

Abb. 2-5: Hochdruck-Hydrierreaktoren 12)
a) Sumpfphaseofen
b) Gasphaseofen

2.1.4.4 Verfahren der Sumpfphase-Hydrierung

2.1.4.4.1 Sumpfphase-Hydrierung von Braunkohle

In Leuna, dem ersten deutschen Hydrierwerk, wurde mittel-deutsche Braunkohle bei ca. 250 at, dem Druck der Ammoniak-synthese des Leunawerkes, hydriert. Später wählte man höhere Drucke, etwa 300 at und mehr. In Wesseling, dem zweiten Hydrierwerk für Braunkohle, wurde bei ca. 650 at gearbeitet. Tabelle 2-5 bringt einige Angaben über die Hydrierung mittel-deutscher und rheinischer Braunkohle.

Tabelle 2-5: Sumpffphase-Hydrierung von Braunkohlen ¹⁴⁾

Druck (at)	250	650
Katalysator/Reinkohle	bis 10% Bayer- masse	6% Raseneisenerz + 1,2% Schwefel
Temperatur (°C)	480-490	475-480
Durchsatz an Reinkohle (kg/l Reaktionsraum/ h)	0,46	0,52
Kreislaufgas/Reinkohle (m ³ /kg)	2,5	2,8
Kohle/Anreibeöl	50/50	40/60
Abbau der Kohle (%)	98,5	99,6
Spaltleistung (Produkte bis 350°C, kg/l/h)	0,24	0,27
Vergasung (%)	26	24-25
Asphalt im Gesamtschweröl (%)	5	8

2.1.4.4.2 Sumpffphase-Hydrierung vor Steinkohle

Die erste deutsche Hydrieranlage für Steinkohle in Scholven arbeitete ebenfalls bei einem Druck von nur 300 at. In den weiteren Hydrieranlagen für Steinkohle (Gelsenberg, Pölitze und Blechhammer) waren es 700 at ¹⁵⁾. Ein Fließschema für die Hydrierung von Ruhrkohle bei 700 at gibt Abb. 2-6.

Das Kohlenwasserstoffgas (C-Gas) aus den Kohlekammern (Abb. 2-6) hatte folgende Zusammensetzung in Gew. %:
 3,5% CO; 6,9% CO₂; 24,6% CH₄; 21,4% C₂H₆; 27,9% C₃H₈;
 15,7% C₄H₁₀.

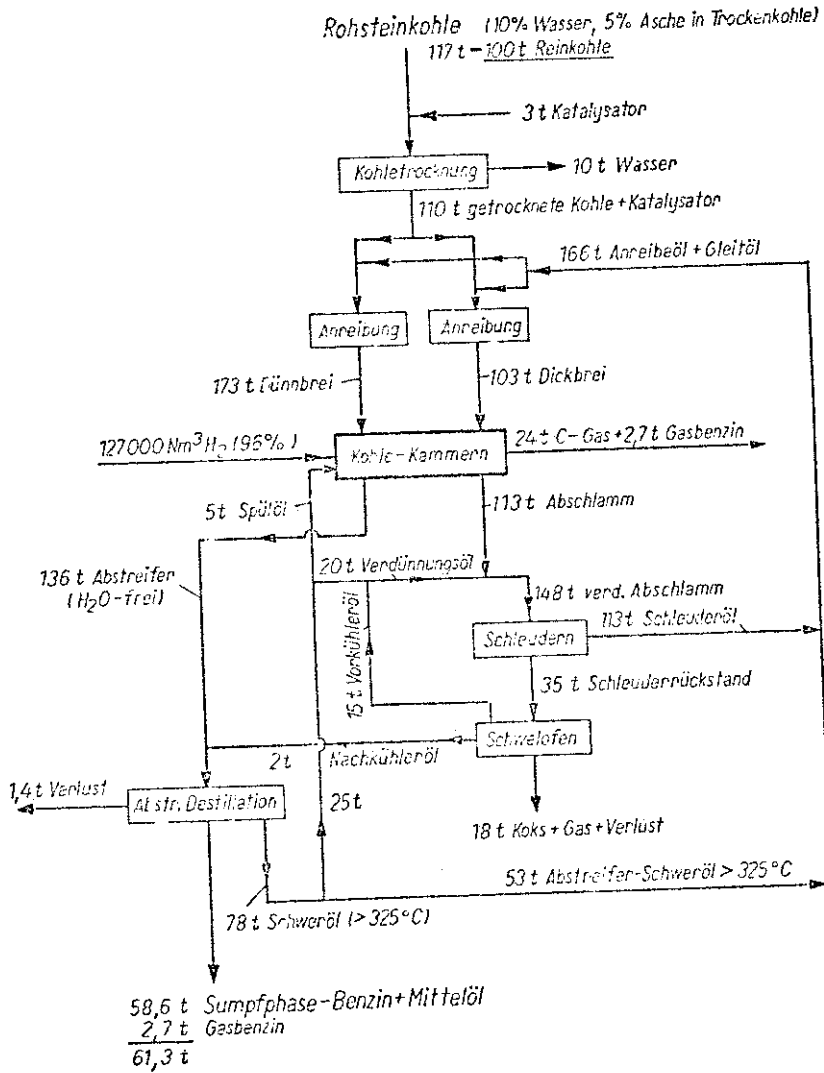


Abb. 2-6: Sumpphase-Hydrierung von Ruhrkohle bei 700 at auf Benzin und Mittelöl ⁸⁾

Vergleichende Resultate von Scholven (300 at, Sumpphase-kammern mit i.a. 3 Öfen von 39 m³ Reaktionsraum mit 60 000 jato Mittelöl und Benzin) und Gelsenberg (700 at, 4 Öfen in einer Kammer hintereinandergeschaltet, 35 m³ Reaktionsraum mit 80 000 jato Mittelöl und Benzin) bringt Tabelle 2-6.

Tabelle 2-6: Sumpffphase-Hydrierung von Steinkohle ¹⁶⁾

	Ruhrkohle 82,8% C bez. auf Reinkohle	Ruhrkohle 83,9% C bez. auf Reinkohle
Druck (at)	300	700
Katalysator/Reinkohle	0,06% Zinnoxalat + 1,15% NH ₄ Cl	1,2% Ferrosulfat + 2% Bayer-Masse + 0,3% Na ₂ S
Temperatur (°C)	476 (max)	485 (max)
Durchsatz Reinkohle (kg/l/h)	0,3	0,42
Kreislaufgas/Reinkohle (m ³ /kg)	4	4,5
Abbau der Kohle (%)	92-94	97
Spaltleistung (Produkte bis 325°C, kg/l/h)	0,19	0,26
Vergasung (%)	26	25
Asphalt im Gesamtschweröl (%)	11	9

Verglichen mit Braunkohle lagen bei Steinkohle die Mittelöl- und Benzinausbeuten aus der Sumpffphase höher, der Wasserstoffverbrauch war größer, die Leistung geringer.

Eine besondere Abwandlung der Sumpffphase-Hydrierung von Steinkohle bestand darin, daß von dem als Heizöl verwendbaren Schweröl im Bedarfsfalle ein Teil herausgezogen und dem Anreiböl dafür Mittelöl zugesetzt wurde. Bei dieser "Schwerölfahrweise" ließ sich gegenüber der "Mittelölfahrweise" der Durchsatz um etwa 50% steigern, die Leistung hinsichtlich Mittelöl und Benzin blieb gleich, so daß für das Schweröl kein zusätzlicher Reaktionsraum beansprucht wurde.

2.1.4.4.3 Sumpffphase-Hydrierung von Teer

Der Verfahrensgang entsprach weitgehend dem bei Kohle. Eingesetzt wurden in einigen Werken Teerrückstände, wie sie bei der Destillation anfielen, in anderen der gesamte Teer.

Beispielsweise lieferten 100 t Rückstand von mitteldeutschem Braunkohlenschwelter bei 200 at rd. 82 t Mittelöl und Benzin bei einem Wasserstoffverbrauch von 44 250 Nm³ Wasserstoff (540 Nm³/t Fertigprodukt).

Eine besondere Hydrierweise wurde in Zeitz angewandt. Hier wurde über fest angeordnetem Katalysator der Gesamteer von Braunkohle durch Tieftemperaturhydrierung umgesetzt, d.h. bei von 280 auf 375°C steigenden Temperaturen. Katalysatoren waren die Mo/Zn/Mg-Kombination oder WS₂ bzw. WS₂/NiS auf aktiver Tonerde.

Bei einem Stundendurchsatz von beispielsweise 1 t/m³ Katalysatorvolumen und einer Kreislaufmenge von rd. 2 500 Nm³/t Einsatz wurde ein Produkt erhalten, das aus etwa 25% Benzin (MOZ 58) [MOZ = Motor-Oktanzahl], 50% Dieselöl (Cetanzahl 50-55), 13% Paraffin (Schmelzp. 52-54°C), 7% Spindelöl (Viskosität 40 °E₂₀) und 5% leichtem Maschinenöl (Visk. 4,5 °E₅₀; Visk.-Index 50) bestand.

Bei einer Weiterentwicklung des Prozesses wurde bei höheren Endtemperaturen gearbeitet ("Mitteltemperaturhydrierung"), was bei höherem Vergasungsgrad und Wasserstoffverbrauch eine höhere Ausbeute an Dieselöl und Benzin brachte.

Die Tieftemperatur- und Mitteltemperatur-Hydrierverfahren (TTH bzw. MTH) waren im Grunde genommen mehr eine hydrierende Raffination als eine Sumpffphase-Hydrierung.

Steinkohlenteer-Rückstände ließen sich bei 700 at hydrieren, sie wurden vor allem in Pölitz und Lützk-

dorf mitverarbeitet und ergaben ein aromatenreiches Benzin.

Steinkohlenpech, bei 700 at und 480-490°C hydriert (Welheim), lieferte im Gemisch mit Teeröl vor allem Heizöl.

2.1.4.5 Verfahren der Gasphase-Hydrierung

2.1.4.5.1 Umsetzung unter hydrierenden Bedingungen

Die Benzinherstellung aus Mittelöl und Benzin der Sumpfphase wurde in der Gasphase zunächst einstufig vorgenommen. Wegen der dabei auftretenden Vergiftung der Katalysatoren durch restliche Sauerstoff- und Stickstoffanteile der Einsatzprodukte wurde später eine Vorhydrierung eingeschaltet; die Verarbeitung erfolgte dann zweistufig.

In der Vorhydrierung wurden Stickstoff und Sauerstoff bei 400°C und 300 at über einem WS₂- oder WS₂-NiS-Tonerde-Katalysator fast völlig entfernt, so daß bei der anschließenden eigentlichen Benzinierung, ebenfalls bei ca. 400°C und 300 at, der meist verwendete WS₂-Bleicherde-Katalysator, der als saurer Katalysator durch Stickstoffverbindungen geschädigt wird, seine Aktivität lange behalten konnte.

Abb. 2-7 gibt das Schema der zweistufigen Gasphase-Hydrierung wieder. Die Ausbeuten bei der Benzinierung lagen, bezogen auf Sumpfphase-Einsatzprodukt, für Autobenzin (OZ 70) bei 90-94%, für Flugbenzin (OZ 87) bei 80-84 Gew.%. Die Ausbeuten, bezogen auf wasser- und aschefreie Kohle, betrugen 50-82% bzw. 44-73%. Nebenher entstanden 6-20% Kohlenwasserstoffgase. Von diesen hatte das "C-Gas" aus der Vorhydrierkammer die Zusammensetzung: 10% C₁; 15% C₂; 30% C₃; 45% C₄; das "C-Gas" aus der Benzinierkammer bestand aus: 3% C₁; 2% C₂; 22% C₃ und 73% C₄.

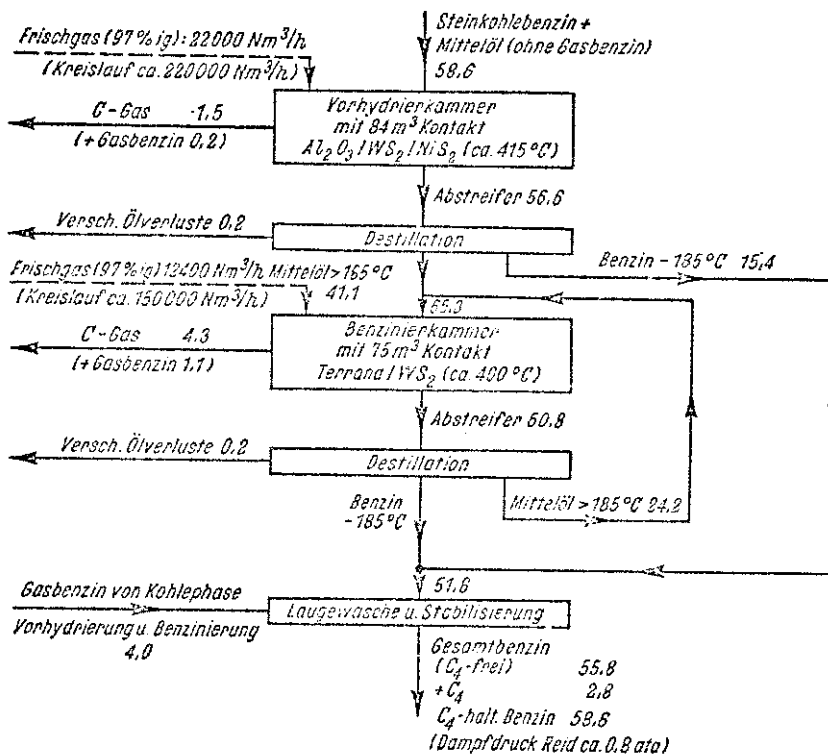


Abb. 2-7: Fließschema der zweistufigen Gasphase-Hydrierung von Steinkohle-Mittelöl und -Benzin zu Motorenbenzin bei 300 at (17)

Gegenüber dem Sumpffphase-Einsatzprodukt enthielten die Benzine der Benzinierung größere Anteile von Naphthenen und Iso-paraffinen und wenig Olefine. Infolge ihres sehr niedrigen Schwefelgehaltes sprachen sie gut auf Bleialkyle an.

2.1.4.5.2 Umsetzung unter dehydrierenden Bedingungen

Zur Erhöhung des Aromatengehaltes und damit der Klopfestigkeit des Benzins wurden zwei Verfahren entwickelt:

- Die unmittelbare Spaltung von Mittelölen unter aromatisierenden Bedingungen ("Aromatisierung"),
- die Wasserstoffabspaltung aus Naphthenen und Paraffinen bei gleichzeitiger Cyclisierung ausgehend von Benzinfraktionen (Druck-Wasserstoff-Dehydrierung = DHD-Verfahren).

Die Aromatisierung wurde in Leuna lange Zeit bei ca. 500°C und 200 at und einem Ölpartialdruck von 20-50 at über Molybdän-Zink-Magnesiumoxid-Katalysatoren vorgenommen. Sie lieferte Benzine mit 20-30 Vol.% Aromaten bei gleichzeitigem Anfall von 20-25% gasförmigen Produkten. Steinkohlenmittelöle, bei 300 at über WS_2 -FeS- oder Cr_2O_3 - V_2O_5 -A-Kohle-Katalysatoren aromatisiert, ergaben Produkte mit 40 bis 50% Aromaten. Mittelöl aus der Pechhydrierung lieferte bei 700 at über Molybdän-Zink-Chrom-Schwefel-Terrana-Katalysator bei einem Gasanfall von 12-15% nicht nur Benzin mit maximal 50% Aromaten, sondern auch Isoparaffine, allerdings nicht in dem Ausmaß wie die Benzinierung.

Das D H D - V e r f a h r e n wurde in Deutschland der Aromatisierung vorgezogen. Der Arbeitsdruck lag zwischen 25 und 50 at. Bei Temperaturen von 480 bis 550°C wurde mit fest angeordneten Molybdänoxid-Tonerde-Katalysatoren gearbeitet, die nach 40 bis 200 Betriebsstunden, je nach Einsatz- und Fertigprodukt, regeneriert wurden. Das Einsatzprodukt sollte einen möglichst hohen Gehalt an Naphthenen aufweisen. Nur oberhalb 80-100°C siedende Benzinfraktionen ergaben befriedigende Aromatenbildung bzw. Verbesserung der Oktanzahl. Die endothermen Umsetzungen erforderten eine Beheizung der Reaktoren. Abb. 2-8 gibt ein Mengenschema des DHD-Verfahrens ³⁰⁾.

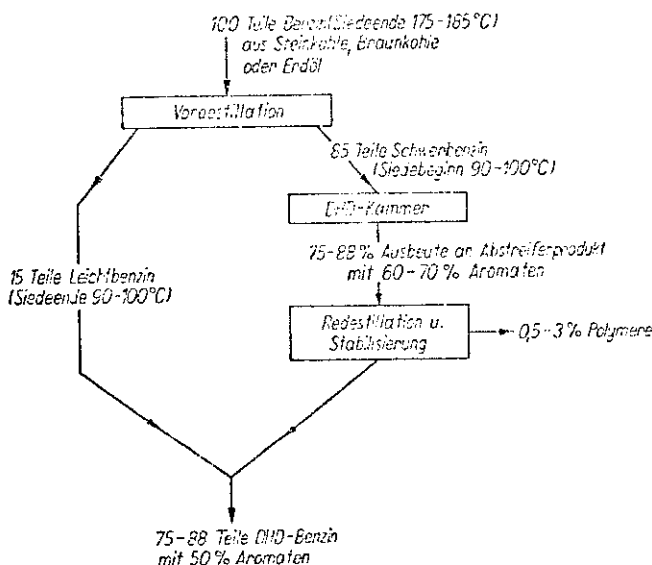


Abb. 2-8: Fließschema des DHD-Verfahrens

Ein Beispiel für die Zusammensetzung von Einsatz- und Fertigprodukt bei dem DHD-Verfahren gibt Tabelle 2-7.

Tabelle 2-7: Zusammensetzung von Einsatzprodukt und daraus hergestelltem DHD-Benzin

Kohlenwasserstoffklassen	Einsatzprodukt Schwerbenzin 85-185°C	DHD-Benzin
Aromaten (%)	10	66
Naphthene (%)	51	8
Paraffine (%)	38	25,5
Olefine (%)	1	0,5

Die Angaben der Tabelle zeigen deutlich, daß die Zunahme des Aromatenanteils größtenteils von der Dehydrierung der Naphthene, aber auch von der dehydrierenden Cyclisierung paraffinischer Komponenten herrührt.

2.1.4.5.3 Umsetzung unter raffinierenden Bedingungen

Die in den Produkten der Benzingerinnung noch enthaltenen geringen Mengen an Schwefel-, Sauerstoff- und Stickstoff-Verbindungen sowie olefinische Kohlenwasserstoffe wirkten sich nachteilig vor allem hinsichtlich ihrer Stabilität, Lagerbeständigkeit, Bleiempfindlichkeit und ihrer chemischen Verarbeitbarkeit aus. Seit 1927 unterzog man deshalb in den deutschen Hydrierwerken Produkte, an die besondere Anforderungen gestellt wurden, einer milden selektiven Gasphase-Hydrierung über schwefelfesten Katalysatoren. Sie erfolgte zunächst bei höheren Drucken, später auch bei mäßigen Drucken bis herab zu 70 at. Der Prozeß wurde so geführt, daß weder ein Cracken noch ein Aufhydrieren des Produktes stattfand. Diese Verfahrensweise lieferte gegenüber der früher üblichen Raffination mit Schwefelsäure oder Lösungsmitteln Raffinate von besserer Qualität in höherer Ausbeute. Sie erlangte bis 1945 infolge der vergleichsweise geringen Anforderungen an den Großteil der Produkte noch nicht die ihr zukommende Bedeutung. Anlagen

Tabelle 2-8: Ausbeuten bei der Kohlehydrierung 18)

Einsatz Hauptprodukt	Steinkohle (83% C)		Braunkohle (73% C)		Braunkohlen-Schwelteer (83% C)		
	Auto- benzin	Flug- benzin	Auto- benzin	Flug- benzin	Auto- benzin	Flug- benzin	Dieselöl (TTH-Verfahren)
<u>Ausgangsstoffe:</u>							
Reinkohle (kg) bzw. Reinter		1 000		1 000	1 000		1 000
Hydrierkohle mit Wasser + Asche	1 160		1 200				
Wasserstoff (m ³)	1 700	1 760	1 340	1 422	690	725	490
<u>Produkte:</u>							
Autobenzin (kg)	605		565		797		95
Flugbenzin (kg)		545		510		720	570
Dieselöl (kg)							39
Schmieröl (kg)							94
Hartparaffin (kg)							48
Weichparaffin (kg)							5
Methan (kg)	59	59	47	47	29	29	5
Äthan (kg)	55	55	38	38	23	23	5
Propan (kg)	84	91	44	50	39	46	10
Butan (kg)	72	125	43	85	71	127	14

für eine hydrierende Raffination wurden jedoch in steigendem Maße in den Hydrierwerken vorgesehen. Die hydrierende Druckraffination von Benzol wurde bereits vor 1930 in der BASF bearbeitet.

2.1.5 Produkte der Kohlehydrierung

Einen Überblick über Ausbeuten bei der Kohlehydrierung gibt Tabelle 2-8.

Unter **A u t o b e n z i n** bzw. **F l u g b e n z i n** sind hier und im weiteren Text Benzine zu verstehen, die eine Oktanzahl von 70 bzw. nach Zusatz von Bleitetraäthyl (TEL) von 87 und mehr aufwiesen und den Anforderungen an Auto- bzw. Flugbenzin in der Zeit vor 1945 genügten.

H o c h l e i s t u n g s b e n z i n e mit noch höheren Oktanzahlen wurden durch Dehydrierung gewonnen.

Tabelle 2-9 zeigt für einzelne Produktklassen die Bedeutung der Kohlehydrierung zur Zeit der höchsten Produktion (Anfang 1944) im Vergleich mit der deutschen Gesamtkraftstoffherzeugung, umgerechnet auf ein volles Jahr. Danach stand unter den Hydrierprodukten das den damaligen Erfordernissen genügende Flugbenzin mit einem Anteil von etwa 58% an der Spitze.

Tabelle 2-9: Deutsche Benzin- und Ölerzeugung Anfang 1944 in jato ¹⁹⁾

	Kohlehydrierung	Insgesamt
Flugbenzin	1 710 000	1 845 000
Autobenzin	310 000	1 575 000
Dieselöl	610 000	1 860 000
Heizöl	215 000	995 000
Schmieröl	35 000	753 000
Versch. Produkte	35 000	260 000
Summe 1944	2 915 000	7 288 000

2.1.5.1 Produkte der Sumpffphase-Hydrierung

Das Hauptprodukt der Sumpffphase, das Mittelöl, ging zum größten Teil in die Gasphase-Hydrierung. Bei geringen Ansprüchen konnte es auch als Dieselöl verwendet werden. Es wies einen Phenolgehalt zwischen ca. 15 und 25% auf, der durch Extraktion weitgehend entfernt werden konnte, und hatte als phenolfreies Produkt Cetanzahlen von 10 bis 40.

Das in einem Anteil von 20-25% anfallende Sumpffphase-Benzin, das gleichfalls Phenole enthielt, hatte niedrige Oktanzahlen (z.B. Research-Oktanzahlen ROZ zwischen 60 und 65) und war daher erst nach Raffination als Autobenzin verwendbar. Das Benzin aus bitumenreicher Braunkohle war paraffinreich, das aus Steinkohle naphthenreich.

Bei auftretendem Bedarf ließ sich Sumpffphase-Schweröl als schweres Heizöl einsetzen.

Die in der Sumpffphase gebildeten Gase enthielten außer Ammoniak und Schwefelwasserstoff die gesättigten Kohlenwasserstoffe C_1 - C_4 . Bei der Hydrierung von Steinkohle beispielsweise enthielt das Gas durchschnittlich ca. 25% Methan, 25% Äthan, 33% Propan und 15% Butan, das zu 17-25% aus Isobutan bestand. Propan und Butan konnten als Flüssiggas abgegeben werden. Die Butane wurden auch z.T. dehydriert und für die Herstellung von hochklopfesten Alkylat-Kraftstoffen (Isooctan) eingesetzt. Äthan konnte zu Äthylen dehydriert werden, das bei der Polymerisation mit $AlCl_3$ Schmieröle lieferte. Methan schließlich konnte nach entsprechender Schwefelreinigung über eine katalytische Umsetzung mit Wasserdampf zur Wasserstoffherstellung herangezogen werden.

Das Sumpffphaseprodukt enthielt außerdem etwa 3-4% Phenole bezogen auf eingesetzte Kohle. Sie konnten aus dem Abstreiferwasser und den Sumpffphaseölen durch Extraktion gewonnen werden.