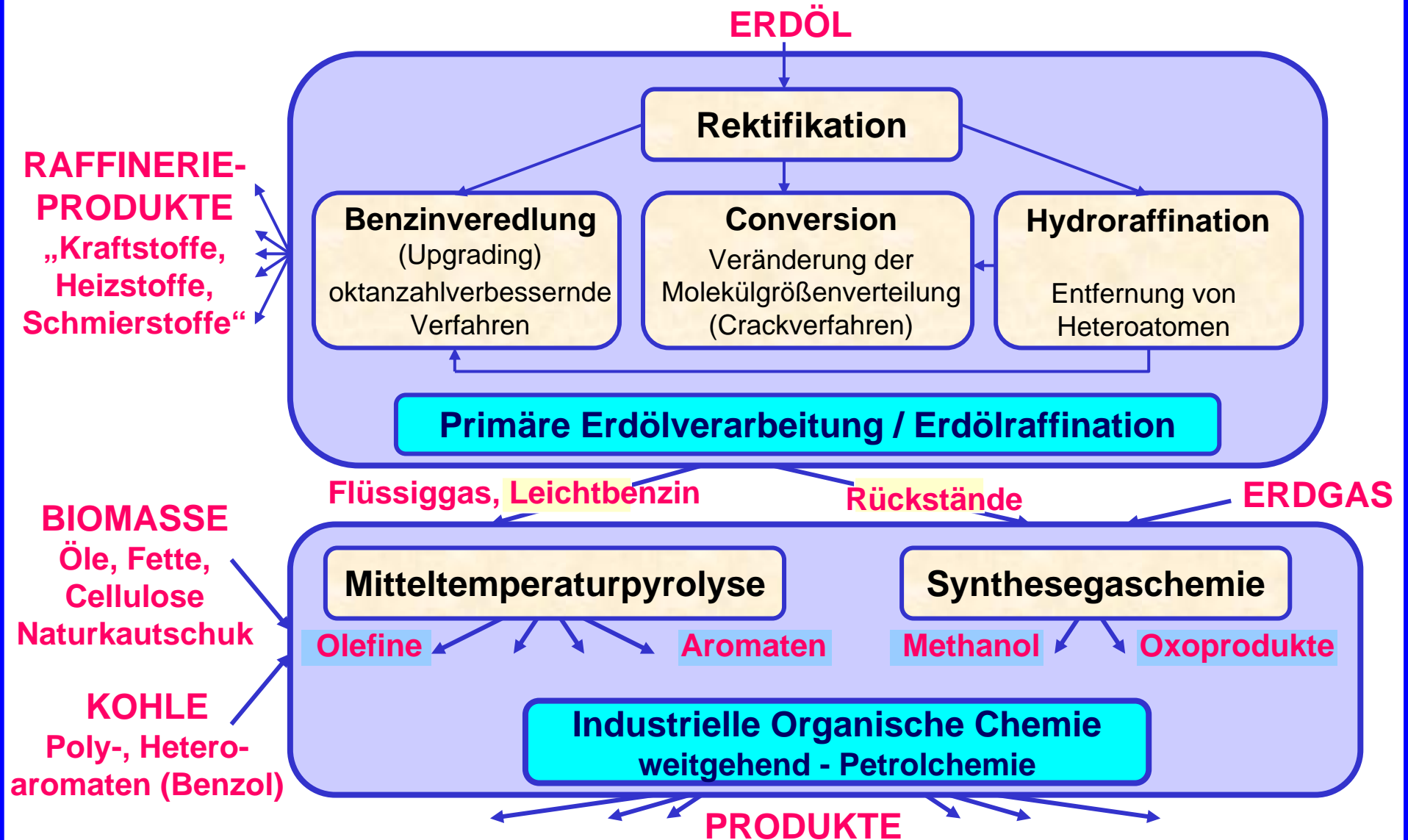
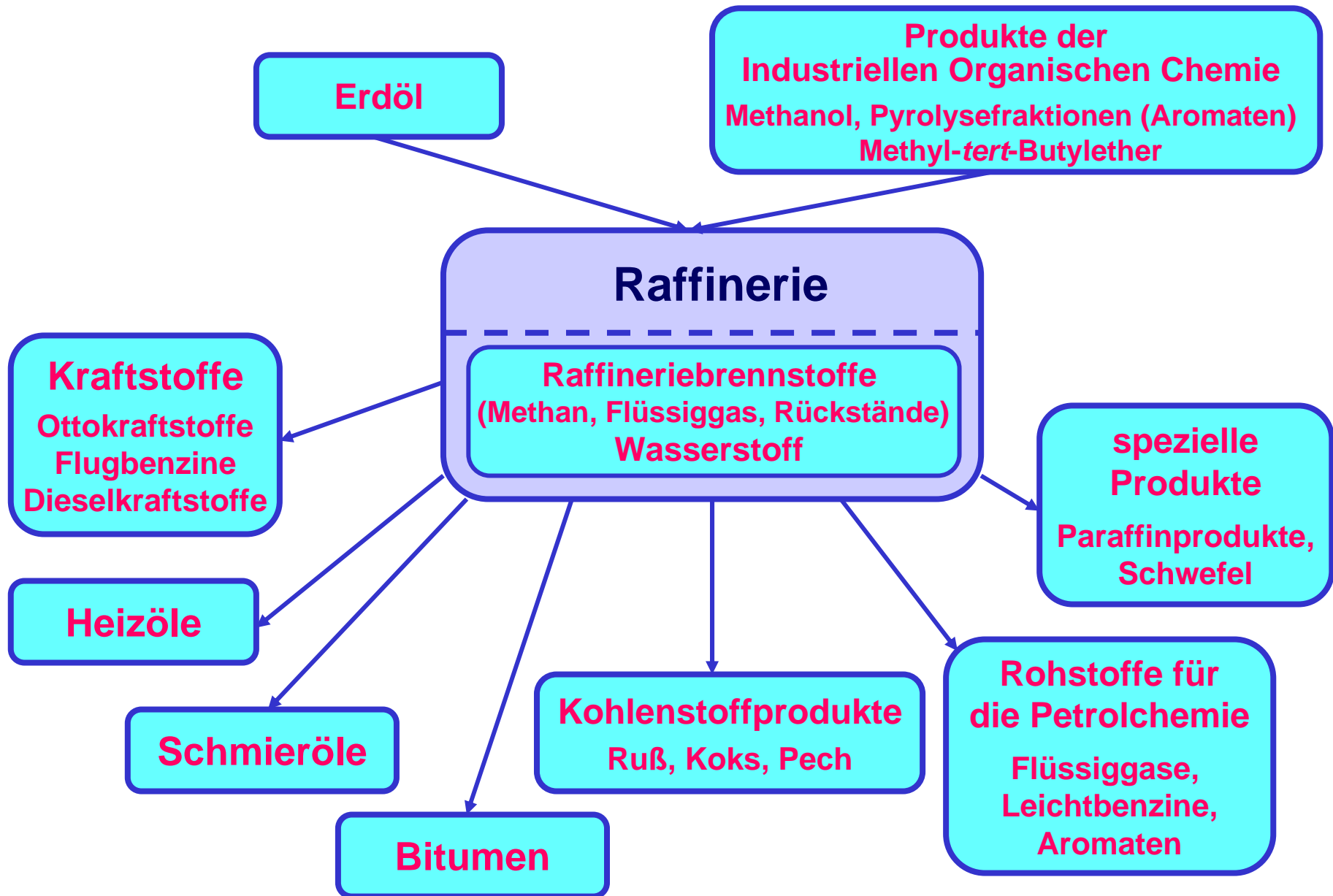


Chemische Produktionsprozesse Vom Erdöl zum Kraftstoff

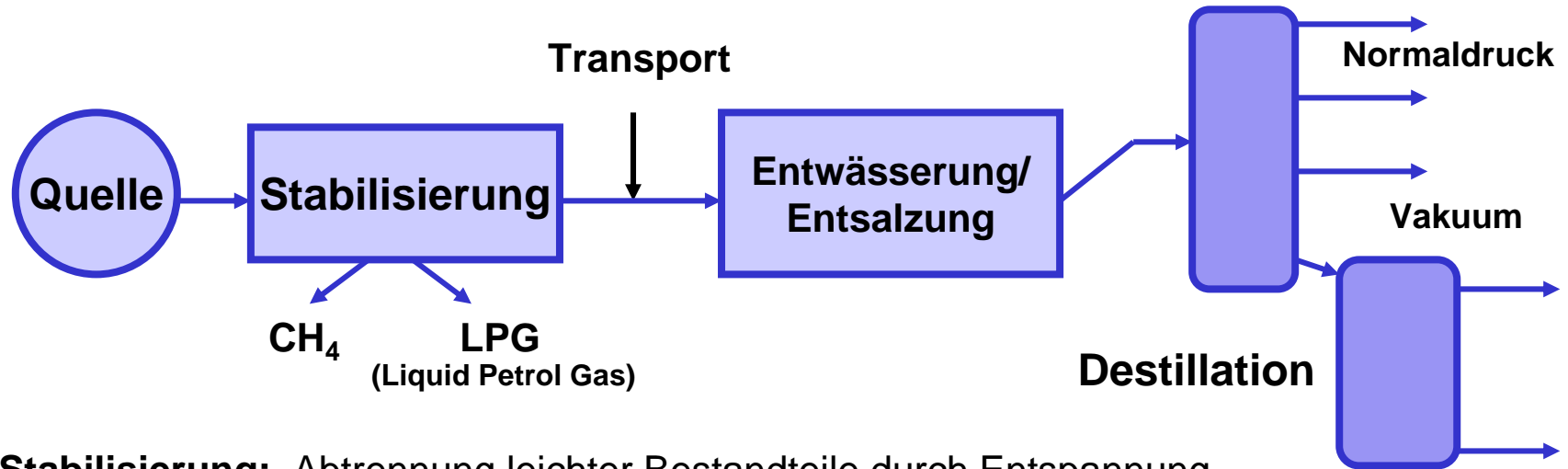
Die Raffinerie im Stoffverbund der Volkswirtschaft



Input und Output einer Kraftstoff-Raffinerie



Auftrennung des Stoffgemischs Erdöl



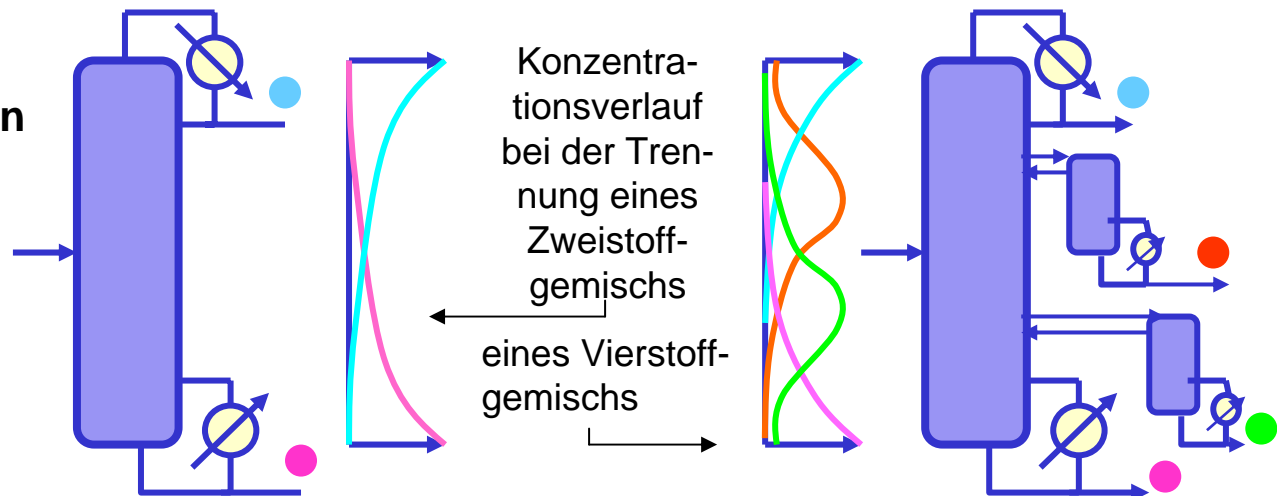
- ❑ **Stabilisierung:** Abtrennung leichter Bestandteile durch Entspannung
- ❑ **Entwässerung/Entsälzung:** Abtrennen emulgierten Salzwassers

Besonderheiten der Erdöldestillation

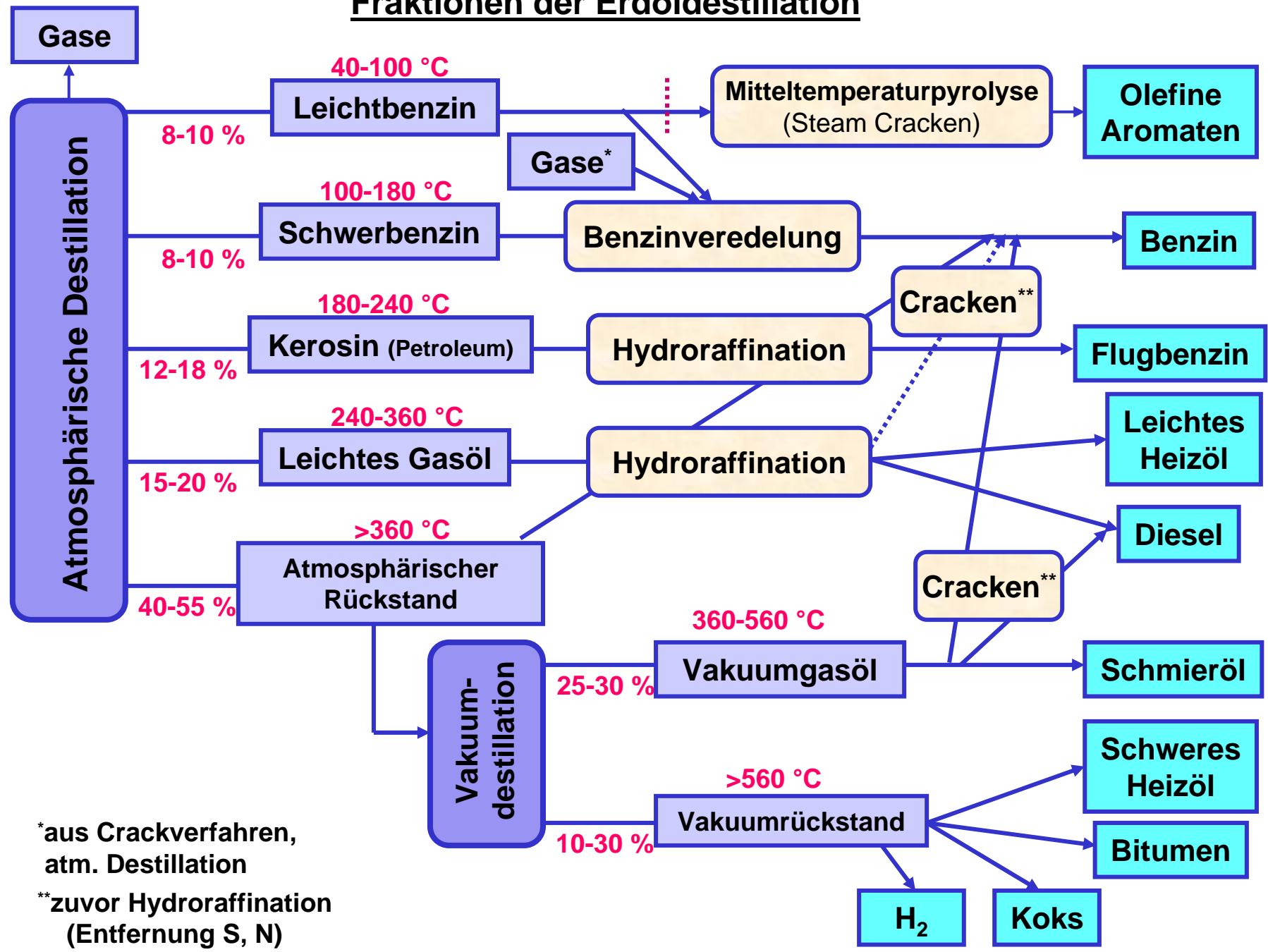
(eigentlich: Rektifikation)

- ❑ **Seitenstromabnahme bei Vielstoffgemischen**

- ❑ **Direktbeheizung mit Dampf**
(Verkokungsneigung des Rückstandes oberhalb 300 °C)



Fraktionen der Erdöldestillation

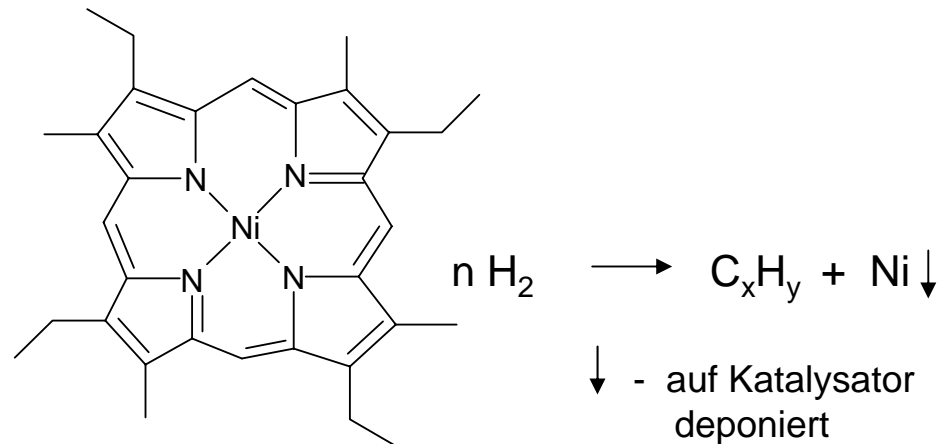
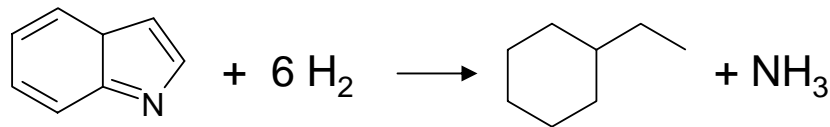
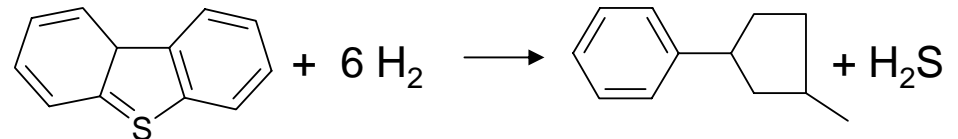
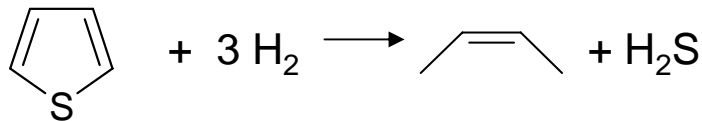


*aus Crackverfahren, atm. Destillation
 **zuvor Hydroraffination (Entfernung S, N)

Hydroraffination

- **Zweck: Entfernung von Heteroatomen** (S, N, (O), Metalle)
zur Vermeidung von Katalysatorvergiftung
Umweltproblemen
Korrosionsproblemen

- **Typische Reaktionen:**



**Schwefel leichter zu entfernen als Stickstoff, Metalle
bei Metallen - irreversible Katalysatorvergiftung durch Deposition**

Alle Reaktionen (z. T. stark) exotherm - **aber**
Gesamtprozess wegen geringer Konzentrationen thermoneutral !

Hydrorafination

□ Katalysatoren

Grundfunktionen: Hydrierung, Hydrogenolyse (in Gegenwart von Schwefel)

Co-Mo/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃, Ni-W / Al₂O₃

(unter Reaktionsbedingungen - Sulfide)

□ Varianten

- **Benzine:** nur Entschwefelung, keine Aromatenhydrierung

Gasphase

→ ca. 350 °C, 15-40 bar

- **Gasöle:** Entschwefelung, Denitrifizierung und Aromatenhydrierung

Flüssigphase

→ ca. 350 °C, 40-100 bar, längere Verweilzeiten

- **Rückstände:** Entschwefelung, Denitrifizierung und Aromatenhydrierung

möglichst auch leichtes Cracken

Flüssigphase

→ bis 500 °C, bis 200 bar

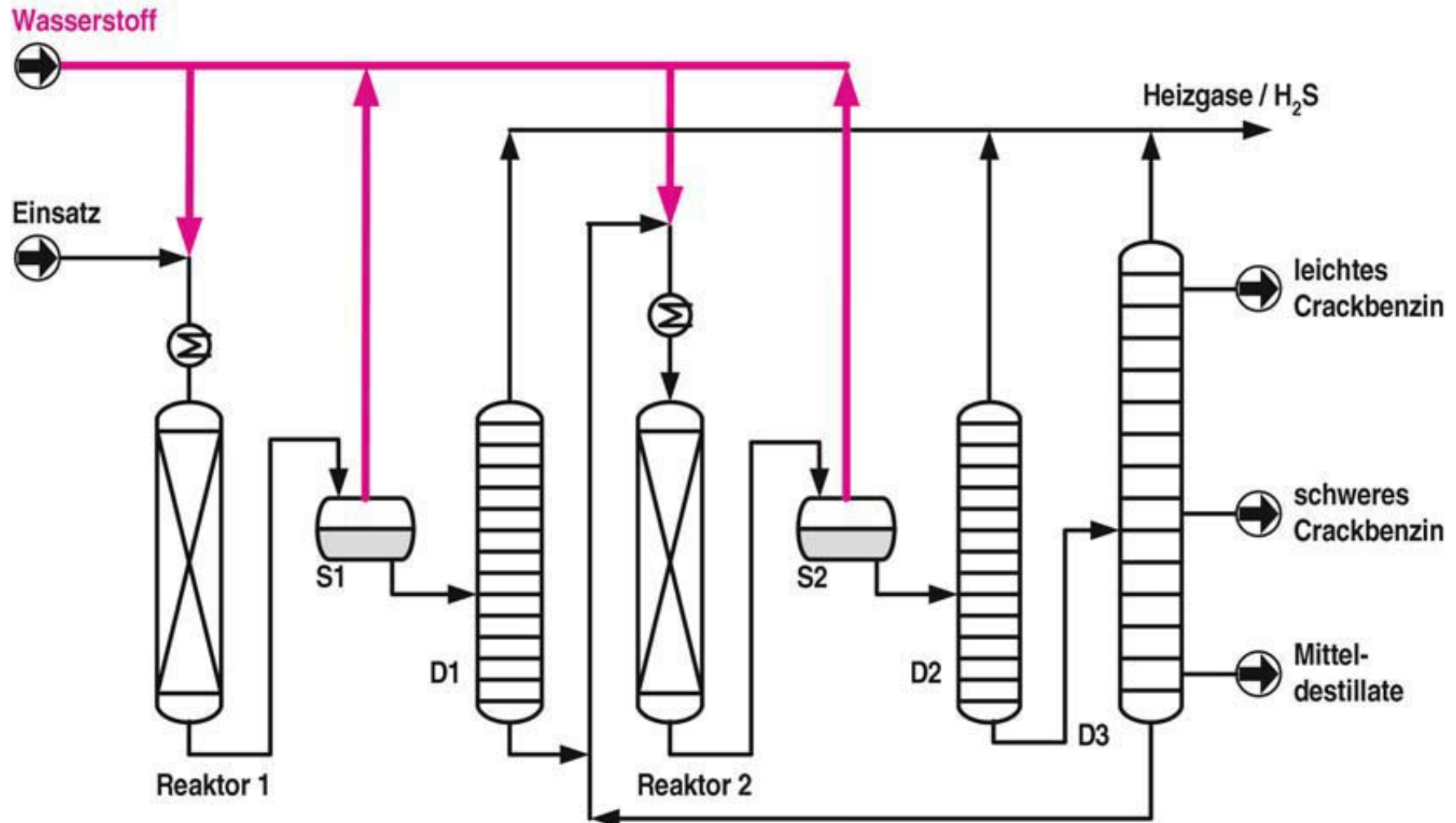
□ Abtrennung und Verwendung des H₂S

Abtrennung durch Gaswäsche mit schwach basischen Lösungsmitteln

B.: Monoethanolamin HO-CH₂-CH₂-NH₂

Oxidation des konzentrierten H₂S zu Schwefel (Claus-Prozess)

□ Typisches Hydroraffinationsverfahren



Fließschema des zweistufigen Hydrocrackers (S = Separator; D = Destillation).

Katalytisches Reformieren

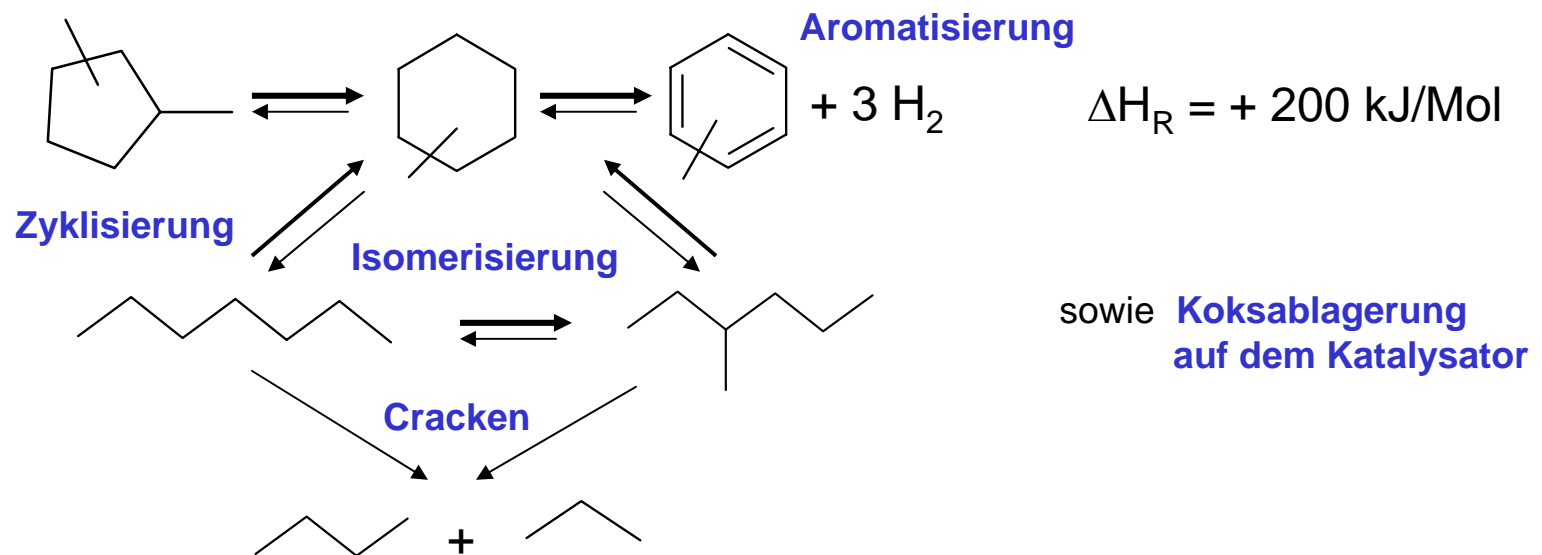
(Naphtha Reforming)

- **Zweck: Oktanzahl-Steigerung von Straight-run*-Schwerbenzin**
durch Aromatisierung von Inhaltsstoffen

Nebeneffekt: ökologisch verträgliche Wasserstoffherzeugung

auch (in anderen Anlagen): Aromatensynthese

- **Typische Reaktionen:**



- **Katalysatoren**

Grundfunktionen: Hydrierung/Dehydrierung sowie saure Katalyse

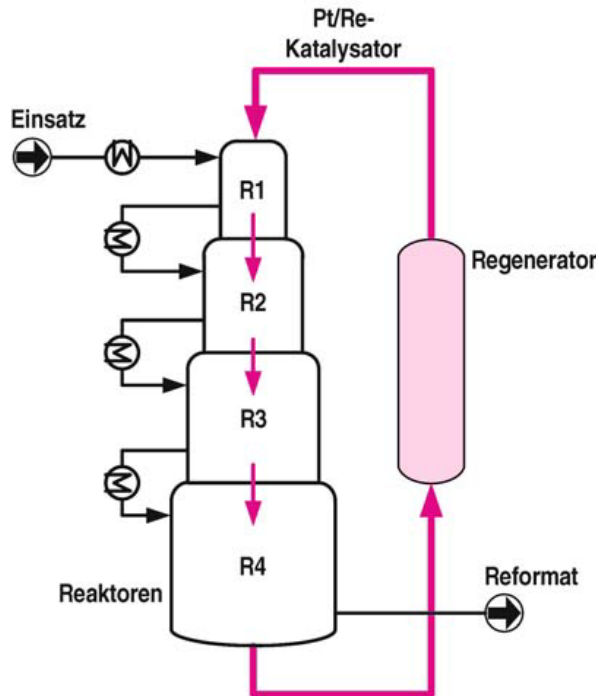
Pt (+M) / Al₂O₃

(<0.5 % Pt)

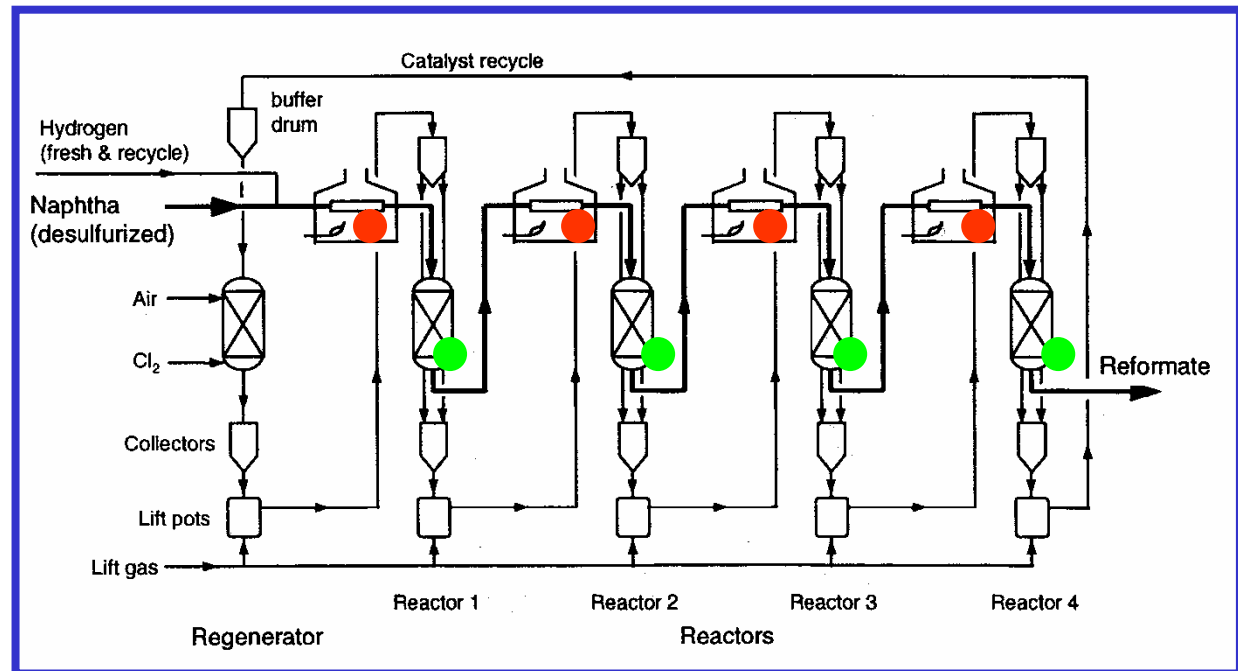
*Straight-run: direkt aus der Kolonne (Raffineriedeutsch ...)

M - Zweitmetall, oft Re

- **Katalytisches Reformieren: Grundproblem der Reaktionsführung**
Gleichgewichtslage erfordert hohe Temperaturen, geringe Drücke
unter solchen Bedingungen - starke Katalysatordeaktivierung durch Koks

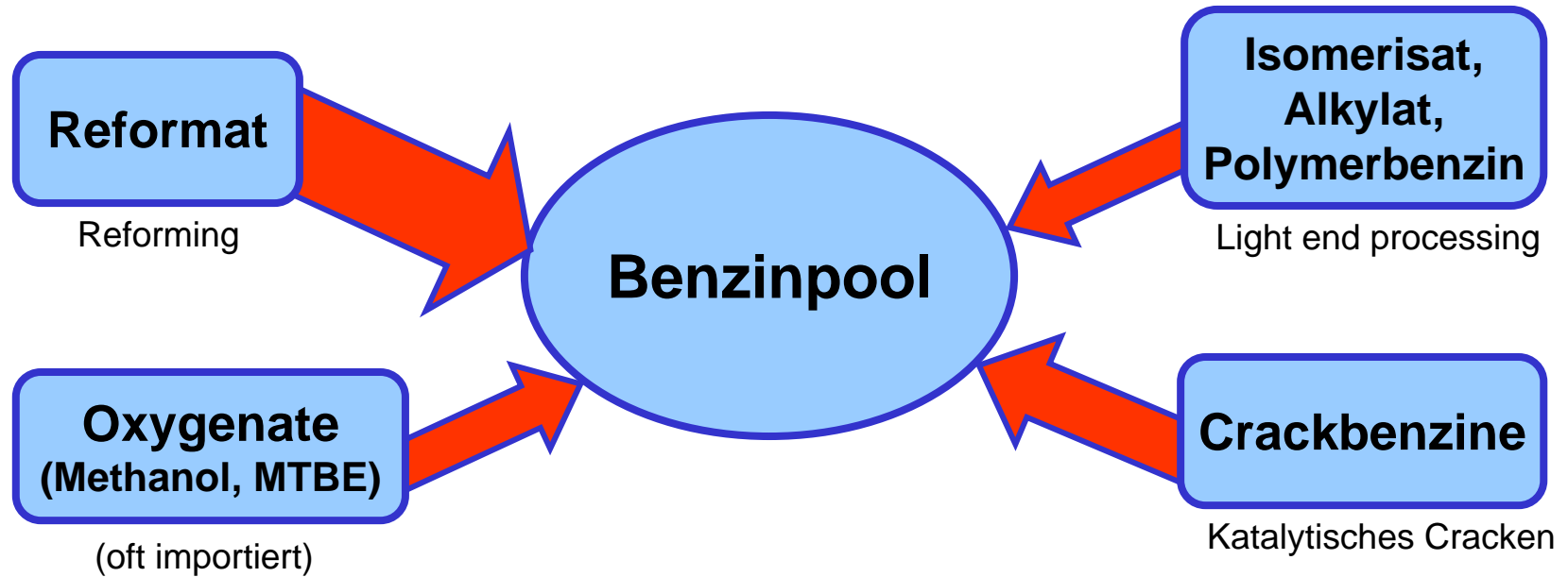


Aufbau eines kontinuierlich betriebenen, vierstufigen Reformers mit Regenerator

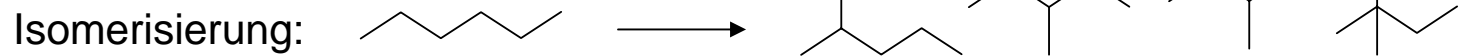


Für Aromatensynthese:
niedrige H₂-Drücke (7-10 bar)
550 °C, kurze Standzeit
→ Wanderbett,
Katalysatorkreislauf
mit Regeneration

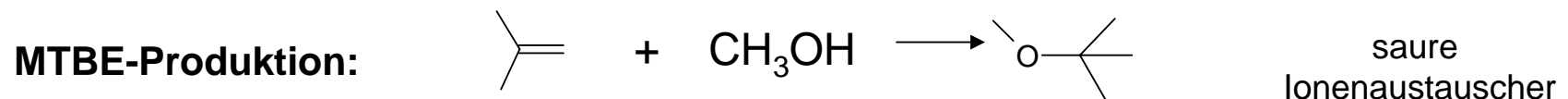
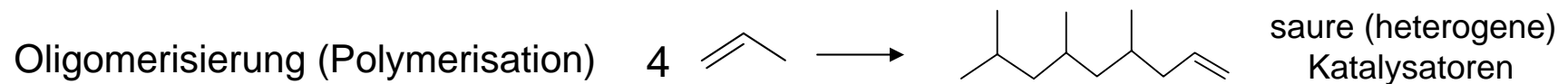
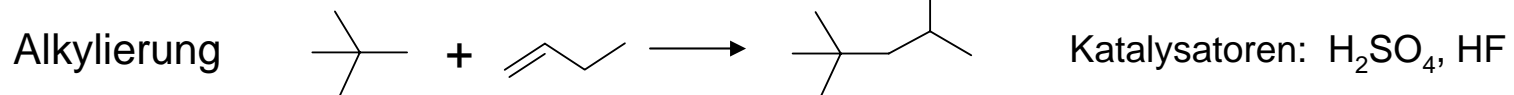
Weitere Prozesse der Benzinproduktion



Light end processing:



Katalysatoren: Pt auf sauren Trägern

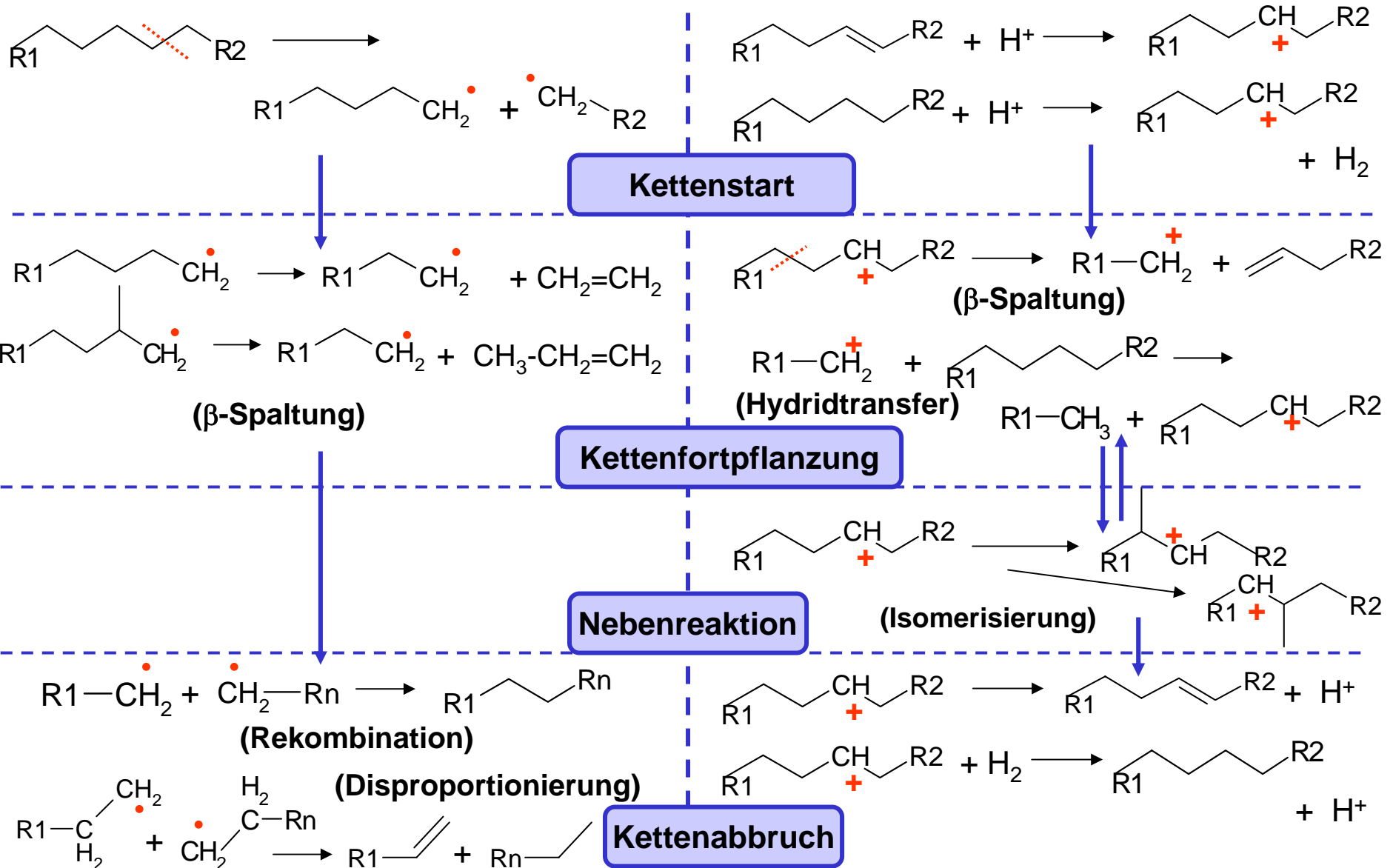


Cracken

Thermisches und katalytisches Cracken - Vergleich der Reaktionsmechanismen

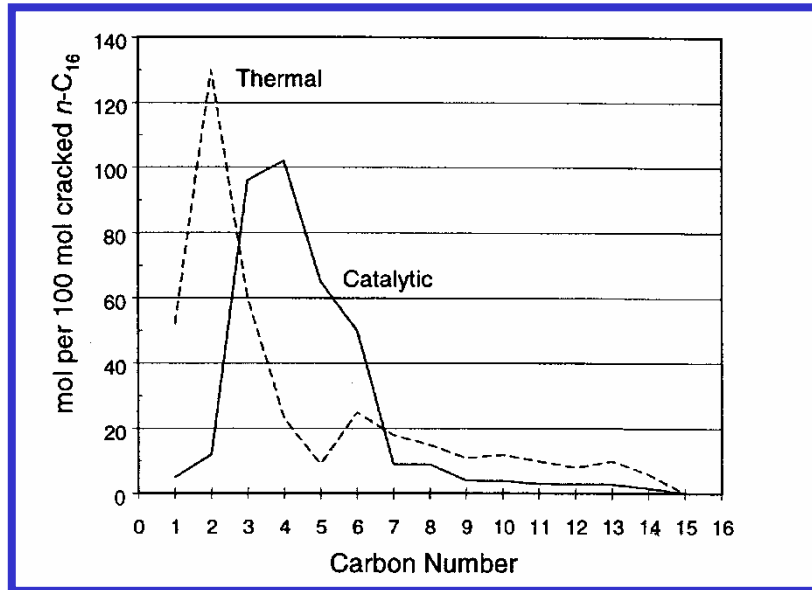
Radikalkettenmechanismus

Carbeniumionen-Kettenmechanismus



Cracken

Thermisches und katalytisches Cracken - Vergleich der Produkteigenschaften



C-Zahlverteilung beim thermischen und katalytischen Cracken von n-Hexadekan

Thermisches Cracken:

- kurze, wenig verzweigte Moleküle
- hoher Olefinanteil
- schlechte Benzinkomponenten

Katalytisches Cracken:

- längere, stark verzweigte Moleküle
- gute Benzinkomponenten

Thermisches Cracken in der Raffinerie nicht mehr zur Benzinproduktion!
(jedoch - Grundprozess der Olefinproduktion: Mitteltemperaturpyrolyse bzw. Steam Cracking)

Katalytisches Cracken

- ❑ **Zweck: Erhöhung der Benzinausbeute bei der Erdölverarbeitung**
(durch Spalten langkettiger Moleküle)
- ❑ **Einsatzprodukte:** Vakuumgasöle, leichte Gasöle niedriger Qualität
atmosphärischer Rückstand

Katalytisches Cracken

Fluid Catalytic Cracking (FCC)

ohne H₂, Normaldruck, 500 - 530 °C
saurer Katalysator;
schnelle Desaktivierung durch Koks
Riser-Regenerator-Technologie

Wärmeeinbringung durch
Abbrennen
des während der Reaktion
gebildeten
Kokses im Regenerator !

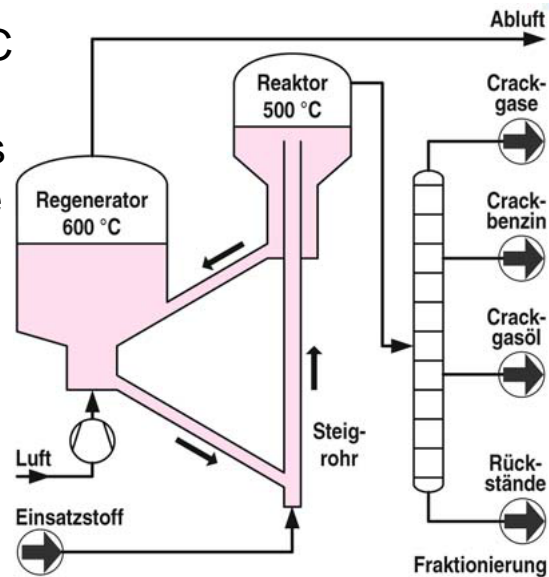
daneben: Hydrocracken

mit H₂, Hochdruck (100-150 bar),
um 400 °C
saurer Katalysator
mit Hydrierkomponente
→ Festbett-Technologie

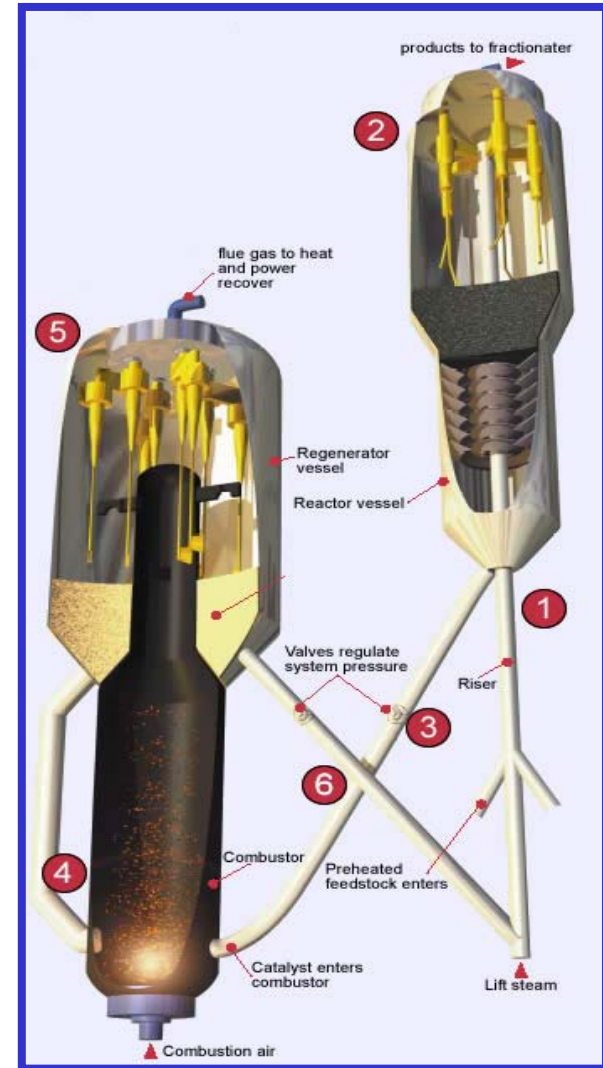
gegenwärtig weniger verbreitet (ca. 20 % der Weltkapazität)

aber – großer Aufschwung

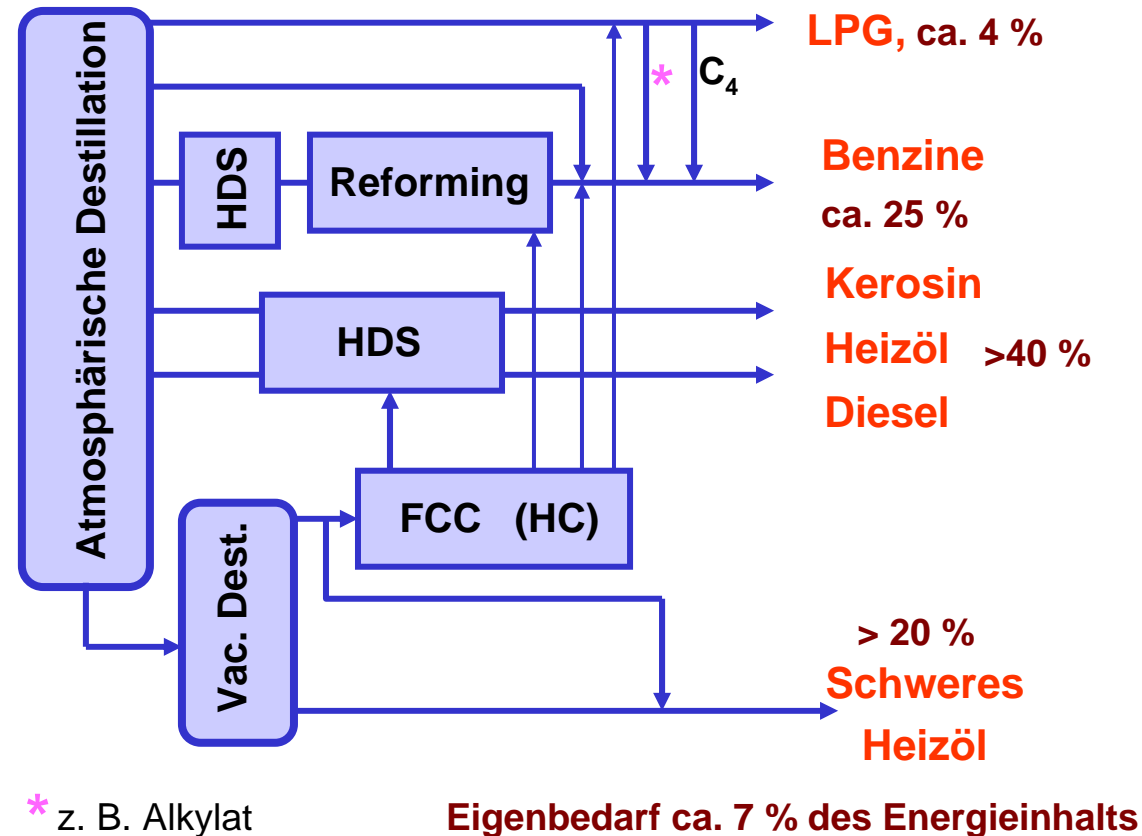
(wegen Notwendigkeit der Verarbeitung immer schwererer Rohstoffe)



Prinzip des *fluid catalytic cracking (FCC)*



Typische Raffineriestruktur

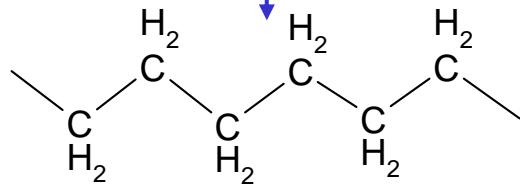
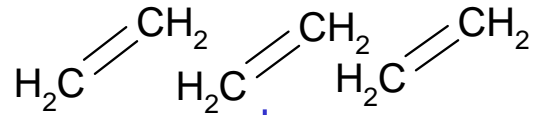


Ausblick: Zukunftstendenzen

- Cracken / Entschwefeln schwerer Produkte ↑
- Aromatengehalt, Schwefelgehalt im Diesel ↓
- Aromatengehalt im Benzin ↓
- Ansteigen des Dieselbedarfs relativ zum Benzinbedarf
- Anstieg der Wasserstoffnachfrage bei sinkender Wasserstoffproduktion

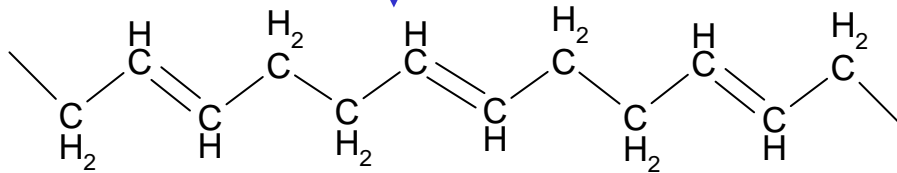
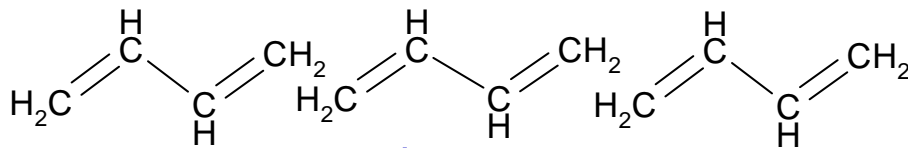
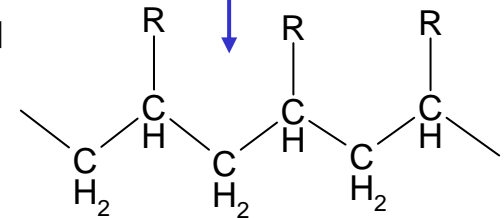
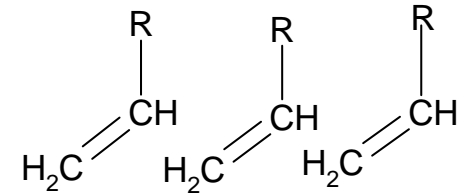
Vom Erdöl zum Kunststoff

Monomere und Polymere

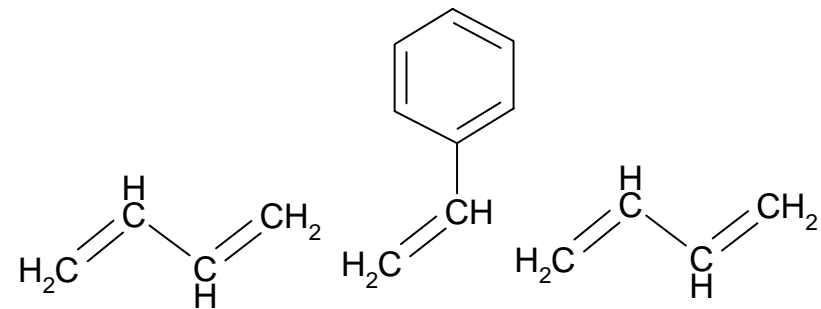


Polyethylen

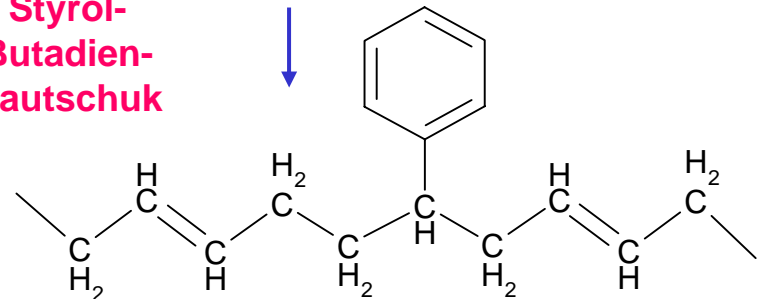
R = CH₃ - Polypropylen
R = Cl - Polyvinylchlorid
R = C₆H₅ - Polystyrol
R = COOR - Polyacrylat



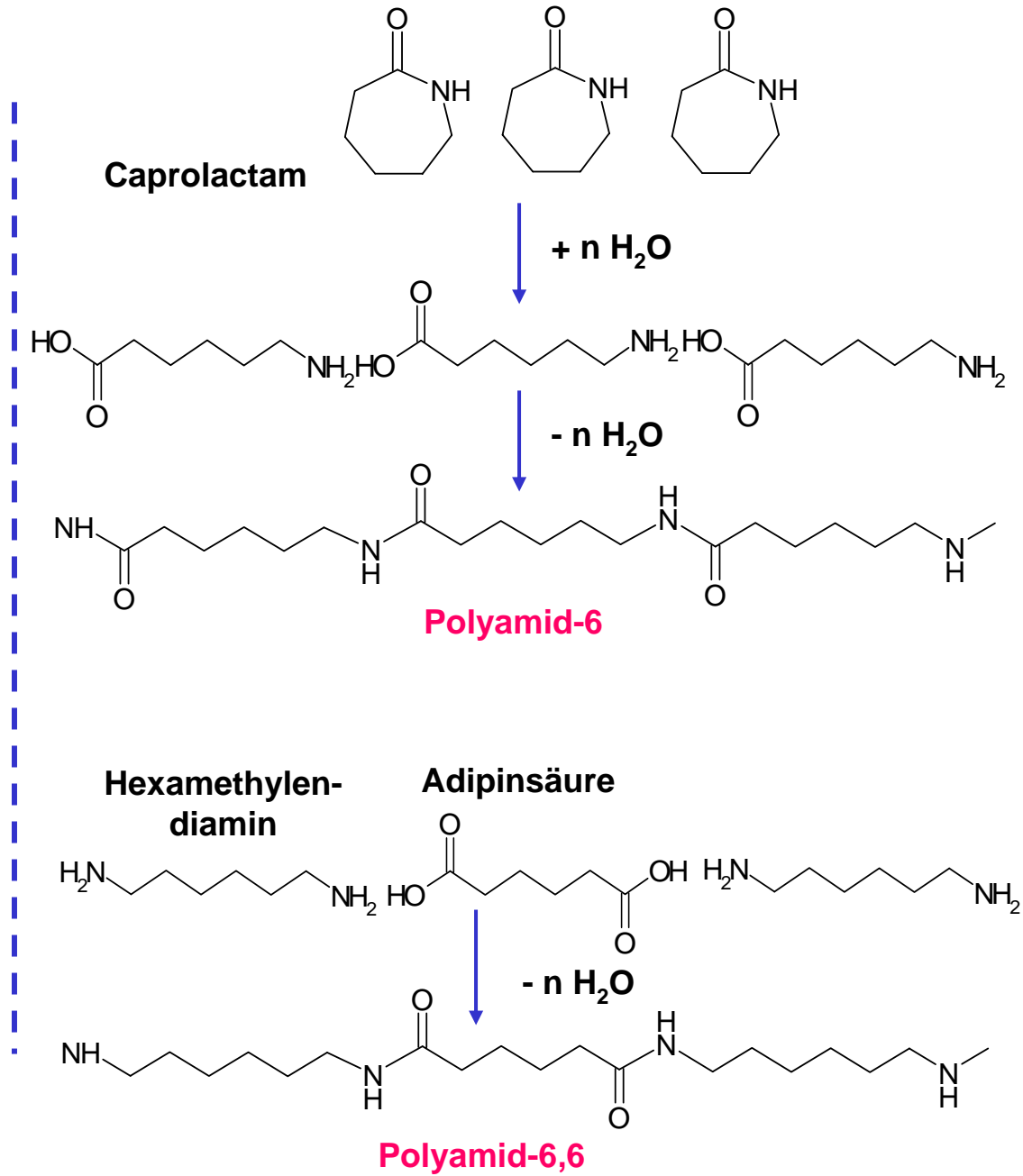
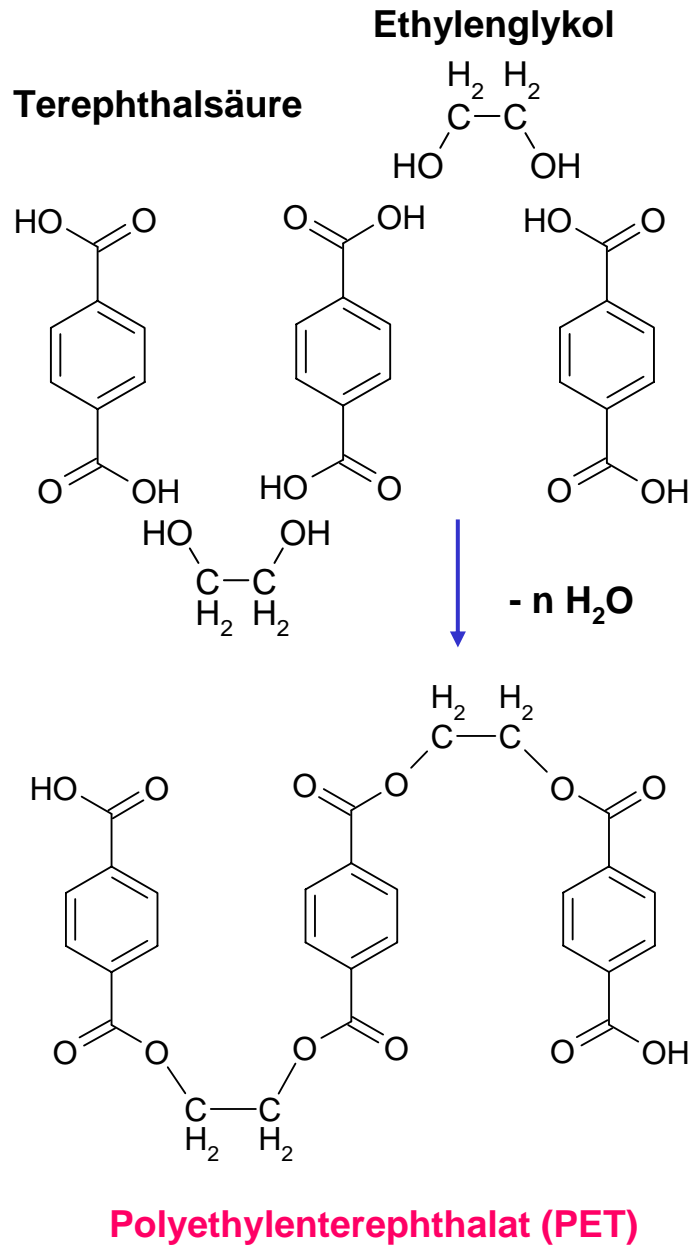
Polybutadien (trans)
auch - cis



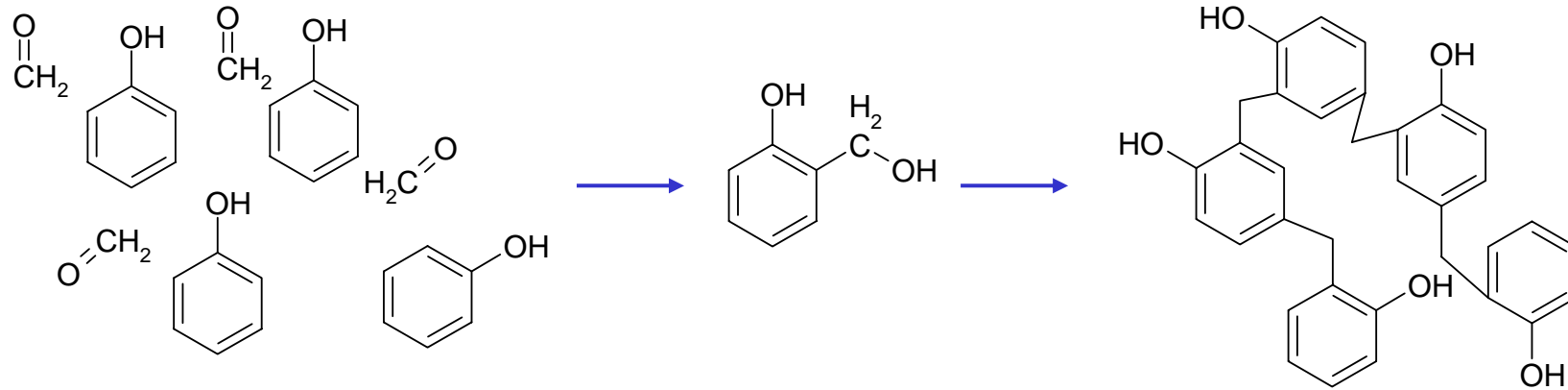
**Styrol-
Butadien-
Kautschuk**



Monomere und Polymere

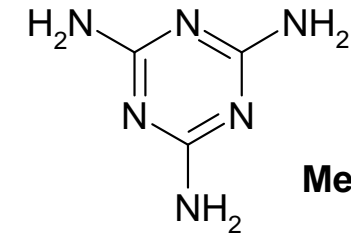
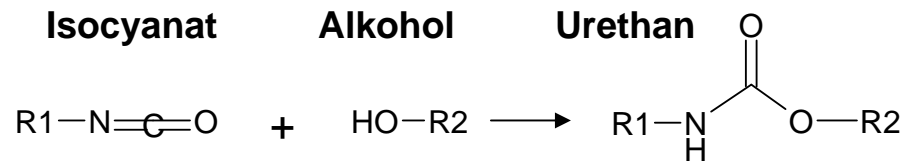


Monomere und Polymere



Phenol-Formaldehyd-Harze

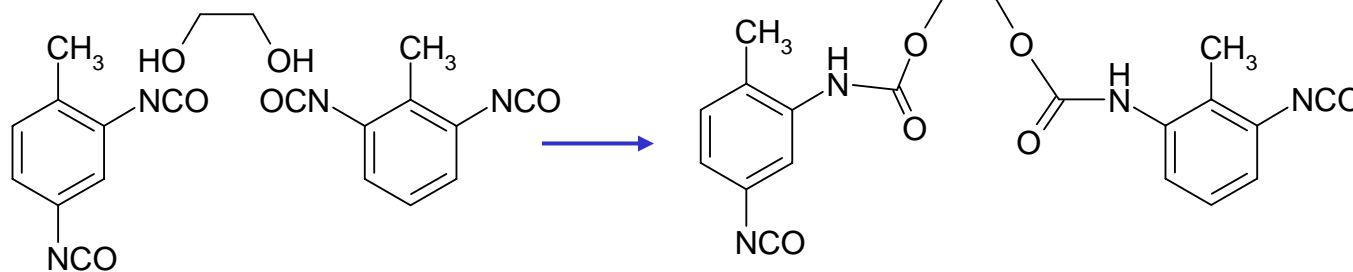
Analog: **Harnstoff-Formaldehyd-Harze**
Melamin-Formaldehyd-Harze



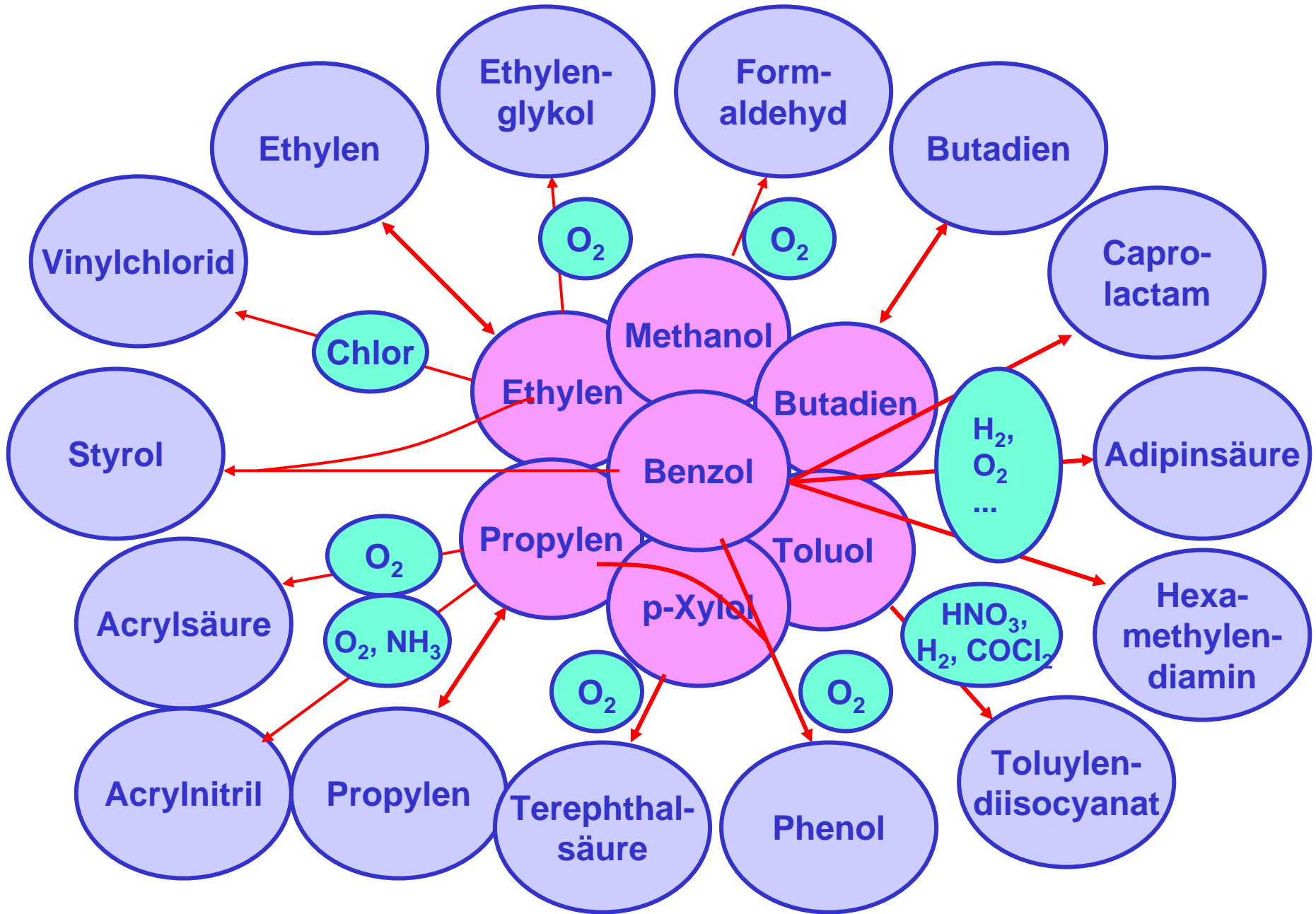
Melamin

Polyurethan

Diisocyanat Diol



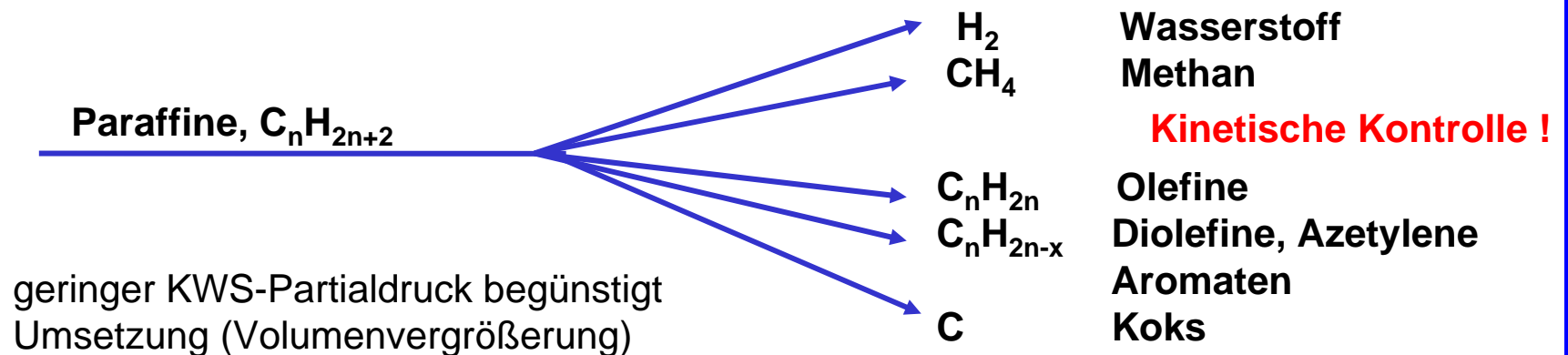
Der Weg zu den Monomeren (I)



Mitteltemperaturpyrolyse (Steam Cracking)

- Zweck: Erzeugung niederer Olefine als Monomere bzw. Grundstoffe chemischer Synthesen
- Thermisches Cracken von Kohlenwasserstoffen unter sehr scharfen Bedingungen
- Einsatzprodukte: Ethan, LPG (in erdölproduzierenden Ländern)
Leichtbenzin (in Europa, Japan)
- Bedingungen: Rohrreaktoren (Verweilzeiten - 0,1 - 0,6 s,
Quenchen des Reaktionsprodukts)
T um 800 °C (Ethan - 900 °C) am Reaktorausgang
p - 1 bar am Reaktorausgang
Verdünnung mit Wasserdampf

Steam Cracken formal - Disproportionierung in wasserstoffreiche
und wasserstoffarme Produkte



- Mechanismen: s. Thermisches Cracken (Raffinerie), *dazu* Aufbaumechanismen

Mitteltemperaturpyrolyse

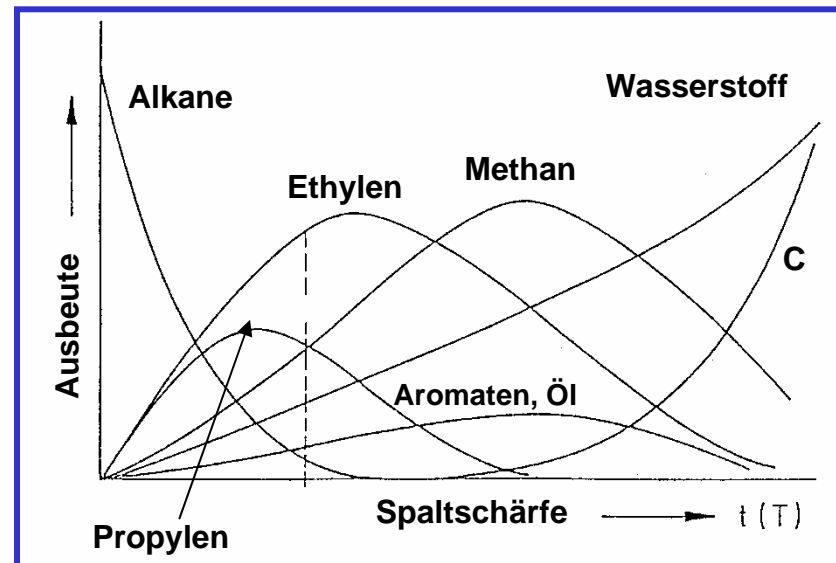
Abhängigkeit der Produktausbeute

vom Einsatzprodukt

Ausbeute bei	Einsatzprodukt	
	Ethan (X ca. 60 %)	Leichtbenzin (X ca. 100 %)
H ₂	3,5	1
Methan	3	15
Azetylen	0,5	1
Ethylen	50	32
Ethan	40	5
C ₃ H ₄	0	1,5
Propylen	1	15
Propan	0	0,5
C ₄ (Butadien)	1,5 1	10 5
Pyrolysebenzin* 1		15-20
(C ₅)	0,3	5
(BTX)	0,3	12
Pyrolyseöl	0	4

*überwiegend Aromaten (BTX)

von der Spaltschärfe



- Ausbeuten über Spaltschärfe begrenzt regelbar
- Ethan/Flüssiggaspyrolyse:
Anlagen einfacher, billiger (trotz höherer T !)
wegen leichter Produkttrennung
- Leichtbenzinpyrolyse:
komplizierte Produkttrennung
breites Produktspektrum
(Hauptlieferant für Butadien, Benzol !)

→ **Bedeutende Auswirkungen auf Struktur der Chemieindustrie !**

Mitteltemperaturpyrolyse

Grundstruktur der Anlage

(Leichtbenzinpyrolyse)

