

DERZEITIGER STAND DES HYDROCRACKENS VON RÜCKSTANDSPRODUKTEN

Von

R. BIRTHLER

Schwedt/Oder

Der Einfluß des Erdöles und des Erdgases auf den technischen Höchststand, aber auch das Lebensniveau der jeweiligen Bevölkerung ist für die nächsten Jahrzehnte mit Sicherheit gegeben.

Aber nicht immer war die Situation auf diesem Gebiet so eindeutig. Als ich z. B. im Jahre 1935 (bei meinem hochverehrten Lehrer, Herrn. Prof. Dr. habil. A. Lissner) Chemische Technologie hörte, reichte der damals bekannte Erdölvorrat, trotzdem der Verbrauch nur rd. 75⁰/₁₀ des derzeitigen betrug, für ca. 25 Jahre. Und trotzdem der Verbrauch sich alle 10 Jahre ungefähr verdoppelt hat, reichten die Vorräte 1960 bereits für 39 Jahre aus. Die folgende Tabelle zeigt, daß das Verhältnis Erdölförderung zu den Erdölvorräten in den letzten Jahren immer günstiger wurde.

Tabelle 1

Jahr	Förderung Mio t	Verhältnis: Erdölförderung zu den Vorräten in %
1930	—	7,15
1950	525	4,95
1955	770	3,57
1960	1051	2,56
1962	1211	—

Wenn der Verbrauch auch weiterhin steil ansteigt, so zeigen diese %-Angaben, daß die Bedeutung des Erdöls noch lange Jahrzehnte anhalten dürfte.

Folgende Überlegungen bekräftigen die obige Annahme:

- ein bedeutender Teil der Erdoberfläche ist noch nicht systematisch durchforscht,
- fast unbekannt sind die Vorräte unter der Meeresoberfläche, mit deren Gewinnung man aber in der Zukunft fest rechnet,
- die Methoden der geologischen und geophysikalischen Forschung vervollständigen sich ständig,

— die Fördertechnologie entwickelt sich ebenfalls bedeutend, so daß die heute noch nicht gewinnbaren Vorräte gefördert oder in anderer Form energetisch genutzt werden können.

Es ist deshalb verständlich, wenn jährlich viele Milliarden in allen Ländern der Welt in die Mineralölindustrie investiert werden.

Einen gewissen Überblick über die Erdölverwertung in den verschiedenen Ländern erhält man bei der Betrachtung der spezifischen Zahl:

Erdölverbrauch in kg/Einwohner/Jahr.

Tabelle 2

Mineralölverbrauch 1963 in kg pro Kopf der Einwohner

USA	2380	Belgien	1050
Schweden	1960	England	970
Dänemark	1580	Westdeutschland	910
Holland.....	1140	Frankreich	750
Schweiz	1130	Italien	640
Norwegen	1115	Österreich	630

Der Weltdurchschnittsverbrauch lag 1962 bei 395 kg/Kopf.

In der DDR liegen wir z. Z. noch unter dem Weltdurchschnitt.

Da wir außerdem in der DDR über keine nennenswerte Eigenförderung an Erdöl verfügen, ist eine richtige Nutzung dieses wertvollen Rohstoffes von großer Wichtigkeit.

Eine übersichtliche Betrachtung der Welterdölwirtschaft zeigt allerdings, daß die derzeitigen Förder- und Vorratsgebiete keineswegs mit den Verarbeitungs- und Verbrauchsgebieten übereinstimmen. Genau so unterschiedlich sind weiterhin die Hauptverbrauchsprodukte in den verschiedenen Erdteilen. Es sei hier nur kurz auf die Tatsache hingewiesen, daß z. B. in Nordamerika auch für die nächsten 10 Jahre der Bedarf an Vergaserkraftstoff (über 40%), in Europa dagegen der Bedarf an Rückstandsheizöl (von 30 auf 40% ansteigend) dominieren wird [1]. Es ist deshalb nicht möglich, allgemein gültige Regeln über die Verarbeitung der Erdölrückstände, noch weniger über deren Tiefenverarbeitung, wie z. B. durch das Hydrocracken, zu geben.

Es kann höchstens versucht werden, einige Grundsätze für die nächste Entwicklung aufzustellen.

1. Die Entwicklung des Anteiles der einzelnen Energieträger an der Deckung des Weltenergiebedarfes, Tabelle 3, zeigt den stärksten Anstieg beim Erdgas, dann bei Erdöl, bei entsprechendem Rückgang des Kohleanteiles. Die Verdrängung der Kohle erfolgt aber durchaus nicht in erster Linie durch die Rückstandsheizöle. Es kann weiterhin eingeschätzt werden, daß als Heizmittel für Wohnungen Elektrizität und Gas an Popularität gewinnen werden.

Bei den Heizölen selbst ist eine eindeutige Tendenz zu den schwefelarmen leichten Heizölen feststellbar. Hier wäre zu erwähnen, daß der Begriff

Heizöle heute sehr weite Siedebereiche umfaßt. In dem vorliegenden Beitrag sollen aber hauptsächlich die über 350° liegenden Rückstandsöle behandelt werden.

2. Die Situation in Europa ist charakterisiert durch einen hohen Heizölbedarf (Tabelle 4). Trotzdem können keine einheitlichen Regeln für die Rückstandsverarbeitung aufgestellt werden. In Ländern mit einem leicht gewinnbaren, großen Kohlevorrat oder mit starker Wasserkraft-Energieversorgung

Tabelle 3

Entwicklung des Anteiles der einzelnen Energieträger
an der Deckung des Weltenergiebedarfes*
(in Mio t Steinkohleeinheiten)

	Insgesamt absolut	Kohle		Erdöl		Erdgas		Wasserkraft	
		absolut	%	absolut	%	absolut	%	absolut	%
1929	1863	1421	76,3	287	15,4	70	3,8	85	4,6
1938	1848	1283	69,4	355	19,2	97	5,2	113	6,1
1950	2670	1547	57,9	680	25,5	256	9,6	187	7,0
1955	3401	1805	53,0	1005	29,6	395	11,6	196	5,8
1959	4175	2134	51,2	1270	30,4	515	12,3	236	6,1

* Der Anteil von Brennholz, Torf, Windkraft u. ä. wurde außer acht gelassen, da ihr Anteil im Weltmaßstab unbedeutend ist.

Tabelle 4

Erdölverarbeitung in Europa
(ohne sozialistische Länder in Prozenten des Gesamtbedarfes geschätzt)

	1953	1963	1973 (Voraussage)
Benzine	27	19	18
Destillate (einschl. Düsentreibstoffe)	27	28	27
Rückstände	30	37	40
Verflüssigtes Erdgas	1	2	2
Andere	15	14	13

wird man bestrebt sein, den Anteil des Erdölrückstandes gering zu halten, besonders wenn das Erdöl zum überwiegenden Teil importiert werden muß. In dichtbesiedelten Wohngebieten wird man andererseits an die Heizöle von seiten der Lufthygiene-Inspektionen immer schärfere Forderungen betreffs S-Gehalt und gute Brenneigenschaften stellen.

Dem hohen Schwefelgehalt bei Rückstandsölen begegnet man z. Z.

a) durch den Bau von hohen Schornsteinen 150, 200 bis 250 m;

b) durch Vermischen mit schwefelarmen Rückstandsölen (aus Lybien, Rumänien usw.);

c) durch Vermischen mit hydrierten oder hydrocrackten Vakuum-Destillat-Ölen [2].

Es muß wohl nicht betont werden, daß obige Maßnahmen nur eine Zwangslösung darstellen.

3. Bei dem Problem der Tiefenentschwefelung und -Raffination von Rückstandsheizölen spielen ökonomische Überlegungen neben den technischen Schwierigkeiten eine erhebliche Rolle. So wurden in der ČSSR Untersuchungen angestellt, ob eine Entschwefelung der Heizöle oder die SO_2 -Entfernung aus den Rauchgasen ökonomischer wäre [2]. Wenn auch das Ergebnis für die Rauchgasentschwefelung spricht, so muß in diesem Zusammenhang allerdings auf die Ausführungen von JOHNSWICH [3] hingewiesen werden, wonach man bisher erfolglos versucht hat, hierfür technisch und wirtschaftlich anwendbare Verfahren zu entwickeln. Nicht viel erfolgreicher sind bis jetzt die Versuche zur reinen Hydroraffination von Rückstandsheizölen verlaufen. KUBIČKA [2] berichtet über einen Großversuch in einer 300 at-Hochdruckkammer des Hydrierwerkes Most (ČSSR). Neben den bekannten technologischen Schwierigkeiten, wie das rasche Nachlassen der Katalysatoraktivität z. B. durch Koks-, Asche- und Vanadinablagerungen, beweist das ökonomische Ergebnis dieses Versuches, daß zumindest zum gegenwärtigen Zeitpunkt die Hydroraffination der Rückstandsheizöle zu teuer ist (500 Kč/t raffiniertes Heizöl, 250 Kč/t normales Heizöl, atmosphärischer Rückstand).

4. Eine weitgehend raffinierende und auch ökonomisch günstige Verarbeitung der Rückstandsheizöle war bis jetzt nur durch Hydrocrackverfahren möglich. Trotzdem einige dieser Verfahren bereits großtechnisch erprobt sind (VARGA, H-Oil), ist eine breite Anwendung dieser Verfahren noch nicht erfolgt. Die Hydrocrackverfahren für Destillate hingegen finden steigendes Interesse und werden immer mehr in die Praxis eingeführt.

Über die Hydrocrackverfahren gibt es eine ganze Reihe von zusammenfassenden Übersichten [4, 5, 6], weshalb hier nur über die neuesten Entwicklungen eines engen Gebietes, nämlich über das Hydrocracken von Rückstandsölen berichtet werden soll.

Einige technologische Grundsätze bei der hydrocrackenden Verarbeitung von Rückstandsölen

1. Reine Hydroraffination

Wie schon oben erwähnt, erfolgt auch bei der reinen Hydroraffination eine gewisse Spaltung, da die Heteroatome zum Teil als eine Art »Schlüssel-elemente« fungieren, bei deren Entfernung der Zusammenhalt des Gesamt-

moleküls gelockert wird. Man kann also auch die reine Hydorraffination der Rückstandsöle als eine sehr milde Hydrocrackung ansehen.

Durch selektive Katalysatoren und durch tiefe Hydriertemperaturen kann erreicht werden, daß die Asphalte nicht abgegriffen werden und so die Katalysatoren erst nach mehreren Monaten regeneriert werden müssen. Da aber die metallischen Verunreinigungen (V, Ni) zum überwiegenden Teil in den Asphaltstoffen enthalten sind, kann durch diese Art von Hydorraffination dieses Problem nicht zufriedenstellend gelöst werden. Die ökonomischen Voraussetzungen bei dieser Arbeitsweise sind sehr ungünstig.

2. Hydrocracken

Neben den verhältnismäßig hohen Investitionskosten wird die Anwendbarkeit eines Hydrocrack-Verfahrens entscheidend von der Menge des benötigten Wasserstoffs, von dem erforderlichen Druck und dem Marktwert der erhaltenen Produkte bestimmt. Auf alle diese Probleme wird noch in dieser Arbeit ausführlich beim Vergleich der verschiedenen Rückstands-Hydrocrackverfahren eingegangen werden.

a) Rolle des H_2 -Verbrauches

An dieser Stelle möchte näher auf das Problem des Wasserstoffverbrauches eingegangen werden. Einer sehr schönen Arbeit der Gulf HDS-Forscher [7] ist die folgende Abbildung entnommen. Sie bezieht sich in erster Linie auf den Entschwefelungseffekt, da aber beim Abbau der Heteroatome der Schwefel eine Mittelstellung einnimmt, und eine tiefgehende Raffination hohe Temperaturen und hohe Drücke verlangt, kann diese Kurve als charakteristisch für den Wasserstoffverbrauch angesehen werden.

Sie besagt:

Die Raffinationstiefe darf bei der Rückstandsverarbeitung nicht über 75% gehen, sonst steigt der H_2 -Verbrauch unverhältnismäßig hoch an.

b) Rolle des Druckes

Die meisten Hydrocrackverfahren erwähnen Drücke von 50 bis 140 und 210 atü. Da Druckstufen von 140 und 210 atü zum Hochdruckgebiet gehören und in Anwesenheit von H_2 , H_2S und bei den zum Hydrocracken erforderlichen hohen Temperaturen Sonderstähle mit starken Wandstärken erfordern, kommt eine wirtschaftliche Anwendung solcher Druckstufen nicht in Frage.

Eine ökonomisch günstige Anwendung eines Rückstands-Hydrocrackverfahrens in einer modernen Raffinerie verlangt Anlageeinheiten mit hohen

Durchsätzen. Für das Varga-Verfahren sind Anlageeinheiten mit 2 Mio jato Durchsatz beim derzeitigen Stand der Technik möglich. *Aber nur, wenn der Anlagedruck 70 atü nicht überschreitet.*

c) Rolle der Investitionskosten

Die Durchführung der Hydroraffination oder des Hydrocrackens von Rückstandsölen wird immer erhöhte Investitionskosten erfordern, wenn die derzeitige Raffinerietechnologie durch obige Anlagen erweitert werden muß. Da auch die erhaltenen Produkte wesentlich teurer werden, kann mit einer allgemeinen Einführung dieser Verfahren erst gerechnet werden, wenn durch staatliche und gesetzliche Regelungen die Luftverunreinigung durch SO₂-Abgase verboten wird.

Bei der Verarbeitung von hoch-schwefligen und asphaltigen Ölen, bei denen der Anteil über 350° siedend 60 bis 75% liegt, ist *die Anwendung einer neuen Raffinerietechnologie auf Basis des Hydrocrackens möglich*, wie sie von uns bereits vorgeschlagen wurde [8]. In einem solchen Fall *ist es sogar möglich, die Gesamtinvestitionskosten* der Raffinerie im Vergleich mit der klassischen Arbeitsweise um rd. 20% zu senken.

d) Rolle von neuen Technologien

Eine systematische Untersuchung der Veränderungen der Asphaltstoffe der Erdölrückstände bei der hydrierenden Bearbeitung [9] zeigt, daß diese zum Teil hydrierend abgebaut, aber auch je nach Grundcharakter dehydriert und zu noch größeren Molekülen polymerisiert werden. Die mineralischen Bestandteile, besonders der Gehalt an Vanadin, nehmen nach der hydrierenden Spaltung in den restlichen Asphaltstoffen zu. Aus all diesen Gründen ist es vorteilhaft, entweder die hochmolekularen Asphaltstoffe während des Verfahrens (VARGA) oder die Asphalte vor der hydrierenden Behandlung zu entfernen. Im letzten Fall ist es natürlich von entscheidender ökonomischer Bedeutung, was mit den so abgeschiedenen asphaltartigen Produkten, die bis zu 15% des Rückstandsöles ausmachen können, geschieht.

Großtechnisch erprobte Hydrocrack-Verfahren für Rückstandsöle

Im großtechnischen Maßstab (über 100 000 jato Durchsatz) und im mehrmonatigen Dauerbetrieb sind bis jetzt nur zwei Verfahren erprobt:

Das *H-Oil-Verfahren* der Hydrocarbon Research Co und das *Varga-Verfahren* der Ungarisch-Deutschen VARGA-Studiengesellschaft.

Die anderen Verfahren sind, soweit unsere Informationen reichen, über das Technikumsmaßstab nicht hinausgekommen. Aber auch die großtechnisch erprobten Verfahren haben, wie schon erwähnt, keine allgemeine Anwendung gefunden.

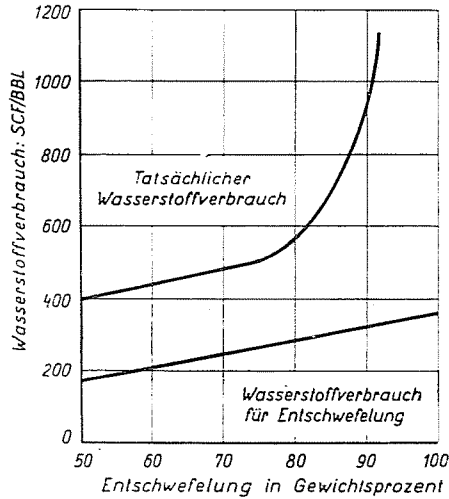


Abb. 1

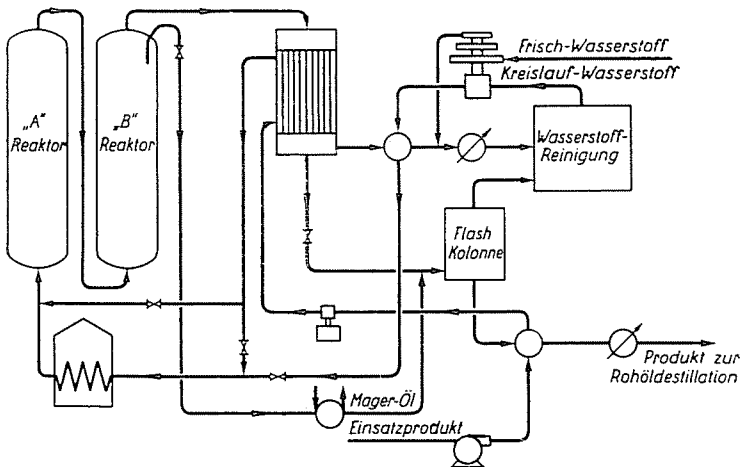


Abb. 2. H-Öl Fließschema

Im folgenden soll über die neuesten Weiterentwicklungen bei diesen Verfahren berichtet werden.

Das H-Oil-Verfahren

Der Technologie nach ist das H-Oil-Verfahren ein modifiziertes Sumpphase-Verfahren (Abb. 2). Da auch Produkte mit niedriger Viscosität zum Ein-

satz kommen, muß ein Schweben des Katalysators durch zusätzliche Maßnahmen gewährleistet werden. Durch geeignete Reaktorkonstruktion, Gas-Produkt-Geschwindigkeit und Dichte des Katalysators wird erreicht, daß der Katalysator nicht aus dem Reaktor getragen wird und so keine zusätzliche Abscheidvorrichtung erforderlich ist. Da in einem Sumpffaseprozeß die absolute Katalysatorkonzentration niedriger ist als bei der Festbettkatalyse und auch der Raffinationsvorgang in der Sumpffase erfolgen muß, ist der Einsatz eines für Sumpffaseverhältnisse hochwertigen Katalysators erforderlich.

Die Abmessung des Katalysators und die intensive wallende Bewegung ermöglichen andererseits einen nahezu vollkommenen Kontakt zwischen Wasserstoff, Öl und Katalysator. Der verbrauchte, inaktive Katalysator sinkt infolge Dichtezunahme während des Betriebes zu Boden und kann aus dem unteren Teil des Reaktors periodisch abgezogen werden. Nach den Angaben der Entwicklungsfirma ist das H-Oil-Verfahren sehr anpassungsfähig und kann für das Hydrocracken von Destillaten bis Vakuum-Rückstände eingesetzt werden [10, 11].

Bei der Verarbeitung von schweren Rückständen ist aber eine Temperatur von rd. 450° und ein Druck von rd. 200 atü erforderlich. Auch der H₂-Verbrauch ist bei dem intensiveren Hydrocracken von Rückstandsölen sehr hoch (bis zu 2,3 Gew. %). Unter diesen Bedingungen wird auch ein stärkerer Katalysatorenwechsel und eine Regeneration des Katalysators erforderlich werden. Über diesen Teil des Verfahrens kann man aus den Publikationen kein restlos klares Bild gewinnen.

Der erforderliche Druck und der Wasserstoffverbrauch bei der Verarbeitung von schwefel- und asphaltreichen Rückständen bedeutet in vielen Fällen eine starke ökonomische Belastung. Das Vorhandensein von billigem Wasserstoff und ein milderes Hydrocracken bei der sog. »Heizölfahrweise« ermöglicht eine wirtschaftliche Verarbeitung auch der Erdölrückstände. Die erste kommerzielle Anlage wurde in Lake Charles mit einem Tagesdurchsatz von 2500 bbl Ende 1962 erfolgreich in Betrieb genommen [12, 13].

Das Varga-Verfahren

Das erste im großtechnischen Maßstab erprobte Verfahren für die Rückstands-Hydrocracking ist das VARGA-Verfahren. Bereits im Oktober 1956 wurde im VEB Kombinat »Otto Grotewohl« in Böhlen bei Leipzig ein Großversuch mit dem Erdöl von Nagylengyel (Ungarn), welches 3% Schwefel, 15% Hartasphalt und 79% über 350° siedende Anteile enthält, erfolgreich durchgeführt [14]. Das Varga-Verfahren wurde zunächst ebenfalls als reines Sumpffase-Verfahren für Mitteldruckbedingungen [15] entwickelt. Der Abbau der hochmolekularen Asphaltverbindungen erfolgte zunächst mit Hilfe von

Wasserstoff-Donatoren (z. B. Tetralin), bis dann weitere Versuche ergaben, daß durch Zumischen von geeigneten Verdünnungsmitteln von Mittelölcharakter die kolloide Struktur der Asphaltstoffe gebrochen und so das Hydrocracken von Rückstandsölen erfolgreich durchgeführt werden kann [16]. Durch die Zusammenarbeit mit einer deutschen Gruppe aus Böhlen entstand dann die Mitteldruck-Kombi-Fahrweise, also die Kombination der Sumpf- und Gasphase in einer Anlage (Abb. 3).

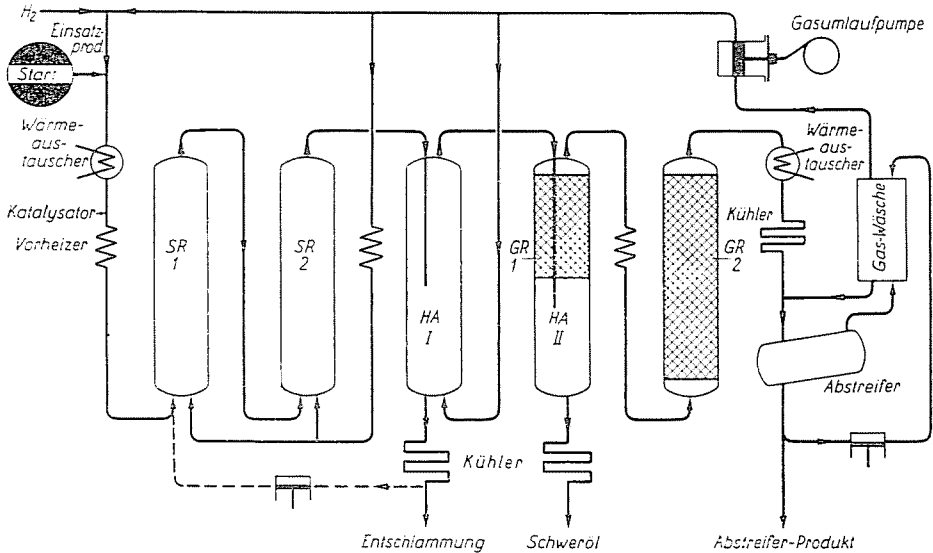


Abb. 3. Prinzipschema des Großversuches in Böhlen (DDR)

Nach der gründlichen Auswertung von umfangreichen theoretischen und praktischen Arbeiten ist dann im Jahre 1960 ein großtechnischer Dauer-versuch in Böhlen mit Erdölrückstand von Romaschkino durchgeführt worden. Dieser Versuch bestätigte die Betriebstüchtigkeit und die besondere Wirtschaftlichkeit des Varga-Verfahrens [17].

Bei Berücksichtigung der eingangs erwähnten technologischen Grundsätze beim Hydrocracken von Erdölrückständen kann festgestellt werden, daß sich das Varga-Verfahren diesen weitgehend anpaßt:

1. Die Druckstufe von 70 atü wird nicht überschritten. Dadurch Analgegrößen bis zu 2 Mio jato Durchsatz möglich.
2. Der Wasserstoffverbrauch ist im Vergleich zur Tiefe der Spaltung und der Raffination sehr niedrig. (Beim Großversuch mit Romaschkino-Rückstand z. B. 0,7 Gew.%)

Diese Tatsache ist bedingt:

- a) Durch die Kombi-Fahrweise muß der Sumpfphase-Teil nicht zu scharf gefahren werden.

Neben ausreichender Spaltung wird in der Sumpfphase ein Refinations-effekt von nur 30—40% angestrebt, was im Sinne der Abb. 1 sich sehr günstig auf den H_2 -Verbrauch auswirkt.

b) Erst nach Abscheidung der hochmolekularen Bestandteile im Heißabscheider wird in der Gasphase scharf nachraffiniert und die Anteile über 350° noch weiter gespalten.

c) Der Heißabscheider-Rückstand enthält alle hochmolekularen Verbindungen, Asphalte und metallischen Verunreinigungen wie Vanadin und Nickel.

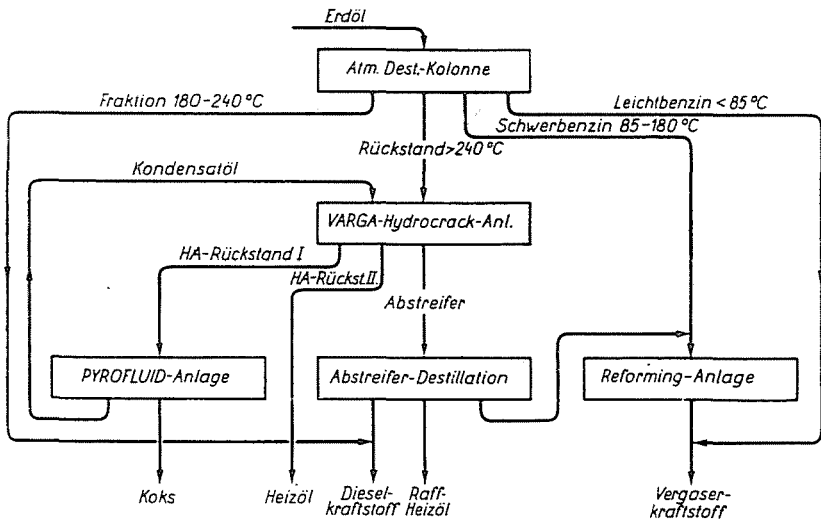


Abb. 4. Fließschema für die Verarbeitung von Erdöl in einer Raffinerie mit VARGA-Hydrocrack- und Pyrofluid-Anlage

Eine irgendwie geartete hydrierende Verarbeitung dieses Produktes würde zu sehr hohen H_2 -Verbräuchen bei außerordentlichen technologischen Schwierigkeiten führen (Abb. 1). Eine sinnvolle Verarbeitung dieses Produktes ist nur durch thermische Spaltung oder durch Verbrennung möglich.

Durch das in jüngster Zeit von Prof. Dr. Riedel und Dr. Tieroff entwickelte *Pyrofluid*-Verfahren ergibt sich eine sehr günstige Verarbeitbarkeit dieses feststoffhaltigen Rückstandes. Die im Rückstand enthaltenen Ölanteile werden zum überwiegenden Teil feststofffrei bei gleichzeitiger leichter Krackung zurückgewonnen. Die Ölanteile können je nach Bedarf in die Kombi-Kammer zurückgeführt werden oder durch Vermischen mit hydroraffinierten Schwerölen zu gutem Heizöl vermischt werden.

Der anfallende Koks kann möglicherweise nach einer Präparation mit $FeSO_4$ als Sumpfphase-Katalysator eingesetzt werden.

3. Durch die technologischen Bedingungen ergibt sich beim Varga-Verfahren eine maximale Erzeugung von hochwertigem Dieselkraftstoff, bei wenig zusätzlichem Benzin. Aus dem Destillationsrückstand über 350° des Gasphaseabstreifers konnten nach Entparaffinierung und Nachraffination Schmierölkomponenten mit gutem Viscositäts-Temperatur-Verhalten und guter Alterungsbeständigkeit gewonnen werden [18].

4. Im Vergleich mit der klassischen Raffinerie-Technologie ergibt die Anwendung des verbesserten Varga-Verfahrens bedeutende Einsparung an Investitionsmitteln. Abbildung 4 zeigt eine solche Raffinerie. Dadurch wurden eingespart:

- Die Vakuumdestillation —
- die DK-Hydrorafination —

und die allgemein sehr aufwendigen Spaltanlagen. Beim Einsatz von Romaschkiner Erdöl können bei der im Fließschema dargestellten Fahrweise folgende Ausbeuten erzielt werden:

Einsatz

Erdöl Romaschkiner Qualität	1000
Kontaktstaub (unangemaischt)	16
Wasserstoff	24
	1040

Ausbeute

Vergaserkraftstoff (MOZ 78 unverbleit).....	255
Dieselmkraftstoff (180—350° C), S = 0,05—0,1%	480
Raffiniertes Heizöl (350—400° C)	
S = 0,2—0,3%	145
Kontaktstaub bzw. Koks	28
Gase und Verluste	132
	1040

Entsprechend dem Bedarf können selbstverständlich auch andere Produkte bzw. Fraktionen, wie z. B. Kerosin, Schmierölkomponenten usw. gewonnen werden.

Durch die günstige Kombination der technologischen Bedingungen ist das Varga-Verfahren in der Lage, alle denkbaren Rückstandsprodukte zu verarbeiten. Dabei kann der Grundsatz aufgestellt werden:

Je ungünstiger der Rückstand (viel Schwefel, hoher Asphaltgehalt, hohe Anteile über 350° siedend), desto optimaler ist der Effekt des Verfahrens, wie auch aus der folgenden kleinen Tabelle zu ersehen ist.

Tabelle 5

Vergleich der Ausbeuten (%) beim Destillations- und beim Hydrocrackverfahren

	Erdöl von Nagylengyel		Erdöl von Tuimasa		Braunkohlen-Schwelteeer		Schieferöl	
	Dest.	Hydro-crack	Dest.	Hydro-crack	Dest.	Hydro-crack	Dest.	Hydro-crack
Benzin	4	12	20	22	—	10	2*	26
Dieselöl	17	67	30	60	26*	77	37*	45
Rückstand	79	16	50	11	74	4	61	15

* Als Motorkraftstoffe nicht unmittelbar geeignet.

In entsprechenden Technikumsanlagen wurden folgende Produkte erfolgreich verarbeitet:

Erdölrückstände aus

Lacq (Frankreich)

China

Albanien

der VAR

Jugoslawien

Arlansk (UdSSR)

Vakuum-Rückstand aus

Irakischem Erdöl

Schieferöle aus

China, Brasilien,

UdSSR und

Schweden

Braunkohlen- und Steinkohlenteere aus

der DDR.

Im Technikumsmaßstab erprobte Hydrocrackverfahren für Rückstände

Das Verfahren von Kacobaschwilli (UdSSR)

Am Institut für erdölchemische Synthese der Akademie der Wissenschaften der UdSSR wurde dieses neuartige Rückstand-Hydrocrackverfahren in den Jahren seit 1952 entwickelt. Im Gegensatz zum H-Oil- und Varga-Verfahren arbeitet es nach dem Ortho-flow-Prinzip bei 30 at Druck; Reaktionstemperatur 450—500°; Gas-Produkt-Verhältnis 1000 : 1; Ausbeute an flüssi-

gem Abstreifer 88—92%. Als Katalysator dient ein besonders abriebfestes Aluminiumoxyd [19].

Die metallische Komponente wird nicht aufgetränkt, sondern als $\text{Mo}^{(V)}$ -Hydroxyd zugemischt. Durch sehr systematische Untersuchungen wurde erreicht, daß der so gewonnene Katalysator wesentlich billiger ist und zu keinen Mo-Verlusten bei der hohen thermischen Beanspruchung führt. Je nach Reaktionsbedingungen kann die Tiefe der Umwandlung beliebig variiert werden. Die Ausbeute an hellen Produkten kann bis 72% gesteigert werden. Bei der sog. »Heizölfahrweise« kann die Raumbelastung bis auf 6 v/v/h erhöht werden. Der Katalysatorverlust wird mit 0,05% angegeben; eine Vergiftung des Katalysators und eine Aktivitätsverminderung wurde bei 1000 Stunden Betrieb nicht beobachtet.

Einschätzung vom Standpunkt der technologischen Grundsätze:

1. Druckstufe sehr günstig; sehr große Anlageeinheiten möglich [20].
2. Wasserstoffverbrauch hoch, da auch hochmolekulare Anteile mit-hydriert werden.

Um den hohen H_2 -Bedarf zu kompensieren, wurde ein billiges Wasserstoffherzeugungsverfahren ausgearbeitet [21].

Die endgültige Einschätzung wird erst nach der großtechnischen Dauererprobung möglich sein.

Das HDS-Verfahren

Die diesbezüglichen Versuche werden bei der Gulf Oil Comp. seit 1943 durchgeführt. Es handelt sich um ein Festbett-Verfahren und damit um die denkbar ungünstigen Voraussetzungen für die Rückstands-Hydrocrackung.

Wird das Hydrocracken bei Mitteldruckbedingungen durchgeführt, so muß durch zu starke Koksablagerung der Katalysator alle 4—24 Stunden regeneriert werden [22].

Da eine solche Arbeitsweise nicht sehr vorteilhaft ist, wurde bei späteren Publikationen [7] von Hydrocracken mehr zur Hydorraffination übergegangen, wodurch die Betriebsperioden auf 1—6 Monate ausgedehnt werden konnten. Trotz bedeutenden Erfolgen bei der Katalysatorentwicklung wird die Verarbeitung von hoch schwefel- und asphalthaltigen Rückständen unter tragbaren technologischen Bedingungen nur bei höheren Drücken (140—210 at) und dementsprechend bei hohem Wasserstoffverbrauch möglich sein. Bei mildem Hydrocracken ist andererseits die Ökonomie des Verfahrens in Frage gestellt.

Verfahren mit vorherigen Asphaltabscheidungen

An einer anderen Stelle dieser Arbeit wurde schon darauf hingewiesen, daß ein erfolgreiches Hydrocracken der Erdölrückstände stark von der Menge

und der Beschaffenheit der vorhandenen Asphaltstoffe abhängt [9]. Besonders gilt dies für die Verfahren mit fest angeordnetem Katalysator. Es hat deshalb nicht an Vorschlägen gefehlt, vor dem Hydrocracken die Asphalte zu entfernen oder zumindest weitgehend abzubauen. Die Gulf-HDS-Gruppe hat exakte Zahlen über die Verbesserungen in der Technologie [23] nach Entfernung der Asphalte geliefert.

Auch in der UdSSR wird die Vorabscheidung des Asphalttes bei der Rückstandsverarbeitung intensiv untersucht. Aber diese Möglichkeit bleibt so lange ein Experiment, bis es nicht gelingt, die abgeschiedenen Asphaltstoffe ökonomisch sinnvoll weiterzuverwenden. Wie schon erwähnt, können bei ungünstigen Ölen die Asphaltstoffe 10–15 Gew. % ausmachen.

Ein neues Spaltverfahren für schwere Produkte unter milden Bedingungen stellt das von der Esso in Pilotanlagen ausgeprüfte HDDV- (hydrogen-donor-diluent-visbreaking) Verfahren dar [24]. Als Wasserstoffdonatoren werden Tetralin und teilweise hydrierte Raffinerieprodukte, die einen großen Anteil aromatische Verbindungen enthalten, benutzt. Bei Reaktionstemperaturen zwischen 416–482° und 28 at Druck kann der Rückstandsabbau bei diesem Verfahren im Vergleich mit der konventionellen Visbreaking um rd. 30% erhöht werden.

Zusammenfassung

Mit einem verbreiteten Einsatz der Hydrocrack-Verfahren für Rückstandsöle ist in der nächsten Zeit, wie in dieser Arbeit darzustellen versucht wurde, nicht zu rechnen. Die Weiterentwicklung auf diesem Gebiet wird aber mit unveränderter Intensität weitergeführt, denn es handelt sich ohne Zweifel um die auch theoretisch schwierigste Aufgabe in der Mineralölindustrie.

Es ist aber anzunehmen, daß die in dieser Arbeit zusammenfassend dargestellten technologischen Grundsätze auch für die nächste Zeit ihre Richtigkeit behalten werden. Man kann weiterhin mit Sicherheit damit rechnen, daß bei regional günstigen Voraussetzungen die inzwischen weiter verbesserten Verfahren zum Einsatz kommen werden. Bei der Schieferölverarbeitung und eventuellem späterem Erdölmangel werden solche Verfahren eine große Bedeutung erlangen.

Literatur

1. KENNETH M. ELLIO, J. G. PORTER und H. T. KESSLER: Hydrocarbon Processing and Petrol. Refiner, July 1963, 114.
2. KUBIČKA, R., VEPŘEK, J.: Ropa a Uhlie 7, 48 (1965).
3. JOHNSWICH, F.: Brennstoff-Wärme-Kraft 17, 238 (1965).
4. ZALAI, A., KÁROLYI, J., BIRTHLER, R.: Chemische Technik 13, 453 (1961).
5. SHERWOOD, P. W.: Erdöl und Kohle 15, 353 (1962).
6. ZALAI, A., JANCÓ, I.: Magyar Kémikusok Lapja 289 (1964).
7. BEUTHER, H. H., FLINN, R. A., RICE, T.: Division of Refining 41, 228 (1961).
8. BIRTHLER, R., KAHL, E., KÁROLYI, J., ZALAI, A.: Erdöl und Kohle 16, 281 (1963). — BIRTHLER, R.: Freiburger Forschungshefte A 215, 103 (1962).

9. CHIÄ-DCHIN WANG, BIRTHLER, R., LEIBNITZ, E.: Freiburger Forschungshefte A **340**, 263 (1964).
10. H-Oil, Petrol. Refiner, Oct. 1960, 151.
11. HELLWIG, L. R. und Mitarb.: Oil and Gas J. May 21, 119 (1962).
12. VAN DRIESEN, R. P., STEWART, N. C.: Oil and Gas J., **20**, 100 (1964).
13. JOHNSON, A. R., RAPP, L. M.: Petrol. Refiner **5**, 165 (1964).
14. BIRTHLER, R., DEUTLOFF, E., KÁROLYI, J.: Erdöl und Kohle **12**, 71 (1959).
15. VARGA, J., SZABÓ, GY., ZALAI, A.: Brennstoff-Chemie **37**, 244 (1956).
16. BIRTHLER, R., KÁROLYI, J.: Freiburger Forschungshefte A **131**, 31 (1960).
17. BIRTHLER, R., SPITZNER, H., KÁROLYI, J., ZALAI, A.: Chem. Technik **13**, 704 (1962).
18. BIRTHLER, R., KAL, E., KÁROLYI, J., ZALAI, A.: Freiburger Forschungshefte A **367**.
19. KACOBASCHVILLI, J. R. u. Mitarbeiter: Nachrichten der Akad. d. Wiss. Abt. «Chem. Wissenschaften» Nr. 2, 1961.
20. KACOBASCHVILLI, J. R., SIDOPOWA: Žurnal Prikladnoj Chimii **31**, 1253 (1958).
21. BRUN-ZECHOWA, A. R.: Akad. d. Wiss. d. UdSSR, Institut f. erdölchem. Synthese.
Broschüre über: Entwicklung und experimentelle Untersuchung des Konveersionsprozesses für Erdgas mittels Wasserdampf unter Druck im Fluidkatalysatorbett mit Wärmezufuhr durch einen trägen zirkulierenden Wärmeträger.
22. AFEE, Mc.: Petr. Refiner: **34**, 5, 156 (1955).
23. FLINN, P. A., BEUTHER, H., SCHMID, B. K.: Petrol. Refiner **40**, 139 (1961).
24. LANGER, A. W. und Mitarbeiter: Ind. a. Engng. Chem. Design., 1962, Oktober, 309.

Dr. Richard BIRTHLER, Technischer Direktor, Schwedt/Oder, D. D. R.