

Die katalytisch hydrierende Raffination

Autor(en): **Ruf, H.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin der Vereinigung Schweiz. Petroleum-Geologen und -
Ingenieure**

Band (Jahr): **23 (1956-1957)**

Heft 65

PDF erstellt am: **17.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-188512>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Die katalytische hydrierende Raffination

von H. RUF, Zürich

Der Entwicklung des Automobilmotors nach immer höheren Verdichtungsgraden, die einen zunehmend klopfesteren Treibstoff benötigen, folgend, hat die Erdölaufarbeitung im Laufe der letzten Jahrzehnte grundlegende Umgestaltungen erfahren, die noch keineswegs abgeschlossen sind. Es sind dies Tendenzen, wie sie gut in Abb. 1 (1) zum Ausdruck kommen:

Bis zum Jahre 1940 beherrschten die «*Destillation*», die Straightrun- und Gasbenzin herstellt, und die *thermischen Krack- und Reformverfahren* das Bild. Von diesem Zeitpunkte an wurde das thermische Kracken aber sukzessive vom vorteilhafteren *katalytischen* abgelöst, das heute das thermische bereits überflügelt hat und in weiterer Zunahme begriffen ist. Nach etwa 1950 kamen dann auch *katalytische Reformverfahren* auf, von denen es heute bereits 14 verschiedene Varianten gibt. Ja ihre Entwicklung nimmt einen derart stürmischen Verlauf, daß man damit rech-

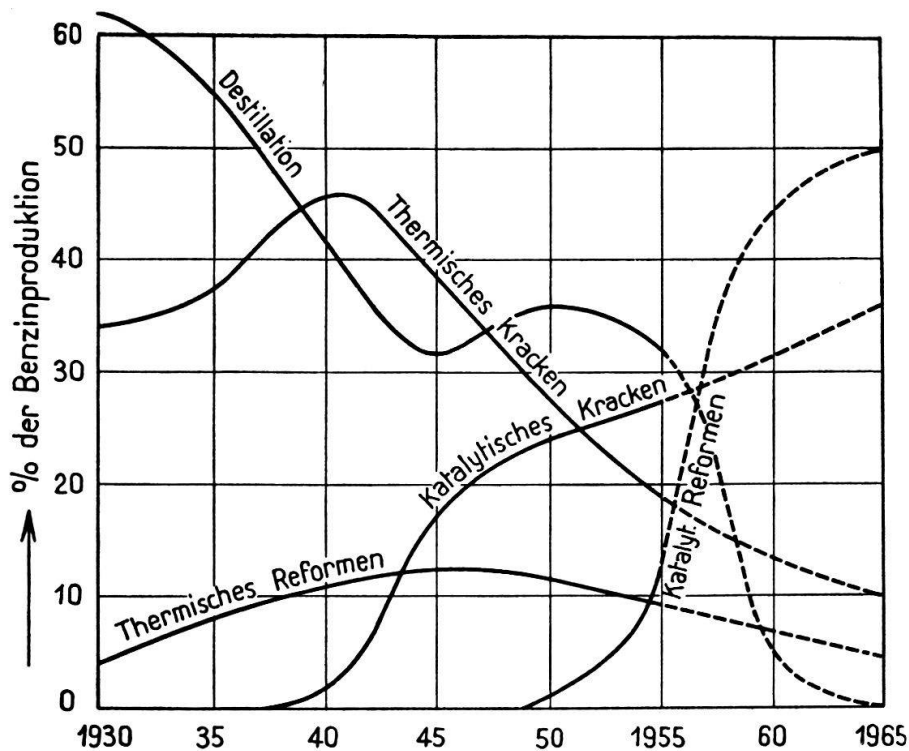


Abb. 1 — Zusammensetzung des amerikanischen Autobenzins 1930–1965 (ab 1955 geschätzt!)
Cliché Chemische Rundschau Nr. 1/1956

net, daß mit der Zeit praktisch alles Destillat-Benzin katalytisch veredelt («reformiert») werden muß. Das *thermische* Reformen dagegen scheint heute seinen Höhepunkt bereits überschritten zu haben.

Vielleicht weniger auffällig, aber trotzdem von erheblicher Bedeutung sind Änderungen auf dem Gebiete der Nach-(oder Vor-)Behandlung, der «*Raffination*» im engeren Sinne, d. h. von Methoden, die der Verbesserung der Eigenschaften der Erdölprodukte, resp. der Beseitigung gewisser Verunreinigungen, die in den Aufarbeitungsmethoden stören, dienen.

Hier zeichnet sich vor allem die Ablösung der früher fast als Universalmittel eingeführten Schwefelsäure-Behandlung durch verschiedene, differenziertere Methoden ab, die das gewünschte Ziel mit wesentlich besseren Ausbeuten und unter Vermeidung störender Nebenreaktionen zu erreichen gestatten. Eines der wichtigsten dieser neuen Verfahren ist die *katalytische hydrierende Raffination*.

Hydrierung, die Behandlung von Erdölprodukten mit Wasserstoff (H_2), ist kein neues Verfahren und wurde unter anderem schon für folgende Zwecke erprobt und benutzt:

- a) der Absättigung von Oelfinen in katalytischem Krackbenzin, wie es während des letzten Weltkrieges zur Erhöhung der Flugbenzinproduktion angewandt wurde;
- b) zur Herstellung synthetischer Isooktane hoher Klopfestigkeit und Stabilität aus dem Butylen-Polymer, wodurch ebenfalls eine sehr hochwertige Flugbenzinkomponente erhalten wird (dieses Verfahren wurde seither weitgehend von der wirtschaftlicheren Alkylierung abgelöst);
- c) der Qualitätsverbesserung von Dieseltreibstoffen und Schmierölen (aus Wirtschaftlichkeitsgründen bisher nur in sehr beschränktem Rahmen angewandt);
- d) der abbauenden Hydrierung (destructive Hydrogenation) höher molekularer Kohlenwasserstoffgemische, vor allem zur Herstellung von Benzin und Dieseltreibstoff aus Erdölrückständen oder gar Kohle, ein Verfahren, wie es bekanntlich aus Autarkie-Bestrebungen kurz vor und während des letzten Weltkrieges in Deutschland Anwendung fand (heute wird die nun verfügbare Apparatur in den West-Deutschen Raffinerien Wesseling, Gelsenberg und Scholven zur Steigerung der Treibstoffausbeute auf Kosten von Rückstandsöl ausgenützt).

Einer Verwendung der Hydrierung auf breiterer Basis standen aber überall dort, wo es sich nicht um sehr edle Produkte (wie hochklopfeste Flugtreibstoffe) handelte, bisher die hohen Kosten dieses Verfahrens (verursacht durch die teure benötigte Hochdruck-Apparatur und die Kosten zur Herstellung des Wasserstoffs) entgegen.

Mit dem beschriebenen Aufschwung katalytischer Reformverfahren, für welche unter anderem die Dehydrierung der Naphthene zu Aromaten charakteristisch ist, hat sich aber als willkommene Nebenerscheinung eine *billige Wasserstoffquelle* ergeben. Vor allem dieser Tatsache verdanken nun die neuen raffinierenden Hydrierverfahren ihre rasch zunehmende Verbreitung. Verfahren zur wirtschaftlichen Entschwefelung von Benzin, Traktorenpetrolen, Düsentreibstoffen und Gasölen wurden in letzter Zeit umso dringender, als die Roherdöle verschiedener Produktionsgebiete eine Tendenz zu steigendem Schwefelgehalt aufweisen und man in Verbraucherkreisen andererseits mehr und mehr auf die nachteiligen Auswirkungen des hohen Schwefelgehaltes aufmerksam wird.

So sind Schwefelverbindungen im Benzin bekanntlich der *Bleiempfindlichkeit*, d. h. dem Ansprechen der Klopfestigkeit auf einen bestimmten Zusatz von Blei-

tetraäthyl, abträglich. Weiter wirkt sich eine Reduktion des Schwefelgehaltes von Treibstoffen günstig auf die *Kaltkorrosion* aus, und als willkommene Nebenerscheinung einer hydrierenden Entschwefelung werden gleichzeitig *Farbe*, *Geruch* und *Lagerstabilität* der Produkte verbessert. Auch auf die *Brenneigenschaften* von Leucht- und die *Zündwilligkeit* von Dieselölen wirkt sich die Hydrierung günstig aus. Schließlich sind niedrigere Schwefelgehalte der zur Verbrennung gelangenden Erdölprodukte auch im Hinblick auf die in gewissen Gebieten beobachtete sehr unangenehme Verunreinigung der Atmosphäre (Los Angeles-«Smog»!) von Bedeutung.

Doch nicht nur für den Kunden, auch für die Raffinerien selbst erweisen sich die nun wirtschaftlich gewordenen Hydriermethoden als wertvolle Hilfsmittel, vor allem zur *Vorbehandlung des Einsatzmaterials* für die katalytischen Reformverfahren, deren teure Platin-Katalysatoren auf eine Vergiftung durch Schwefel und andere Begleit-elemente der Kohlenwasserstoffe sehr empfindlich sind.

Die geschilderten Gründe haben bewirkt, daß sich die katalytische hydrierende Raffination in den letzten Jahren eines großen Interesses erfreut, was z. B. aus folgenden Kapazitätsschätzungen solcher Anlagen in den USA (2) hervorgeht:

1954 :	30 000 bbl/day *)
Ende 1955 :	450 000 bbl/day
Beginn 1957 :	750 000 bbl/day
1960 :	1 500 000 bbl/day

*) bbl/day = Fass zu 159 l/Arbeitstag

Fürwahr, eine rasche, ja sprunghafte Entwicklung!

Wie arbeitet nun diese katalytische hydrierende Raffination?

Abb. 2 zeigt ein *Fließschema* einer solchen Anlage. Dem zu behandelnden Einsatzmaterial wird ein teils aus wasserstoffreichem Umlaufgas, teils aus Frisch-H₂ bestehendes komprimiertes Gas zugemischt, worauf man in einem Röhrenofen, je nach der Art des Einsatzmaterials, auf etwa 260—425 °C erhitzt. Der Druck beträgt 7—70 atü. Die Mischung wird dann über einen stationär in Kammern befindlichen, meist aus etwa 10 % Molybdänoxid und weniger als 1 % Cobaltoxyd auf Tonerde bestehenden Katalysator geleitet, wo die Hydrierung vor sich geht. Es gibt aber auch Verfahren, die mit Platin- oder Wolfram/Nickel-Kontakten arbeiten. Das Reaktions-

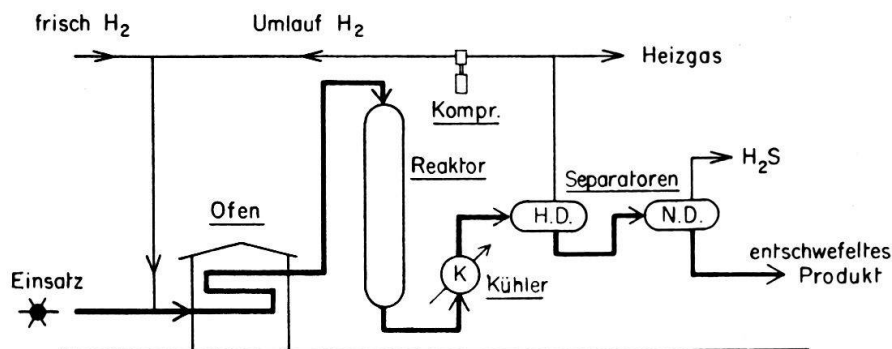


Abb. 2

Fließschema einer katalytischen hydrierenden Entschwefelungsanlage.

produkt wird stufenweise entspannt und dabei der Kreislaufwasserstoff und die Spaltprodukte, vor allem der Schwefelwasserstoff (H₂S), abgeschieden.

Die sich bei dieser katalytischen hydrierenden Raffination abspielenden *chemischen Reaktionen* sind, neben der selektiven Hydrierung der Olefine (unter Schonung der Aromaten), die folgenden:

a) Entschwefelung des Materials; z. B.:



b) Abspaltung des Stickstoffs; z. B.:



c) Abspaltung des Sauerstoffs; z. B.:



Die technisch erzielbare Entschwefelung beträgt in der Praxis 50—90 %. Die Produktausbeuten betragen auf Gewicht bezogen fast 100 %, nach Volum selbst noch etwas mehr (der gleichzeitig auftretenden teilweisen Depolymerisation wegen).

Der Katalysator hat meist eine lange Lebensdauer und braucht z. B. bei niedrig siedendem Einsatzmaterial nur etwa einmal pro Jahr regeneriert zu werden.

Es gibt heute bereits über 16 verschiedene solcher katalytischer hydrierender Entschwefelungsverfahren. Die wichtigsten sind in der Tabelle zusammengestellt (2).

Verfahren zur katalytischen hydrierenden Raffination

nach Kay (2)

Bezeichnung	Firma	geschätzte heute installierte Verarbeitungskapazität in BPSD *)
Unifining	Universal Oil Products Co. / Union Oil Co. of Calif.	260 000
Hydrofining	Esso Research & Engineering Co.	200 000
Gulfining	Gulf Research & Develop. Co.	80 000
Sovafining	Socony-Mobil Oil Co.	68 000
Hydrodesulfurization	Ashland Oil Refining Co. / M. W. Kellogg Co. / Phillips Petroleum Co. / Sinclair Refining Co. / Standard Oil Co. (Ind.) / Sun Oil Co.	49 000
Vapor-Phase Hydrodesulfurization	Shell Development Co.	47 000
Trickle Hydrode- sulfurization	Royal Dutch/Shell	15 000
Hydropretreating	Houdry Process Co.	13 500
Hydrobon	Universal Oil Products Co.	13 000
Hydrotreating	The Texas Company	10 000
Autofining	The British Petroleum Co.	7 500
Diesulforming	Husky Oil Co.	3 000
Gulf HDS	Gulf Research & Dev. Co.	—

*) BPSD = Barrels (ca. 159 l) per stream day (Arbeitstag).

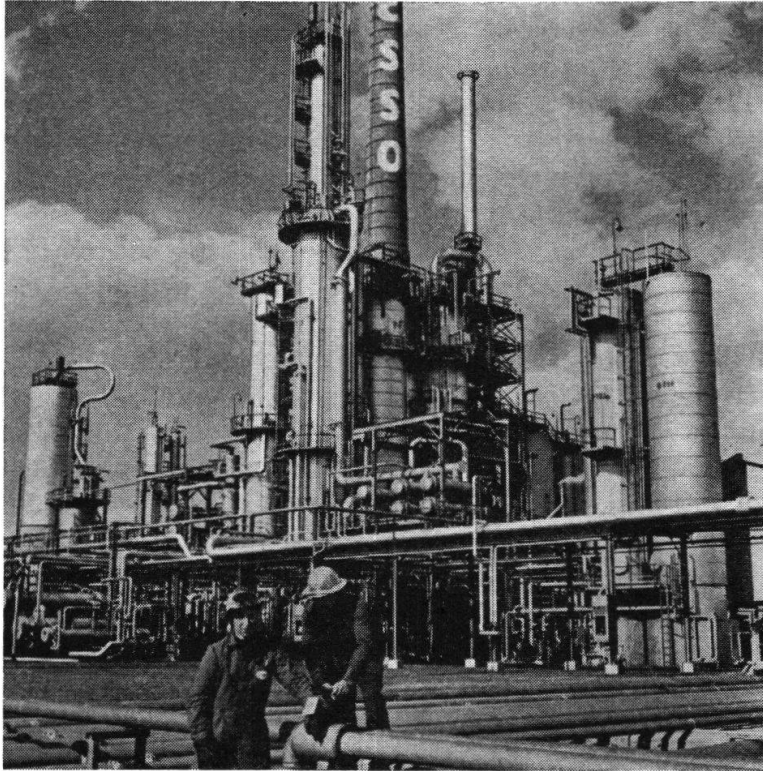


Abb. 3
Hydrofining-Anlage der Esso Raffinerie Hamburg. (Photo Esso)

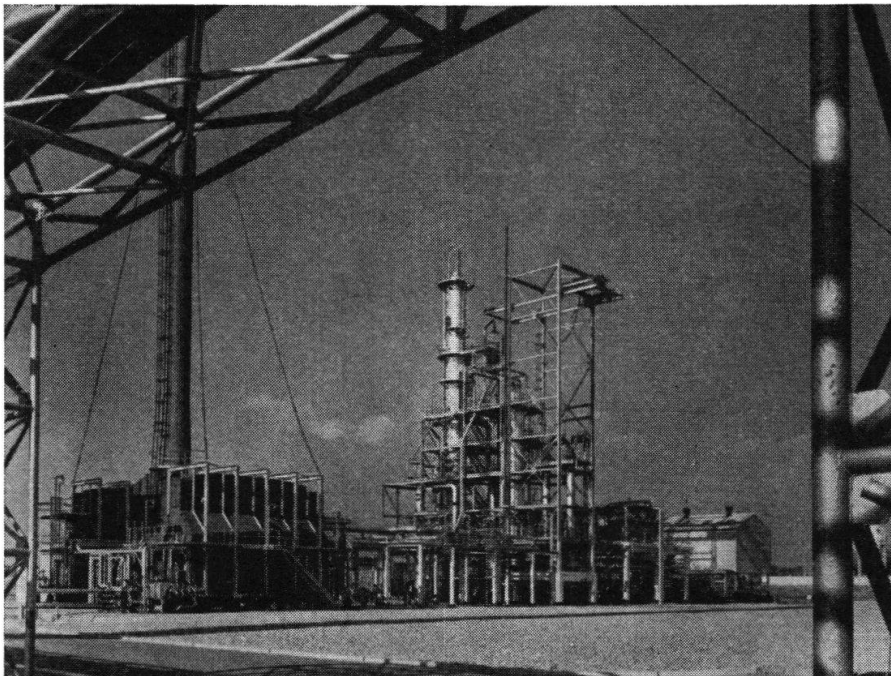
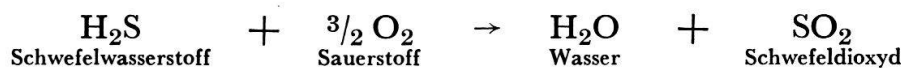


Abb. 4 — Hydrodesulphuriser «Trickle»-Verfahren
Shell-Stanlow Raffinerie, England. — Links: Ofen; Mitte: Fraktionier-
kolonne und Reaktor; rechts: Pump- u. Kompressorhaus. (Photo Shell)

Das am meisten verwendete ist der *Unifining Prozess*. Er erlaubt ein Einsatzmaterial von Benzin bis schwerem Vakuumdestillat zu entschwefeln. Für ein Schwerbenzin eines Schwefelgehaltes von 1,9 % wird bei einer Ausbeute von 101 Vol.% eine Reduktion des S-Gehaltes auf 0,008 % angegeben. Das nächst wichtige Verfahren ist das *Hydrofining* (Abb. 3), das auch andere, meist jedoch ebenfalls Co/Mo-Katalysatoren auf Tonerde, verwendet. Auch dieses läßt sich auf die verschiedensten Produkte anwenden.

Unter den vielen andern heute bereits technisch eingeführten Verfahren sei nur noch die *Shell Trickle Hydrodesulfurization* (Abb. 4) besonders erwähnt, die ohne die Verdampfung des Einsatzmaterials und mit nur niedrigem Wasserstoffumlauf auskommt und deshalb z. B. zur Behandlung von leichtem katalytisch gekracktem Umlauföl (Cycleoil) verwendet wird (3) und schließlich der *Autofining Prozess* (Abb. 5), der den zur Entschwefelung benötigten Wasserstoff gleich durch eine kontrollierte Dehydrierung der Naphthene im Verfahren selbst erzeugt, also mit andern Worten ohne Fremdwasserstoff auskommt (4).

Der auf diese Weise aus den Produkten abgespaltene *Schwefelwasserstoff* braucht keineswegs etwa verbrannt oder auf andere unrationelle Weise vernichtet zu werden. Es steht heute im *Claus-Prozess* (Abb. 6) ein Verfahren zur Verfügung, daraus *elementaren Schwefel*, einen für die chemische Industrie sehr wichtigen Rohstoff, herzustellen. Zu diesem Zwecke wird zuerst ein Drittel des Schwefelwasserstoffs in einer Brennkammer mit Luft zu Schwefeldioxyd verbrannt:



und dieses anschließend in den Claus-Oefen über einem Katalysatoren mit dem Rest des H_2S umgesetzt:



Auf diese Weise werden von der Erdölindustrie heute bereits jährlich Tausende von Tonnen Schwefel hergestellt, wodurch nicht nur die schmale Versorgungsbasis auf sehr willkommene Weise ergänzt, sondern der Schwefel gleichzeitig seinen wesentlich unerfreulicheren Auswirkungen ferngehalten wird.

Literatur

- (1) A. L. Lyman: «What we'll be making in 10 years», Petroleum Refiner May 1955.
- (2) H. Kay: «What Hydrogen Treating can do», Petroleum Refiner September 1956.
- (3) H. G. Klinkert & H. M. Penning: «Shell Trickle Hydrodesulfurizer», Petroleum Refiner, September 1955.
- (4) H. W. Hyde & F. W. B. Porter: «The Autofining Process», Proc. IVth World Petroleum Congress 1955.

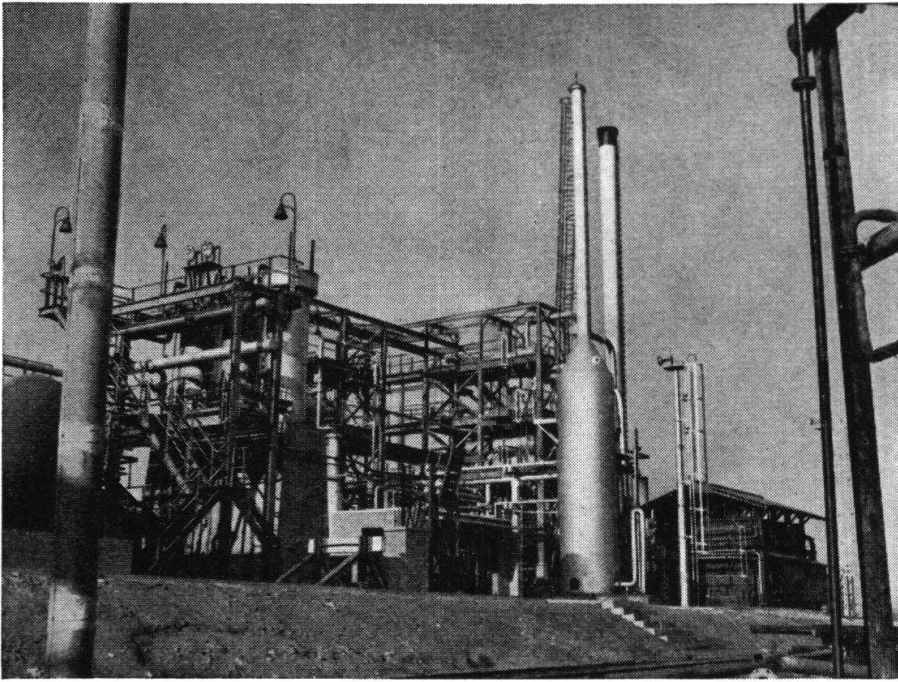


Abb. 5
Autofining-Anlage Llandarcy-Raffinerie der British Petroleum Comp.
(Photo BP)

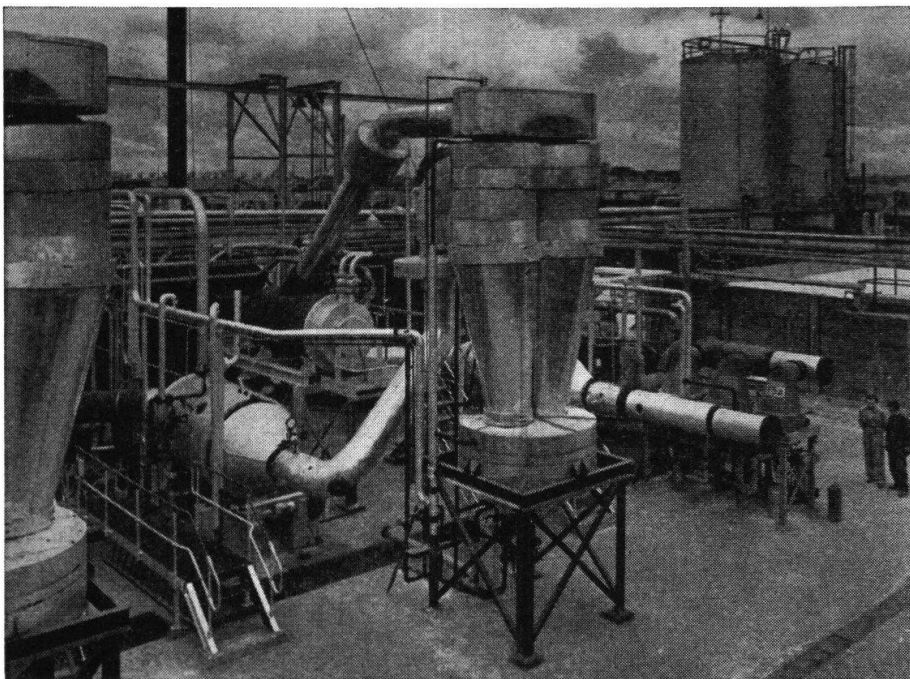


Abb. 6 — Claus Schwefel-Rückgewinnungsanlage der Shell Chemical Plant Stanlow. Im Vordergrund: Zyklone. Im Hintergrund: Kondensier, Vorwärmer und Katalysatorbehälter.
(Photo Shell)