

NEUERE HYDRIERPROZESSE UND DEREN BEDEUTUNG FÜR DIE ERDÖLVERARBEITUNG IN GEGENWART UND ZUKUNFT

Von

F. PASS

Technische Hochschule, Wien

Einleitung

Die Grundlagen der heute in der Erdölindustrie weltweit in Verwendung stehenden Hydrierprozesse gehen zurück auf die Entwicklung der Ammoniak (Haber—Bosch), Methanol (Bergius—Pier) und Fischer-Tropsch Synthese und insbesondere die Hochdruckhydrierung der Braunkohlen (Pier) in Sumpf- und Dampfphase, die später auch auf Extrakte und Schweröle ausgedehnt wurde.

Die Erdölindustrie hat diese Verfahrensentwicklung erst verhältnismäßig spät aufgegriffen. 1940 entstand eine erste Versuchsanlage in Baton Rouge zur destruktiven Hydrierung von Erdölfractionen. Eine ausreichende Wirtschaftlichkeit konnte damals wegen der hohen Kosten des Wasserstoffs nicht erzielt werden, so daß während der Kriegsjahre großtechnisch nur die Hydrierung des Isooktens zur Ausführung kam. Ab 1950 setzte eine stürmische Entwicklung für Hydrierprozesse im Produktionsablauf von Raffinerien wegen des Verfügbarwerdens steigender Mengen von Überschußwasserstoff aus dem Reformieren ein, die bis heute keinesfalls abgeschlossen ist. In den Jahren seither hat die katalytische Hydrierung mit molekularem Wasserstoff einen festen Platz in der Anlagenausstattung moderner Raffinerien gefunden. Es werden Prozeßabläufe mit unterschiedlichen Hydrierintensitäten benützt, entweder um klassische Raffinationsstufen einer chemischen Behandlung an vielen Produkten zu ergänzen oder abzulösen, wofür überwiegend der in den Raffinerien anfallende Wasserstoff, ohne Feinreinigung mit verhältnismäßig niederem Wasserstoffpartialdruck und bei geringer Wasserstoffaufnahme ausreichend ist. In der derzeit laufenden Entwicklung solcher Hydrierprozesse erfolgt neuerdings ein weitreichenderer chemischer Eingriff in die Molekülzusammensetzung des Ausgangsstoffes Erdöl bei höheren und hohen Wasserstoffpartialdrucken und ebenfalls weitaus höherer Wasserstoffaufnahme.

2. Reaktionsweise der Hydrierung — Übersicht

Der Reaktionsmechanismus der katalytischen Hydrierung wird ähnlich den meisten anderen katalytischen Veredelungsprozessen der Erdölverarbeitung (Cracken, Reformieren, Isomerisieren, Alkylieren) beherrscht von den

Vorstellungen über die Bildung und Folgereaktionen des Carbonium C—Atoms in Kohlenwasserstoffen. Zu unterscheiden sind

- Additionsreaktionen von Wasserstoff an Bindungssysteme,
 - Hydrierende Spaltung (Hydrocracken) von Molekülbindungen,
- doch ist für den großtechnischen Ablauf eine Trennung oftmals nicht eindeutig möglich, da Überlagerungen im Reaktionsablauf eintreten.

2.1 Addition

— Dreifach Bindungen lagern unter milden katalytischen Bedingungen 2 Mole Wasserstoff je dreifach Bindung an. Bei streng selektiven Bedingungen kann die Reaktion bei der Zwischenverbindung (Olefin) unterbrochen werden.

— Doppelbindung zeigt glatte Addition bei niedrigen Wasserstoffpartialdrucken.

— Diolefine lagern bei milden Hydrierbedingungen Wasserstoff an, bei Wasserstoffmangel entstehen Monoolefine.

— Aromatenringe erfordern schärfere Hydrierbedingungen zur Addition, so daß jegliche olefinische Doppelbindung vorher abgesättigt ist. Gleichzeitig werden oftmals längere Seitenketten abgespalten, was durch aktivere Katalysatoren, tiefere Reaktionstemperaturen und höhere Wasserstoffpartialdrucke vermieden werden kann.

— Carbonylverbindungen werden unter milden Hydrierbedingungen zu Alkoholen und weiter zu Kohlenwasserstoffen hydriert.

— Ester/Carbonsäuren sind durch selektive Hydrierung in Alkohole umzuwandeln, was bei der technischen Herstellung von Fettalkoholen aus natürlichen Fetten oder Fettsäuren benützt wird.

— Heterocyclen mit O, N oder S als Heteroatom führen unter milden Hydrierbedingungen zu gesättigten Ringen, bei schärferen Reaktionsbedingungen erfolgt Ringöffnung.

2.2. Spaltung

— Molekülbindungen, die unter anschließender Addition von Wasserstoff an den Bruchstellen gelöst worden sind —

C—S Hydrodesulfurisation zu Kohlenwasserstoff und Schwefelwasserstoff, zutreffend sowohl für Merkaptane, Sulfide und Disulfide wie Thiophene, unabhängig von der Bindungsart in der Schwefel vorliegt.

C—N Pyridin und Pyrrolringe werden zu Ammoniak und die entsprechenden Kohlenwasserstoffe aufgesprengt. Amine sind relativ beständig, Amide werden zu Aminen hydriert.

C—X Halogene in organischer Bindung werden an Hydrierkatalysatoren als Wasserstoffverbindung freigesetzt, wodurch Gefahr von Korrosionen

durch hochprozentige Säure in Hochdruckseparatoren eintritt. Andererseits läßt sich gerade diese Spaltreaktion zur Azidisierung von Katalysatoren (Reformieren) durch Zuführen von organischen Chlorverbindungen verwenden.

C—M derartige Bindungen werden in Metall und Kohlenwasserstoff gespalten. Als Beispiele können Bleitetraalkyle, Borester oder Komplexverbindungen gelten.

C—C Paraffine, Cycloparaffine und Aromaten werden je nach Kettenlänge und Substitutionsgrad unter Abspaltung von Substituenten, Molekülfragmenten (Demethylierung) und Ringöffnung über hydroaromatische oder gemischt kondensierte Ringsysteme gespalten. Die Reaktionsprodukte haben geringere Molekülgröße, höhere Stabilität unter Prozeßbedingungen und einen höheren Wasserstoffgehalt. Abb. 1, Tab. I.

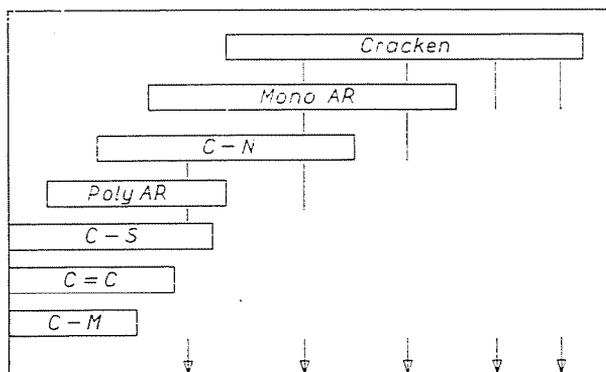


Abb. 1. Hydrierung. Schema der Intensität

Tabelle I Hydrierreaktionen. Reaktionswärmen

Typische Hydrierreaktionen groß- technischer Prozesse	Reaktionswärmen kcal/m ³ Wasserstoff- aufnahme
Hydrocracken	— 525
Desulfurisation	— 600
Addition Doppelbindung	—1325
Dehydrierung (H ₂ Abgabe)	+1325
Addition Monoaromaten	— 715

(Nach GALBREATH—VAN DRIESEN WPC 1971, Vol. 4, 129)

2.3. Selektive Hydrierung

— Partielle Hydrierung des Einzelmoleküls oder bevorzugte Hydrierung bestimmter funktioneller Gruppen in Gegenwart anderer. Ein selektiver Ablauf wird erreicht durch Wahl eines geeigneten Katalysators (geringere Akti-

vität durch chemische Modifikation oder Verdünnung durch Träger) und bestimmter Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur, Wasserstoffpartialdruck, Verweilzeit, Wasserstoffverbrauch).

2.4. Katalysatoren

Hydrierkatalysatoren sind meistens Mischkatalysatoren mit hydrierend wirkenden Metallen auf Trägern. Promotoren wirken einer Deaktivierung entgegen. Die bekanntesten Typen sind Co/Mo, Ni/W, Rein-Nickel und Palladium. Wesentlich für großtechnischen Einsatz sind die Erhaltung ausreichender Aktivität über möglichst lange Produktionsperioden und die Regenerierbarkeit im Katalysatorbett.

3. Großtechnische Hydrierprozesse

Die wichtigsten Hydrierprozesse —

- 3.1. Hydrofinishing/Hydrodesulfurisation (mild)
- 3.2. Hydrotreating (scharf)
- 3.3. Hydrocracken (Spaltung)
- 3.4. Selektive Hydrierung

sollen für einige typische Produkte in den Auswirkungen auf charakteristische Anwendungseigenschaften erläutert werden.

Tabelle II Übersicht Hydrierprozesse — Erdölverarbeitung/Grundstoffe Petrochemie

- *Hydrofinishing/Hydrodesulfurisation* (mild)
 - Destillatbenzin
 - Kerosen/ATK
 - Gasöl
 - Vakuumdestillat
 - Schmierölsolvate
- *Hydrotreating* (scharf)
 - Catecrackeinsatz
 - Crack Gasöl/Cycleöl
 - Coker Gasöl
- *Hydrocracken*
 - Destillate (LPG, Benzin, Kerosen und Gasöl)
 - Rückstände (schwefelarmes Heizöl)
- *Selektive Hydrierung*
 - Acetylen in C₂/C₃
 - Pyrolysebenzin
 - Aromaten

3.1. Hydrofinishing/Hydrodesulfurisation

3.1.1 Destillate

Destillatbenzine in verschiedenen Fraktionen (Leichtbenzin SB/90 oder Gesamtbenzin SB/175) werden zur Erniedrigung des Schwefelgehaltes, Erhöhung der Lagerstabilität, Verbesserung des Geruches bei direkter Verwendung als Kraftstoffkomponente, einer Hydrierung unterworfen. Höhere Reinheit, damit verbesserte Eignung wird erzielt für die Herstellung von Kohlenwasserstofflösungsmitteln und Einsatz in Spaltanlagen. Schweres Destillatbenzin (Fraktion 90/180 oder 65/175) wird hydriert zum Entfernen der Spurenelemente (N, As, S, Fe und Pb) zum Schutze von Edelmetallkatalysatoren beim Reformieren.

Petroleum (Kerosen) im Siedebereich etwa 170/230 zur Erniedrigung des Schwefelgehaltes auf unter 10 ppm, Entfernen der Fremdelemente im Spurenbereich, Erhöhung der thermischen Stabilität, Verbesserung von Farbe, Geruch und Brennfähigkeit bei Verwendung als Flugturbinenkraftstoff.

Gasöl. Bei Destillat-Gasölen im Siedebereich 230/350 werden durch Hydrierung der Schwefelgehalt auf unter 0,5 Gew. % erniedrigt, eine Verbesserung der Farbe und Farbstabilität und ein Entfernen unerwünschter Verunreinigungen erzielt.

Crack-Gasöle oder Cycleöle werden einer Hydrierung unterworfen, wodurch neben Erniedrigung des Schwefelgehaltes, insbesondere des Gehaltes an höheren Mercaptanen, eine Verbesserung in Geruch, Lagerstabilität und Farbe, dadurch Eignung als Komponente für Dieselkraftstoffe und Haushaltsheizöle (Verbesserung der Brenneigenschaften) erreicht wird.

Die Verfahrensbedingungen für diese Gruppe von Hydrierprozessen sind in heutiger Ausführung weitgehend optimal — Druck 20–70 atü, Temperatur 340–400°C, Verweilzeit 0,5–1,0, Wasserstoffverbrauch je nach Einsatz niedrig, Katalysator Co/Mo auf Aluminiumoxid. Tab. III.

Tabelle III Prozeßbedingungen

Prozeßbedingungen		Normal	Verringerter H ₂ Verbrauch
Reaktordruck	atü	10–12	20–30
Reakt. Temp.	°C	350–390	390–410
Temp. Gefälle Cat.	°C	3–8	bis 10
LSV	h-1	2–4	bis 2,5
Gas Zirk. (je m ³ Einsatz)	m ³ /h	350–500	400–500
H ₂ in Recycle-Gas	%Vol	75–90	75–90
H ₂ S in Recycle-Gas	%Vol	0,1	0,1
Cat. Laufzeit (Reg. Zyklus)	mo	12–18	bis 12
H ₂ Verbrauch	%Gew	bis 0,6	0,3

Eine weitere Verbesserung der Wirtschaftlichkeit dieser Flüssigphase-Verfahren ist noch möglich, wenn es gelingt, niedrigere Temperaturen und Drucke durch aktivere Katalysatoren bei gleichen Standzeiten zu erreichen, ohne in den Betriebsergebnissen Einbußen in Kauf zu nehmen. Der Vorteil derartiger HDS-Prozesse liegt in höherer Flexibilität des Produktionsablaufes einer Raffinerie hinsichtlich Schwefel im Rohöleinsatz auf Produkte mit verhältnismäßig niedrigen Schwefelgrenzwerten in den Auslieferungsspezifikationen für Dieselkraftstoff, Haushaltsheizöl und Rückstandsheizöle. Durch Hydrierung wird eine weitreichende Verbesserung qualitätsbestimmender Eigenschaften mit tragbaren Kosten und in weitgehend quantitativer Ausbeute erzielt. Beide Zielsetzungen werden in Zukunft für den Absatz von Erdölprodukten noch weitaus größere Bedeutung erlangen.

Vakuumdestillate (Schmierölestillate). Hydrofinishing kann zum Entfernen der Fremdelementverunreinigungen, zum Aufhellen der Farbe und Erzielen einer ausreichenden Farbstabilität bei gleichzeitiger Verstärkung der Fluoreszenz herangezogen werden. Der Gehalt an Schwefel und Stickstoff im Einsatz bleibt weitgehend unverändert, ebenso die Komponentenstruktur einschließlich Aromatenanteil. Die Viskosität wird geringfügig gesenkt, der Viskositätsindex bleibt gegenüber dem Einsatz unverändert. Hingegen tritt eine wesentliche Verbesserung der Grenzflächeneigenschaften ein.

In solcher Verfahrensdurchführung (Bedingungen Druck 20–30 atü Wasserstoff, 300–340°C, LSV 0,5, geringer Wasserstoffverbrauch), werden Raffinate praktisch verlustlos hergestellt. Die Vorteile gegenüber der früher geübten Säureraffination liegt im wesentlichen darin, daß keine Abfallprodukte und die damit verbundene Schwierigkeit der Beseitigung (Säureharz) auftreten. Es stellt ein ideales Nachbehandlungsverfahren bei Solvaten aus der Lösungsmittlextraktion zu Neutral-Grundölen für die Herstellung hochwertiger Industrie- und Automotiv-Schmierölen dar. Eine ähnliche Verfahrensdurchführung läßt sich bei Festparaffinen nach Vorreinigung oder Fraktionierung anwenden und erzielt hochwertige Produkte mit vorzüglichen und äußerst stabilen Farben.

3.2 Hydrotreating

Vakuumdestillate als Catcrackeinsatz. Die hydrierende Vorbehandlung des Catcrackeinsatzes bietet die Möglichkeit, Vakuumdestillate mit extrem hohen Siedenden oder entasphaltrierte Rückstände auf dem katalytischen Cracker zu Benzin aufzuarbeiten. In Konkurrenz hierzu steht volles Hydrocracken, im Einzelfall entscheidet zwischen beiden Verfahrenswegen die günstigere Wirtschaftlichkeit. In dieser Prozeßführung werden kondensierte 2- bis 4-Ringaromaten entfernt, welche potentielle Koksbildner sind und durch Abscheiden am Katalysator der Benzinbildung entgehen. Überdies ist die ge-

bildete Menge Koks am Katalysator kapazitätsbegrenzend für Catcrackanlagen. Gleichzeitig werden Heteroatome und Spurenmetalle entfernt oder zumindest erniedrigt (Stickstoff, welcher Katalysatoraktivität vermindert und Spurenmetalle, die zu rascher Deaktivierung führen), und die Spaltbarkeit des Einsatzes wird merklich verbessert. Durch Vorbehandlung solcher Art sind Mehrausbeuten an Benzin von 3–5% erzielbar. Tab. IV.

Tabelle IV Hydrotreating
Catcrackeinsatz

	Gasöl schwefelreich		Visbreaker Gasöl	
	Einsatz	Produkt	Einsatz	Produkt
Ausbeute (%Vol auf Einsatz)		102		100
Bi (%Vol auf Einsatz)		5,5		0
— H ₂ Verbrauch m ³ /to		55		42
— Entschwefelungsgrad %		92		78
<i>Gasöl</i>				
d/15	0,9049	0,8746	0,9060	0,8912
Sieverhalten				
Siedebeginn	228	226	263	243
50 %Vol	393	351	505	506
90 %Vol	540	502	592	592
95 %Vol	563	545	604	602
Schwefel %Gew	2,66	0,24	0,72	0,16
Stickstoff %Gew	0,09	0,04	0,16	0,16
RCR	0,81	0,13	1,50	0,67
Metalle				
Ni + V ppm	45	>0,05	30	>0,05

Vakuumdestillate für die Schmierölherstellung. Scharfes Hydrieren bietet die Möglichkeit einer Herstellung von hochwertigen Grundölen mit höchstem VI (100 oder 125 bis 140) auf paraffinischen Destillaten ohne Solventextraktion (Bedingungen — 120–150 atü Wasserstoff, 340–360°C, LSV 0,5–2,0, Cat Ni/Mo oder Co/Mo auf neutralem Träger). Die Prozeßführung ist steuerbar in zwei Richtungen — bei höheren Drucken und höherer Katalysatorselektivität erfolgt Wasserstoffaddition an aromatische Ringe und Entfernen der Nichtkohlenwasserstoffanteile. Solche Produkte haben ausgezeichnete Farben, hohe Beständigkeit, VI etwa 100 (so wie konventionelle Neutral-Grundöle) oder schärfere Prozeßfahrweise mit Struktureingriff an der Grenze zum Hydrocracken, wobei Schwefel/Stickstoff/Metalle vollständig entfernt

werden. Es erfolgt weitgehende Ringöffnung und natürliche VI-s von 125—140, somit Einsparung von polymeren VI-Verbesserern bei der Herstellung von Mehrbereichsmotorenölen.

3.3 Hydrocracken

Der Zuwachs an Hydrocrack-Produktionskapazität ist weltweit in den letzten Jahren stark angestiegen. Die Einsatzprodukte reichen von Leichtbenzin bis zu Vakuumrückständen. Jedes Verfahren ermöglicht in spezieller Prozeßführung eine Anpassung an die Produktionsstruktur. Die Wirtschaftlichkeit ist noch immer entscheidend beeinflußt von Verfügbarkeit und Kosten des Wasserstoffs und den Erlösen für die hergestellten Produkte. Es steht ein größeres Angebot von verschiedenen Verfahren zur Auswahl, wovon die meisten bereits in großen Betriebsanlagen eine mehrjährige Bewährung hinter sich haben. Jeder Prozeß ist mit seinen Verfahrensbedingungen rund um einen spezifischen Katalysator entwickelt, meistens werden Festbettreaktoren im downflow Betrieb verwendet, nur der H-Oil Prozeß verwendet einen speziellen Reaktor mit bewegtem Katalysatorbett. Durch den dynamischen Auftrieb erfolgt eine Vergrößerung der Katalysatorschüttung über das Eigenvolumen hinaus, womit gute Anpassung an isotherme Reaktionsbedingungen, wenig Druckaufbau und eine geringe Belegung mit Koks, selbst bei schwersten Rückstandsölen als Einsatz erzielt werden.

Reaktionsbedingungen und Katalysatoren sind für den Betriebsfall des Hydrocrackens von Destillaten und Rückständen grundsätzlich verschieden (Destillate vorwiegend Nickel/Wolfram, für Rückstände Mo/Co auf speziellen Trägern). Tab. V.

Tabelle V Zusammensetzung typischer Hydrocrack-Katalysatoren

Rückstände			Destillate		
Träger:	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	99/1	Träger:	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	25/75
MoO ₃	%Gew	15,0	Ni	%Gew	6,0
CoO	%Gew	3,5	W	%Gew	19,0
Oberfläche	m ² /g	400	Oberfläche	m ² /g	175
Porenvolumen	cm ³ /g	0,75	Porenvolumen	cm ³ /g	0,33

(Nach GALBREATH—VAN DRIESEN [7])

Der Verfahrensablauf kann ein- oder zweistufig gestaltet werden, je nach Einsatz und Produktionsziel — etwa von schweren Destillaten ausgehend, die Herstellung in maximaler Ausbeute von entweder LPG und Ben-

zin oder Mitteldestillaten erfolgen oder für einen anderen Fall, ausgehend von Rückständen die maximale Reduktion des Schwefelgehaltes für eine Verwendung als Heizöl angestrebt werden. Die einstufige Fahrweise erfordert Katalysatoren mit hoher Verträglichkeit für Stickstoff und Schwefel, in neuester Zeit

Tabelle VI Hydrocracken
Unicracking JHC (einstufig)
Benzinfahrweise

<i>Einsatz</i>		
d/15		0,879
<i>Siedeverhalten</i>		
SB/SE		165/450
10 %Vol		263
50 %Vol		330
90 %Vol		402
Schwefel %Gew		0,66
N ges ppm		230
<i>Ausbeuten</i>		
iC4	%Vol	12,9
nC4	%Vol	7,3
C5— 82	%Vol	32,7
82/205	%Vol	69,4
Σ C4 +	%Vol	122,3
H ₂ Verbrauch	m ³ /te	340
<i>Eigenschaften</i>		
		C5/82
d/15		0,663
RON (0,80 g Pb/1 TEL)		99,5
MON (0,80 g Pb/1 TEL)		102,1
		82/205
		0,770
		84,9
		82,4

(Nach BARAL—HUFFMANN [5])

etwa Nickel/Wolfram auf Zeolitträger. Die zweistufige Fahrweise verwendet Hydrotreating als erste Verfahrensstufe mit einem Katalysator niedriger Acidität zur Entfernung von Stickstoff und Schwefel aus dem Einsatz mit nachgeschaltetem eigentlichen Hydrocracker, unter Verwendung saurer Katalysatoren. Betriebsanlagen mit neueren Katalysatortypen erreichen Laufzeiten bis zu 2 Jahren. Ebenso ist die direkte Entschwefelung von Rückständen auf einen Schwefelgehalt unter 1% (ausgehend von 3,5%) ohne Schwierigkeiten zu erzielen, allerdings aus Wirtschaftlichkeitsgründen nur in Großanlagen zu verwirklichen. Wie überhaupt der hauptsächliche Auftrieb für das

Tabelle VII Hydrocracken
 Unicracking JHC
 Einsatz — Crackgasöl
 Fahrweise-leichte Produkte und CC-Einsatz

<i>Einsatz</i>		
d/15		1,011
Destillation	(D 1160)	
SB/SE		255/580
50 %Vol		432
90 %Vol		548
Schwefel	%Gew	4,57
Stickstoff	ppm	2690
CCR	%Gew	3,6
Metalle (Ni + V)	ppm	0,7
<i>Ausbeuten/Eigenschaften</i>		
C4	%Vol	5,2
C5/85	%Vol	8,8
85/225	%Vol	31,8
225/342	%Vol	33,8
342 +	%Vol	35,0
Σ C4 +	%Vol	115
		Frakt. 85/225 über 342
d/15		0,8185 0,891
RON (0,80 g Pb-TEL)		91,3 —
Schwefel	ppm	25 94
Stickstoff	ppm	0,1 8

(Nach BARAL—HUFFMANN [5])

Hydrocracken, zur Zeit weniger in der zusätzlichen Herstellung leichter Produkte und vielmehr in der Herabsetzung des Schwefels in Rückständen im Hinblick auf Umweltschutzmaßnahmen zu sehen ist. Tab. VI—VII—VIII.

3.4. Selektive Hydrierung

Pyrolysebenzin aus Steamcracker oder anderen Spaltanlagen ist ein wertvolles Ausgangsprodukt zur Aromatenherstellung (Benzol, Toluol, Xylol) oder als Kraftstoff-Edelkomponente. Eine selektive Nachhydrierung ist erforderlich, um unerwünschte Inhaltsstoffe, welche Stabilität und Lagerfähigkeit beeinträchtigen, zu entfernen und somit Verwendung als VK Komponente zu ermöglichen. Eine Vollhydrierung erfolgt, wenn eine Aromatenherstellung durch Extraktion vorgesehen ist. Tab. IX.

Tabelle VIII H—Oil Hydrodesulfurisation
Kuwait Top Rückstand

<i>Einsatz</i>			
d/15		0,957	
Schwefel	%Gew	3,8	
V/50 °C	cSt	232	
<i>Produktausbeute</i>			
H ₂ S	%Gew	1,5	3,3
C1/C3	%Gew	0,6	1,1
C4/120°C	%Vol	1,5	2,5
Heizöl (120°C +)	%Vol	99	98
<i>Heizöl</i>			
d/15		0,943	0,927
Schwefel	%Gew	2,5	1,0
V/50°C	cSt	148	81
Pour Point	°C	+7	+2
H ₂ Verbrauch	m ³ /to	70	128

Aromaten. Die selektive Hydrierung von Benzol, wie es durch Extraktion aus Pyrolysebenzin anfällt, führt zu hochreinem Cyclohexan für die Synthesefaserherstellung. Auch höhere Aromaten wie Toluol oder Xylol sind im gleichen Prozeß zu verarbeiten, wenn hohe Reinheit von Begleitstoffen für die weitere chemische Veredelung gefordert wird.

Eine Variante dieser Hydrierverfahren, die bis jetzt noch keinen technischen Einsatz gefunden hat, ist die Aromatenhydrierung zu substituierten Naphthenen im Kerosenbereich. Eine derartige Veredelung der Eigenschaften ist unter Umständen von Interesse, wenn für den Überschallflug verbesserte Brenneigenschaften der Kraftstoffe notwendig werden sollten.

4. Hydrierprozesse — Erdölverarbeitung

4.1. Hydrierprozesse der Gegenwart

Fügen wir die bewährten Hydrierprozesse, wie sie eben in gebotener Kürze hinsichtlich der Betriebsergebnisse erläutert wurden, zu einem Schema der Anlagenausstattung einer neueren Erdölraffinerie zusammen, dann kommen wir zu dem Grundkonzept wie Abb. 2.

Die Hydrierprozesse haben in einem solchen Grundkonzept frühere Verfahrensstufen zur Vor- und Nachbehandlung ersetzt. Der Überschußwasserstoff aus der katalytischen Reforming ist ausreichend zur Deckung des Bedarfs, ohne zusätzliche Erzeugung, Reinigung und Kompression von Wasserstoff. Mit einer derartigen Anlagenbestückung können alle auf dem Markt

Tabelle IX Selektive Hydrierung

Pyrolysebenzin
Selektivhydrierung in 2 Stufen

		Pyrolysebenzin (roh)	Pyrolysebenzin (stabil)	Spaltbenzin (olefinfrei/ent- schwefelt)
d/15		0,8036	0,8036	0,8008
Sieverhalten				
SB/SE		54/206	54/240	52/238
10 %Vol	°C	80	82	82
50 %Vol	°C	113	115	115
90 %Vol	°C	152	153	152
Bromzahl		49	29	0,5
Induktionsperiode	Min	40	>360	400
Gum exist	mg/100 ml	24	0,6	0,2
Schwefel	%Gew	0,02	0,02	0,002
AR--C6	%Gew		14,6	
C7	%Gew		16,6	
C8	%Gew		14,1	
C9	%Gew		3,6	
RON clear		93,8	92,0	85,5
+0,80	g/Pb (TEL)	99,7	98,8	96,3
MON clear		79,3	79,2	
+0,80	g/Pb (TEL)	85	86,3	(für Siede- ende 195°C)
Wasserstoffverbrauch	m ³ /to	—	46,5	61

benötigten Produkte mit einer gewissen Anpassung an Verschiebungen der Produktverteilung hergestellt werden, wobei ausreichende Wirtschaftlichkeit gesichert ist. Die wesentlichen Vorteile sind Vermeiden von Abfällen bei gleichzeitiger 100% Ausbeute in den Reinigungsstufen, besonders wichtig im Hinblick auf Umweltschutzmaßnahmen und Nutzung des Überschußwasserstoffs. Es ist beinahe undenkbar in heutiger Zeit auf derartige Hydrierprozesse zu verzichten, da eine wesentliche Einbuße der Wirtschaftlichkeit durch Beseitigung der Betriebsmittel aus den Reinigungsstufen in Kauf zu nehmen wäre. Der Extremfall eines Raffineriekonzeptes ist in Abb. 3 gezeigt.

Der Unterschied liegt in dem bewußten Einsatz von Destillat- und Rückstands-Hydrocracking mit zusätzlicher Wasserstofferzeugung neben hydrierenden Raffinationsstufen wie vordem. Die Raffinerie läuft vorerst auf ein vereinfachtes Produktspektrum, ist aber mühelos zu erweitern auf die fehlenden Produktgruppen (wie Schmieröle, Bitumen, petrochemische Grundstoffe), wiederum unter teilweiser Verwendung von Hydrierprozessen. Die

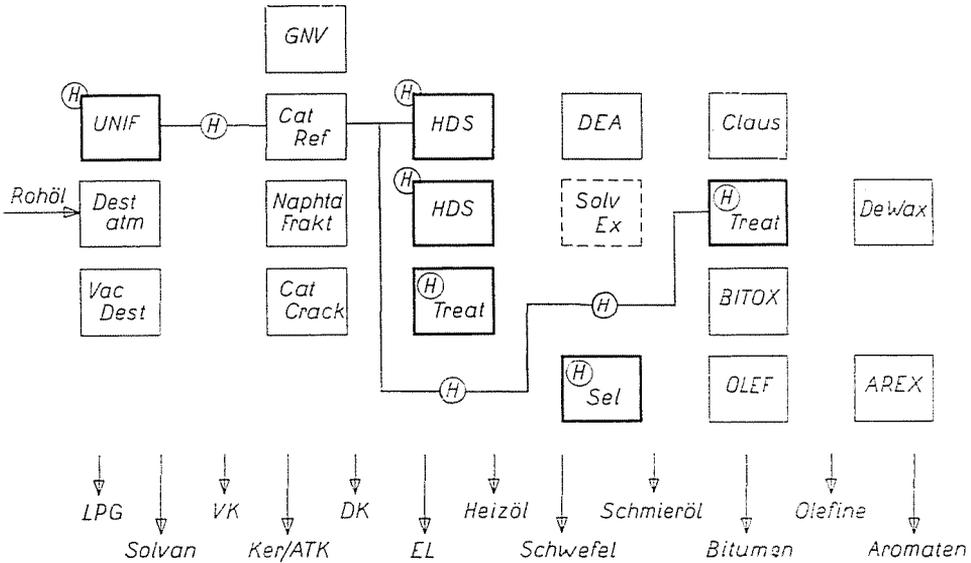


Abb. 2. Anlagenausstattung einer Raffinerie mit ausgeglichenem Wasserstoffhaushalt. (Nur als abstraktes Schema, nicht als flow chart zu verstehen, Blocks bedeuten auch Mehrfachanlagen mit angepaßten Kapazitäten, am unteren Rand sind die hauptsächlichsten Produktgruppen angeführt)

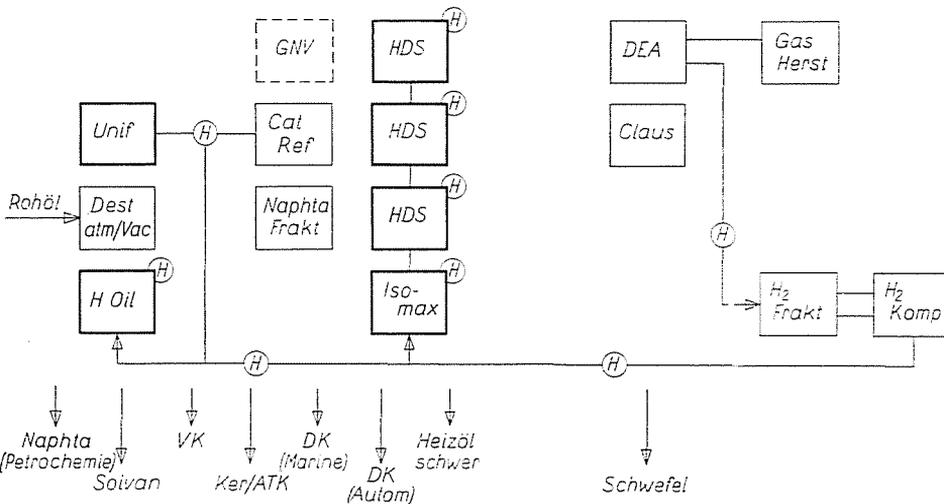


Abb. 3. Anlagenausstattung einer Wasserstoffraffinerie (Shueiba der Kuwait Nat. Petr. Co)

Vorteile liegen in der völligen Unabhängigkeit vom Einsatz Rohöl und dessen Schwefelgehalt (daher Kuwait), einer hohen Flexibilität auch für zukünftige Anpassungen, allerdings mit dem Schwergewicht Mitteldestillate und verringertem Anfall von schwerem Heizöl. Die Wirtschaftlichkeit ist bisher nur gegeben

bei extrem niederen Kosten des Wasserstoffs (aus Überschußgasen und Erdöl- gasen aus großen Produktionsfeldern) und hohen Mindestdurchsätzen (12.500 tato etwa 4,4 Mio jato). Weiters in verlustloser Verarbeitung des Rohöles, was in anderen Fällen bei hohen Rohöleinstandspreisen von Wichtigkeit ist und dem weitgehenden Entfall einer Beeinträchtigung der Umwelt, sowohl durch die Raffinerie selbst wie durch deren Produkte in ihren verschiedenen Ver- wendungen.

Wesentlicher Kern dieser neuen Konzeption ist die Auffassung, den Ausgleich zwischen Rohöleinsatz und Produktspektrum, die in letzter Konsequenz auf eine Übereinstimmung im Kohlenstoff/Wasserstoff-Verhält- nis hinausläuft, durch Erhöhung des Wasserstoffgehaltes und nicht wie bisher überwiegend, durch Austragen des Überschusses Kohlenstoff (Coking, Cracken) zu erreichen.

Tabelle X Wasserstoffgehalt der Raffinerieprodukte
Naturgas – Rohöle, Zwischen- und Endprodukte der
Erdölverarbeitung

	Wasserstoffgehalt % Gew
Erdgas (97% Methan)	24,85
Äthylen (99,95% rein)	14,28
Propylen (99% rein)	14,32
Propan (97% rein)	18,1
Butan (97% i/n C4)	17,27
SR Benzin (SB/180)	14,5–15,5
Platformat (RON clear 98.7/AR 66.5)	11,65
ATK	14,6
Gasöl	14,0
Heizöl EL	14,3
Dieselmkraftstoff	14,15
Industrieheizöl (schwer)	11,80
Rohöle –	
paraffinisch (S 2,0 %Gew)	13–14
naphthenisch (S 0,2 %Gew)	12–13

Tabelle X läßt deutlich werden, wie sehr charakteristische Eigenschaften (physikalische und chemische) vom Wasserstoffgehalt und dem Siedebereich (entsprechend dem mittleren Molekulargewicht) abhängen.

4.2. Hydrierprozesse — Zukunft

Soweit derzeit abschätzbar, werden einige wesentliche Faktoren die Raffinerie-Konzeption in Zukunft beeinflussen.

— Sorge um den Schutz der Umwelt, wird noch weniger den Einsatz chemischer Behandlungsstufen für Zwischen-, Vor- und Nachreinigungsverfahren erlauben. Die außerordentlich gestiegenen Reinheitsanforderungen erzwingen geradezu den maximalen Einsatz von bewährten Hydrierprozessen.

— Maßnahmen zur Reduktion des Bleigehaltes in Vergaserkraftstoffen in industrialisierten Ländern machen den Aufbau erheblicher zusätzlicher Veredelungskapazitäten, insbesondere Platforming notwendig, wobei als Nebenprodukt Wasserstoff für eine Verwertung zu relativ niedrigen Gesteungskosten anfallen wird.

Selbst bei den heute üblichen Rohölen mit viel Benzin und Mitteldestillaten ist eine Anpassung an die Marktlage günstiger und gewährt eine höhere Flexibilität der Produktionsweise für Schwankungen im Bedarfsspektrum. Hydrierprozesse schaffen die Möglichkeit, die Heizölproduktion zu erniedrigen und bessere Voraussetzungen für maximale Anteile leichter Destillate zu finden.

Bei vorgegebenem Rohöleinsatz ist das Ziel der Raffinerieproduktion maximale Volumsausbeute hochwertiger Produkte, wofür aus Gründen des stöchiometrischen Gleichgewichtes das Wasserstoff-Defizit aufgefüllt werden muß. Verfahrensanlagen zur Wasserstoffherzeugung und chemischen Umsetzung werden im allgemeinen teurer als solche sein, welche den Kohlenstoffgehalt senken (Coking, Cracken). Es ist offensichtlich, daß bei Rohölmangel und steigenden Rohstoffkosten im Verhältnis zu Betriebs- und Kapitalkosten, Hydrierprozesse gegenüber anderen bewährten Verarbeitungsprozessen in Raffinerien attraktiver werden. Hingegen wird sich für die bisherigen Veredelungsverfahren der Bereich ausreichender Wirtschaftlichkeit weiterhin verkleinern.

Der Energieverbrauch wird 1985 etwa 2–3 mal so hoch wie 1965 sein, wobei der Anteil Erdgas und Erdöl zusammen in den meisten Industrieländern über 50% liegen wird. (In Österreich bereits vor 1970 erreicht). Trotz eines steigenden Anteils der Atomenergie sollten diese beiden Energieträger mindestens bis zum Jahre 2000 dominieren. Während dieses Zeitraums wird der Anteil der Nicht-Energieprodukte im Produktausstoß (Lösungsmittel, Bitumen, Chemiegrundstoffe und Schmieröle) ansteigen und ebenso eine Verschiebung von schwereren Produkten (Heizöle) zu leichteren (wie Kraftstoffe) eintreten.

Alle diese erkennbaren Tendenzen wirken zusätzlich zu den vorher genannten Vorteilen (Verbesserung der Produkteigenschaften, Anpassung an Wechsel der Produktenverteilungen, erhöhte Volumsausbeute und Vermeiden von Ab-

fallstoffen in jene Richtung, wo die Anwendung von Verfahren der Wasserstofftechnologie bei der Erdölverarbeitung in zunehmenden Ausmaß sinnvoll, notwendig und in einer Gesamtwirtschaftlichkeit tragbar ist.

Zusammenfassung

Einleitend wird die Anwendung von Hydrierprozessen bei der Erdölverarbeitung erläutert und eine Übersicht der Reaktionsweisen von Wasserstoff auf die in Erdölprodukten vorkommenden Bindungstypen durch Addition und hydrierende Spaltung gegeben. Anschließend werden großtechnische Verfahrensdurchführungen für — *Hydrofinishing, Hydrodesulfurisation, Hydrotreatment, Hydrocracken* und *selektive Hydrierung* mit den wichtigsten Primärprodukten der Erdölverarbeitung, deren wesentliche Verfahrensbedingungen und erzielbaren Produktionsergebnisse erläutert. Anhand von Modellbeispielen wird das Verarbeitungsschema einer Raffinerie mit ausgeglichenem Wasserstoffhaushalt dem Extremfall einer maximalen Nutzung von Hydrierprozessen gegenübergestellt, die jeweils herstellbaren Hauptproduktgruppen verglichen, sowie Voraussetzungen und Anwendungsbreite der beiden Verarbeitungsvarianten diskutiert. Abschließend werden einige Überlegungen für zukünftige Anlagenausstattungen von Erdölraffinerien besprochen, die eindeutig klarstellen, aus welchen Gründen Hydrierprozesse und eine weiterhin erhöhte Anwendung der Wasserstofftechnologie bei der Erdölverarbeitung zunehmend Vorteile bietet.

Literatur

1. BAILEY, W. A. Jr.—NAGER, M.: Proceedings of the 7th World Petroleum Congress, Vol. 4, 185 (1967).
2. GILBERT, J. B.—KARTZMARK, R.: Ibid., Vol. 4, 193 (1967).
3. SCOTT, J. W.—PATERSON, N. J.: Ibid., Vol. 4, 97 (1967).
4. WATKINS, C. H.: Ibid., Vol. 4, 207 (1967).
5. BARAL, W. J.—HUFFMAN, H. C.: Proceedings of the 8th World Petroleum Congress, Vol. 4, 119 (1971).
6. BILLON, A.—PARC, G.: Ibid., Vol. 5, 59 (1971).
7. GALBREATH, R. B.—VAN DRIESEN, R. P.: Ibid., Vol. 4, 129 (1971).
8. GILBERT, J. B.—WALKER, J.: Ibid., Vol. 4, 147 (1971).
9. HINDS, G. P. Jr.: Ibid., Vol. 4, 235 (1971).
10. VLUGTER, J. C.—VAN 'T SPIJKER, P.: Ibid., Vol. 4, 159 (1971).

Prof. Dr. Fritz PASS, Wien 10, Otto Wagner Platz 5, Österreich