

zeitig höhere Produktausbeuten; sie erfordern allerdings auch eine Feinreinigung der Einsatzbenzine von Verbindungen mit Heteroatomen.

Tabelle 5-13: Eigenschaften von Dieselölen nach der Sumpfphase- und nach der Gasphase-Hydrierung ¹⁴⁾

	Sumpfphase-Hydrierung				Gasphase-Hydrierung		
	Braunkohle		Steinkohle		Braunkohle 250 at	Steinkohle	
	Roh- prod.	Ent- phen.	Roh- prod.	Ent- phen.		250 at	250 at
Siedebeginn °C	191	-	195	-	-	198	196
Siedeende °C	325	325	448	345	304	305	290
Dichte, 20°C, g/ml	0,908	0,880	0,970	0,936	0,827	0,876	0,829
Anilin- Punkt °C	21	29	-16	-10	60	42,5	665
Cetan-Zahl	20	35	6	12	55	45	72

In Tabelle 5-13 sind Eigenschaften von Dieselölen aus deutschen Kohlehydrierwerken vor 1945 zusammengestellt. Selbst die entphenolten Produkte der mitteldeutschen Braunkohle, welche die günstigsten Werte aufweisen, erreichen nach der Sumpfphase-Hydrierung noch nicht die geforderte Mindest-Cetanzahl von 45. Erst durch eine nachgeschaltete Gasphase-Hydrierung am WS₂-Katalysator bei 200 bis 300 at. lassen sich aus Braunkohle Produkte mit genügender Zündwilligkeit erhalten. Zur Herstellung eines guten Dieselöls aus Steinkohle ist noch eine weitere Steigerung des H₂-Druckes in der Gasphasestufe erforderlich.

5.2.3 H-Coal-Verfahren ^{13,17)}

Produkte der Sumpfphase-Hydrierstufe des H-Coal-Verfahrens für zwei verschiedene Kohlearten sind bereits in Tab. 5-9 angegeben und in Abschn. 5.2.1 besprochen worden. Außerdem ist bei der Besprechung des Gesamtverfahrens in Kapitel 4.2 (anhand von Abb. 4-7) das Schema der Kraftstoffveredelung schon kurz abgehandelt worden. Da das dort angegebene Verfahrensschema

allgemein auf alle Kohlehydrierprodukte - und nach einer Vorbehandlung auch auf Teere und Schwelprodukte - anwendbar scheint, soll es noch einmal ausführlicher betrachtet werden:

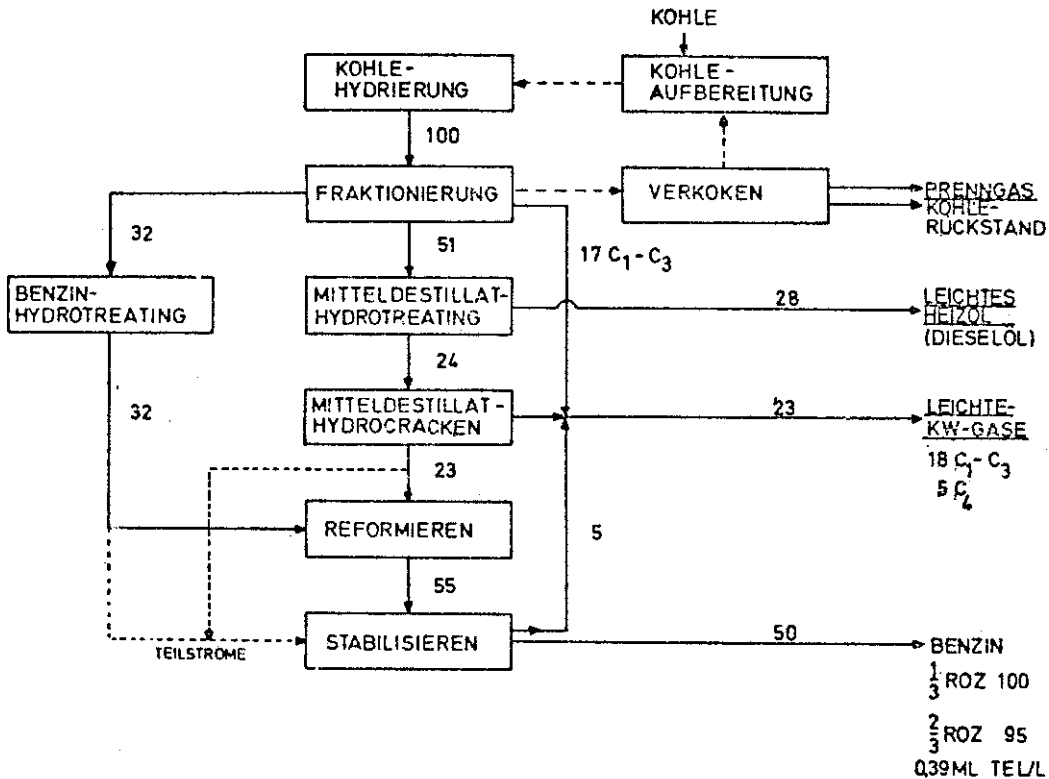


Abb. 5-5: Schema der Produktaufbereitung beim H-Coal-Verfahren 13)

Ein vereinfachtes Fließschema des H-Coal-Verfahrens gibt Abb. 5-5. Die Gasströme (außer Produktgase) sind weggelassen, und die Gasphase-Hydrierung des schweren Gasöls ist mit der Kohlehydrierung (Sumpfphase) zusammengefaßt. Aus den Angaben der HRI wurden ungefähre Mengenströme in Gewichtseinheiten berechnet. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den Mengenströmen bei der Kohlenwasserstoff-Synthese wurde auf 100 Mengenteile gasförmiger und flüssiger Kohlenwasserstoffe (hier C₁ bis 357°C) bezogen, die in der Kohlehydrierungsstufe (einschließlich der Gasphase-Hydrierung des schweren Gasöls) entstanden sind. Insgesamt wird bei den Verarbeitungsverfahren (Hydrotreating, Hydrocracken) von den Kohlenwasserstoffen 1 Gew.-% Wasserstoff aufgenommen, so daß 101 Teile Endprodukte entste-

neh. Bezüglich der Qualität des Fahrbenzins wurde eine Verteilung von 2/3 Normalbenzin (ROZ 95 mit 0,39 ml TEL/l) und 1/3 Superbenzin (ROZ 100 mit 0,39 ml TEL/l) angenommen. Nach Angaben der American Oil Co. enthält ein solches Benzin im Jahresmittel 7,2% Butane. Die gebildeten überschüssigen Butane wurden den leichten Kohlenwasserstoff-Gasen zugeschlagen.

Bei einer entsprechenden Vergrößerung der Anlagen für das Mitteldestillat-Hydrocracken und das Reformieren könnte auf eine Abnahme von leichtem Heizöl nach dem Mitteldestillat-Hydrotreating verzichtet und das Gesamtprodukt auf eine maximale Benzinausbeute gespalten werden. Aus 100 Gewichtsteilen Gesamtkohlenwasserstoffe aus der Kohlehydrierung würden sich dann 76 bis 77 Gew. Teile Fahrbenzin gewinnen lassen, bei Anfall von 24 bis 25 Gewichtsteilen leichter KW-Gase.

Hydrotreating-Anlagen arbeiten entsprechend der früheren Vorhydrierung i. a. mit Co-Mo-Al₂O₃- oder Ni-Mo-Al₂O₃-Katalysatoren in Festbettanordnung bei 350 bis 400°C und einem H₂-Druck von 50 bis 200 at. Ihre Hauptaufgabe ist die Entfernung von Heteroatomen aus den Kohlenwasserstoffgemischen. Dabei lassen sich Schwefelverbindungen in einer Stufe etwa zu 90 bis 95% entfernen, Stickstoffverbindungen dagegen nur zu etwa 70% 18).

Hydrocracker arbeiten ebenfalls meist im Festbett, bei 250 bis 450°C und 50 bis 200 at H₂-Druck mit sogenannten "bifunktionellen" Katalysatoren, die eine saure Trägerkomponente meist Al₂O₃-SiO₂ und ein Metall (Pt, Pd, Ni) oder ein Metalloxid (WO₃, MoO₃) als Hydrier-Dehydrierkomponente enthalten. Diese sauren Katalysatoren sind empfindlich gegen Vergiftung durch stickstoffhaltige Substanzen, die höchstens im ppm-Bereich im Einsatzmaterial enthalten sein dürfen 18).

Es muß deshalb bezweifelt werden, daß beim Mitteldestillat-Hydrotreating eine Stufe genügt, um den N-Gehalt von 0,1%

(s. Tab. 5-9) auf wenige ppm zu senken. Wahrscheinlich sind zwei oder drei Reaktorstufen mit zwischengeschalteter Entfernung von H_2S und NH_3 notwendig.

Ein Katalytischer Cracker (Cat-Cracker), der anstelle eines Hydrocrackers eingesetzt werden könnte, ist zur Spaltung hocharomatischer Einsatzöle wenig geeignet.

Das Reformieren dient zur Oktanzahlerhöhung des Benzins. Die meisten technischen Anlagen arbeiten im Festbett, mit $Pt-Al_2O_3$ -Katalysatoren bei 30 bis 50 at H_2 -Druck, etwa $500^\circ C$ Reaktions-temperatur und einer Raumgeschwindigkeit - bezogen auf das flüssige Einsatzprodukt - von 1 bis 3. Einsatzmaterial ist das Schwerbenzin ¹⁸⁾. Die Oktanzahlerhöhung wird, ähnlich wie beim DHD-Verfahren, hervorgerufen durch folgende Hauptreaktionen:

Dehydrieren von Naphthenen zu Aromaten und Isomerisieren der Paraffine zu stärker verzweigten Paraffinen; daneben finden in geringerem Maße noch Hydrocrack-Reaktionen und ein Dehydrocyclisieren von Paraffinen zu Aromaten statt.

Im Gegensatz zum DHD-Verfahren gibt es praktisch keine Koksablagerungen am Katalysator, und ein Regenerieren ist daher erst nach Monaten oder gar Jahren erforderlich. Die Ausbeute an flüssigem Produkt ist deutlich höher als beim DHD-Verfahren. Die HRI gibt folgende Ausbeuten an, ausgehend vom Hydrierbenzin der H-Coal-Anlage ¹³⁾:

ROZ 95 (0,39 ml TEL/l) C_5+ :96,4 Gew.%; C_1-C_4 :1,5 Gew.%;
 H_2 :2,1 Gew.%

ROZ 100 (0,39 ml TEL/l) C_5+ :90,5 Gew.%; C_1-C_4 :7,0 Gew.%;
 H_2 :2,5 Gew.%

Ein genaueres Schema der Reformier- und Stabilisier-Stufe - ausgearbeitet von der American Oil Co. - gibt Abb. 5-6. Es ist eine Aufspaltung in Leicht- und Schwerbenzin vorgesehen, wobei nur das Schwerbenzin reformiert werden soll. Eine getrennte Butan-Gewinnung erlaubt die Einstellung des Benzin-Dampfdruckes

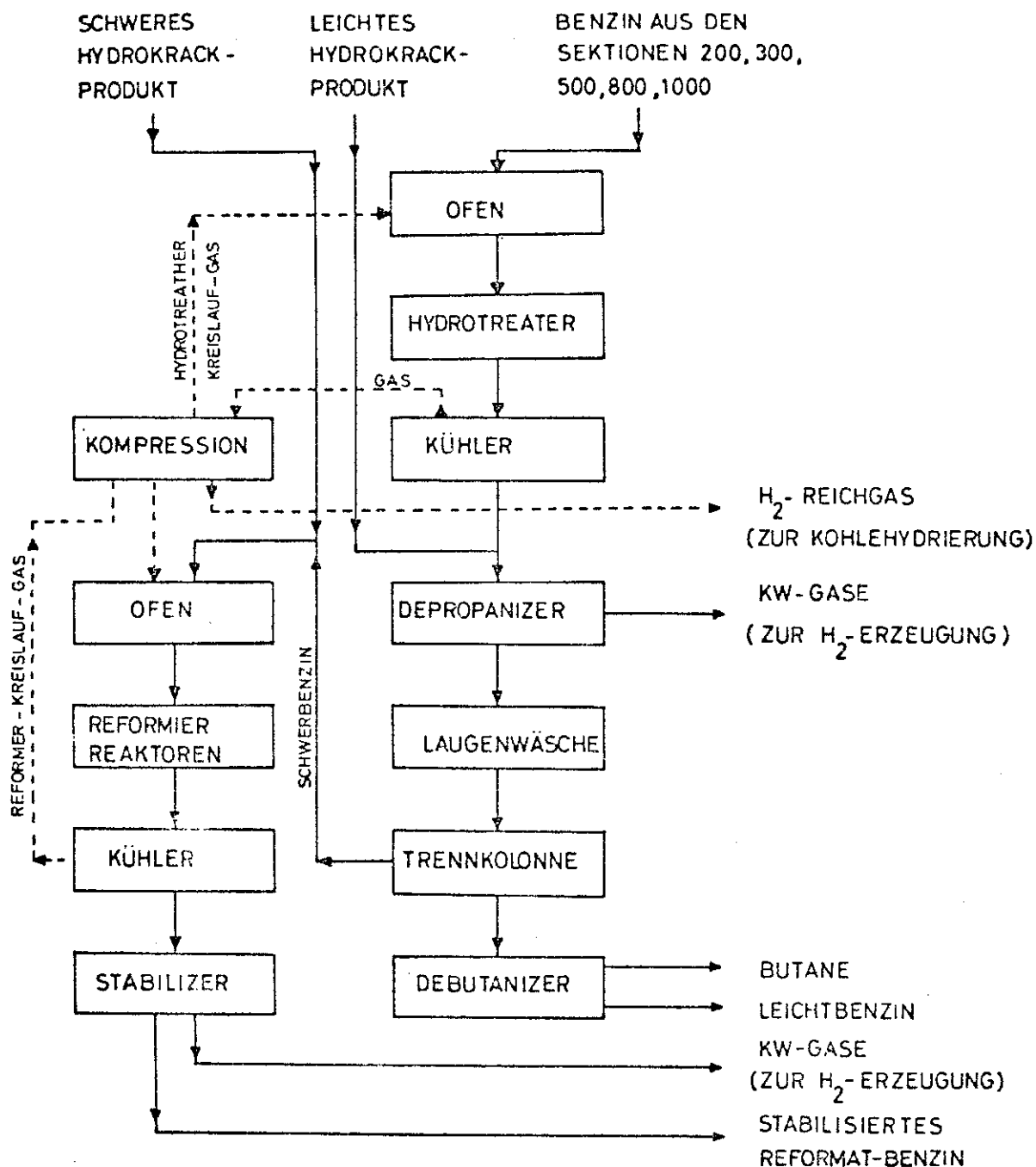


Abb. 5-6: Schema der Benzinaufbereitung beim H-Coal-Verfahren 19)

je nach jahreszeitlichem Bedarf. Eine Laugenwaschanlage beseitigt die letzten Sauerstoffverbindungen, die im Reformier als Katalysatorgift wirken könnten.

5.2.4 Consol-Verfahren 20)

Das gesamte Consol-Verfahren wurde bereits in Kapitel 4.2 behandelt. Auf die Produktaufbereitung soll hier noch einmal eingegangen werden.

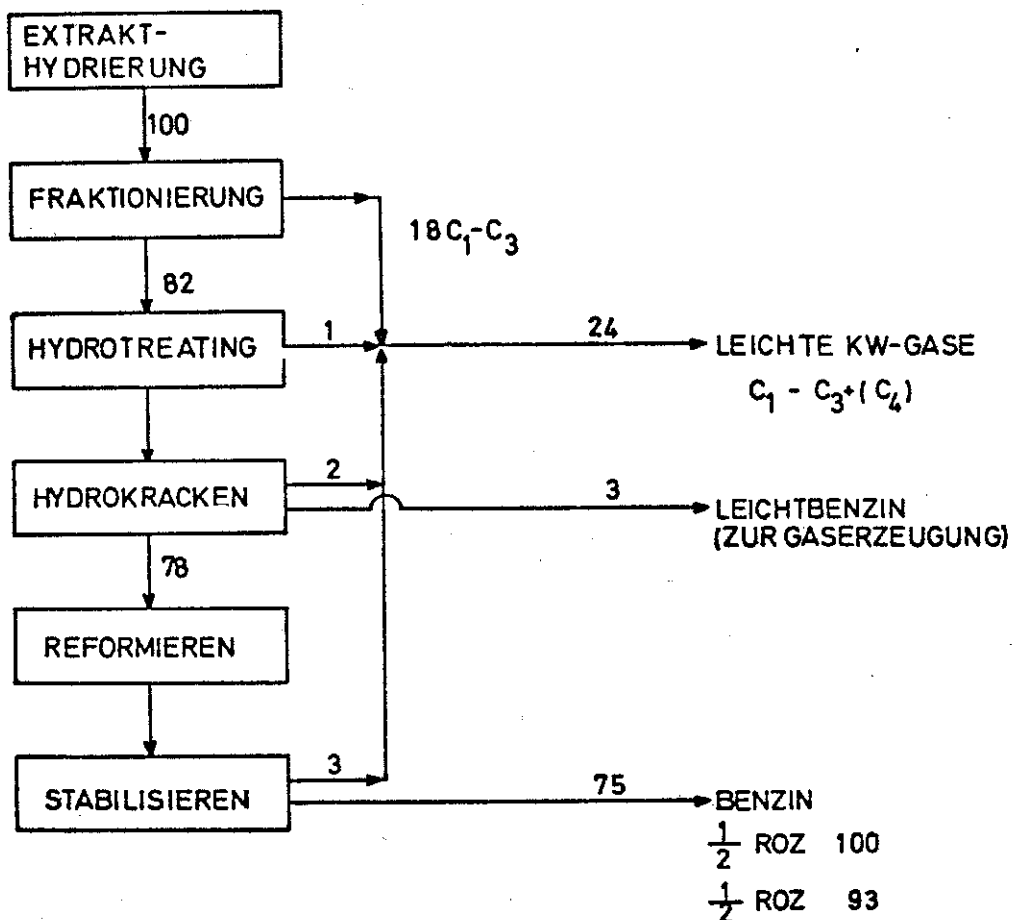


Abb. 5-7: Vereinfachtes Schema der Produktaufbereitung beim Consol-Verfahren 20)

Wie Abb. 5-7 zeigt, ist das Schema der Produktaufbereitung sehr ähnlich dem beim H-Coal-Verfahren (vergl. Abb. 5-5). Die

Hauptunterschiede sind:

- Für die Benzin- und die Mitteldestillat-Fraktion ist hier nur ein gemeinsamer Hydrotreater vorgesehen. Wahrscheinlich ist aber eine Auftrennung in zwei Produktströme wie beim H-Coal-Verfahren vorzuziehen.
- Es wird kein Mitteldestillat abgenommen und nur auf eine maximale Benzinausbeute hingearbeitet.

Wie in Abb. 5-5 sind Mengenströme in Gewichtseinheiten angegeben. Ausgegangen wird dabei von 100 Gewichtsteilen Kohlenwasserstoffen ($C_1-400^{\circ}C$), die aus der Extrakthydrierung und den vorgeschalteten Anlagen zur Produktaufbereitung gelangen.

In der Produktverteilung ergibt sich ebenfalls eine große Ähnlichkeit mit dem H-Coal-Verfahren. Die bei der Gewinnung des "Rohöls" erzeugte Menge an Kohlenwasserstoffgasen C_1 bis C_3 ist mit 17 und 18 Gewichtsteilen praktisch gleich. Auch die bei vollständiger Spaltung auf Benzin maximal gewinnbare Benzinmenge ist mit 77 bzw. 78 (75 + 3 Leichtbenzin) Gewichtsteilen im Rahmen der Fehlergrenze gleich.

Angaben über die chemische Zusammensetzung der Fraktionen oberhalb der Hexane fehlen in den Berichten über das Consol-Verfahren vollständig, nur Siedeanalysen und einige Elementaranalysen sind angegeben. Diesen, in Verbindung mit dem vergleichbaren Verhalten bei der Produktaufbereitung, kann man entnehmen, daß bereits das "Rohöl" bei beiden Verfahren ähnlich aufgebaut sein muß.

5.2.5 Das COED-Verfahren 21)

Das COED-Verfahren ist ein Kohleschwelverfahren, an das sich eine hydrierende Nachbehandlung der flüssigen Schwelprodukte anschließt. Dabei entsteht ein "Rohöl", das nach konventionellen Raffinerieverfahren zu Kraftstoffen aufgearbeitet werden kann. Der Gesamtaufbau des Verfahrens wurde bereits in Kapitel 4.2 beschrieben.

Abb. 5-8 zeigt das Schema der hydrierenden Nachbehandlung des COED-Pyrolyse-Öls. Schwierigkeiten gibt es dabei durch die hohe Viskosität des Pyrolyseöls (bei Raumtemperatur fest) und besonders durch seinen Feststoffgehalt von ca. 1% (Kohlerückstand und Asche). Möglicherweise wäre deshalb eine H-Oil-Hydrierungsanlage mit einem "bewegten Festbett" einer Festbetthydrierung vorzuziehen.

Tabelle 5-14: Eigenschaften des COED-Öls vor und nach der Hydrierung ²¹⁾

Siedegrenzen °C	Ausbeute Gew. %	Dichte g/ml	Elementaranalyse				
			C	H	S	N	O
COED-Pyrolyseöl vor der Hydrierung	-	1,07	83,7	8,6	0,2	1,0	6,5
nach der Hydrierung							
-18 - 168°	3,4	0,797	85,65	13,8	0	0,02	0,53
168 - 215°	7,5	0,848	85,87	12,5	0,17	0,25	1,21
215 - 260°	9,5	0,889	87,83	11,2	0,11	0,20	0,66
260 - 315°	15,3	0,910	86,92	12,0	0	0,21	0,87
315 - 455°	49,2	0,943	87,27	12,0	0	0,20	0,53
Rückstand	12,8	-	88,54	10,3	0	0,42	0,74
Verlust	2,5	-	-	-	-	-	-

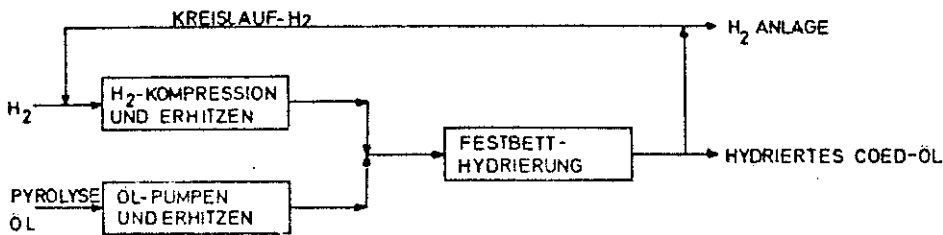
Tabelle 5-14 gibt Eigenschaften des COED-Öls vor und nach der Hydrierung. Das COED-Pyrolyseöl, als Ausgangsmaterial der Hydrierung, hat einen hohen Gehalt an Stickstoff- und Sauerstoff-Verbindungen (hauptsächlich in Form von Phenolen). Bei der Festbetthydrierung, die bei 380°C, 206 at und einer Raumgeschwindigkeit von 1 Vol KW/Vol Kat/h mit einem Ni-Mo-Katalysator arbeitet, werden etwa 90% des Schwefels und Sauerstoffs und etwa 75% des Stickstoffs entfernt. Tabelle 5-14 gibt weiterhin Ausbeuten, Dichten und Elementaranalysen der einzelnen Produktfraktionen der Hydrierung. Auch das hydrierte COED-Öl ist noch weitgehend aromatisch: So hat bei einem

anderen Analysenbeispiel das Benzin bis 168°C einen Aromatengehalt von 27 Gew.%, neben 3% Olefinen und 70% gesättigten KW; die Hauptfraktion von 260 bis 450°C hat einen Aromatengehalt von 89 Gew.%.

Dieses hydrierte COED-Öl soll normalerweise über eine Pipeline an eine Raffinerie abgegeben und dort als "Rohöl" eingesetzt werden. Es enthält jedoch noch einen verhältnismäßig hohen Anteil an Sauerstoffverbindungen in Form von Teersäuren und besonders in den niedrigen Fraktionen ungewöhnlich viel Schwefel und Stickstoff. Deshalb schlägt die Atlantic Richfield Co. nach der Hydrierung (Abb. 5-8 a) noch eine Laugenwäsche zur Entfernung der "Teersäuren" und ein Hydrotreating der Benzinfraktion vor.

Das "Rohöl" kann dann nach gleichem Schema wie bei der H-Coal-Anlage (Abb. 5-5) auf Benzin und eventuell Heizöl verarbeitet werden.

a) FMC-Konzept



b) Atlantic Richfield Company

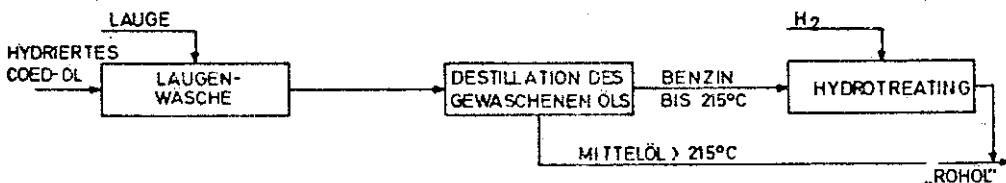


Abb. 5-8: Schemata zur Herstellung von "Rohöl" aus COED-Öl 21)

5.3 Raffination der Rohprodukte der Kohlenwasserstoff-Synthese zu marktgerechten Kraftstoffen

5.3.1 Allgemeines

Bei der Kohlenwasserstoff-Synthese ist die Zusammensetzung der Produkte, im Gegensatz zur Kohlehydrierung, nicht von der eingesetzten Kohle abhängig. Ein weiterer Unterschied besteht in der Art der Entfernung der Heteroatome:

Die Sumpfphaseprodukte der Kohlehydrierung müssen vor den eigentlichen Veredelungsverfahren (Hydrokracken, Reformieren), meist mehrstufig, durch katalytische Druckhydrierung von Schwefel-, Stickstoff- und Sauerstoff-Verbindungen befreit werden.

Bei der Synthese erfolgt die S- und N-Reinigung wesentlich einfacher und vollständiger auf der Stufe des Synthesegases. Die Syntheseprodukte enthalten somit keine S- und N-Verbindungen. Sauerstoffhaltige Verbindungen werden z.T. mit der wässrigen Phase von den Kohlenwasserstoffen abgetrennt, zum anderen Teil bei 400°C an Al_2O_3 durch Dehydratisieren und Decarboxylieren in Kohlenwasserstoffe überführt.

Die Raffination der Rohprodukte der Synthese zu Kraftstoffen wird dadurch sehr erleichtert, daß Verbindungen mit Schwefel und Stickstoff in diesen Produkten nicht auftreten. Auch die katalytische Umwandlung der bei der Synthese bzw. bei den nachgeschalteten Raffinationsverfahren entstehenden Kohlenwasserstoffgase zu H_2 bzw. Synthesegas ist hier wegen der Abwesenheit von S-Verbindungen wesentlich erleichtert gegenüber den entsprechenden S-haltigen Gasen bei der Hydrierung.

Weiterhin unterscheiden sich Hydrierung und Synthese durch die chemische Natur der gebildeten Kohlenwasserstoffe. Bei der Hydrierung entstehen in höherem Maße cyclische Verbindungen (Naphthene und Aromaten), bei der Synthese dagegen überwiegend Aliphaten (Paraffine und Monoolefine). Aus stark olefinischen Syntheseprodukten läßt sich in Kombination mit einer

Polymerisation oder Alkylierung der niedrigen Olefine ein gutes Motorenbenzin gewinnen; für weitgehend paraffinische Syntheseprodukte ist dazu eine tiefgreifende Raffination erforderlich. Ohne wesentliche Nachbehandlung ergeben Syntheseprodukte hochwertige Dieselöle. Durch katalytisches Hydrieren des Olefinanteils lassen sich aus der entsprechenden Syntheseprodukt-Fraktion Flugturbinenkraftstoffe für Überschallflug herstellen; eine an bifunktionellen Katalysatoren gleichzeitig mit der Hydrierung verlaufende Isomerisierung ist wünschenswert wegen der damit verbundenen Kristallisationspunkt-Erniedrigung des entstehenden Paraffin-Gemisches. Besonders hochwertige Düsenkraftstoffe können in guter Ausbeute durch Hydrokracken höhersiedender Syntheseprodukt-Fractionen gewonnen werden. Als weitere Basis für Überschall-Flugkraftstoffe kommen Oligomere der C_3 - und C_4 -Olefine in Frage. Diese Olefine fallen bei der Synthese und besonders bei der Flugstaub-Variante in hoher Konzentration an (s. Tab. 5-15).

Produkte der Kohlehydrierung enthalten einen hohen Aromaten-Anteil und sind daher i.a. als Flugturbinenkraftstoffe nicht brauchbar.

Die Zusammensetzung der Syntheseprodukte u.a. bezüglich Siedeverlauf und Paraffin-Olefin-Verhältnis läßt sich weitgehend steuern durch Veränderungen des Katalysators, über das $CO-H_2$ -Verhältnis und über die Reaktionsbedingungen. Hier soll jedoch nur die Weiterverarbeitung der Produkte diskutiert werden, die bei den in Südafrika großtechnisch angewandten Verfahrensvariationen der Mitteldrucksynthese an Eisenkatalysatoren, bei der Flugstaub-Synthese und der Festbett-Synthese entstehen 22).

Tabelle 5-15 gibt die Mengenverhältnisse der Produkte an, die nach den beiden Synthesevarianten in Südafrika (Sasol) erzeugt werden.

Tabelle 5-15: Zusammensetzung der Produkte der Festbett und Flugstaub-Synthese 23)

Produkt-Fraktion	Festbett		Flugstaub	
	Gew. %	Olefin-Anteil Gew. %	Gew. %	Olefin-Anteil Gew. %
C ₁	8,6	-	13,8	-
C ₂	3,3	19,4	9,8	41,8
C ₃ -C ₄	10,7	~58,0	27,5	~77,0
Benzin (C ₅ -C ₁₁)	23,8	~50,0	31,9	~70,0
Mittelöl	14,7	~40,0	2,5	~60,0
Schweröl u. Gatsch	9,1		2,5	
Festparaffin	26,4		-	
Alkohole und Ketone	3,4		10,4	
Organ. Säuren	Spuren		1,9	

Beim Flugstaub-Verfahren liegt das Maximum der Produkt-Verteilung im Benzin-Bereich, beim Festbett-Verfahren beim Festparaffin. Auch weisen die Aliphaten beim Flugstaub-Verfahren einen deutlich höheren Verzweigungsgrad auf als beim Festbettverfahren, bei dem 90 bis 95% der Aliphaten geradkettig sind. Naphthenische und aromatische Kohlenwasserstoffe treten in den Produkten der Festbettsynthese nur in sehr kleinen, in den Produkten der Flugstaubsynthese dagegen in erheblich größeren Mengen auf. Auf Grund dieser Unterschiede weist der Benzinschnitt des Flugstaubproduktes eine wesentlich höhere Oktanzahl auf als der des Festbettproduktes. Um zu einem marktgerechten Motorbenzin zu kommen, muß jedoch die Oktanzahl bei beiden Verfahren deutlich gesteigert werden.

5.3.2 Flugstaub-Synthese 22,23)

Ein vereinfachtes Schema der Produktaufbereitung bei der Flugstaub-Synthese gibt Abb. 5-9.

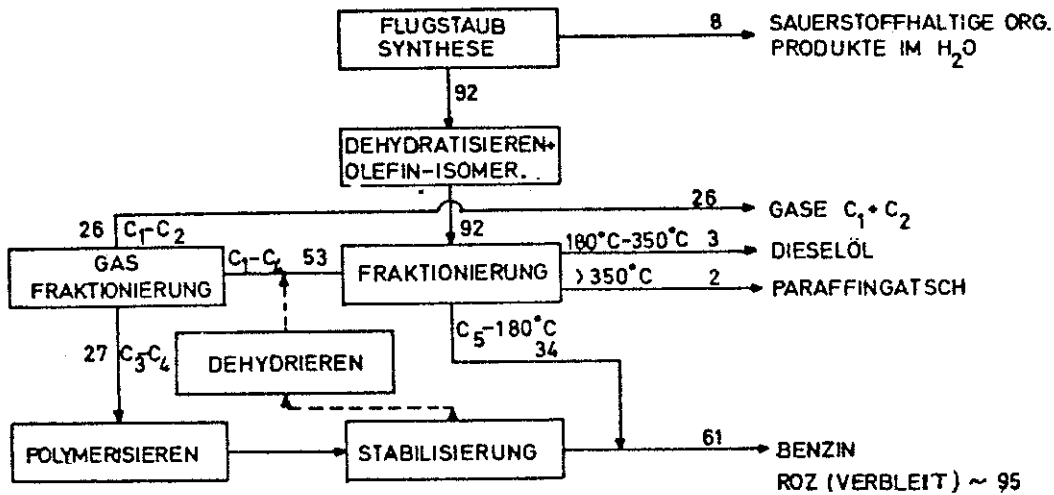


Abb. 5-9: Schema der Produktaufbereitung bei der Flugstaub-Synthese

Die einzelnen Mengenströme sind in Gewichtseinheiten angegeben. Dazu wurde die Summe der bei der Synthese entstandenen Kohlenwasserstoffe und der sauerstoffhaltigen Produkte gleich 100 gesetzt.

Der größte Teil der O-haltigen Produkte ist wasserlöslich und wird mit der wässrigen Phase abgetrennt. Diese wasserlöslichen Reaktionsprodukte werden destillativ gewonnen. Sie bestehen zu über 80% aus Alkoholen, davon allein 55% Äthanol. Die Alkohole können als Nebenprodukte abgegeben oder dem Benzin zur Erhöhung der Ausbeute und der Oktanzahl zugemischt werden.

Die öllöslichen, sauerstoffhaltigen Produkte werden bei 400°C an Bauxit durch Dehydratisieren und Decarboxylieren weitgehend in Kohlenwasserstoffe überführt. Gleichzeitig erfolgt unter diesen Bedingungen eine Isomerisierung der zunächst weitgehend endständigen Doppeldbindungen der Olefine (75% α -Olefine) zur Molekülmitte hin, womit eine deutliche Oktanzahlerhöhung verbunden ist (vergl. 5.1.1).

Bei der destillativen Auftrennung bilden die Kohlenwasserstoffe C_1 bis C_4 die größte Fraktion, daneben fallen wenig Diesel-

öl und Paraffingatsch und eine größere Benzinfraktion an. Methan, Äthan und Äthylen werden i.a. in der Gasreformieranlage zu Synthesegas umgesetzt. Äthylen kann aber auch als wertvolles Nebenprodukt gewonnen werden.

Die C₃- und C₄-Fraktion besteht zu etwa 77% aus Olefinen. Diese werden über einem "festen" Phosphorsäurekatalysator (H₃PO₄ auf Kieselgur) zu Benzin mit einer ROZ von 95 bis 99 (unverbleit) und einer MOZ von 82 bis 84 di- oder trimerisiert. Das stark ungesättigte Polymerisat weist damit eine hohe "sensitivity" auf. Typische Reaktionsbedingungen der "Polymerisation" sind: Reaktionstemperatur 175-225°C, Druck 30 bis 80 at; der Umsatz bezogen auf die Einsatzolefine beträgt 90 bis 97 Gew. % 18).

Durch eine zusätzliche Dehydrieranlage, die bei 550 bis 600°C mit Chromoxid auf Aluminiumoxid als Katalysator arbeitet, läßt sich die Benzinausbeute um etwa 5% vergrößern.

Werden Butene und Propen als Nebenprodukte abgezogen, verschlechtert sich die Benzinausbeute und -qualität.

Bezogen auf das C₃+ -Produkt der Flugstaub-Synthese ergibt sich eine Ausbeute an Motorenbenzin mit einer ROZ 95 (verbleit) von 82 Gew.%. Sie läßt sich durch Alkoholzugabe aus den sauerstoffhaltigen Produkten weiter erhöhen.

Die Erfahrung in Südafrika zeigt, daß die Stabilität dieses stark monoolefinischen Benzins gut ist. Sollte trotzdem eine Hydrierung dieses Produktes gefordert werden, wobei die Oktanzahl stark absinkt, so ist auch bei weitgehender Paraffin-Isomerisierung noch eine teilweise Aromatisierung des Produktes erforderlich, wie sie beim Festbett-Syntheseprodukt besprochen wird.