Steamcracker



Die Geschichte der Petrochemie

Bis zu Beginn des 20. Jahrhunderts bestimmten Rohstoffe aus zum Teil sehr teuren Naturprodukten und ab Mitte des 19. Jahrhunderts auch Steinkohle die organische Chemie. Viele noch heute aktuelle Farbstoffe, wie zum Beispiel Methylenblau und Indigo, wurden aus Steinkohlenteer hergestellt. Auch die Grundstoffe für andere Produkte, wie Medikamente, wurden damals aus Teer gewonnen.

Erst mit der groß angelegten Erschließung von Erdöl- und Erdgasfeldern schwenkte die industrielle Chemie auf diese Rohstoffe um. Erdöl und Erdgas sind billiger, besser zu transportieren und leichter zu verarbeiten als Kohle. Mit diesem Rohstoffwechsel, der sich nach und nach weltweit durchsetzte, wurde ein neuer Zweig der Chemie begründet: die Petrochemie.

Die Geschichte der Petrochemie

Verbrauch von Erdölprodukten



7 % Chemische Rohstoffe

93 % Verkehr, Haushalte und Industrie

Beispiel: US Petrochemikalien

Ausbau der Petrochemie in den USA

Im Amerika der 20er Jahre des vorigen Jahrhunderts entwickelte sich eine rasch wachsende Industrie auf der Basis von Erdöl und Erdgas. Besonders die schnell wachsende Motorisierung der Bevölkerung weckte einen zunehmenden Bedarf an Kraftstoffen wie Benzin.

In den Raffinerien wurde außer Flüssiggas, Dieselund Heizöl auch Rohbenzin, sogenanntes Naphtha, fraktioniert, das der industriellen organischen Chemie zur Erzeugung von Ethen neue, einfachere und viel kostengünstigere Möglichkeiten bot. Dafür wurden eigens Anlagen, die sogenannten Steamcracker, geschaffen.

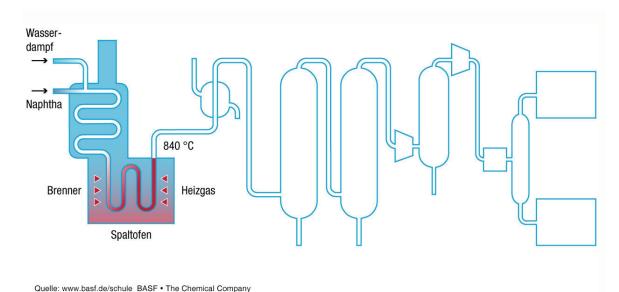
Quelle: www.basf.de/schule BASF • The Chemical Company

Die Geschichte der Petrochemie

Ausbau der Petrochemie in Europa

Der wirtschaftliche Aufschwung nach dem Zweiten Weltkrieg führte besonders auch in Deutschland zu einem erhöhten Bedarf an Heiz- und Schweröl. Als in den 50er Jahren des vorigen Jahrhunderts die riesigen Erdölfelder am Persischen Golf erschlossen wurden, schwenkte die europäische Chemie auf diesen Rohstoff um.

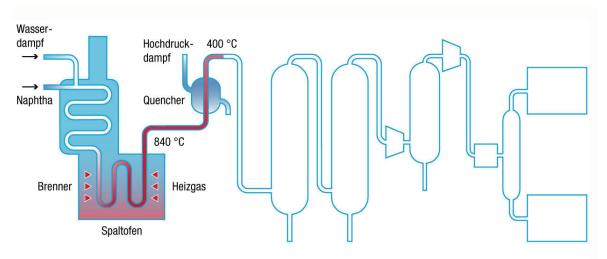
Die stetig wachsende Raffineriekapazität stellte dem Markt eine immer größer werdende Menge an Rohbenzin, also Naphtha, zur Verfügung. Obwohl aber nur circa 7 % der Gesamtproduktion der Raffinerien von der chemischen Industrie weiterverwertet werden, stellt dieser geringe Anteil doch eine fast hundertprozentige Grundlage für die Gesamtproduktion organischer Chemikalien in Deutschland dar.



Als Rohstoff wird in Europa in erster Linie Naphtha eingesetzt, ein Rohbenzin, das die BASF mittels Pipelines und per Schiff aus Raffinerien bezieht. Erd- und Heizgase dienen zum Beheizen der Spaltöfen.

Step 1

Das Naphtha wird in den sogenannten Spaltofen geführt, wo es zunächst auf 150 °C vorgewärmt und mit heißem Wasserdampf vermischt wird. Das Gemisch wird in einer bis zu 70 Meter langen Rohrschlange auf die Endtemperatur von 840 °C gebracht. Dabei kommt es zum eigentlichen Crack-, also Spaltprozess, der insgesamt nur wenige Bruchteile von Sekunden dauert.

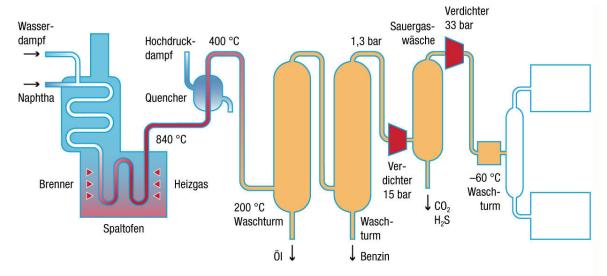


Quelle: www.basf.de/schule BASF • The Chemical Company

Step 2

Um eine Weiterreaktion der Moleküle zu verhindern, wird unmittelbar nach dem Cracken das heiße Spaltgas innerhalb kürzester Zeit auf 400 °C abgeschreckt. Diesen Vorgang nennt man auch quenchen. Der Chemiker spricht dabei vom Einfrieren der Reaktion. Im Übrigen wird die beim Quenchen gewonnene Abwärme in Form von Hochdruckdampf dem System wieder zugeführt und so neu genutzt.

Die Leistung dieses Hochdruckdampfes ist so gewaltig, dass sie ausreichen würde, einen Ozeantanker anzutreiben. Anschließend wird durch das Einspritzen von Ölen die Rohgas-Temperatur nochmal um weitere 200 °C reduziert. Das Rohgas enthält jetzt hohe Anteile von Propen, Ethen und anderen Kohlenwasserstoffen, die in weiteren Verfahrensschritten getrennt werden müssen.



Quelle: www.basf.de/schule BASF • The Chemical Company

Step 3

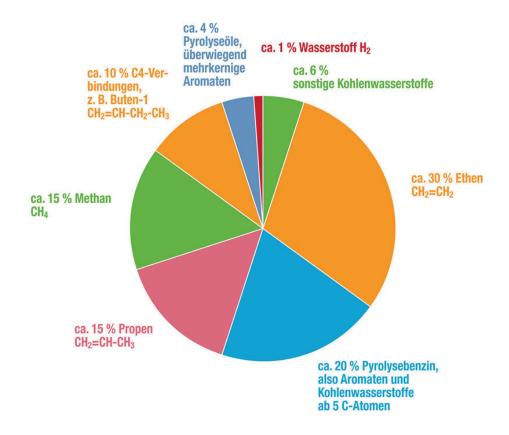
Durch stufenweise Abkühlung in sogenannten Waschtürmen scheiden sich höhersiedende Pyrolyseöle, Prozesswasser und Teile des Pyrolysebenzins ab. Nach dem Abkühlen auf normale Umgebungstemperatur muss das Rohgas zur weiteren Verarbeitung auf einen Druck von etwa 15 bar verdichtet werden. Bei dieser Kompression scheidet sich weiteres Pyrolysebenzin vom Rohgas ab.

In der sogenannten Sauergaswäsche werden dann noch Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff, die als störende Verunreinigungen auftreten, durch eine Wäsche mit Natronlauge entfernt. Danach wird das Rohgas weiter auf 33 bar verdichtet.

Letzte Restmengen von Wasserdampf werden anschließend über Molekularsiebe so weit entfernt, dass bis zu einer Temperatur von minus 60 °C kein Wasser mehr auskondensiert. Das so gereinigte Rohgas enthält jetzt nur noch kleine Moleküle, die aus ein bis fünf Kohlenstoffatomen bestehen.

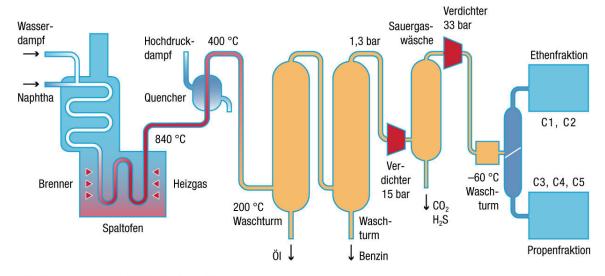
Das Verfahren - Spaltgas

Komponenten des Spaltgases



Nach dem Spaltvorgang liegen weit über 100 verschiedene Komponenten im Reaktionsgemisch vor.

Quelle: www.basf.de/schule BASF • The Chemical Company



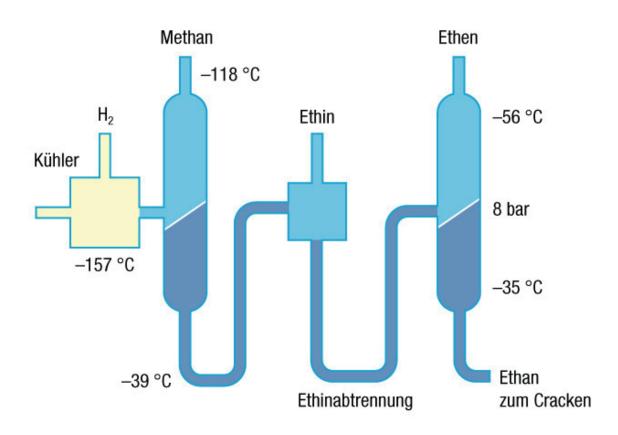
Quelle: www.basf.de/schule BASF • The Chemical Company

Step 4

In verschiedenen aufeinanderfolgenden Destillationen wird das Rohgas schließlich in seine Einzelverbindungen aufgetrennt. Dabei findet zunächst eine Teilung in zwei Fraktionen statt:

- (1) Die hauptsächlich aus Ethen bestehende C2-Fraktion.
- (2) Die größtenteils aus Propen bestehende C3-Fraktion.

In einem weiteren Verfahrensschritt wird aus der C3-Fraktion der sogenannte C4-Schnitt gewonnen, der überwiegend aus ungesättigten Verbindungen mit vier Kohlenstoffatomen besteht.



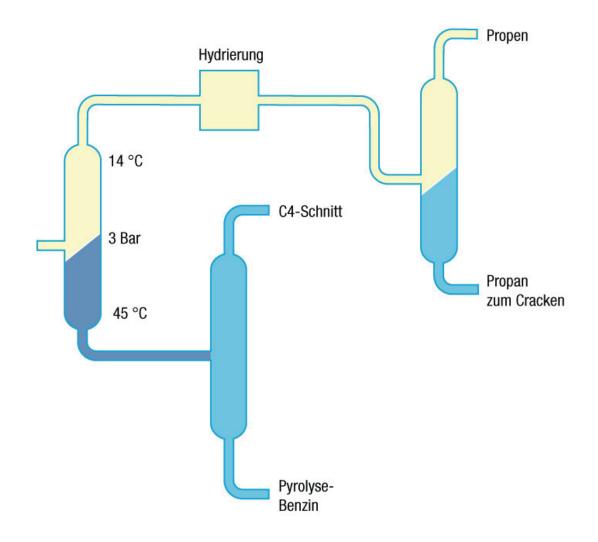
Step 5

Durch Abkühlen auf minus 157 °C werden alle C1- und C2-Verbindungen kondensiert, nur der Wasserstoff wird gasförmig abgetrennt. Die C1-Verbindung, das Methan, wird abdestilliert und als Heizgas zum Cracken des Naphthas wieder eingesetzt.

Anschließend wird aus der C2-Fraktion Ethin, auch unter der Bezeichnung Acetylen bekannt, entfernt.

Das verbleibende Ethan-Ethen-Gemisch wird in einer Destillationskolonne aufgetrennt. Das Ethan wird wieder in den Steamcracker zurückgeführt. Das Ethen steht als Hauptprodukt des Crack-Prozesses als Ausgangsverbindung für viele Anwendungen zur Verfügung.

Quelle: www.basf.de/schule BASF • The Chemical Company



Step 6

Im Propen-Zweig der Anlage werden durch Destillation die C3-Verbindungen von denen mit vier und mehr Kohlenstoffatomen abgetrennt. Aus der C4-Fraktion wird durch weitere Destillation das Pyrolysebenzin entfernt.

Nach der Hydrierung von Propin und Propadien zu Propen wird die C3-Fraktion in Propen und Propan in einer Destillationskolonne getrennt. Propan wird wieder in den Crack-Prozess eingespeist. Mit Propen wurde damit einer der wichtigsten Synthesebausteine der organischen Chemie gewonnen.

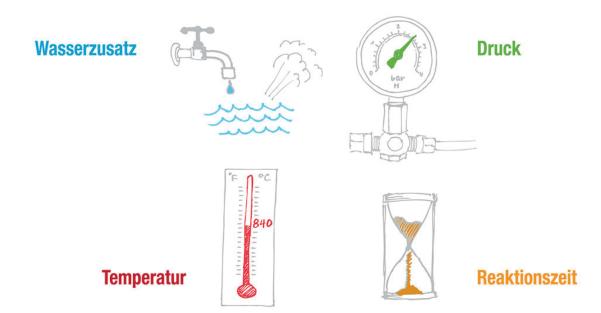
Quelle: www.basf.de/schule BASF • The Chemical Company

Reaktionsbedingungen

Der Einfluss von verschiedenen Bedingungen

Die Menge der jeweilig gewonnenen Endprodukte des Crack-Prozesses - also Ethen, Propen, Butene und Pyrolysebenzin - sind von den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen abhängig. Um deren Einfluss jedoch richtig einordnen zu können, ist es wichtig, den Verfahrensablauf des Steamcrackens zu kennen.

Reaktionsbedingungen



Druck

Beim Cracken wird die Anzahl der Moleküle und damit auch das Volumen, also der Raumbedarf des Reaktionsgemischs erhöht.

Druck wirkt zwar dem Ausdehnungsbestreben des Reaktionsgemischs entgegen, verringert damit aber auch die Produktausbeute. Daher wird der Crack-Prozess mit sehr geringem Überdruck gefahren.

Wasserzusatz

Durch die Zugabe von Wasserdampf wird verhindert, dass die sehr reaktiven Kohlenwasserstoffmoleküle rekombinieren.

Temperatur

Die optimale Ausbeute an Ethen wird bei einer Reaktionstemperatur von circa 840 °C erreicht. Bei steigender Temperatur werden primär kurzkettige Kohlenstoffverbindungen gebildet.

Reaktionszeit

Die Zeitspanne, in der das Reaktionsgemisch im Reaktor verbleibt, bezeichnet man als "Verweilzeit". Sie beträgt typischerweise etwa 0,3 bis 0,5 Sekunden.

Quelle: www.basf.de/schule BASF • The Chemical Company

Sicherheit und Umwelt



Sicherheit

Der Umgang mit den verschiedenen Gasgemischen und dem leicht entzündlichen Naphtha ist nicht ungefährlich. Aber durch unterschiedliche Vorkehrungen ist die Sicherheit der Anlagen in höchstem Maße gewährleistet.

Fernsehkameras ermöglichen eine Überwachung der Anlage von der Prozessleitwarte aus. An allen entscheidenden Punkten sind Gasspürgeräte zum Erkennen undichter Stellen angebracht. Daneben gibt es Düsenreihen zum Abschirmen der Spaltöfen vor Schwergasen sowie unterschiedliche Feuerlöschsysteme.

Fackeln dienen zum sicheren Ableiten brennbarer Gase, wenn der Steamcracker anoder abgefahren wird sowie bei Betriebsstörungen. Zur vollständigen Entleerung werden die Restgase zur Fackel geleitet und verbrannt.

Darüber hinaus sind computergesteuerte Sicherheitsabschaltungen installiert, die bei technischen Störungen die Anlage teilweise oder vollständig automatisch abschalten.

Sicherheit und Umwelt

Umwelt

Beim Bau der Steamcracker ist ein beträchtlicher Teil dafür ausgegeben worden, Einrichtungen zu schaffen, die nachhaltig dem Umweltschutz dienen. Beispielsweise werden über 90 Prozent der in den Spaltöfen eingesetzten Energie verwertet, damit liegt der Wärmeverlust unter 10 Prozent.

Alle großen Maschinen, Brenner und Rohre sind mit Schallschutzhauben und -dämpfern ausgestattet. Die Emissionswerte der Anlage sind extrem niedrig, da nichtverwertbare Stoffe wie Methan, Propan und Butan als Rohstoff wieder neu zugeführt oder als Heizgase verwendet werden.

Spezielle Abwasserabscheider entfernen im Steamcracker die Restkohlenwasserstoffe, bevor das Abwasser den Betrieb in Richtung BASF-Kläranlage verlässt.



Wirtschaftliche Bedeutung

Ethen Pipelinenetz Nordwest-Europa



Ethen und Propen – Schlüsselprodukte der chemischen Industrie

Ethen und Propen sind Ausgangsverbindungen, aus denen sich eine Vielzahl höherwertiger chemischer Verbindungen herstellen lassen. Sie gehören somit zu den wichtigsten Grundstoffen der organischen Chemie. Dies führte zum Ausbau eines weiträumigen Verbundsystems, so dass die Rohstoffe an allen Produktionsstätten jederzeit verfügbar sind.

Wirtschaftliche Bedeutung

Ethen (Ethylen)

Ethen ist die Ausgangsverbindung für rund 30 Prozent aller Petrochemikalien. Es ist nahezu unmöglich, all die Produkte nur annähernd aufzuzählen, die sich durch die Umsetzung von Ethen in verschiedene Kunststoffe und die damit verbundene Anwendungsvielfalt ergeben. Einige wenige seien hier stellvertretend genannt.

Polyethylen, ein Kunststoff, der zu Folien, Flaschen, Haushaltswaren, Mülltonnen, Kaugummi, und vielem mehr verarbeitet wird. Expandiertes Polyethylen eignet sich als Kernmaterial von Leichtturnmatten im Schulsport. Der leichte Schaumstoff hat eine gute Stoßdämpfung bei wiederholter dynamischer Belastung und ein geringes Gewicht.

Styrol, zum Beispiel, wird zu Gehäusen von Elektrogeräten, zu Einwegverpackungen, zu Schalldämmstoffen und natürlich zu dem bekannten Styropor weiterverarbeitet. Ein weiteres Derivat ist Ethylenoxid; daraus entstehen zum Beispiel Frostschutzmittel, Waschpulver oder Polyester, das wiederum eine schier unübersehbare Palette von Produkten nach sich zieht.

Propen (Propylen)

Auch Propen bietet eine Vielzahl von Weiterverarbeitungsmöglichkeiten. So wird Propen beispielsweise zu Polypropylen umgesetzt, das bei hoch beanspruchten technischen Teilen, bei Nadelfilzteppichen, Waschmaschinen und vielem anderen Verwendung findet. Im Bootsbau und bei der Herstellung von Glasfieberstäben wird Propylenoxid verwendet.

C4-Schnitt

Etwa 10 Prozent der Crackprodukte bestehen aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit vier C-Atomen. Aus ihnen werden in der weiteren Verarbeitung Kautschuk, zum Beispiel für Autoreifen, weitere Kunststoffe, Weichmacher, Lösungsmittel oder auch Vitamine für Tiernahrung hergestellt.