

5. AUFBEREITUNG DER PRODUKTE AUS HYDRIERUNG
BZW. SYNTHESE ZU QUALITÄTSKRAFTSTOFFEN

=====

5.1 Anforderungen an die modernen Kraftstoffe

- 5.1.1 Benzin
- 5.1.2 Dieselöl
- 5.1.3 Düsentreibstoff

5.2 Raffination der Rohprodukte der verschiedenen Kohle-Hydrierverfahren zu marktgerechten Kraftstoffen

- 5.2.1 Allgemeines
- 5.2.2 Hydrierverfahren vor 1945
- 5.2.3 H-Coal-Verfahren
- 5.2.4 Consol-Verfahren
- 5.2.5 COED-Verfahren

5.3 Raffination der Rohprodukte der Kohlenwasserstoff-Synthese zu marktgerechten Kraftstoffen

- 5.3.1 Allgemeines
- 5.3.2 Flugstaub-Synthese
- 5.3.3 Festbett-Synthese
- 5.3.4 Kombination Flugstaub- und Festbett-Synthese

5.4 Literatur

5.1 Anforderungen an moderne Kraftstoffe

5.1.1 Benzin 1,2)

Benzine als Ottokraftstoffe bestehen aus Kohlenwasserstoffen im Siedebereich 30-200°C. Sie müssen frei sein von Mineralsäuren, Wasser und Feststoffen. Die Mindestanforderungen an Ottokraftstoffe sind festgelegt in DIN 51600, welche in Tabelle 5-1 wiedergegeben ist. DIN 51600 gilt nicht für Superkraftstoffe und Flugbenzine mit höherem Oktanzahlbedarf.

Tabelle 5-1: Ottokraftstoffe, Mindestanforderungen 1)

Eigenschaft		Anforderung	Prüfung nach DIN
Dichte bei 15°C	g/ml	min. 0,720	51757
Siedeverlauf: insges. verdampfte Mengen			
bis 70°C	Vol.%	min. 10	
bis 100°C	Vol.%	min. 40	51751
bis 200°C	Vol.%	min. 95	
Dampfdruck nach REID			
im Sommer	at	max. 0,7	51754
im Winter	at	max. 0,9	
Abdampfdruckstand	mg/100 ml	max. 8	51776/51795
Klopffestigkeit nach CFR-Research-Methode	ROZ	min. 90	51756
Bleigehalt (Bleialkyle)	g/Pb/l	max. 0,635	51769
Schwefelgehalt	Gew.%	max. 0,1	51768
Korrosionswirkung auf Kupfer	Korrosionsgrad	max. 2	51759
Kristallisationspunkt	°C	max. -20	51782

Tabelle 5-2 gibt zum Vergleich Ausfalldaten für in der BRD 1970 (Januar + Februar) verkaufte Normal- und Superbenzine und deren Schwankungsbreite (Höchst- und Tiefstwerte).

Tabelle 5-2: Ottokraftstoffe, Ausfalldaten 1970, BRD ³⁾

	Klopf- festigkeit		Bleigehalt		Dampfdruck (REID) at	Dichte (15°C) g/ml	Schwefel- gehalt %
	ROZ	MOZ	ml TEL/l;	gPb/l			
Super							
max.	100,5	93	0,60	0,63	0,85	0,780	0,07
min.	98	86	0,23	0,24	0,48	0,750	0,01
Normal							
max.	94	89	0,60	0,63	0,82	0,750	0,10
min.	91	82	0,14	0,15	0,54	0,720	0,01

Siedeanalyse

	Siedebeginn	10%	50%	90%	Siedeende
Super					
max.	41°C	66°C	116°C	177°C	210°C
min.	24	43	89	143	166
Normal					
max.	41°C	66°C	110°C	180°C	222°C
min.	27	40	80	140	170

Im Mittel lagen die Kenndaten der verkauften Benzine deutlich besser als die geforderten Spezifikationen.

Neben der richtigen Flüchtigkeit, die u.a. Kaltstartverhalten, Warmlaufverhalten, Vergaservereisung, Dampfblasenbildung bestimmt, ist die Oktanzahl (OZ) die wichtigste Kennziffer für Ottokraftstoffe. Sie stellt eine Maßzahl für die Neigung des Kraftstoffes zum Klopfen dar. Zur Messung der Klopf-
festigkeit gibt es zwei verschiedene Labormethoden, die "Research"- und die "Motor"-Methode (ROZ und MOZ), die sich in den Arbeitsbedingungen (Drehzahlen, Luft- bzw. Gemischvor-
heizung) unterscheiden. Wesentlich aufwerdiger ist die Durch-
führung von Straßenversuchen an gebräuchlichen Wagentypen zur Messung der Straßenoktanzahl (SOZ). Die ROZ ist im allge-
meinen die in der Praxis gebräuchlichste Maßzahl und bildet die Grundlage bei Preisfestlegungen, Verkauf und Austausch von Kraftstoffen.

Tabelle 5-3: Siedepunkte und Oktanzahlen (ROZ) von leichten Kohlenwasserstoffen (C₁ bis C₇)⁴⁾

Zahl der KW-atome	Siedepunkt °C	Verbindungen	Oktan-zahl	Verbindungen	Oktan-zahl
		<u>n-Paraffine</u>		<u>i-Paraffine</u>	
1	-161,5	Methan	120		
2	- 88,6	Äthan	118,5		
3	- 42,1	Propan	112,5		
4	- 11,7			i-Butan	102,1
	- 0,5	n-Butan	93,6		
5	9,5			Neo-Pentan	88,5
	27,9			i-Pentan	92,3
	36,1	n-Pentan	61,7		
6	49,7			1,2-Dimethylbutan	91,8
	58,0			2,3-Dimethylbutan	103,5
	60,3			2-Methylpentan	73,4
	63,3			3-Methylpentan	74,5
	68,7	n-Hexan	24,8		
7	79,2			2,2-Dimethylpentan	92,8
	80,5			2,4-Dimethylpentan	83,1
	80,9			2,2,3-Trimethylbutan	112,1
	88,1			3,3-Dimethylpentan	80,8
	89,8			2,3-Dimethylpentan	91,1
	90,1			2-Methylhexan	42,4
	91,8			3-Methylhexan	52,0
	93,5			3-Äthylpentan	65,0
	98,4	n-Heptan	0,0		
		<u>Napthene</u>		<u>Aromaten</u>	
5	99,3	Cyclopentan	100		
6	71,8	Methylcyclopentan	91,3		
	80,1			Benzol	111,1
	80,7	Cyclohexan	83,0		
7	87,8	1,1-Dimethylcyclopentan	84,2		
	90,8	tr.-1,3-Dimethylcyclopentan	80,6		
	91,7	cis-1,3-Dimethylcyclopentan	91,7		
	91,9	tr.-1,2-Dimethylcyclopentan	84,2		
	99,5	cis-1,2-Dimethylcyclopentan	84,2		
	100,9	Methylcyclohexan	74,8		
	103,5	Äthylcyclopentan	67,2		
	110,5			Toluol	120,1

Während Propan-Butangemische Oktanzahlen um 100 besitzen, weisen höhere Paraffine, wie Tabelle 5-3 zeigt, eine mit der Kettenlänge abfallende Oktanzahl auf. n-Heptan hat definitionsgemäß die Oktanzahl 0. Höher ist bei gleicher C-Zahl die Klopfestigkeit der Olefine, wobei Olefine mit innenständiger Doppelbindung höhere ROZ-Werte aufweisen, z.B. Hepten-(1):55; tr-Hepten-(2):73; Hepten-(3):90. Isoparaffine zeigen allgemein eine höhere Klopfestigkeit als n-Paraffine; die ROZ nimmt dabei mit dem Verzweigungsgrad zu. Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan) besitzt definitionsgemäß die Oktanzahl 100. Naphthene haben mittlere Oktanzahlen, die sich jedoch durch Dehydrieren zu den entsprechenden Aromaten an Platin-Katalysatoren (Reformier-Verfahren) u.U. auf Werte über 100 steigern lassen.

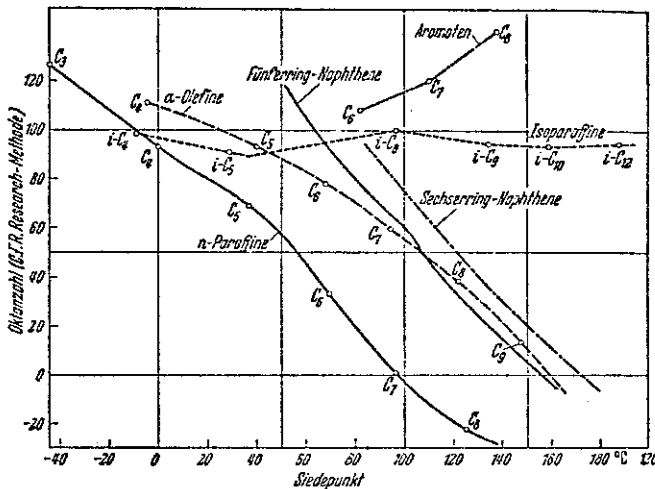


Abb. 5-1: Beziehungen zwischen Siedepunkt und Klopfestigkeit von KW 1)

In Abb. 5-1 werden die Beziehungen zwischen ROZ und Siedepunkt einiger Kohlenwasserstoff-Klassen veranschaulicht.

Beim Mischen der Benzinkomponenten verhalten sich die Oktanzahlen häufig nicht additiv. Kennzeichnend dafür sind die sog. Mischoktanzahlen.^{x)} Besonders Olefine und Aromaten zeigen

^{x)} Die Mischoktanzahl resultiert, wenn man die Probe (20%) mit einem 60/40-Gemisch Isooctan/Normalheptan (80%) nach der ROZ-Methode auf ihre Klopfestigkeit prüft.

dabei starke Abweichungen gegenüber den ROZ der Reinsubstanzen (Abb. 5-2).

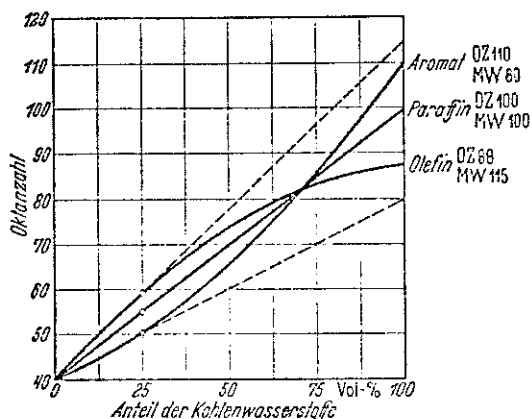


Abb. 5-2: Einfluß der Beimischung von KW unterschiedlichen Molekülbaues zu einem Grundbenzin mit ROZ 40 5)

Antiklopfmittel in Form von Bleialkylen (Bleitetraäthyl, Bleitetramethyl u.ä.) dürfen dem Kraftstoff in Deutschland in Dosierungen bis maximal 0,63 g Pb/l zugesetzt werden (vergl. Tab. 5-1 u. 5-2). Ab 1972 ist eine schrittweise Herabsetzung dieses Wertes vorgesehen. Die Wirksamkeitskurve der Bleialkyl-Zusätze verläuft annähernd logarithmisch, d.h. die Oktanzahl nimmt zunächst schnell, bei hohen Zusätzen jedoch nur noch langsam zu. Kraftstoffkomponenten verschiedener chemischer Struktur sprechen unterschiedlich auf die Zugabe von Bleialkylen an: Eine besonders gute Bleiempfindlichkeit besitzen Paraffine und Naphthene; Olefine und besonders Aromaten sprechen nur in geringerem Ausmaß an. Die Bleiempfindlichkeit von Kraftstoffkomponenten verschiedener Raffinerieerzeugnisse zeigt Tabelle 5-4. Im Bereich der höheren Oktanzahlen zeigen die Paraffinmischungen Isomerisat und Alkylat die stärkste Oktanzahlerhöhung von 10 und mehr; das Polymerisat als Olefinmischung erreicht nur eine Erhöhung um etwa 5 Oktanzahleinheiten, ähnlich wie das katalytische Reformat mit einem Aromatenanteil von 65%. Verunreinigungen, besonders Schwefelverbindungen, können die Bleiempfindlichkeit stark herabsetzen.

Tabelle 5-4: Oktanzahlen verschiedener Kraftstoffkomponenten (unverbleit und verbleit) ⁶⁾

	unverbleit		verbleit mit 0,8ml TEL/l	
	ROZ	MOZ	ROZ	MOZ
leichtes Dest.-Benzin	65	64,5	85-90	84-88
therm. Krackbenzin	70	66		
katal. Krackbenzin	90-93	78-81	98	86
katal. Reformat	90-100	85-90	98-103	94
Isomerisat (C ₅ +C ₆)	83	82	93-103	101
Alkylat	92-95	90-92	103	104
Polymerisat	94-98	81-83	99-102	87

In den Jahren nach dem zweiten Weltkrieg erfolgte sowohl in den USA als auch in Europa eine dauernde Steigerung des Verdichtungsverhältnisses der Automotoren. Damit wurde eine Verbesserung des Wirkungsgrades der Motoren und eine Erniedrigung des Kraftstoffverbrauches erzielt. Höhere Verdichtungsverhältnisse verlangen aber klopffestere Kraftstoffe. Abb. 5-3 gibt für den Zeitraum von 1945 bis 1966 die Entwicklung des mittleren Verdichtungsverhältnisses und der Oktanzahl (ROZ) der in der Bundesrepublik üblichen Kraftstofftypen wieder.

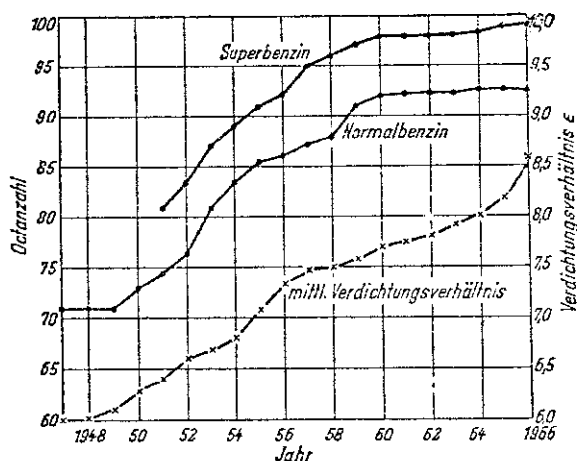


Abb. 5-3: Entwicklung des mittleren Verdichtungsverhältnisses für PKW-Ottomotoren sowie der Klopfestigkeit der Ottokraftstoffe in Deutschland ⁵⁾

In den 50er Jahren erfolgte ein starker Anstieg der Oktanzahlen der Handelsbenzine, während sich in den 60er-Jahren die Oktanzahlen nur noch unwesentlich erhöhten.

Die Oktanzahl allein gibt das Straßenverhalten eines Kraftstoffes nur unvollständig wieder. So tritt bei dafür anfälligen Fahrzeugtypen auch ein Beschleunigungsklopfen auf durch Trennung der leichten und schweren Treibstoffkomponenten im Ansaugsystem besonders bei niedrigen Drehzahlen. Die Differenz zwischen der ROZ des Gesamtbenzins und jener der leichtersiedenden Anteile, das sog. "Delta R", gibt ein Maß für die Tendenz eines Benzins zum Beschleunigungsklopfen.

Die "sensitivity", d.h. die Differenz zwischen ROZ und MOZ, ist allgemein ein Maß für die Empfindlichkeit eines Kraftstoffes gegen extreme Betriebsbedingungen des Motors. Aus ihr läßt sich auch die Neigung zum Hochgeschwindigkeitsklopfen beurteilen. Die "sensitivity" beträgt bei Handelsbenzinen im Mittel 5 bis 7, maximal 10 bis 12 OZ-Einheiten. Paraffinische und naphthenische Kohlenwasserstoffe zeigen keine oder nur eine geringe "sensitivity", dagegen treten bei aromatischen und olefinischen Kohlenwasserstoffen merkliche Differenzwerte bis zu 15 OZ-Einheiten auf.

Moderne Kraftstoffe sollten außerdem Zusätze zum Entfernen und Umformen von Rückständen, Korrosionsinhibitoren, Vergaser-Detergentien, Zusätze zur Verhütung von Vergaservereisungen und Oxidationsinhibitoren enthalten.

5.1.2 Diesekraftstoffe 2,7)

Diesekraftstoffe bestehen aus Kohlenwasserstoffen im Siedebereich 170 bis 370°C. Sie sind geeignet für den Betrieb von schnelllaufenden Dieselmotoren, insbesondere Fahrzeugdieselmotoren und solchen, die ähnliche Anforderungen an den Kraftstoff stellen. Sie müssen frei sein von Mineralsäuren und

festen Fremdstoffen; ihr Aussehen bei Raumtemperatur soll klar und ohne Trübung sein. Die Mindestanforderungen für Dieselmotorkraftstoff sind festgelegt in DIN 51601, welche in Tabelle 5-5 wiedergegeben ist.

Starke Abweichungen der Dichte des verwendeten Kraftstoffes von der Dichte des "Einstellkraftstoffes" führen zu Schwierigkeiten wie Minderleistung und Qualmen.

Im Interesse einer guten Verdampfung und Zerstäubung des Kraftstoffes ist ein Mindestgehalt an leichtflüchtigen Bestandteilen erforderlich; er begünstigt außerdem das Kaltstartverhalten.

Tabelle 5-5: Mindestanforderungen an Dieseltreibstoff für schnelllaufende Motoren 7)

Eigenschaft		Anforderung	Prüfung n. DIN
Dichte bei 15°C	g/ml	min. 0,815-0,855	51757
Siedeverlauf: Destillatmenge bis 360°C	Vol. %	min. 90	51751
kin. Viskosität bei 20°C	cSt	1,8-10	51561
Flammpunkt (ABEL-PENSKY)	°C	min. 55	51755
Filtrierbarkeit Sommer	°C	bis 0	51770
Winter	°C	bis -12 ^{a)}	
Schwefelgehalt	Gew. %	max. 0,7	51768
Koksrückstand (CONRADSON)	Gew. %	max. 0,1	51551
Zündwilligkeit (Cetanzahl)		min. 45	51773
Asche (Oxidasche)	Gew. %	max. 0,02	51575
Wassergehalt	Gew. %	max. 0,1	51777

a) Diese Anforderung gilt nur für Dieselmotorkraftstoff für Motoren, die im Freien betrieben werden. Bei Kälteeinbrüchen mit Temperaturen unter -14°C ist das Beimischen von Petroleum nach DIN 51636 oder Testbenzin nach DIN 51632 zur Verbesserung der Kältebeständigkeit empfehlenswert.

Die Größe der Tröpfchen bei der Zerstäubung des Kraftstoffs durch die Einspritzdüse hängt von der Viskosität des Kraftstoffs ab; sie nimmt mit steigender Viskosität zu. Andererseits muß die Viskosität zur ausreichenden Schmierung von Einspritzpumpe und Einspritzdüse genügend hoch sein.

Der Flammpunkt ist eine sicherheitstechnische Kennzahl für Lagerung und Transport von Dieseltreibstoffen. Die Filtrierbarkeit von Hagemann und Hammerich ist ein Maß für das Kälteverhalten von Dieseltreibstoffen. Besonders im Winterbetrieb gibt es Störungen durch Zusetzen der Filter im Kraftstoffsystem durch Paraffinkristalle. Das Kälteverhalten läßt sich durch Zusatz von Stockpunkterniedrigern (Polymerisate oder Polykondensate unterschiedlicher Struktur) erheblich verbessern.

Ein hoher Schwefelgehalt des Dieseltreibstoffs führt zu einem hohen SO_2 -Gehalt der Abgase (Luftverunreinigung) und zu Korrosionserscheinungen in der Abgasanlage und evtl. im Kurbelgehäuse.

Starke Verkokungsneigung des Dieseltreibstoffes führt, ähnlich wie hoher Aschegehalt, u.a. zu Rückstandsbildung vor der Düse, die sich in unvollständiger Verbrennung des Kraftstoffes und Qualmen bemerkbar macht. Verkokungsinhibitoren (z.B. Metallsulfonate oder -naphthenate) beruhen auf Lösungs- und Reinigungseffekten.

Dieseltreibstoffe müssen zum einwandfreien motorischen Betrieb eine ausreichende Zündwilligkeit aufweisen. Diese wird ausgedrückt durch die Cetanzahl (Bezugskraftstoffe: -Methylnaphthalin = 0 und n-Hexadecan (Cetan) = 100). Die Zündneigung ist umso größer, je weniger Energie zur Aufspaltung der Kohlenwasserstoffe erforderlich ist. Damit gelten für die Zündwilligkeit genau die umgekehrten Voraussetzungen wie für die Klopfestigkeit: Langkettige Paraffine sind die zündwillig-

sten Kohlenwasserstoffe, während Aromaten den größten Zündverzug bewirken. Olefine und Naphthene liegen zwischen Paraffinen und Aromaten. In den Kohlenwasserstoffklassen nimmt die Zündwilligkeit mit der Größe des Moleküls zu, mit der Kompaktheit des Baues (z.B. Isomerisierung bei Paraffinen) dagegen ab.

Zündbeschleuniger (z.B. organische Nitrate, Nitrite, Nitroverbindungen und Peroxide) können die Zündwilligkeit um 10 oder mehr Cetanzahleinheiten steigern.

Dieselmotorkraftstoffe ohne Zündbeschleuniger können Cetanzahlen bis zu 60 aufweisen. Bei Cetanzahlen über 75 ist der Zündverzug so gering, daß keine vollständige Aufbereitung des Kraftstoffes mehr erfolgt. Unvollständige Verbrennung ist die Folge.

Als leichter zu bestimmende Kennzahl zur Charakterisierung der Verbrennungseigenschaften von Dieselmotorkraftstoffen wird oft der Dieselindex angegeben, aus dem sich die Cetanzahl annähernd berechnen läßt:

$$\text{Dieselindex} = \frac{1}{100} \text{ Dichteverhältnis (in API-Einheiten)} \\ \times \text{Anilinpunkt (in } ^\circ\text{Fahrenheit)}$$

Ein erhöhter Wassergehalt führt zu Schlamm- und Sedimentbildung im Tank, Filter und Fördersystem, sowie zu Korrosionserscheinungen.

Meist werden dem Dieselmotorkraftstoff noch Zusätze zur Erhöhung der Lagerstabilität zugegeben, die die Bildung von Sedimenten verhindern sollen.

In Tabelle 5-6 sind störende Bestandteile in Dieselmotorkraftstoffen mit ihren Störeffekten zusammengefaßt. Durch hydrierende Raffination an Co-Mo-Katalysatoren können fast alle Störbestandteile gleichzeitig entfernt oder zumindest in ihrer Menge reduziert werden.