

DIE ANWENDUNG MODERNER VERFAHRENSPRINZIPIEN BEI DER HERSTELLUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN AUS ERDÖL

Von

G. KEIL* und S. NOWAK**

* Akademie der Wissenschaften der DDR, Forschungsbereich Chemie, Berlin

** Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Organische Chemie,
Leipzig

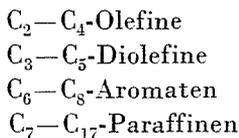
Einleitung

Die chemische Industrie befindet sich insbesondere durch den raschen Ausbau der Petrolchemie im Stadium der Wandlung zur werkstoffherzeugenden Industrie. So wurde in den letzten Jahrzehnten durch immer neue Variationen der chemischen Synthese eine außerordentlich große Vielfalt von Rohstoffen und Produkten geschaffen, die in nahezu allen Industriezweigen der Wirtschaft unentbehrliche Werkstoffe darstellen und die durch ihre Eigenschaften traditionelle Stoffe in vielen Belangen übertreffen. Die Wachstumsrate für Plaste und Elaste übersteigt bereits heute spürbar die der metallischen Werkstoffe. Es ist offensichtlich, daß eine leistungsfähige Wirtschaft ohne die Anwendung und den Einsatz von Plasten, Elasten, Synthefasern und einer Vielzahl chemischer Zwischenprodukte undenkbar geworden ist. Diese Tatsache läßt sich durch die außerordentlich hohen Steigerungsraten für diese Produkte in nahezu allen Industrieländern der Welt belegen. So stieg z. B. in den kapitalistischen Ländern die Plastproduktion von ca. 6 Mio Tonnen im Jahre 1960 auf ca. 23 Mio Tonnen im Jahre 1970. Nach vorsichtigen Schätzungen soll die Produktion von Plasten im Jahre 1980 die 100 Mio Tonnen Grenze überschreiten [1].

Diese hohe Wachstumsrate umfaßt nicht nur die seit langem eingeführten Plaste, wie Polyäthylen, Polyvinylchlorid und Polystyrol, sondern auch die relativ neueren Typen, wie Polyformaldehyd, Polycarbonate, Fluorplaste und Plasttypen mit besonderen Eigenschaften wie beispielsweise hoher Wärmebeständigkeit, chemischer Resistenz und Strahlenfestigkeit. Eine analoge Tendenz zeichnet sich auch in allen sozialistischen Ländern ab. Für die Bereitstellung der genannten Produkte stehen der chemischen Industrie die natürlichen Vorkommen an Erdölen, Erdgas und Kohle zur Verfügung. Dabei wird die umfassende und komplexe Nutzung des Erdöls innerhalb der nächsten 3 Jahrzehnte die entscheidende Rolle als Rohstoff spielen. Erdöl bleibt in diesem Zeitraum für die Wirtschaft ein bedeutender Träger für Primär- und Edelenergie, obwohl ständig steigende Mengen des Erdöls für die chemische Verarbeitung genutzt werden. Nach einer Schätzung amerikanischer Wissenschaftler werden im Jahre 1980 5% der gesamten produzierten Kohlenwasser-

stoffe für chemische Zwecke eingesetzt. 1990 sollen es 10% und im Jahre 2000 20% sein.

Da die Deutsche Demokratische Republik zu den erdölimportierenden Ländern gehört, kommt der optimalen und rationellsten Nutzung des importierten Kohlenstoffs für die Erzeugung von Edelenergie und die Gewinnung von petrolchemischen Primärprodukten eine besondere Bedeutung zu. Die ausreichende und kostengünstige Bereitstellung von Primärchemikalien wie



und

ist eine notwendige Voraussetzung für die ökonomische Synthese der gesamten breiten Palette von organischen Zwischen- und Finalprodukten. Deshalb ist der Gestaltung der entsprechenden stoffwandelnden Verfahren, die eine möglichst quantitative Umwandlung der Rohstoffe in die gewünschten Zielprodukte erlauben, ganz besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Eine zentrale Entwicklungsaufgabe auf dem Gebiet der stoffwandelnden Verfahren besteht darin, alte bekannte Wirkprinzipien theoretisch vertieft zu durchdringen und darüber hinaus neue originelle Wege für eine optimale und rationelle Gewinnung von organischen Grundchemikalien aufzufinden.

Für die verfahrenstechnische Entwicklung und die sich daraus ableitenden Forschungsrichtungen sind folgende Aspekte kennzeichnend:

1. Da die Rohstoffkosten bei vielen Verfahren einen wesentlichen Teil der Produktionskosten ausmachen, sind die Einsatzprodukte möglichst quantitativ in die gewünschten Endprodukte umzusetzen.

Daraus folgt, daß eine Erhöhung der Selektivität von Prozessen notwendig ist, um den Anteil an Zielprodukten zu erhöhen und den Aufwand für die Trennung der anfallenden Stoffgemische herabzusetzen.

2. Erhöhung der Umwandlungsgeschwindigkeiten von Reaktionsabläufen und Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeuten.

Die praktische Verwirklichung dieser Forderungen ist jedoch wegen der bestehenden Gleichgewichtsbeziehungen zwischen Ausgangs- und Reaktionsprodukten einerseits und der Vielzahl der Reaktionsmöglichkeiten zu unterschiedlichen Produkten andererseits sehr schwierig. Da die übliche Verfahrensweise der Rückführung nicht umgesetzter Ausgangsprodukte zwar zur vollständigeren Ausnutzung des Einsatzproduktes führt, dieser Schritt aber mit einem höheren Energieverbrauch und höheren Kosten verbunden ist, muß zwischen den beiden Verfahrensvarianten sehr sorgfältig optimiert werden.

Wesentliche Verbesserungen hinsichtlich der Produktausbeute und des Energieeinsatzes können durch die Verwendung von Katalysatoren erreicht werden.

3. Stoffwandlungen sind stets mit Energieumwandlungen verknüpft, und die Energiekosten machen einen wesentlichen Teil der Gesamtkosten aus. Deshalb muß dem Energiehaushalt des Verfahrens mehr Beachtung als bisher geschenkt werden. Die bedeutenden Energieumsetzungen in Großanlagen lenken daher die Aufmerksamkeit der Chemiker und Verfahrenstechniker zunehmend auf die Senkung des spezifischen Energieaufwandes und auf die energetische Autonomie von Anlagen. Daraus leitet sich die Forderung ab, chemische Verfahren sowohl in stoff- als auch in energiewirtschaftlicher Hinsicht optimal zu gestalten.

4. Der Trend zu Stoffwandlungsverfahren mit möglichst weniger Prozeßstufen ist deutlich erkennbar und wird durch die Forderung nach Senkung der Invest- u. Produktionskosten immer stärker forciert. Für die Realisierung einer solchen Aufgabenstellung lassen sich prinzipiell zwei Möglichkeiten erkennen: Einmal die Entwicklung eines flexibel gestalteten Komplexprozesses für die Gewinnung einer Vielzahl von Reaktionsprodukten und andererseits die Entwicklung von produktspezifischen Verfahren, die mehrere »klassische« Prozeßstufen in sich vereinen. Insbesondere die letzte Möglichkeit ist an die Entwicklung neuer, geeigneter Katalysatorsysteme gebunden. Eine gerade in letzter Zeit bekannt gewordene Reaktion, die diese Entwicklung in hervorragender Weise bestätigt, ist die einstufige Herstellung von Vinylchlorid durch Oxidehydrochlorierung des Äthans oder die Direktsynthese von Styrol aus n-Oktan in sogenannten Impulsreaktoren.

5. Die Frage der Selbst- und Produktionskosten hat auch den Übergang zu großen integrierten Produktionseinheiten, die durch einen hohen Automationsgrad und durch Prozeßrechnereinsatz gekennzeichnet sind, stark stimuliert. Dabei werden die außerordentlich hohen Kapazitätserweiterungen nicht mehr durch einfache Addition von im Prinzip bekannter Anlagenelemente, sondern durch eine Vergrößerung der Reaktionseinheiten erreicht.

6. Stufenweiser Ab- und Aufbau von großen Potentialdifferenzen zwischen Anfangs- und Endzustand wird angestrebt, um die Energieverluste zu verringern.

7. Die Ansprüche an die Reinheit von Grund- u. Zwischenprodukten sind auf die technisch begründeten Forderungen der Weiterverarbeitung abzustimmen, weil dadurch die Aufbereitungskosten wesentlich gesenkt werden können. Die Verfahren sind in Bezug auf Rohstoffeinsatz und Finalproduktzusammensetzung flexibel zu gestalten.

8. Ein für die Erzeugung petrochemischer Primärprodukte spezifisches Problem besteht in der flexiblen Gestaltung von Pyrolyseprozessen. Das Ziel ist, auch hier sich besser als bisher der jeweiligen aktuellen Warenstruktur anzupassen.

Die Prozesse der klassischen Stoffwandlung sind daher unter Beachtung der hier in aller Kürze skizzierten Grundsätze zu analysieren und daraus

Schlußfolgerungen für Weiterentwicklungen von Prozessen bzw. die Entwicklung neuer, den volkswirtschaftlichen Bedingungen angepaßten Verfahren abzuleiten. Da die Lösung einer solchen Aufgabenstellung nur möglich ist, wenn die wissenschaftlichen Grundlagen für die entsprechenden Stoffwandlungsvorgänge vertieft bzw. neue bisher nicht bekannte Wirkprinzipien erarbeitet werden, befassen sich mehrere Institute der DAW mit diesen für die Verfahrensentwicklung entscheidenden Problemen.

Einige Probleme der Kohlenwasserstoff-Pyrolyse

Die Erzeugung petrochemischer Primärprodukte erfolgt heute vorzugsweise durch pyrolytische Umsetzung von Kohlenwasserstoffen sowie durch eine Reihe katalytischer Reaktionen wie Dehydrierung, Dehydrocyclisierung, Entalkylierung und Disproportionierung, die entweder als Einzelverfahren bzw. gekoppelt im Reformingprozeß ablaufen.

Diese Verfahren stellen die Hauptquelle für die Gewinnung wichtiger Grundprodukte wie Olefine, Diolefine und Aromaten dar. Die für biologisch abbaubare Waschmittel benötigten C_7-C_{17} -n-Paraffine werden allgemein durch die bekannten und bewährten Adsorptionsprozesse auf Molekularsiebbasis gewonnen.

Das bedeutendste Verfahren für die Gewinnung von petrochemischen Primärprodukten stellt die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen dar. Obwohl die Entwicklung und der technische Fortschritt der Pyrolyseprozesse in erster Linie durch die Forderung nach höheren Äthylenausbeuten ausgelöst wurde, und auch heute noch immer stimuliert wird, (was sich am USC-Verfahren der Fa. Stone und Webster beweisen läßt) ist die Forderung auf eine maximale Äthylengewinnung vom Standpunkt einer optimalen und ökonomischen Rohstoffverwertung nach unserer Meinung nicht zu rechtfertigen. Das gilt besonders für solche Ländern, die über keine billigen äthan- und propanreichen Erdgase als Pyrolyserohstoff verfügen und die für die thermische Spaltung auf flüssige Einsatzprodukte wie Benzine, Dieselöl oder auch Roherdöl angewiesen sind. In Abhängigkeit von den angewendeten Spaltbedingungen und dem Einsatzprodukt werden bekanntermaßen neben dem anfallenden Äthylen eine Reihe weiterer wertvoller Grundstoffe wie Propylen, Butadien, Isopren, Cyclopentadien, Benzol u. a. gewonnen, die ganz entscheidend die Wirtschaftlichkeit von Pyrolyseprozessen bestimmen und als Grundstoffe ebenfalls große Bedeutung haben. Sie weisen den Pyrolyseprozeß als die verfahrenstechnisch beste Lösung für die Erzeugung einer breiten Palette von Grundprodukten für die chemische Synthese aus.

Auf Grund des äußerst komplexen Reaktionsablaufes wird hier in einem Reaktionsschritt aus unterschiedlichen Einsatzprodukten eine Palette

von Grundstoffchemikalien gebildet, die nach klassischen Verfahren z. T. bis zu 5 Verfahrensstufen erfordern und nur mit weitaus höheren Selbstkosten herstellbar sind. Das findet u. a. seinen Ausdruck darin, daß bereits im Jahre 1968 ca. 75% der Gesamtbutadienproduktion Westeuropas aus der C₄-Fraktion der Pyrolyseprozesse gewonnen wurden [2].

Ebenso ist die C₅-Fraktion zur potentiellen Rohstoffquelle für die Gewinnung von Isopren geworden.

Da der Pyrolyseprozeß neben der technologisch einfachen und ökonomischen Gewinnung einer ganzen Reihe petrochemischer Primärprodukte auch prinzipiell die Möglichkeit eröffnet, sich den jeweiligen Bedarfsverhältnissen und der sich ändernden Marktsituation anzupassen, ist es nicht gerechtfertigt, den Pyrolyseprozeß nur auf eine maximale Äthylengewinnung auszulegen. Da der ökonomische Effekt der Pyrolyse von der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte und von deren jeweiligem Bedarf stark beeinflußt wird, tritt die Forderung nach einer flexiblen Gestaltung des Pyrolyseprozesses hinsichtlich einer optimalen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte und in Bezug auf die Einsatzprodukte immer stärker in den Vordergrund.

Der Pyrolyseprozeß bietet trotz seiner Nachteile gute Voraussetzungen, sich zu einem universellen Verfahren für die Erzeugung wichtiger organischer Grundprodukte für die chemische Synthese zu entwickeln.

Der hohe technische Stand von Pyrolyseanlagen steht in sehr krassm Widerspruch zu den vorhandenen Kenntnissen über die wissenschaftlichen Grundlagen der dabei ablaufenden Reaktionen. Ungeachtet der vielfältigsten Bemühungen um die Aufklärung kinetischer und reaktionsmechanistischer Zusammenhänge bei der Pyrolyse, ist man noch weit von einer sicheren und wissenschaftlich exakten Beschreibung des Spaltvorganges im Reaktionsrohr entfernt. Noch immer fehlen die allgemein gültigen, für die optimale Auslegung und Prozeßoptimierung erforderlichen funktionellen Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung des Einsatzproduktes, den Prozeßparametern und den Produktausbeuten.

Dieser Tatbestand und die Rolle, die der Pyrolyseprozeß in der chemischen Industrie als Komplexverfahren für die Gewinnung petrochemischer Primärprodukte ausüben sollte, führten in der DAW zur Aufnahme umfangreicher Grundlagenforschungen mit dem Ziel charakteristische Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, die eine gezielte Beeinflussung des komplexen Reaktionsgeschehens ermöglichen.

Die meßtechnische Erfassung der kritischen Prozeßparameter, reaktionskinetische und reaktionsmechanistische Untersuchungen an individuellen Kohlenwasserstoffen und an technischen Kohlenwasserstofffraktionen führten dabei bereits zur Ermittlung funktioneller Zusammenhänge zwischen den Zielgrößen Äthylen, Propylen, Butadien und Benzol in Abhängigkeit von den Prozeßvariablen.

Weitere Untersuchungen über das Spaltverhalten unterschiedlich zusammengesetzter Rohstoffe in Abhängigkeit von den Prozeßparametern führten zur Aufstellung eines ersten halbempirischen sogenannten »Spaltkataloges«, der neben notwendigen Angaben über den optimalen Rohstoffeinsatz für die verschiedensten Prozesse der primären Erdölverarbeitung wichtige Voraussetzungen über das Spaltverhalten von technisch interessanten Einsatzprodukten unter Pyrolysebedingungen ergab. Durch ein von uns entwickeltes Computerprogramm wurde eine mathematische Wichtung der verschiedenen Prozeßparameter in einem technisch interessanten Bereich auf den Reaktionsablauf vorgenommen.

Danach werden die Äthylen- und Benzolansbeuten am stärksten von der Temperaturerhöhung am Reaktorausgang und vom Druck beeinflußt. Steigender Druck erhöht die Ausbeute an Benzol und verkleinert die Ausbeute an Äthylen. Die Propylenausbeute steigt, wenn die Temperatur in der Reaktormitte nur bei 740 °C und die Belastung an der oberen Grenze des Reaktors gehalten wird. Ohne signifikanten Einfluß auf die Ausbeuten der genannten Produkte sind die Temperaturen am Reaktoreingang und ganz überraschenderweise das Wasser/Benzinverhältnis oberhalb 0,7, dem in der Technik eine außerordentlich hohe Bedeutung beigemessen wird. Die Acetylenansbeuten liegen umso höher, je heißer das Spaltrohr insgesamt ist.

Mit Hilfe der Methode der optimalen Versuchsplanung wurden für die verschiedensten technischen Einsatzprodukte wie Romaschkinostaight-run-Benzin, Raffinatbenzin, Gasbenzin, Schwerbenzin und Dieselöl für die wichtigsten Zielprodukte eine Maximierung durchgeführt und im vorgegebenen Parameterbereich statistische Modelle aufgestellt.

Der wesentliche Vorteil solcher Untersuchungen und Modelle liegt neben Aussagen über das Spaltverhalten unterschiedlich zusammengesetzter Einsatzprodukte mit einem Minimum an Versuchen, im schnellen Auffinden der günstigsten Spaltbedingungen bei Schwankungen der Rohstoffqualität und führt damit zur optimalen Nutzung des vorhandenen Einsatzproduktes und zu beträchtlichen Einsparungen an Zeit und Kosten.

Weit wichtiger erscheint uns aber die Tatsache, daß derartige statistische Modelle sich im eingegrenzten Parameterbereich als Grundlage für Steuermodelle großtechnischer Anlagen eignen und damit eine wesentliche Voraussetzung für einen Computereinsatz und die Automation nach ökonomisch-technischen Zielfunktionen von Pyrolyseanlagen darstellen.

Weiterhin wurden zahlreiche Untersuchungen unternommen, um in den bei der Pyrolyse herausgebildeten thermisch hochangeregten und hochreaktiven Zuständen durch einen gezielten Eingriff Reaktionsabläufe zu erzwingen, die die bisher übliche statistische Verteilung der Reaktionsprodukte bei der Pyrolyse einengt und die bevorzugte Bildung eines oder mehrerer Zielprodukte auslöst. Bei diesen Bemühungen handelt es sich im wesentlichen

- um gezielte Inhibierungen, wobei die Inhibitoren bestimmte Produkte des thermischen Zerfalls sein können;
- Einfrieren der simultan verlaufenden Reaktionen in bestimmten frühzeitigen Phasen, z. B. durch Direktquenchung;
- Einbau katalytischer Zonen.

Diese z. Zt. meist noch sehr stark theoretisch orientierten Arbeiten und Forschungsrichtungen haben noch keine großen Auswirkungen auf die industrielle Pyrolyse gebracht. Sie eröffnen allerdings neue Wege für eine gezielte Reaktionslenkung und werden bei ihrer Realisierung zu einer bedeutenden Aufwertung der Pyrolyse als dem Grundprozeß für die Erzeugung unterschiedlicher organischer Grundprodukte führen. Einige repräsentative Beispiele für eine solche Verfahrensgestaltung sind mit gewissen Einschränkungen der von der Fa. Stone und Webster entwickelte Ultra-Selective-Cracking-Prozeß, der durch außergewöhnlich hohe Olefinausbeuten gekennzeichnet ist bzw. der von Weizmann u. Mitarb. entwickelte Catarolprozeß, der durch Verwendung eines Kupferkatalysators zu einer fühlbaren Anhebung der Ausbeute an aromatischen Kohlenwasserstoffen führt.

Ein Fakt ist besonders wichtig und bemerkenswert. Beim Bau von Pyrolyseanlagen wird der Trend der chemischen Industrie zu Großanlagen deutlich. Während heute 300 000 t/a Anlagen gebaut werden, galten vor wenigen Jahren Anlagen mit Kapazitäten von 100 000 t/a noch als groß. Dieser Trend wurde durch die mit der wachsenden Anlagengröße geringeren Selbstkosten für die erzeugten Produkte ausgelöst. Einzelanlagen mit derartigen großen Durchsätzen verlieren aber zwangsläufig ihre Selbständigkeit im herkömmlichen Sinne. Sie können nicht mehr losgelöst vom Betriebsgeschehen in vor- und nachgeschalteten Anlagen betrieben werden. Durch die Verwendung von Produktströmen zu Heiz- und Kühlzwecken in mehreren Anlagen und die Mehrfachnutzung von Energie und Kühlwasser durch Kaskadenschaltungen tritt eine enge Verflechtung des Produktionsgeschehens ein. Um die Störeinkwirkung dieser Anlagen zu verringern, werden diese Anlagen weitgehend energieautark ausgelegt. So stellen moderne Olefinanlagen Dampfkraftwerke dar, in denen 7—8 mal mehr Dampf (z. T. in Form von Hochdruckdampf) erzeugt und verbraucht wie Äthylen produziert wird und liefern damit ein anschauliches Beispiel, wie durch voll integrierte Anlagen eine ökonomische und effektive Warenproduktion erzielt werden kann [3, 4].

Aus den bisherigen Ausführungen über den Pyrolyseprozeß, als einem der Grundprozesse für die Erzeugung petrochemischer Grundprodukte, wird das Bemühen sichtbar, diesem eine hohe Flexibilität zu verleihen und ihn mehr und mehr der jeweils vorliegenden Bedarfsstruktur anzupassen. Daß eine solche Zielstellung bisher nur sehr bedingt realisiert werden konnte, hat seine Ursachen in thermodynamischen und kinetischen Gesetzmäßigkeiten des thermischen Zerfalls von Kohlenwasserstoffen, wird aber auch durch eine

Reihe von ökonomischen Gründen beeinflusst. Es ist verständlich, daß eine variable Gestaltung von Prozessen größere Aufwendungen erfordert und das von Fall zu Fall recht sorgfältig geprüft werden muß, wann das Verhältnis von Aufwand zu Nutzen ökonomisch nicht mehr zu rechtfertigen ist. Reicht die vorhandene Variationsbreite eines solchen Komplexprozesses, wie beispielsweise der Pyrolyse, für die ökonomische Erzeugung von bestimmten Zielprodukten nicht aus, dann sind solche Verfahren durch produktspezifische Prozesse zu ergänzen, wobei eine gegenseitige Verflechtung solcher Prozesse und ihre sinnvolle Einpassung in vorhandene Produktionslinien zu einem optimalen Ergebnis führen muß.

Einige Probleme der Aromatenerzeugung

Obwohl beim Pyrolyseprozeß neben Olefinen und Diolefinen auch Aromaten, speziell Benzol und Toluol anfallen, ist es nach den jetzigen Vorstellungen über die Bedarfsentwicklung nicht möglich, den überaus hohen Aromatenbedarf abzudecken. Auch bei Veränderung der Reaktionsführung mit dem Ziel der maximal möglichen Aromatenausbeuten kann das Defizit nicht ausgeglichen werden.

Für die zusätzliche Gewinnung von aromatischen Kohlenwasserstoffen hat sich daher besonders der ursprünglich für die Herstellung hochklopfester Treibstoffe entwickelte Reformingprozeß empfohlen, der heute neben dieser Funktion auch in der Aromatenproduktion der Welt den ersten Platz einnimmt. Da die entsprechend der jetzigen und zukünftig zu erwartenden Raffineriestruktur durch Reformieren erzeugten Aromaten nicht den Bedarfsverhältnissen entsprechen, wurden eine Reihe von Verfahren, wie die thermische und katalytische Entalkylierung und Transalkylierungsreaktionen von Toluol entwickelt, die die bestehende Disproportion besonders zwischen Benzol und Toluol beseitigen sollen. Da unter Reformingbedingungen aber nur die im Einsatzprodukt vorhandenen Naphthene durch Dehydrierung bzw. Dehydroisomerisierung in die entsprechenden Aromaten gewandelt und die vorhandenen C_6 -Paraffine nicht aromatisiert werden, war es verständlich, daß in einigen Ländern Arbeiten begonnen wurden, diese Kohlenwasserstoffe für die Benzolherzeugung einzusetzen. Die Notwendigkeit, alle vorhandenen stofflichen Möglichkeiten für die Aromatengewinnung zu nutzen, wird noch dadurch erhärtet, daß die Aromatenisolierung aus Reformatabstreifern immer mit einer Absenkung der Oktanzahl verbunden ist. Die Aromatenisolierung wird in Zukunft noch problematischer, wenn die bisher noch übliche Verbleiung der Kraftstoffe zur Anhebung der Oktanzahl aus Gründen der Umweltverschmutzung weiter eingeschränkt wird.

Die zahlreichen Forschungsarbeiten zur Erhöhung der Aromatenaus-

beuten aus vorhandenen Einsatzprodukten beziehen sich in der Mehrzahl der Fälle auf eine Verbesserung des Reformingprozesses. Durch Entwicklung neuer Katalysatoren wurde dabei einmal die bisher unbefriedigende Umwandlung des Methylcyclopentans in Benzol auf ca. 80—85% angehoben und zum anderen eine Absenkung des Druckes erreicht und damit die Aromatenbildung aus n-Paraffinen thermodynamisch wesentlich begünstigt. Obwohl durch die neuen Reformingprozesse eine völlig neue Etappe in der Reformingtechnologie eingeleitet wurde und neben der Einsparung von Edelmetall für die Durchführung des Prozesses nur noch Drucke von ca. 10 Atmosphären erforderlich sind, konnten hinsichtlich einer zusätzlichen Benzolgewinnung aus den vorhandenen n-Hexanen keine Fortschritte erzielt werden. Diese Tatsache und der ständig steigende Bedarf an Benzol führten daher zu Überlegungen, wie das in Reformingeinsatzprodukten enthaltene n-Hexan genutzt und mit hohen Ausbeuten und kostengünstig in Benzol umgewandelt werden kann. Voraussetzung für die Realisierung einer solchen Aufgabenstellung ist die Entwicklung eines geeigneten Katalysators und die Erarbeitung der günstigsten Verfahrensparameter.

Die Leistungsfähigkeit und die Ökonomie der Dehydrocyclisierung von n-Hexan wird, wie später noch ausgeführt wird, in entscheidendem Maße durch eine sinnvolle und zweckmäßige Kombination und Verflechtung mit anderen Prozessen der Erdölverarbeitung beeinflusst.

Die Ergebnisse der von uns im Labor- und Technikumsmaßstab untersuchten Dehydrocyclisierungsreaktion von n-Hexan an promotierten Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Katalysatoren dienen als Grundlage für die Durchführung eines 2000 t Großpilotversuches. Einige wesentliche Vorzüge der katalytischen Dehydrocyclisierung (DHC) sind

— daß der von uns entwickelte promotierte Aluminiumoxyd-Chromoxyd-Katalysator über ca. 5000 Stunden eine hohe Aktivität aufweist, sehr selektiv, temperaturbeständig ist und darüber hinaus über eine außergewöhnliche hohe Abriebfestigkeit verfügt, die seinen Einsatz in Fest- bzw. Bewegungsbettssystemen erlauben.

— Im Vergleich zum Reformingkatalysator ist der Aluminium-Chromoxyd-Katalysator sechsmal billiger und erfordert nicht die Verwendung von Platin.

— Der Katalysator erlaubt die Durchführung der Reaktion unter Normaldruck und arbeitet ohne die Zugabe von Verdünnungsmitteln.

— Neben der sehr selektiven Gewinnung von Benzol wird gleichzeitig Wasserstoff mit einer Reinheit von mehr als 95 Vol.-% erhalten, der in beliebigen erdölverarbeitenden Prozessen eingesetzt werden kann.

— Der entwickelte Katalysator gestattet darüber hinaus die Ausdehnung der Reaktion der katalytischen Dehydrocyclisierung auf andere Paraffine und Olefine.

So wird beispielsweise bei Einsatz von Oligomeren der C_4 -Olefinfraktion der Pyrolyse sehr selektiv p-Xylol erhalten. Das Verhältnis von p : m : o-Xylol beträgt in solchen Reaktionsgemischen 100 : 3 : 1.

Welche Vorteile die von uns zur technischen Reife entwickelte katalytische Dehydrocyclisierung in Kombination mit dem Reformingprozeß, vor allem hinsichtlich der optimalen Nutzung vorhandener Einsatzprodukte, der

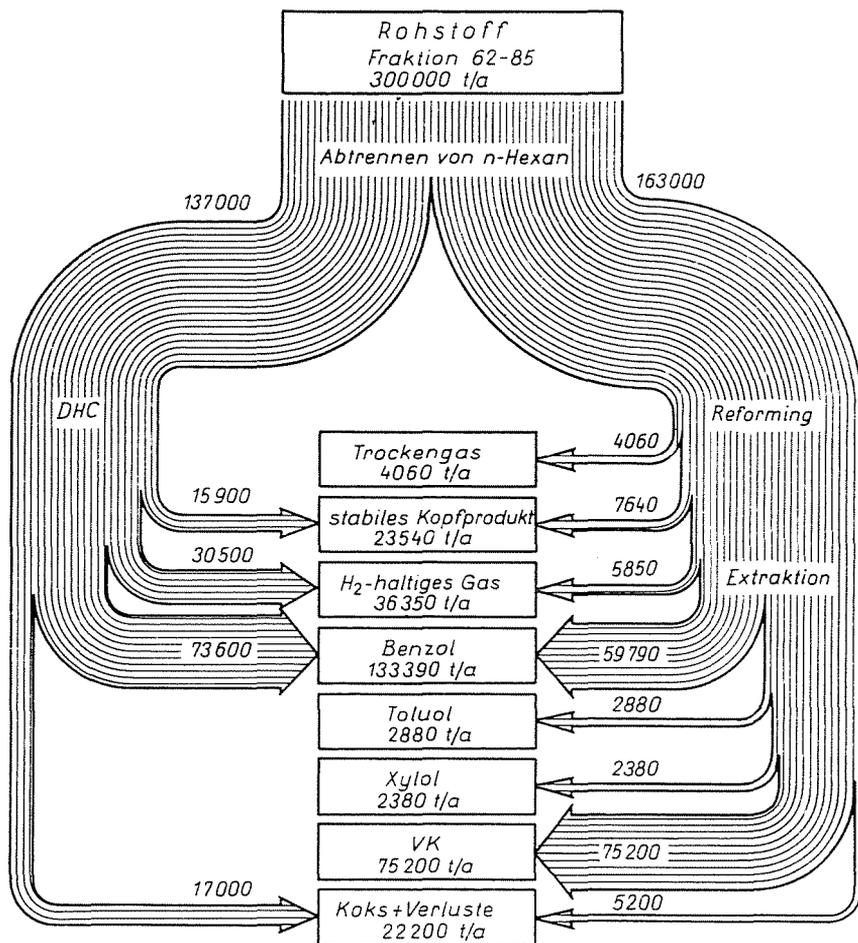


Abb. 1. Mengenstrombild für die Erzeugung von Aromaten

Erhöhung des Veredelungsgrades und einer hohen Benzolausbeute ergibt, soll Abb. 1 veranschaulichen.

Versuche und technisch-ökonomische Berechnungen haben ergeben, daß man für die Gewinnung des für die Reaktion benötigten n-Hexans von

einer relativ enggeschnittenen Benzinfraktion 62–85 bzw. 65–75 °C ausgehen muß. Die Abtrennung des n-Hexans erfolgt dabei mit Hilfe von Molsieben.

1. Aus dem Fließschema ist ersichtlich, daß bei Kombination der katalytischen Dehydrocyclisierung mit dem Reformingverfahren aus der Fraktion 62–85 °C ca. 133 000 t Benzol erhalten werden, wobei die alleinige Umsetzung dieser Fraktion im Reformier nur 60 000 t ergibt.

2. Neben der Steigerung der Benzolausbeute auf fast das Doppelte durch maximale Nutzung von im Einsatzprodukt enthaltenen potentiellen Benzolbildnern, wird durch die Herausnahme des n-Hexans aus Reforming-einsatzprodukten zusätzlich ein Restbenzin (Raffinat) erhalten, das gegenüber der alleinigen Reformingverarbeitung eine um ca. 10–15 Einheiten höhere Oktanzahl besitzt.

3. Aus dem Schema wird weiterhin deutlich, daß durch die katalytische Dehydrocyclisierung eine weitaus größere Menge an verwertbarem Wasserstoff als durch den Reformier allein erzeugt wird, was für Erdölraffinerien von großer Bedeutung ist.

Schon aus diesen wenigen Fakten wird deutlich, daß die Dehydrocyclisierung kein Alternativprozeß zum Reformingverfahren darstellt, sondern daß gerade in der engen Verknüpfung beider Prozesse eine bedeutende Leistungssteigerung und ein maximaler ökonomischer Effekt erzielt wird.

Um der Forderung nach Erhöhung der Benzolproduktion noch besser zu entsprechen, muß auch die bisher in Pyrolyseeinsatzprodukten enthaltene Fraktion 62–85 °C für die gezielte Benzolsynthese eingesetzt werden. Nachdem durch experimentelle Untersuchungen in einem 18 m Technikumsröhrenreaktor nachgewiesen wurde, daß die Herausnahme dieses Schnittes aus dem Einsatzprodukt auf die Ausbeute und die Zusammensetzung der Pyrolyse-Reaktionsprodukte keinen negativen Einfluß ausübt, bietet sich hier eine enge Verzahnung mit der Pyrolyse an. Dieser Schnitt 62–85 °C enthält neben n-Hexan auch bedeutende Anteile an Methylcyclopentan, das unter Pyrolysebedingungen nicht zu Benzol umgesetzt wird und relativ wenig Olefine bildet, aber zu Gum- und Koksbildung führt, die den Pyrolyseprozeß negativ beeinflussen. Die Abtrennung des Methylcyclopentans aus Pyrolyserohstoffen führt daher zu einer günstigeren Fahrweise von Pyrolyse-reaktoren. Sein Einsatz in den Reformier führt darüber hinaus zur zusätzlichen Gewinnung von Benzol.

So kann durch Kombination der Dehydrocyclisierung mit dem Reformier und der Pyrolyse bezogen auf die vorhandene Rohstoffmenge fast dreimal soviel Benzol erzeugt werden, wie durch Verarbeitung dieses Produktes durch den Reformier bzw. die Pyrolyse allein.

Die technisch-ökonomischen Kennziffern dieser Verfahrenskombination können noch erheblich verbessert werden, wenn beispielsweise die anfallenden Produktströme einer gemeinsamen Aufarbeitung unterzogen werden. Das er-

fordert jedoch, daß die bisher für jeden Prozeß installierten notwendigen Prozeßstufen wie beispielsweise die Hydrierung, die Extraktivdestillation, die Reindarstellung von Aromaten u. a. kapazitätsmäßig und technologisch auf die angestrebte Verfahrenskombination abgestimmt werden müssen. Eine solche Verflechtung erfordert jedoch eine neue Qualität in der Planung, Projektierung und der Organisation von Verfahren der Erdölverarbeitung.

Zusammenfassung

Es wurden einige allgemeine und wesentliche Aspekte und Bedingungen dargestellt, die die Entwicklung und die Gestaltung von Stoffwandlungsprozessen in Zukunft bestimmen. Am Beispiel der Erzeugung von petrochemischen Primärprodukten wurde verdeutlicht, in welchem Maße der heutige Stand der Technik auf diesem Gebiet die am Anfang der Arbeit angesprochenen Thesen bereits entspricht und welche Fortschritte und Entwicklungstendenzen sich hier abzeichnen.

Der Trend zum Aufbau hocheffektiver Verfahren, die sich durch hohe Flexibilität hinsichtlich der Verarbeitung und Ausnutzung der vorhandenen Einsatzprodukte und der Erzeugung von Zielprodukten durch eine weitgehende komplexe Prozeßgestaltung auszeichnen, ist unverkennbar. Die Realisierung einer solchen Aufgabenstellung, die neben stofflichen auch energetische Gesichtspunkte mit einschließt, macht eine vertiefte theoretische Durchdringung der Verfahren der Stoffwandlung notwendig und verlangt eine sehr komplexe und systemgerechte Arbeitsweise.

Literatur

1. OSIPOVO, L. V.—KORENKOV, G. L.: *Chimičeskaja promyšlenost za rubeczom*, Moskau **1**, 53—67 (1968).
2. Gummi, Asbest, Kunststoffe, **21**, 1044 (1968).
3. GEMASSMER, A. M.: *Erdöl-Kohle-Erdgas-Petrolchem.* **22**, 467 (1969).
4. SCHMIDT, S.—ZIMMERMANN, G.: *Chem. Techn.* **22**, 662—666 (1970).

Prof. Dr. Gerhard KEIL, 1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5, DDR

Prof. Dr. Siegfried NOWAK, 705 Leipzig, Permoserstrasse 15, DDR