	1,12	6,62	4,82	24,82	60,52	27,73

E2: Laguna Öl 450°C

P bar	t min	Stoffbilanz Überein- stimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %	Öl 200°C %
0	40	95,47	2,79	78,97	3,18	15,06	12,01	32,91	34,05	26,24
38	40	98,79	1,69	83,13	1,98	13,20	11,03	33,32	38,78	23,85
68	40	99,41	1,78	85,25	0,91	12,05	9,89	33,06	42,30	21,96
108	40	96,83	2,69	86,69	1,15	9,47	4,43	26,95	55,31	26,88
138	40	97,75	1,40	89,46	1,27	7,97	4,07	23,08	62,30	26,46

F: Thermisches Hydrocracken von Harzen

F1: Kuwait Harze 68 bar H<sub>2</sub> kalt

T (°C)	t min	Stoffbilanz Überein- stimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %
450	40	96,80	2,92	94,31	0,24	2,53	22,50	32,51	39,30

F2: Laguna Harze 68 bar H<sub>2</sub> kalt

T (°C)	t min	Stoffbilanz Überein- stimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %
450	40	97,47	2,17	94,56	0,26	3,01	21,93	28,21	44,42

G: Thermisches Hydrocracken von Asphaltene

G1: Kuwait Asphaltene 68 bar H<sub>2</sub> kalt

T (°C)	t min	Stoffbilanz Überein- stimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %
450	40	99,18	27,21	66,21	0,13	6,46	10,34	40,27	15,60
450	40	95,18	6,78	72,65	0,34	20,22	10,82	22,53	39,30
450	40	96,50	2,85	57,06	1,48	38,60	1,43	11,28	44,35

G2: Laguna Asphaltene 68 bar H<sub>2</sub> kalt

T (°C)	t min	Stoffbilanz Überein- stimmung %	Asphaltene %	Maltene %	Gas %	Koks %	Gesättigte %	Aromaten %	Harze %
450	40	95,56	3,73	50,65	0,88	44,73	16,84	7,46	26,35
450	40	97,20	1,17	46,49	1,60	50,75	9,55	7,49	29,44
450	40	101,40	4,13	41,10	2,51	52,26	5,95	11,98	23,17

Tabelle III: Thermogravimetrische Analyse, Drücke und Wasserstoffverteilung des aufgenommenen Wasserstoffes für die Produktöle

A: Thermisches Cracken

A1: Kuwait Öl (dG 200=2,0; dG 400=56,0; R 500=7,9;  
R 800=6,5; SF=0,42; T<sub>Mittel</sub>=597,97)

T (°C)	t (min)	dG 200 (Gew.-%)	dG 400 (Gew.-%)	R 500 (Gew.-%)	R 800 (Gew.-%)	SF	T <sub>Mittel</sub> (°C)	bei T P <sub>h</sub> (bar)	kalt P <sub>h</sub> (bar)
400	20	10,8	67,7	11,7	9,6	0,22	531,38	10- 22	5
400	40	13,1	69,8	8,9	7,8	0,33	517,76	10- 26	6
400	80	16,7	74,2	8,3	7,0	0,37	496,96	10- 27	6
400	120	20,7	74,4	7,8	6,7	0,49	481,64	10 -35	8
425	20	29,3	80,2	8,4	6,1	0,63	445,54	22- 48	9
425	40	42,8	83,5	8,2	5,3	0,56	398,10	17- 50	10
425	80	45,6	84,3	8,0	5,3	1,00	389,51	20- 63	13
425	120	52,0	86,5	6,8	5,0	1,39	363,42	19- 87	17
450	20	45,9	82,0	7,4	5,7	1,10	422,89	36- 74	13
450	40	50,8	85,3	6,9	4,0	1,54	365,62	40-118	20
450	80	53,9	87,4	5,3	2,3	2,29	350,69	37-131	23
450	120	56,4	94,2	4,9	2,0	6,78	293,32	40-187	33

A2: Entasphaltiertes (dG 200=2,6; dG 400=63,7; R 500=4,7;  
Kuwait Öl: R 800=3,0; SF=0,57; T<sub>Mittel</sub>=579,98)

T (°C)	t (min)	dG 200 (Gew.-%)	dG 400 (Gew.-%)	R 500 (Gew.-%)	R 800 (Gew.-%)	SF	T <sub>Mittel</sub> (°C)	bei T P <sub>h</sub> (bar)	kalt P <sub>h</sub> (bar)
400	20	12,5	68,6	10,6	6,3	0,30	537,93	18- 28	8
400	40	15,8	75,7	6,8	4,2	0,55	503,48	18- 35	9
400	80	21,2	80,0	5,5	4,3	0,62	463,31	14- 38	8
400	120	24,6	80,7	7,2	4,8	0,57	454,14	15- 48	11
425	20	24,7	74,8	10,2	9,4	0,45	482,19	26- 50	9
425	40	34,7	83,1	9,0	7,3	0,55	422,87	27- 68	12
425	80	44,4	84,7	8,8	6,5	0,94	389,47	25- 87	16
425	120	50,5	86,1	8,6	7,2	1,25	376,04	25-102	19
450	20	49,7	86,8	6,7	5,2	0,77	373,51	62-124	24
450	40	54,1	86,9	6,0	4,7	1,19	353,04	53-140	24
450	80	59,3	91,2	4,0	2,9	1,64	324,94	57-193	35
450	120	61,8	93,0	3,6	2,8	1,72	311,78	61-212	39

SF = Stabilitätsfaktor

B: Thermisches Cracken

B1: Laguna Öl (dG 200=14,8; dG 400=57,8; R 500=9,8;  
R 800=5,5; SF=0,17; T<sub>Mittel</sub>=523,40)

T (°C)	t (min)	dG 200 (Gew.-%)	dG 400 (Gew.-%)	R 500 (Gew.-%)	R 800 (Gew.-%)	SF	T <sub>Mittel</sub> (°C)	bei T P <sub>h</sub> (bar)	kalt P <sub>h</sub> (bar)
400	20	20,6	62,1	16,1	9,8	0,09	580,28	11- 17	4
400	40	21,9	63,4	15,0	9,5	0,11	538,67	11- 24	5
400	80	25,9	66,4	13,0	9,3	0,21	542,47	10- 33	6
400	120	36,6	77,8	11,4	9,3	0,36	463,99	12- 42	8
425	20	36,7	78,2	10,0	8,3	0,39	433,73	22- 45	8
425	40	42,7	79,4	9,5	7,7	0,49	417,60	23- 61	10
425	80	54,2	85,5	7,9	6,5	1,15	368,66	21- 79	14
425	120	58,9	86,5	9,0	7,6	1,41	357,23	21- 91	16
450	20	49,0	81,0	9,4	8,0	0,79	394,41	60-103	17
450	40	54,6	83,6	8,1	7,0	0,69	365,68	57-133	24
450	80	59,5	89,5	5,0	4,3	1,73	339,28	58-168	34
450	120	65,8	91,5	4,6	4,0	2,88	314,33	52-179	35

B2: Entasphaltiertes (dG 200=20,0; dG 400=65,9; R 500=7,0;  
Laguna Öl: R 800=5,5; SF=0,20; T<sub>Mittel</sub>=523,40)

T (°C)	t (min)	dG 200 (Gew.-%)	dG 400 (Gew.-%)	R 500 (Gew.-%)	R 800 (Gew.-%)	SF	T <sub>Mittel</sub> (°C)	bei T P <sub>h</sub> (bar)	kalt P <sub>h</sub> (bar)
400	20	28,5	75,5	6,4	5,2	0,22	456,19	16- 27	5
400	40	32,2	81,5	5,7	4,9	0,32	438,39	16- 29	7
400	80	32,2	79,5	5,2	4,3	0,31	439,36	16- 41	10
400	120	36,2	82,5	5,2	4,3	0,35	421,99	18- 51	12
425	20	42,8	81,3	13,4	8,3	0,26	408,92	28- 69	11
425	40	43,9	83,8	5,8	4,0	0,75	402,84	28- 77	15
425	80	50,8	85,2	6,9	5,4	0,62	377,01	25- 90	17
425	120	58,5	87,7	6,6	5,4	1,35	351,78	26-104	19
450	20	57,1	85,1	12,2	7,6	0,35	355,81	61-107	19
450	40	57,5	87,2	7,9	7,0	0,46	355,33	61-136	25
450	80	63,5	91,8	3,2	2,6	1,10	317,99	61-192	37
450	120	63,3	93,6	2,5	2,0	1,60	314,69	59-196	36

C: Thermisches Hydrocracken

C1: Kuwait Öl (SF=0,42)

T (°C)	t (min)	dG 200 (Gew.-%)	dG 400 (Gew.-%)	R 500 (Gew.-%)	R 800 (Gew.-%)	SF	T <sub>Mittel</sub> (°C)	bei T P <sub>1</sub> (bar)	kalt P <sub>2</sub> (bar)
400	20	7,5	62,5	17,8	9,9	0,13	624,12	139-142	68
400	40	10,3	67,1	10,7	7,5	0,32	546,77	137-142	68
400	80	17,6	73,5	10,9	7,2	0,41	508,42	137-144	66
400	120	22,6	75,6	12,0	8,0	0,37	508,68	136-149	65
425	20	25,6	74,8	16,3	9,8	0,30	539,35	147-158	67
425	40	34,6	82,0	10,5	6,4	0,65	436,92	148-166	66
425	80	40,7	84,9	8,6	5,9	0,89	411,19	145-173	63
425	120	47,3	87,8	6,4	5,2	1,42	380,09	148-175	60
450	20	44,8	82,0	11,8	8,8	0,49	414,48	167-191	65
450	40	54,3	84,7	10,8	8,4	1,91	377,83	169-212	60
450	80	59,7	92,4	3,2	2,6	8,09	366,99	167-232	57
450	120	48,5	88,4	4,1	3,1	2,52	371,04	165-271	55

T (°C)	t (min)	H <sub>2</sub> S (%)	aufgenommene-H <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> -Gas (%) Erzeugung	H <sub>2</sub> -NOS (%) Entfernung	H <sub>2</sub> (%) Hydrierung
400	20	0,014	0,0990	19,26	4,11	76,62
400	40	0,082	0,1060	23,14	9,94	67,91
400	80	0,053	0,1205	15,99	6,49	77,51
400	120	0,026	0,1290	17,88	5,05	77,07
425	20	0,013	0,0905	10,08	5,17	84,75
425	40	0,013	0,1055	11,06	4,44	84,50
425	80	0,013	0,1630	10,89	3,22	85,90
425	120	0,012	0,1965	9,61	4,00	86,38
450	20	0,027	0,1368	18,30	2,31	79,39
450	40	0,024	0,2280	18,91	1,55	79,54
450	80	0,012	0,2837	19,96	0,49	79,55
450	120	0,012	0,3682	25,55	0,77	73,68

C2: Entasphaltiertes Kuwait Öl (SF=0,57)

T (°C)	t (min)	dG 200 (Gew.-%)	dG 400 (Gew.-%)	R 500 (Gew.-%)	R 800 (Gew.-%)	SF	T <sub>Mittel</sub> (°C)	bei T P <sub>1</sub> (bar)	kalt P <sub>2</sub> (bar)
400	20	8,3	67,8	14,7	9,0	0,19	566,62	142-147	69
400	40	12,0	69,3	11,5	5,4	0,28	554,54	141-149	68
400	80	20,9	80,3	8,8	4,3	0,36	468,30	142-157	68
400	120	22,5	75,1	7,8	4,2	0,54	518,03	141-158	68
425	20	27,3	76,4	12,8	8,3	0,50	514,35	154-167	69
425	40	30,5	77,4	6,7	3,1	1,01	497,08	152-174	66
425	80	45,4	89,9	3,6	2,1	2,65	375,00	151-178	64
425	120	45,1	87,9	5,5	3,6	2,89	385,44	152-183	63
450	20	49,0	87,9	6,8	6,0	1,54	372,92	171-202	67
450	40	51,2	89,4	3,8	3,2	4,54	359,58	183-220	66
450	80	50,7	90,1	4,3	3,6	4,97	362,76	175-248	62
450	120	40,2	81,0	5,0	3,9	4,91	423,10	176-258	60

T (°C)	t (min)	H <sub>2</sub> S (%)	aufgenommene-H <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> -Gas (%) Erzeugung	H <sub>2</sub> -NOS (%) Entfernung	H <sub>2</sub> (%) Hydrierung
400	20	0,004	0,0784	0,36	0,93	98,71
400	40	0,005	0,0628	6,34	6,41	87,24
400	80	0,005	0,0729	7,61	6,45	85,94
400	120	0,054	0,0798	10,99	11,00	78,01
425	20	0,014	0,0758	20,87	10,68	68,45
425	40	0,026	0,1119	14,15	8,27	77,57
425	80	0,078	0,1749	21,19	4,81	73,99
425	120	0,012	0,1529	14,24	2,37	83,40
450	20	0,013	0,1073	20,46	1,44	78,10
450	40	0,013	0,1173	16,14	5,90	77,96
450	80	0,039	0,3038	34,29	1,75	63,95
450	120	0,025	0,3508	33,74	2,33	63,92

D: Thermisches Hydrocracken

D1: Laguna Öl (SF=0,17)

T (°C)	t (min)	dG 200 (Gew.-%)	dG 400 (Gew.-%)	R 500 (Gew.-%)	R 800 (Gew.-%)	SF	T <sub>Mittel</sub> (°C)	bei T P <sub>1</sub> (bar)	kalt P <sub>2</sub> (bar)
400	20	21,5	61,5	15,0	11,0	0,12	593,70	138-143	68
400	40	21,2	63,7	13,1	10,1	0,15	590,35	138-144	67
400	80	28,7	71,6	12,6	8,7	0,16	543,39	138-152	66
400	120	30,4	72,0	14,6	9,7	0,15	551,09	140-152	65
425	20	33,1	74,9	12,4	9,4	0,15	480,97	155-169	68
425	40	40,0	79,5	12,4	8,9	0,30	435,69	150-171	67
425	80	52,2	84,8	11,3	5,6	0,86	390,77	146-175	63
425	120	60,0	90,5	9,1	4,2	1,34	341,66	146-182	62
450	20	54,7	82,9	6,8	6,7	1,06	430,16	175-203	68
450	40	59,7	90,0	5,8	4,6	1,31	342,12	177-214	66
450	80	62,8	92,8	3,1	2,2	3,06	319,89	176-243	64
450	120	53,8	87,4	6,8	5,7	2,11	363,81	176-275	63

T (°C)	t (min)	H <sub>2</sub> S (%)	aufgenommene-H <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> -Gas (%) Erzeugung	H <sub>2</sub> -NOS (%) Entfernung	H <sub>2</sub> (%) Hydrierung
400	20	0,004	0,0675	2,36	5,97	91,64
400	40	0,005	0,0759	4,83	3,24	91,93
400	80	0,007	0,0989	5,23	5,65	89,11
400	120	0,009	0,1144	6,50	6,16	87,33
425	20	0,014	0,0814	10,44	4,99	84,56
425	40	0,014	0,1049	12,21	3,13	84,62
425	80	0,013	0,1599	14,37	2,86	82,77
425	120	0,013	0,1764	14,10	2,15	83,75
450	20	0,028	0,1224	29,26	3,36	67,38
450	40	0,067	0,1619	21,31	7,35	71,34
450	80	0,028	0,3126	38,02	2,89	59,09
450	120	0,032	0,3304	37,38	2,64	59,98

D2: Entasphaltiertes Laguna Öl (SF=0,20)

T (°C)	t (min)	dG 200 (Gew.-%)	dG 400 (Gew.-%)	R 500 (Gew.-%)	R 800 (Gew.-%)	SF	T <sub>Mittel</sub> (°C)	bei T P <sub>A</sub> (bar)	kalt P <sub>E</sub> (bar)
400	20	22,9	71,7	9,4	6,3	0,10	487,37	142-147	67
400	40	27,6	76,7	7,4	3,4	0,13	465,86	141-147	66
400	80	30,0	78,9	7,0	3,4	0,15	452,12	142-152	64
400	120	34,8	83,7	4,8	3,8	0,27	425,96	144-159	65
425	20	37,9	84,8	5,3	4,3	0,33	414,96	155-168	67
425	40	42,9	87,1	4,6	3,5	0,65	392,05	152-166	63
425	80	48,2	87,6	4,3	3,2	1,03	381,65	170-176	61
425	120	62,3	91,0	5,1	4,4	3,11	329,82	157-192	65
450	20	51,8	85,3	9,2	8,5	0,86	407,68	180-208	67
450	40	61,6	89,6	5,6	4,6	2,58	332,87	178-222	67
450	80	59,3	90,0	4,4	3,4	4,83	340,57	182-254	65
450	120	55,7	90,3	4,0	3,0	6,45	348,84	181-287	66

T (°C)	t (min)	H2S (%)	aufgenommene-H2 (%)	H2-Gas (%) Erzeugung	H2-NOS (%) Entfernung	H2 (%) Hydrrierung
400	20	0,004	0,0772	6,16	6,23	87,61
400	40	0,004	0,0908	7,71	3,45	88,84
400	80	0,005	0,1207	7,35	2,59	90,05
400	120	0,007	0,1138	8,28	2,06	89,65
425	20	0,008	0,0868	12,77	2,69	84,53
425	40	0,009	0,1423	9,98	2,67	87,34
425	80	0,013	0,1762	12,50	0,82	86,67
425	120	0,027	0,1477	20,52	2,19	77,34
450	20	0,027	0,1162	22,69	2,81	74,49
450	40	0,027	0,1222	22,43	1,94	75,12
450	80	0,041	0,1787	55,66	1,79	42,54
450	120	0,014	0,3018	42,61	1,90	55,48

E: Einfluß des Druckes

E1: Kuwait Öl - 450°C

T (°C)	t (min)	dG 200 (Gew.-%)	dG 400 (Gew.-%)	R 500 (Gew.-%)	R 800 (Gew.-%)	SF	T <sub>Mittel</sub> (°C)	bei T P <sub>A</sub> (bar)	kalt P <sub>E</sub> (bar)
0	40	50,8	85,3	6,9	4,0	1,54	365,62	40-118	20
38	40	53,8	86,5	7,2	5,2	3,10	369,18	100-156	68
68	40	54,3	84,7	10,8	8,4	1,91	377,83	169-212	60
108	40	61,1	92,6	3,2	2,0	5,87	323,08	237-261	89
138	40	60,5	92,6	3,0	1,8	5,90	324,63	293-302	109

P (bar)	t (min)	H2S (%)	aufgenommene-H2 (%)	H2-Gas (%) Erzeugung	H2-NOS (%) Entfernung	H2 (%) Hydrrierung
0	40	0,008	-	-	-	-
38	40	0,016	0,1414	19,12	2,76	78,12
68	40	0,024	0,2280	18,91	1,55	79,54
108	40	0,054	0,4012	13,68	2,63	83,68
138	40	0,065	0,5254	8,52	1,22	90,26

E2: Laguna Öl - 450°C (SF=0,17)

T (°C)	t (min)	dG 200 (Gew.-%)	dG 400 (Gew.-%)	R 500 (Gew.-%)	R 800 (Gew.-%)	SF	T <sub>Mittel</sub> (°C)	bei T P <sub>A</sub> (bar)	kalt P <sub>E</sub> (bar)
0	40	54,6	83,6	8,1	7,0	0,69	365,68	57-133	24
38	40	55,1	85,7	8,0	6,9	0,82	352,09	119-168	72
68	40	59,7	90,0	5,8	4,6	1,31	342,12	177-214	66
108	40	64,0	87,7	10,3	7,8	1,80	311,48	246-262	89
138	40	67,9	92,9	4,0	3,0	5,24	303,55	295-303	106

P (bar)	t (min)	H2S (%)	aufgenommene-H2 (%)	H2-Gas (%) Erzeugung	H2-NOS (%) Entfernung	H2 (%) Hydrrierung
0	40	0,088	-	-	-	-
38	40	0,072	0,1280	22,14	8,10	69,76
68	40	0,067	0,1614	21,31	7,35	71,34
108	40	0,037	0,4058	11,72	1,34	86,94
138	40	0,042	0,5714	8,67	1,74	89,59

F: Thermisches Hydrocracken von Harzen

F1: Harze Kuwait - 68 bar H2 kalt

T (°C)	t (min)	dG 200 (Gew.-%)	dG 400 (Gew.-%)	R 500 (Gew.-%)	R 800 (Gew.-%)	SF	T <sub>Mittel</sub> (°C)	bei T P <sub>A</sub> (bar)	kalt P <sub>E</sub> (bar)
450	40	32,0	81,0	10,4	6,0	0,31	442,550	157-171	67

T (°C)	t (min)	H2S (%)	aufgenommene-H2 (%)	H2-Gas (%) Erzeugung	H2-NOS (%) Entfernung	H2 (%) Hydrrierung
450	40	0,014	0,0942	9,77	1,71	88,52

F2: Harze Laguna - 68 bar H2 kalt

T (°C)	t (min)	dG 200 (Gew.-%)	dG 400 (Gew.-%)	R 500 (Gew.-%)	R 800 (Gew.-%)	SF	T <sub>Mittel</sub> (°C)	bei T P <sub>A</sub> (bar)	kalt P <sub>E</sub> (bar)
450	40	31,5	77,5	9,5	5,0	0,35	439,28	149-175	66

T (°C)	t (min)	H2S (%)	aufgenommene-H2 (%)	H2-Gas (%) Erzeugung	H2-NOS (%) Entfernung	H2 (%) Hydrrierung
450	40	0,014	0,1063	9,63	1,62	88,75

G: Thermisches Hydrocracken von Asphaltene

G1: Asphaltene Kuwait - 68 bar H2 kalt

T (°C)	t (min)	dG 200 (Gew.-%)	dG 400 (Gew.-%)	R 500 (Gew.-%)	R 800 (Gew.-%)	SF	T <sub>Mittel</sub> (°C)	bei T P <sub>A</sub> (bar)	kalt P <sub>E</sub> (bar)
400	40	9,5	35,2	43,0	32,0	0,13	563,46	145-147	65
425	40	38,0	75,4	14,1	10,7	0,40	362,38	154-166	66
450	40	63,5	85,3	8,4	7,3	4,63	336,43	164-230	68

T (°C)	t (min)	H <sub>2</sub> S (%)	aufgenommene H <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> -Gas (%) Erzeugung	H <sub>2</sub> -NOS (%) Entfernung	H <sub>2</sub> (%) Hydrierung
400	40	0,014	0,1207	3,43	2,02	94,55
425	40	0,028	0,1177	10,09	6,50	83,40
450	40	0,075	0,1716	32,84	5,71	61,46

G2: Asphaltene Laguna - 68 bar H<sub>2</sub> kalt

T (°C)	t (min)	dG 200 (Gew.-%)	dG 400 (Gew.-%)	R 500 (Gew.-%)	R 800 (Gew.-%)	SF	Temperatur (°C)	bei T P <sub>0</sub> (bar)	kalt P <sub>2</sub> (bar)
400	40	49,0	81,0	12,2	10,2	0,16	491,80	148-165	64
425	40	62,5	87,3	9,8	6,4	0,39	375,01	153-180	68
450	40	39,3	72,5	18,1	14,1	0,33	383,26	200-194	64

T (°C)	t (min)	H <sub>2</sub> S (%)	aufgenommene H <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> -Gas (%) Erzeugung	H <sub>2</sub> -NOS (%) Entfernung	H <sub>2</sub> (%) Hydrierung
400	40	0,062	0,2499	11,11	4,91	83,98
425	40	0,090	0,2146	26,57	9,25	64,18
450	40	0,127	0,3617	27,03	2,75	70,21

#### 12.4. Abbildungen für Laguna Öl

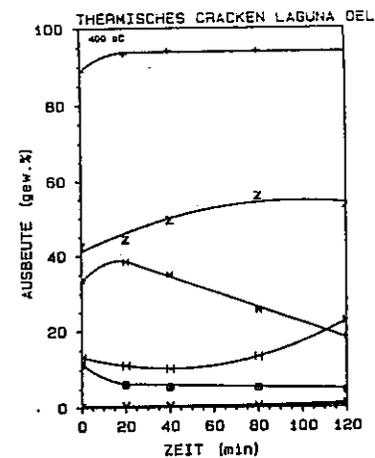


Abb. 16: Ausbeute von Produkten für thermisches Cracken von Laguna Öl bei 400°C über der Verweilzeit im Reaktor.

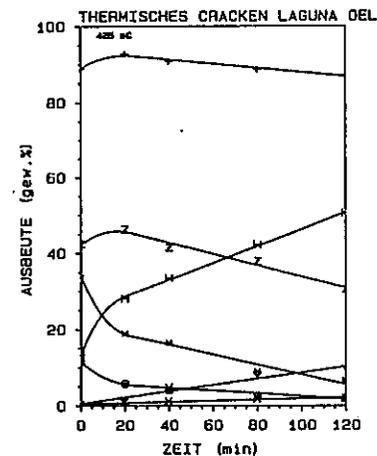


Abb. 17: Ausbeute von Produkten für thermisches Cracken von Laguna Öl bei 425°C über der Verweilzeit im Reaktor.

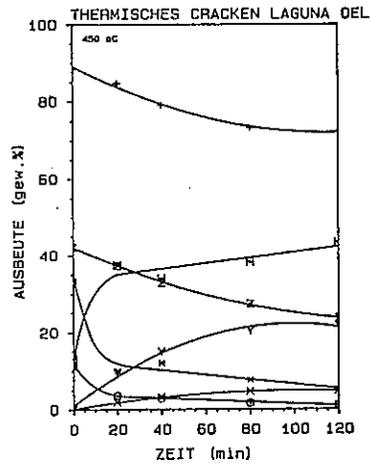


Abb. 18: Ausbeute von Produkten für thermisches Cracken von Laguna Öl bei 450°C über der Verweilzeit im Reaktor.

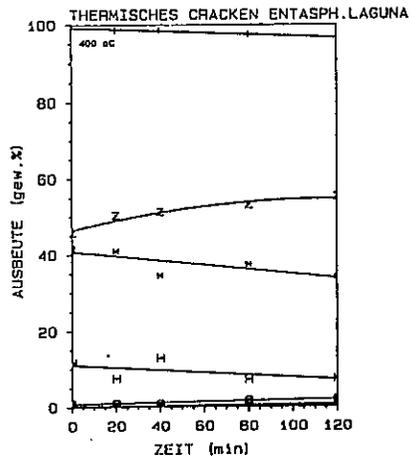


Abb. 19: Ausbeute von Produkten für thermisches Cracken von entasphaltierten Laguna Öl bei 400°C über der Verweilzeit im Reaktor.

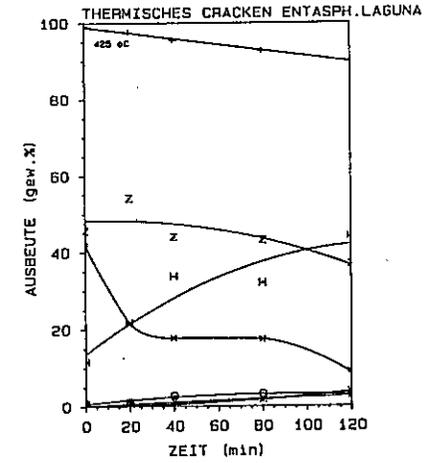


Abb. 20: Ausbeute von Produkten für thermisches Cracken von entasphaltierten Laguna Öl bei 425°C über der Verweilzeit im Reaktor.

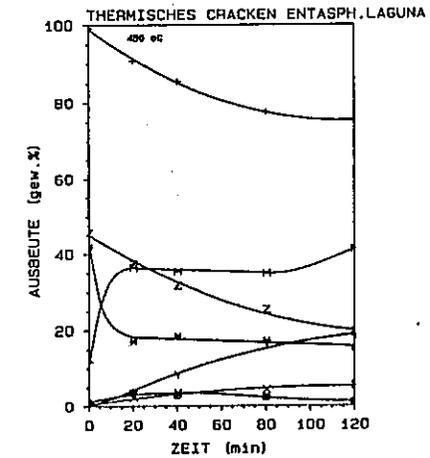


Abb. 21: Ausbeute von Produkten für thermisches Cracken von entasphaltierten Laguna Öl bei 450°C über der Verweilzeit im Reaktor.

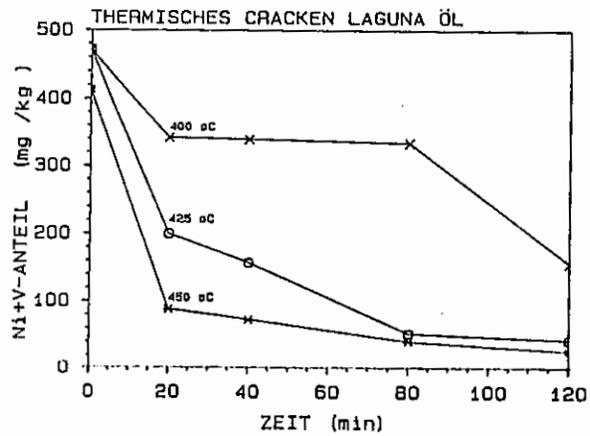


Abb. 26: Metallgehalt -Ni+V- (mg/kg) im Produktöl über der Verweilzeit für das thermisches Cracken von Laguna Öl.

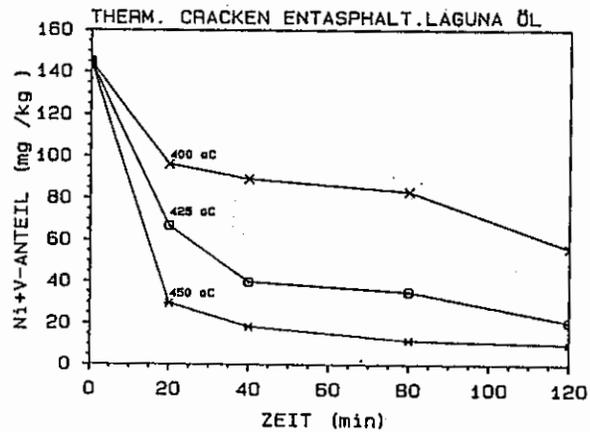


Abb. 27: Metallgehalt -Ni+V- (mg/kg) im Produktöl über der Verweilzeit für das thermisches Cracken von entasphaltierten Laguna Öl.

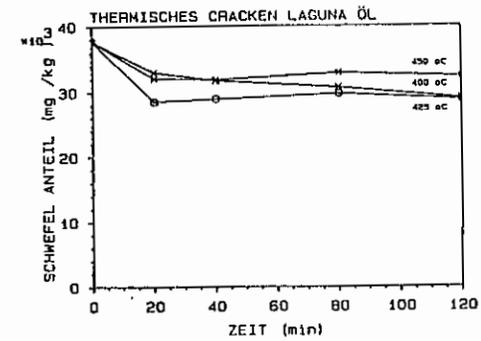


Abb. 28: Schwefelgehalt (mg/kg) im Produktöl über der Verweilzeit für das thermisches Cracken von Laguna Öl.

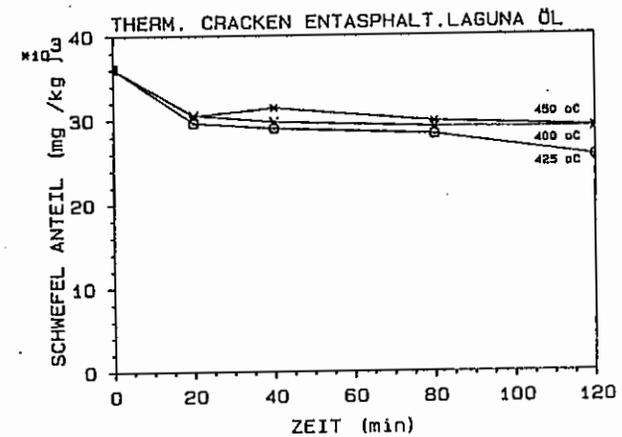
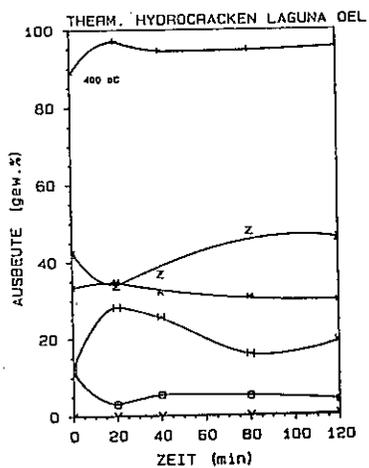
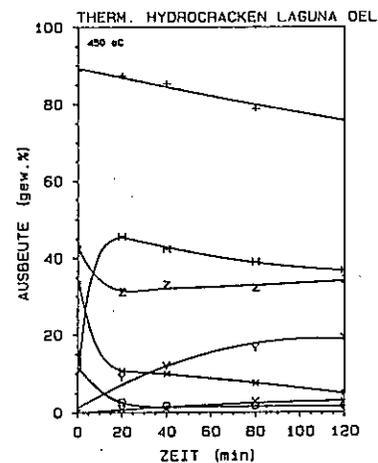


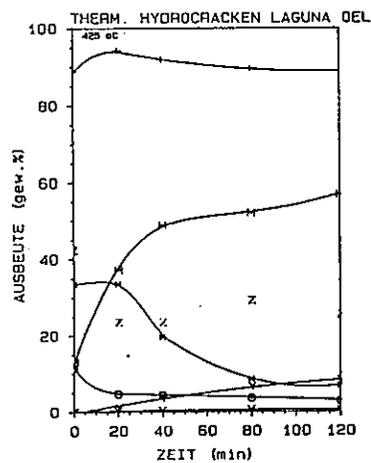
Abb. 29: Schwefelgehalt (mg/kg) im Produktöl über der Verweilzeit für das thermisches Cracken von entasphaltierten Laguna Öl.



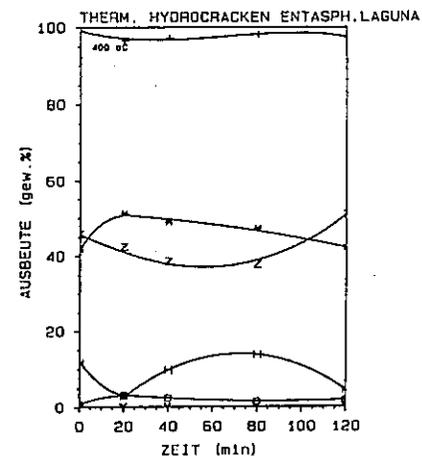
**Abb. 40:** Ausbeute von Produkten für thermisches Hydrocracken von Laguna Öl bei 400°C, 68 bar H<sub>2</sub> kalt Druck über der Verweilzeit im Reaktor.



**Abb. 42:** Ausbeute von Produkten für thermisches Hydrocracken von Laguna Öl bei 450°C, 68 bar H<sub>2</sub> kalt Druck über der Verweilzeit im Reaktor.



**Abb. 41:** Ausbeute von Produkten für thermisches Hydrocracken von Laguna Öl bei 425°C, 68 bar H<sub>2</sub> kalt Druck über der Verweilzeit im Reaktor.



**Abb. 43:** Ausbeute von Produkten für thermisches Hydrocracken von entasphaltierten Laguna Öl bei 400°C, 68 bar kalt Druck über der Verweilzeit im Reaktor.

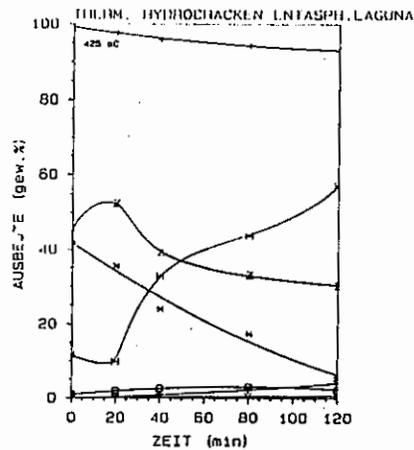


Abb. 44: Ausbeute von Produkten für thermisches Hydrocracken von entasphaltierten Laguna Öl bei 425°C, 68 bar H<sub>2</sub> kalt Druck über der Verweilzeit im Reaktor.

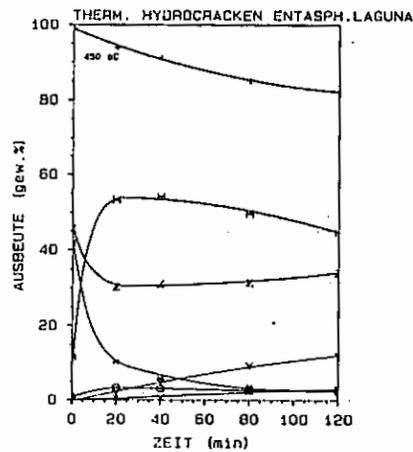


Abb. 45: Ausbeute von Produkten für thermisches Hydrocracken von entasphaltierten Laguna Öl bei 450°C, 68 bar H<sub>2</sub> kalt Druck über der Verweilzeit im Reaktor.

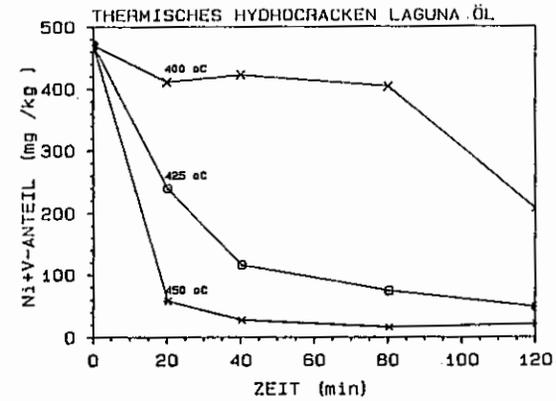


Abb. 52: Metallgehalt -Ni+V- (mg/kg) im Produktöl über der Verweilzeit für das thermisches Hydrocracken von Laguna Öl - 68 bar kalt H<sub>2</sub> Druck.

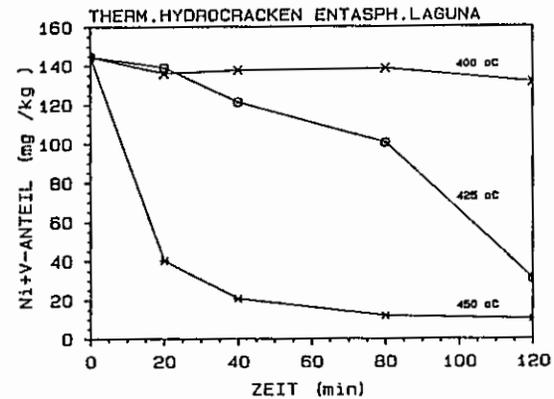


Abb. 53: Metallgehalt -Ni+V- (mg/kg) im Produktöl über der Verweilzeit für das thermisches Hydrocracken von entasphaltierten Laguna Öl - 68 bar kalt H<sub>2</sub> Druck.

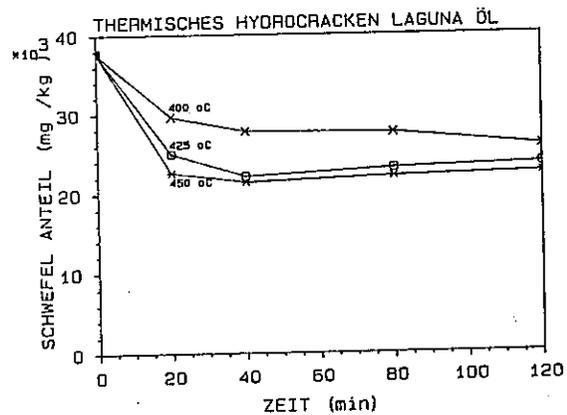


Abb. 54: Schwefelgehalt (mg/kg) im Produktöl über der Verweilzeit für das thermisches Hydrocracken von Laguna Öl - 68 bar kalt H<sub>2</sub> Druck.

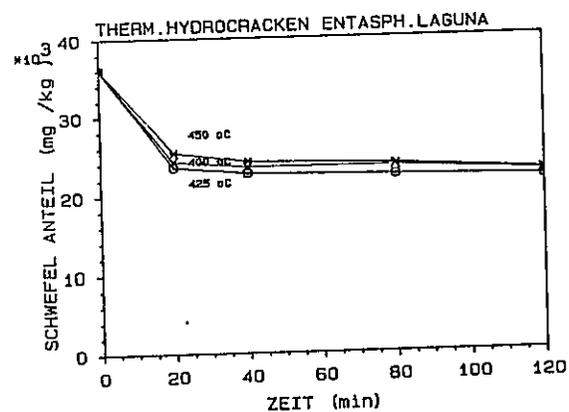


Abb. 55: Schwefelgehalt (mg/kg) im Produktöl über der Verweilzeit für das thermisches Hydrocracken von entasphaltierten Laguna Öl - 68 bar H<sub>2</sub> Druck.

#### Lebenslauf

Name: Castellanos Borrero, Esteban Cristobal.  
Geburtstag und -ort: 20.08.1954 in Piura-Peru.  
Eltern: Dr. Castellanos Carreño, Esteban.  
Hortencia Borrero de Castellanos.  
Schulbildung: 1961-1965 Grundschule Piura.  
1966-1970 Gymnasium Piura.  
Studium: 1971-1977 Chemieingenieurwesen. Fakultät für Chemieingenieurwesen. Universität San Marcos. Lima-Peru. Abschluß Diplom Chem. Ing.  
1980-1983 Magister in Chemie. Fakultät für Chemie. Katholische Universität. Lima-Peru. Abschluß Master of Science in Chemistry.  
Praktika: Dez. 1974-Jan. 1975/Aug.-Okt. 1978 Firma Peru-Pacifico GmbH-Peru-Fettverarbeitung.  
April-Juli 1977. Firma Alumaticromo GmbH-Peru-Galvanotechnik.  
Berufstätigkeit: Dez. 1975-März 1976/Aug. -Dez. 1976 Assistent für Organische Chemie. Universität San Marcos. Lima-Peru.  
1978-1979. Studium der Verwaltung und Praxis als Verwalter. Firma Epsa. Lima-Peru.  
1979-1986. Forschungsabteilung der peruanischen Erdölgesellschaft Petroleos del Peru. Lima-Peru.  
1983-1984. Forschungstätigkeit und Studium der Fachrichtung Petrochemie und organische Technologie bei Prof. Dr. K. Griesbaum am Engler Bunte Institut der Universität Karlsruhe.  
1985-1986. Professor am Lehrstuhl Chemische Verfahrenstechnik und Petrochemie. Callao University. Lima-Peru (Zeit-Tätigkeit).  
Okt. 1986-Juni 1987. Vertiefungsstudium Verfahrenstechnik mit Kenntnissprüfungen an der Technischen Universität Clausthal. Seit Oktober 1986. Promotion am Institut für Erdölforschung-Clausthal-Zellerfeld-.