

5.3.3 Festbett-Synthese 22,23)

Die Produkte der Festbett-Synthese bestehen zu 90 bis 95% aus geradkettigen, der Rest größtenteils aus monomethylverzweigten Aliphaten. 23 Gew.% des Kohlenwasserstoff-Produktes entfallen auf die Gasfraktion C_1 bis C_4 ; 24 Gew.% fallen als Benzin und 50 Gew.% als höhersiedende Produkte an (s. Tab. 5-15). Die Benzinfraktion hat einen Olefinanteil von ca. 50%. Die Oktanzahl (ROZ) von etwa 40 sinkt bei vollständiger Hydrierung der Benzinfraktion auf einen Wert unter Null. - Eine Erhöhung der Oktanzahl auf einen marktgerechten Wert ist durch Isomerisierung der Aliphaten nach bekannten Verfahren nicht möglich, auch nicht in Kombination mit einer Polymerisation oder Alkylierung der C_3 - und C_4 -Fraktion. (Bei 480°C hat die Oktan-Fraktion die thermodynamische Gleichgewichtszusammensetzung 14% n-Octan, 49% Monomethyl-, 33% Dimethyl- und 4% Trimethylparaffine und eine Gleichgewichts-ROZ von 35 bis 40; bei 120°C ist die Gleichgewichtszusammensetzung in gleicher Reihenfolge: 6%; 32%; 55%; 7%; das ergibt eine ROZ von etwa 50. Die Gleichgewichts-ROZ der Nonane bei 480°C liegt bei 20 bis 25). Zumindest ein Teil der höhersiedenden Aliphaten muß cyclisiert und aromatisiert werden. Das ist möglich durch Dehydrocyclisierungs-Reaktionen beim Reformierungsverfahren (vergl. 5.5.3) am Platin-Aluminiumoxid-Katalysator. Allerdings müssen scharfe Reaktionsbedingungen (Temperatur 500°C , Druck 25 bis 50 at, Raumgeschwindigkeit 2 Vol.KW/Vol. Kat/h angewandt werden, was zu einer starken Bildung von Kohlenwasserstoff-Gasen und zu einer relativ niedrigen Benzinausbeute führt (z.B. 70% C_5 +Reformat, 15% C_4 , 15% C_1 - C_3 bei folgenden Eigenschaften des C_5 +Reformats: ROZ (bleifrei) 91, MOZ (bleifrei) 80, Aromatengehalt 54 Gew.%)¹⁸⁾.

Ergebnisse einer Reformierungs-Versuchsanlage mit einem hydrierten Synthese-Produkt im Siedebereich zwischen n-Heptan und n-Dodecan und einer ROZ von -50 als Einsatzprodukt gibt Abb. 5-10. In Abb. 5-10 a (links ist die C_5 +Ausbeute an Re-

formierbenzin in Vol.-% vom Einsatzmaterial über der erzielbaren Oktanzahl (ROZ unverbleit) aufgetragen, in Abb. 5-10 b (rechts) der Aromatengehalt des entsprechenden Benzins ²³⁾.

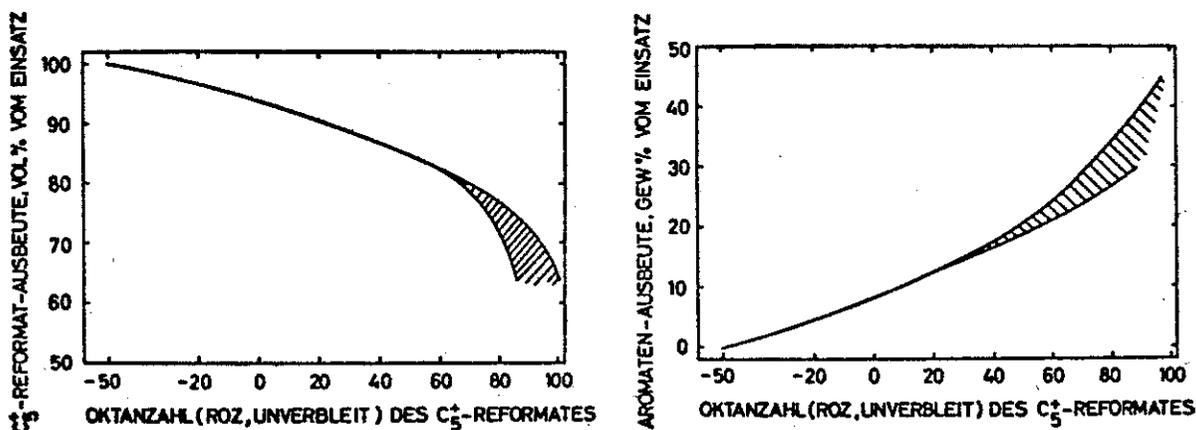


Abb. 5-10: Reformieren einer Synthese-Schwerbenzinfraktion ²⁴⁾

5-10 a C₅+Reformat-Ausbeute in Abhängigkeit von der Oktanzahl

5-10 b Aromaten-Ausbeute in Abhängigkeit von der Oktanzahl

Eine höhere Benzinausbeute bei gleicher Oktanzahl läßt sich erreichen, wenn man den Reformierungs-Prozeß mit einer Aromatenextraktionsanlage kombiniert. Durch Flüssig-Flüssig-Extraktion werden die Aromaten und leichten Paraffine (mit relativ hoher Oktanzahl) selektiv aus dem Reaktionsprodukt entfernt und nur die Paraffine mit höherer C-Zahl weiter reformiert ²⁵⁾.

Ebenfalls zu höheren Benzinausbeuten führen könnte die Anwendung des neuen Rheniforming-Prozesses der Chevron Research Co. Bei diesem Reformier-Verfahren besteht der Katalysator aus Platin und Rhenium auf Aluminiumoxid. Der Prozeß soll bei besonders niedrigem H₂-Druck arbeiten, was eine Aromatisierung von Paraffinen stark begünstigt ^{26,27)}.

Der Mittelölbereich der Festbett-Synthese ergibt, besonders in Mischung mit dem hydrierten und isomerisierten Mittelöl des

Hydrocrackers (niedriger Stockpunkt), ein Dieselöl bzw. nach Hydrierung einen Düsenkraftstoff von hoher Qualität. Das Mittelöl des Hydrocrackers bzw. hydriertes und isomerisiertes Mittelöl der Synthese müßten, besonders wegen ihrer hohen Reinheit (gute Thermostabilität) und ihres guten Verbrennungsverhaltens hochwertige Überschall-Flugturbinenkraftstoffe, geeignet für hohe Fluggeschwindigkeiten, ergeben.

Von den höhersiedenden Fraktionen gilt bei der Sasol in Südafrika das Festparaffin als besonders wertvolles Nebenprodukt. Bei Errichtung einer Großanlage könnte aber wahrscheinlich nur ein Teil der anfallenden großen Festparaffinmenge auf dem Weltmarkt abgesetzt werden. Der überwiegende Teil müßte dann durch Hydrocracken in Dieselöl und Benzin gespalten werden, ebenso wie die Schweröl- und Gatsch-Fraktion.

Beim Hydrocracker, der mit einem stark isomerisierenden Katalysator arbeitet, wurden folgende typische Ausbeutewerte in die Rechnung eingesetzt: 85 Gew.% C_5+ , 12 Gew.% C_4 , 3 Gew.% C_1-C_3 .

Da beim Hydrocracken große Mengen Isobutan gebildet werden (60% und mehr der C_4 -Fraktion), kann die Polymerisation der C_3 - und C_4 -Olefine durch eine Alkylierung ersetzt werden.

Der chemische Vorgang bei der Alkylierung besteht aus einer Addition eines Olefins (Äthylen bis Amylene) oder eines Olefin-Gemisches an Isobutan. Dabei entsteht ein Gemisch gesättigter Isoparaffine (C_6 bis C_9) mit einer ROZ von 90 bis 97 (bleifrei) und bis zu 115 mit 0,80 ml TEL/l. Die "sensitivity" ist praktisch null und nach Bleizusatz sogar manchmal negativ. - Als Katalysator dient Schwefel- oder Fluorwasserstoffsäure. Typische Reaktionsbedingungen sind: 0 bis 40°C und 1 bis 10 at. Die Alkylat-Ausbeute, bezogen auf das Ausgangsolefin, schwankt von 150 bis 178%. Wegen der höheren Oktan-

zahl (besonders der MOZ) und des paraffinischen Charakters der Produkte wird nach Möglichkeit die Alkylierung als Raffinerieprozeß der Polymerisation vorgezogen ¹⁸⁾.

Da im allgemeinen die beim Hydrokracken gebildete Isobutanmenge zur Alkylierung der bei der Synthese entstandenen Olefinmenge nicht ausreicht, ist eine zusätzliche C₄-Isomerisierungsstufe erforderlich. In dieser Stufe können gleichzeitig die Pentan- und die Hexan-Fraktion, die hauptsächlich aus den n-Aliphaten bestehen (n-Pentan ROZ 62; n-Hexan ROZ 25), in ein Isomergemisch mit der ROZ 85 (bleifrei) umgewandelt werden. Als typisch für ein Hydroisomerisierungs-Verfahren kann der Tieftemperatur-Penex-Prozeß der UOP gelten, der wahrscheinlich mit einem bifunktionellen Platin-Katalysator bei 120 bis 200°C und 15 bis 100 at arbeitet.

Ein Schema der Produkt-Aufbereitung bei der Festbett-Synthese gibt Abb. 5-11:

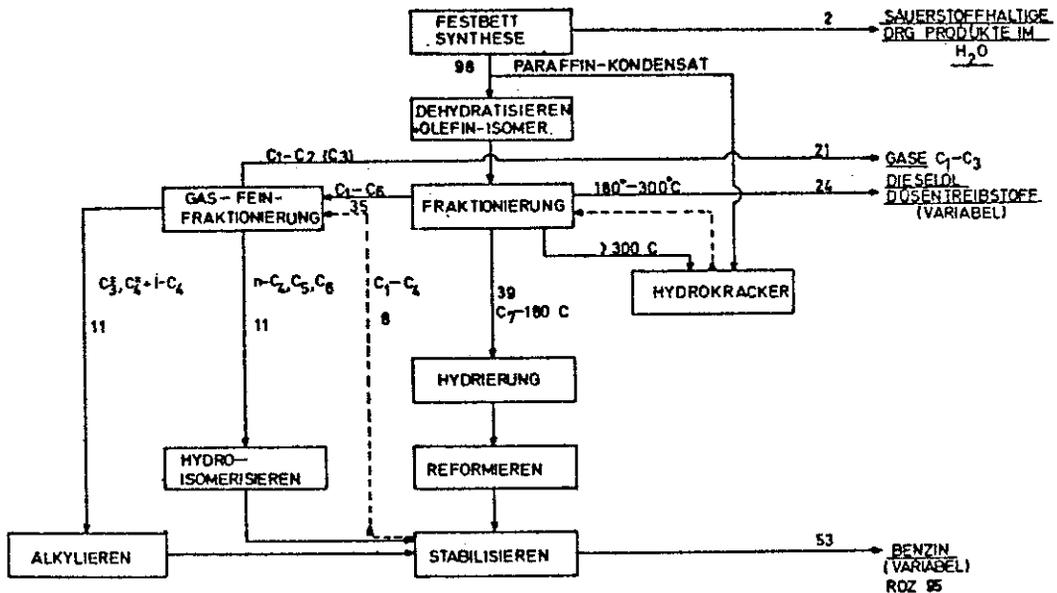


Abb. 5-11: Schema der Produktaufbereitung bei der Festbett-Synthese

Wieder sind Mengenströme in Gewichtseinheiten angegeben, die bezogen sind auf 100 Gewichtsteile bei der Synthese entstandene Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige Produkte. Die Produktverteilung zwischen der Dieselöl- und der Benzin-Fraktion ist in weiten Bereichen variabel, je nach Fahrweise des Hydrocrackers. Würde auf maximale Benzinausbeute gefahren unter Verzicht auf Mittelöl, so würden etwa 75 Gewichtsteile Benzin und 24 Gewichtsteile Gase C_1 bis C_3 entstehen.

Bezieht man diese Benzinausbeute auf das C_3 -Produkt der Festbett-Synthese (88 Gewichtsteile), so erhält man eine maximale C_3 -Benzinausbeute von 84 Gew.%. Die ROZ liegt bei ca. 95 (mit Blei), die "sensitivity" ist niedrig wegen des hohen Anteils an Isoparaffinen und des niedrigen Anteils an Olefinen im Produkt.

Bei einem Produktverhältnis von 2:1 zwischen Benzin und Dieselöl (s. Abb. 5-11) steigt die C_3 -Ausbeute an flüssigen Kraftstoffen auf 88 Gew.%.

5.3.4 Kombination der Flugstaub- und der Festbett-Synthese (22,23)

In Kapitel 4.3 ist beschrieben, wie die Produktaufbereitung der in Sasolburg (Südafrika) betriebenen, kombinierten Flugstaub- und Festbett-Synthese vorgenommen wird.

Hier soll diskutiert werden, wie die Produktaufbereitung erfolgen müsste, wenn die höhersiedenden Fraktionen, besonders die Gatsch- und Wachsfraktion der Festbett-Synthese, nicht oder nicht voll verkäuflich sind oder wenn der Zweck der Anlage von vornherein auf maximale Produktion an flüssigen Kraftstoffen ausgerichtet ist.

Das Schema einer solchen kombinierten Anlage gibt Abb. 5-12.

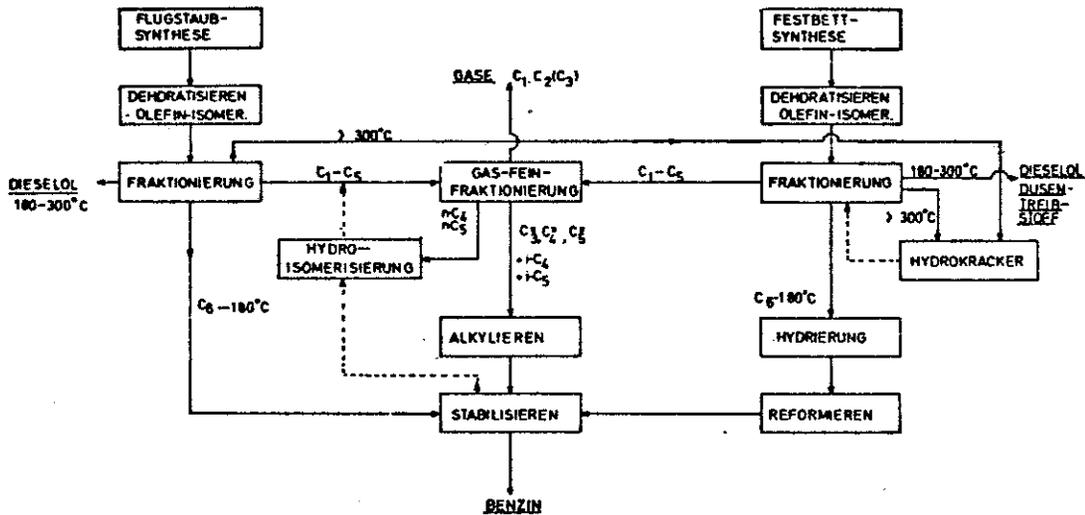


Abb. 5-12: Schema der Produktaufbereitung bei Kombination der Flugstaub- und der Festbett-Synthese

An der Aufbereitung der Produkte der Festbett-Synthese ändert sich im Prinzip wenig gegenüber der Aufbereitung der Festbett-Produkte allein (Abb. 5-11). Wesentlich gesteigert werden muß nur die Herstellung von Isobutan für die Alkylierung wegen der großen Menge niedriger Olefine aus der Flugstaub-Synthese. Deshalb wird auch die Isopentan-Fraktion zur Alkylierung verwendet.

Von den Produkten der Flugstaub-Synthese wird die stark olefinische Benzinfraktion (C₆ bis 180°C) direkt mit dem isoparaffinischen Benzin aus der Alkylier-Anlage und dem stark aromatischen Produkt aus dem Reformer gemischt. Die kleine Fraktion über 300°C und eventuell auch die Flugstaub-Dieselöl-Fraktion kann mit dem Festbettprodukt zusammen im Hydrokracker gespalten werden. Die olefinischen Gase C₃ bis C₅ gehen jetzt zur Alkylierung, ebenso die Paraffine C₄ und C₅ nach einer vorgeschalteten Hydroisomerisierung.

Das verkaufsfertige Benzin mit einer ROZ von etwa 95 enthält deutlich weniger Olefine als das reine Flugstaub-Synthesebenzin (bessere Stabilität und sensitivity) und auch weniger Aromaten als das im Reformer aufbereitete Benzin der Festbett-Synthese.

5.4 Literatur

- 1) T. Hammerich u. H. Gondermann, in: Mineralöle und verwandte Produkte, C. Zerbe, Ed., Bd. 1, 591-678 Berlin (1969)
- 2) "Treibstoffe" in Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, Bd. 17, 619-655, München (1966)
- 3) The Associated Octel Company Limited, World-wide survey of motor gasoline quality, 12-13, London (1970)
- 4) D. Klamann u. N. Fischer, Chemie-Ing.-Techn., 38, 925-940 (1966)
- 5) W. Wilke u. W. Wolf, in Mineralöle und verwandte Produkte, C. Zerbe, Ed., Bd. 1, 803-846, Berlin (1969)
- 6) H. Ruf, Mineralöltechnik, 12, Nr. 4-5, 1-24 (1967)
- 7) R. Kahsnitz, in: Mineralöle und verwandte Produkte, C. Zerbe, Ed., Bd. 1, 678-705, Berlin (1969)
- 8) H. Meier zu Köcker, Brennstoff-Chemie 50, 105-112
- 9) H. Meier zu Köcker, Erdöl Kohle-Erdgas-Petrochem. 19, 654-659 (1966)
- 10) G. Spengler, H. Beck, VDI-Zeitschrift 110, 514-516 (1968)
- 11) G. Spengler, H. Gemperlein, Proc. VI. Wld. Petroleum Congr., Sect. V, 159-171, Frankfurt (1963)
- 12) G. Spengler, H. Gemperlein, L. Maatsch, in: Mineralöle und verwandte Produkte, C. Zerbe, Ed., Bd. 1 705-757 Berlin (1969)
- 13) Office of Coal Research, Research and Development Report Nr. 26; Project H-Coal Report on Process Development
- 14) Bureau of Mines, Bull. 633, Hydrogenation of Coal and Tar, Chapter 6, 132-156 (1968)
- 15) R. BIRTHLER u. P. Steingaszner, Chem. Techn. Nr. 7-8, 412 (1961)
- 16) W. Krönig, in: Chemische Technologie, K. Winnacker u. E. Weingaertner, Ed., Bd. 1 357-418 München (1952)
- 17) K.C. Hellweig, S.B. Alpert, E.S. Johanson u. R.H. Wolk, Brennstoff-Chemie 50, 263-268 (1969)
- 18) G.H. Unzelmann, C.J. Wolf, in: Petroleum Processing Handbook W.F. Bland u. R.L. Davidson, Ed., Sec. 3 1-152 New York (1967)
- 19) Office of Coal Research, Evaluation of Project H-Coal PB 177068 (1967)
- 20) Office of Coal Research, Research and Development Report Nr. 45, (1968) Feasibility Report Consol Synthetic Process

- 21) Office of Coal Research, Research and Development
Report PB 173916 Char Oil Energy Development (1967)
- 22) P.E. Rousseau, J.W. von der Merve u. J.D. Louw,
Brennstoff-Chemie 44, 162-170 (1963)
- 23) H. Pichler u. H. Schulz, Chemie-Ing.-Techn. 42, 1163
(1970)
- 24) G.R. Donaldson, V. Haensel, Ind.Eng.Chem. 47,
731-735 (1955)
- 25) V. Haensel, Proc. IV. Wld. Petroleum Congr. Vol. III
233-240 (1955)
- 26) E.M. Blue, Hydrocarbon Proc. Petroleum Refiner
48, 141-144 (Sept. 1969)
- 27) A.G. Edeleanu, E.M. Blue u. C.S. Mc Coy,
Erdöl Kohle-Erdgas-Petrochemie 51, 17-20 (1970)
- 28) P.A. Lawrance, A.A. Rawlings, Proc. VII. Wld. Petroleum
Congr., Vol. 4, 135-145, Mexiko (1967)
- 29) G. Spengler, Erdöl Kohle-Erdgas-Petrochem. 22, 473-477
(1969)
- 30) A. Lewis, Chemie-Ing.-Techn. 40, 740-745 (1968)

6. MÖGLICHE CHANCEN FÜR DEN ABSATZ DER
HAUPT- UND NEBENPRODUKTE

=====

- 6.1 Definition von Haupt- und Nebenprodukten
- 6.2 Entstehung, Typen und Mengen von potentiell interessanten Haupt- und Nebenprodukten
- 6.3 Verwendungsmöglichkeiten für die Haupt- und Nebenprodukte der Kohleverflüssigung
 - 6.3.1 Anorganische Produkte
 - 6.3.2 Organische Zwischenprodukte
 - 6.3.3 Organische Lösungsmittel
 - 6.3.4 Monomere und Polymere
 - 6.3.5 Waschmittelrohstoffe
 - 6.3.6 Pflanzenschutzmittel und Schmieröladditive
 - 6.3.7 Synthetische Schmieröle
 - 6.3.8 Eiweiß und Fette
- 6.4 Literatur

6.1 Definition von Haupt- und Nebenprodukten

Hauptprodukte im Sinne dieser Studie sind diejenigen Kohleverflüssigungsprodukte, welche als Kraftstoffe für Otto- bzw. Dieselmotoren oder als Düsenkraftstoffe eingesetzt werden können.

Bedingt durch die komplexe chemische Zusammensetzung von Kohle, gleichgültig welcher Provenienz, liefert ihre Verflüssigung zwangsläufig eine Reihe von Produkten, welche auf dem Kraftstoffsektor keiner Verwendung zugeführt werden können. Die Gesamtheit dieser Produkte ist deshalb im Sinne dieser Studie definitionsgemäß als Nebenprodukte anzusehen. Sie umfassen die meisten der anfallenden Stickstoff- und alle Schwefelverbindungen, angefangen von den Anorganika Ammoniak, Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff bis hin zu den mono- und polycyclischen Teerbasen und den organischen Sulfiden. Weiterhin fallen in diese Kategorie die - insbesondere bei der Herstellung von Synthesegas und bei der Kohlehydrierung auftretenden - Phenole, sowie Teer und Pech.

Obwohl diese Produkte in ihrer chemischen Zusammensetzung und in ihrem strukturellen Aufbau einen sehr weiten Bogen umspannen, haben die meisten von ihnen dennoch ein gemeinsames Merkmal, sie wirken umweltschädigend. Sie können deshalb nicht einfach an die umgebende Atmosphäre bzw. in das Abwasser abgegeben werden, sondern man ist vielmehr in den meisten Fällen zu einer chemischen Umwandlung, d.h. aber zum Betreiben einer Nebenproduktindustrie geradezu gezwungen.

Anders verhält es sich dagegen mit einer zweiten Kategorie von Produkten der Kohleverflüssigung, nämlich den niedermolekularen gasförmigen und den höhermolekularen paraffinischen Kohlenwasserstoffen. Diese Substanzen sind zwar primär auch als Nebenprodukte anzusehen, da sie als solche

nicht direkt als Kraftstoff verwendet werden können. Sie können jedoch - wie in den vorstehenden Kapiteln 2, 4 und 5 ausführlich dargelegt wurde - nach weiteren Verfahren (Reformieren zu Synthesegas, Polymerisieren, Kracken) letztlich doch in Kraftstoffkomponenten übergeführt werden und sind deshalb nur bedingt als Nebenprodukte zu betrachten.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den im Titel zu diesem Kapitel ebenfalls erwähnten Hauptprodukten. Hierbei handelt es sich prinzipiell um Produkte, welche ohne weitere Umwandlung auf dem Kraftstoffsektor eingesetzt werden könnten, deren Verwendung in der chemischen Synthese jedoch möglicherweise zu einer höheren Veredelung und somit zu einem höheren Erlös führen würde. Beispiele dafür sind im Falle der Benzinsynthese die α -Olefine der Benzinfraktion und im Falle der Kohlehydrierung die BTX-Aromaten.

Die Entscheidung, ob derartige Haupt- und bedingte Nebenprodukte auf dem Kraftstoffsektor oder als Rohstoffe für "petrochemische" Synthesen eingesetzt werden sollen, wird in jedem Falle von einer Reihe von Faktoren abhängen. Eine wichtige Voraussetzung für die Angliederung einer Nebenproduktindustrie ist sicherlich eine große Kapazität der Kohleverflüssigungsanlage selbst, da meistens nur auf diese Weise die Rentabilität von Nebenproduktanlagen gesichert werden kann. Weiterhin werden die Verfügbarkeit von Chemikalien, welche zur weiteren Umsetzung benötigt werden, die relative Preissituation und die Nachfrage nach Kraftstoffen einerseits und nach Petrochemikalien andererseits, sowie die geographische Lage des Betriebes in Bezug auf die Absatzmärkte diese Entscheidung maßgeblich beeinflussen. Es ist deshalb nicht möglich, im Rahmen dieser Studie allgemeingültige Vorschläge zu erarbeiten für den optimalen Umfang einer Nebenproduktindustrie. Diese Frage muß viel-