

Neuere Ergebnisse der Druck-Wasserstoff-Dehydrierung und der aromatisierenden Spaltung

Von Dr. techn. Dipl.-Ing. RICHARD BIRTHLER, Verd. Erfinder, Kombinat „Otto Grotewohl“, Böhlen

Über das Druck-Wasserstoff-Dehydrierungsverfahren oder abgekürzt DHD-Verfahren findet man in der Literatur nur sehr spärliche Hinweise. Die bedeutendsten Veröffentlichungen neueren Datums sind wohl ohne Zweifel die Arbeit von H. NONNENMACHER [1] in der „Brennstoffchemie“ und die entsprechenden Angaben in dem inzwischen wohl allgemein bekannt gewordenen Buch von W. KRÖNIG [2].

Der Zweck meiner Ausführungen soll sein, über die verschiedenen verfahrenstechnischen Verbesserungen zu berichten, die in der Böhleiner Anlage durchgeführt wurden, und einen Auszug zu geben aus dem umfangreichen Material, das unsere Forschungsabteilung auf dem Gebiet der Druck-Wasserstoff-Dehydrierung gesammelt hat. Im letzten Teil des Vortrages soll dann über eine sehr interessante Erweiterungsmöglichkeit des DHD-Verfahrens, über die dehydrierende oder aromatisierende Mittel- und Schwerölspaltung gesprochen werden.

Bevor ich aber zum eigentlichen Thema übergehe, sei mir gestattet, einige einleitende Worte über das DHD-Verfahren zu sagen.

Das DHD-Verfahren

Um naphthenische und paraffinische Benzinkohlenwasserstoffe durch Wasserstoffabspaltung in aromatenreiche Produkte überführen zu können, ging man in der Praxis zwei Wege:

1. Bei niedrigem Betriebsdruck von 5–15 at und mit kurzen Spaltperioden arbeitend das Hydroforming-Verfahren hauptsächlich in Amerika
2. Bei 50 at und mit längeren Spaltperioden arbeitend das DHD-Verfahren in Deutschland

Beide Verfahren verwenden einen ähnlichen Kontakt aus Aktivtonerde mit 10–20% Molybdänsäure und arbeiten bei einer Temperatur zwischen 480–540° C. In beiden Fällen muß der Katalysator nach einer gewissen Betriebszeit infolge Ablagerung von hochpolymeren Produkten und von Koks mit Luft regeneriert werden.

Ohne einen genauen Vergleich mit dem Hydroforming-Verfahren anstellen zu wollen, das übrigens in der letzten Zeit wesentlich modernisiert wurde, sei mir hier gestattet, die Vorzüge der Anwendung eines höheren Druckes bei der Dehydrierung von vorwiegend ringförmige Verbindungen enthaltenden Kohlenwasserstoffen herauszustellen:

- a) Durch den höheren Wasserstoffpartialdruck geht die Bildung von polymerisationsfähigen Produkten auf dem Kontakt wesentlich zurück, dadurch ergibt sich eine Verlängerung der Spaltperiode
- b) Durch höheren Druck wird die Spaltung zur Mitte

der Moleküle verlagert, man bekommt mehr leichtsiedende Spaltprodukte

- c) Die Raffinationswirkung, d. h. der Abbau der organischen Schwefel-, Stickstoff- und Phenolverbindungen, ist unter den gegebenen Bedingungen bei höherem Druck eindeutig besser
- d) Die nachträgliche Hydrierung der entstandenen Olefine im Raffinationsofen der Kammer bei einer Temperatur von ca. 300° C erfolgt wesentlich schneller als bei niedrigerem Druck

Die besondere Bedeutung des hohen Wasserstoffpartialdruckes bei der Dehydrierung ist in neuerer Zeit von verschiedenen Autoren wie A. EUCKEN [3] und L. CH. FREIDLIN [4] auch theoretisch begründet worden. Die bessere Raffinationswirkung bei höherem Druck konnten wir in der letzten Zeit durch zahlreiche halbtechnische Versuche erhärten, wie aus der wahllos herausgegriffenen kleinen Tabelle 1 zu entnehmen ist:

Tab. 1. Einfluß des Druckes auf die Raffinationswirkung bei der Dehydrierung

	ursprüngl. Probe	Druck	
		15 at	55 at
Ges. Schwefel Gew. %	0,24	0,10	0,065
Phenole Gew. %	0,15	0,08	0,035
Basenzahl mg/NH ₃ /l	204	115	68

Nach dieser kurzen Einleitung soll nun der technologische Vorgang beim DHD-Verfahren an Hand des Bildes 1 besprochen werden. Die DHD-Kammer der Böhleiner Anlage hat 5 Reaktionsöfen, einen Raffinationsofen und zwei Regeneratoren. Das sog. Einspritzprodukt, in unserem Falle ein Schwerbenzin der Braunkohlenteerhydrierung, welches zwischen 90 und 180° C siedet, wird mit Hilfe von Einspritzpumpen auf einen Druck von 60 at gebracht, mit Kreislaufgas vermischt in den beiden Regeneratoren und dem Hauptvorheizer auf 500° C erhitzt und in den ersten Ofen der Kammer eingespritzt. Hier erfolgt zunächst die Dehydrierung der naphthenischen Kohlenwasserstoffe, verbunden mit einer starken, negativen Wärmetönung. Das aus dem Ofen I austretende Produkt muß deshalb mit Hilfe eines Zwischenvorheizers erneut auf Reaktionstemperatur gebracht werden. Die Eingangstemperatur des Ofens II ist dabei etwas höher als beim Ofen I. Auch im Ofen II werden hauptsächlich Naphthene abgebaut, wobei allerdings die negative Wärmetönung erheblich zurückgeht. Um das Temperaturniveau weiter steigern zu können, geht die Leitungsführung nach dem Ofen II wiederum durch einen Zwischenvorheizer. Im Ofen III erfolgt noch ein geringfügiger Abbau der Naphthene,