

①②

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: 81110725.9

⑤① Int. Cl.³: **C 10 G 1/08**

②② Anmeldetag: 23.12.81

③① Priorität: 20.01.81 DE 3101598

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.07.82 Patentblatt 82/30

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

⑦① Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑦② Erfinder: Romberg, Helmut, Dr.
Honigsaeckelstrasse 4
D-6702 Bad Duerkheim(DE)

⑤④ Verfahren zum Hydrieren von Kohle.

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Hydrierung von insbesondere mit Ölen angerührter Kohle beschrieben, bei dem der Kohlebrei auf Reaktionsdruck gepumpt, erhitzt und dann in Gegenwart von Wasserstoff der katalytisch beschleunigten Hydrierung unterzogen wird, wobei zumindest ein Teil der bei der Hydrierung anfallenden heißen Gase und Dämpfe in mehreren Stufen wieder mit dem Kohlebrei innig vermischt wird. Nach der ersten Mischstufe werden die Gase vom Produkt befreit und die produktfreien Gase, insbesondere Wasserstoff, als Wärmeträger benutzt.

EP 0 056 487 A2

Verfahren zum Hydrieren von Kohle

Bei dem bekannten Verfahren zum Hydrieren von Kohle hängt die Wirtschaftlichkeit weitgehend von der Ausnutzung
5 der im Verfahren anfallenden Reaktionswärme ab. Üblicherweise wird der Wärmeinhalt der dem Reaktor entströmenden Reaktionsdämpfe benutzt, um in Rohrbündelwärmeaustauschern im Gegenstrom den Kohlebrei für die Reaktion aufzuheizen. Dabei entstehen große Probleme durch Verkrusten der Wärme-
10 austauscherflächen und durch Verteilungsschwierigkeiten der zweiphasigen Mischung auf der Breiseite, die um so erheblicher werden, je größer die Apparatedimensionen sind.

Der direkte Wärmeaustausch zwischen Reaktionsdämpfen und
15 Kohlebrei würde Vorteile bieten. Die für den direkten Wärmeaustausch benötigte Mischstrecke ist weniger empfindlich gegen Verteilungsprobleme des zweiphasigen Gemischs, und es besteht keine Gefahr der Vercrackung an überhitzten Wärmeaustauscherflächen. Durch die Benutzung des Wasser-
20 stoffs als wesentlicher Bestandteil des Wärmeträgergases ist auch die Gewähr gegeben, daß die Aufheizung des Kohlebreis stets in Gegenwart von Wasserstoff erfolgt.

Man hat auch schon einen direkten Wärmeaustausch in einer
25 Stufe oder über einen begrenzten Temperaturbereich in einem Gegenstromapparat durchgeführt. In beiden Fällen kondensiert ein Teil der dampfförmigen Reaktionsprodukte im Kohlebrei aus; dadurch wird die Anwendung des Prinzips des direkten Wärmeaustausches auf ein verhältnismäßig
30 hohes Temperaturniveau begrenzt. Eine weitgehende Rückgewinnung der Wärme durch direkten Austausch ist auf diese Weise nicht möglich.

Es wurde nun gefunden, daß man eine bessere Ausnutzung der Reaktionswärme erzielt, wenn man zumindest einen Teil der bei der Hydrierung anfallenden heißen Gase und Dämpfe mit dem Kohlebrei mehrstufig innig vermischt und
5 nach der ersten Mischstufe die Gase vom Produkt befreit und die produktfreien Gase, insbesondere Wasserstoff, als Wärmeträger benutzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Hydrierverfahren wurden in einer
10 ersten Mischstufe die aus der Reaktion strömenden Gase und Dämpfe auf eine Temperatur nicht unter 350°C , bevorzugt auf eine Temperatur zwischen 380 und 440°C , insbesondere 390 bis 410°C abgekühlt. Danach erfolgt die Abtrennung
15 hochsiedender Öle in einem Zwischenabscheider. Um diese Temperatur im Zwischenabscheider zu erreichen, ist eine Vorheizstrecke bei niedrigeren Temperaturen nötig, in der der Kohlebrei vorgeheizt wird. Beim direkten Wärmeaustausch wird dabei das Reaktionsgas auf tiefere Temperaturen als 350°C abgekühlt. Beim Abkühlen unter 350°C würde hier jedoch
20 eine zu große Menge der Reaktionsprodukte ausfallen und dem Reaktor mit dem Kohlebrei wieder zugeführt werden. Diese Anreicherung der Reaktionsprodukte im Kohlebrei und in der Reaktionszone wird dadurch verhindert, daß die Reaktions-
25 produkte vorher aus den Reaktionsgasen in einem Kaltabscheider bei etwa Raumtemperatur ausgeschleust werden. Das verbleibende, vom Öldampf befreite Gas wird nunmehr im Gegenstrom mit dem dem Kaltabscheider zuströmenden, produktbeladenen Gas in einem Wärmeaustauscher wieder aufgeheizt, wobei das dem Kaltabscheider zuströmende Gas abgekühlt wird.
30 Dieses aufgeheizte, vom Produkt befreite Gas kann jetzt als Wärmeträger dienen und im direkten Wärmeaustausch dem Kohlebrei die nötige Wärme zuführen. Wird zur Deckung eines Spitzenbedarfs zusätzlich Fremdwärme benötigt, so kann das produktfreie Gas mit dieser Fremdwärme aufgewärmt werden,
35 ohne daß die wärmeübertragenden Flächen vercracken oder

sich mit Kohlenstoff belegen.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Verfahrensweise besteht im wesentlichen darin, daß in den Wärmeaustauscher für die Fremdwärmezufuhr nur saubere Gase gelangen, während der Kohlebrei durch Direktaufheizung in mehrphasigen Mischstrecken aufgeheizt wird, die apparativ wesentlich einfacher und somit billiger sind, ohne daß die Gefahr von Vercrackungen, von Verlegungen einzelner Rohre und von Überhitzung an den Wärmeaustauscherflächen besteht. Dabei geschieht die Aufheizung des Kohlebreies stets in Gegenwart von Wasserstoff. Durch geeignete Wahl der Zahl der Stufen der direkten Aufheizung kann die Wirkung des Gegenstromprinzips weitgehend erreicht werden. Man kann auch die Mischstufen, die bei Temperaturen unter 400°C betrieben werden und denen die Wärme durch Gas zugeführt wird, aus dem bereits das Produkt auskondensiert ist, als Gegenstromapparate ausbilden, um eine noch bessere Wärmeausnutzung zu erzielen.

Beim indirekten Wärmeaustausch zwischen dem Gas aus dem Reaktor, das dem Kaltabscheider zuströmt und das Produkt enthält, und dem vom Produkt befreiten Restgas geht ein Teil des nutzbaren Wärmeinhaltes (z.B. die Kondensationswärme) für die Regeneration verloren. Wenn man auch diese Wärme im Verfahren ausnutzen will, so muß die Masse des Restgases vergrößert werden. Das ist leicht möglich, wenn das auf Raumtemperatur abgekühlte Abgas aus der Kohlebreivorheizung, das zur Gasreinigung gehen soll, geteilt, ein Teilstrom entnommen und dieser dem Wärmeträgergas zugemischt wird (Kreislaufschaltung).

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß der schwer zu behandelnde Kohlebrei durch direkte Vermischung mit Gasen aus dem Verfahren auf die Reaktorein-

trittstemperatur gebracht wird, wobei die Fremdwärmezufuhr im Gegensatz zu einer einstufigen Schaltung meist ganz entfallen oder zumindest wesentlich kleiner gehalten werden kann.

5

10

15

20

Die mehrstufige direkte Vermischung wird dadurch möglich, daß nach der ersten Mischstrecke das Gas vom Wertprodukt getrennt wird, so daß in den kälteren Mischstufen kein Produkt mehr ausfallen kann. Erst durch die mehrstufige direkte Vermischung lassen sich die bekannten Vorteile der Direktaufheizung gegenüber der indirekten Aufheizung in Rohrbündelwärmeübertragern optimal nutzen: Bei der Direktaufheizung in einer Mischstrecke läßt sich das Problem der Verteilung des Kohlebreies im Wärmeaustauscher vor allem bei sehr großen Apparaten wesentlich besser lösen als bei indirektem Wärmeaustausch, bei dem sich leicht Totzonen bilden können, die produktschädlich werden und die Austauschflächen belegen. Das ist der Hauptvorteil gegenüber indirektem Wärmeaustausch im Gegenstrom. Als Mischstrecken für direkten Wärmeaustausch können wesentlich einfachere Apparate als Rohrbündelwärmeübertrager eingesetzt werden, vor allem bei Hochdruck.

25

30

35

Die Direktvermischung ermöglicht es, auch nicht vorge-trocknete Kohle einzusetzen. Der ausgetriebene Wasserdampf und andere Leichtsieder werden nicht durch den Reaktor geführt, sondern direkt über einen Kaltabscheider ausgeschleust. Selbst bei Vortrocknung enthält die Kohle noch einen nennenswerten Anteil an Wasser, das als Dampf im Reaktor den Reaktionsdruck erhöht. Bei der Direktaufheizung wird auch diese Wassermenge zusammen mit den flüchtigen Bestandteilen der Kohle und des Anreiböles vor dem Reaktor abgeführt, so daß der Reaktionsdruck um die Partialdrücke dieser Leichtsieder niedriger sein kann.

Im folgenden wird anhand der Abbildung eine kurze Verfahrensbeschreibung am Beispiel der zweistufigen direkten Aufheizung des Kohlebreies im Verfahren zum Hydrieren von Kohle gegeben:

5

Die aus dem Hydrierreaktor (9) abströmenden Brüden (10) werden, nachdem sie im Heißabscheider (13) vom flüssigen Abschlamm getrennt worden sind, in der Mischstrecke (8) mit dem Kohlebrei innig vermischt, so daß sich eine Mischungstemperatur von etwa 400°C einstellt. Sodann werden Kohlebrei und Gas im Zwischenabscheider (7) getrennt.

Der Brei wird mit der Pumpe (6) in den Reaktor gefördert. Gleichzeitig mit dem Kohlebrei tritt der für die Hydrierung nötige Wasserstoff, nämlich Frischwasserstoff und der verfahrensbedingte Kreislaufwasserstoff in den Reaktor ein (21). Dieser Gasstrom wird unter Wärmerückgewinnung in den Wärmeaustauschern (19) und (15) aufgeheizt. Der Wärmeaustauscher (12) ist zusätzlich vorgesehen, um im Bedarfsfalle etwa erforderliche Fremdwärme zuführen zu können.

Das im Zwischenabscheider (7) abgetrennte Reaktorgas wird in den Wärmeaustauschern (14) und (15) im Wärmeverbund abgekühlt und nahe auf Raumtemperatur gebracht; dabei kondensiert das Kaltabscheideröl aus und kann im Kaltabscheider (16) abgetrennt werden (Strom (17)).

Das produktfreie Gas, das im Wärmeaustauscher (14) unter Wärmerückgewinnung und - bei eventuellem Fremdwärmebedarf - im Wärmeübertrager (11) aufgeheizt wird, gelangt zur Mischstrecke (2), wo es mit dem in das System eintretenden Kohlebrei (1) vermischt wird. Dabei wird die Maische erwärmt.

35

Beispielhaft wird der Kohlebrei (1) in Stufe (2) von 100°C auf 230°C vorgewärmt, in der anderen Mischstufe (8) erfolgt dann die Aufheizung auf die notwendige Temperatur von 400°C. Durch konsequente Nutzung des Wärmeverbundes, das bedingt entsprechende Austauschflächen, kann der Bedarf an Fremdwärme auf Null gebracht werden.

Bei der Erwärmung des Kohlebreies in der Vorheizstufe (2) werden Leichtsieder, z.B. Wasser, frei, diese werden zusammen mit dem Aufheizgas im Abscheider (3) von der Maische getrennt. Während der Kohlebrei mit Hilfe der Breipumpe (5) zur Vorheizstrecke (8) gepumpt wird, geht der Gasstrom (4) unter Abkühlung im Wärmeaustauscher (19) zum Abscheider (22). Unter Raumtemperatur wird hier das auskondensierte Wasser zusammen mit anderen Leichtsiedern abgeschieden.

Soll zum besseren Wärmerückgewinn der durch die Austauschstufe (2) geleitete interne Kreiskasstrom vergrößert werden, so kann hinter dem Abscheider (22) von dem Gasstrom, der zur Gasreinigung geführt werden soll, ein Teilstrom (20) abgezweigt und mit Hilfe des Kreiskaskompresors (18) über (14) und (11) zur Stufe (2) gepumpt werden.

Zeichn.

25

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung von insbesondere mit Ölen an-
gerührter Kohle, wobei der Kohlebrei auf Reaktions-
druck gepumpt, erhitzt und dann in Gegenwart von Was-
serstoff der katalytisch beschleunigten Hydrierung
unterzogen, zumindest ein Teil der bei der Hydrierung
anfallenden heißen Gase und Dämpfe wieder mit dem
Kohlebrei innig vermischt wird, dadurch gekennzeichnet,
daß die Vermischung der heißen Gase und Dämpfe mit
dem Kohlebrei mehrstufig erfolgt, wobei nach der ersten
Mischstufe die Gase vom Produkt befreit und die pro-
duktfreien Gase, insbesondere Wasserstoff, als Wärme-
träger benutzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
nach der ersten Mischstufe der Wärmeaustausch von Gas
und Kohlebrei im Gegenstrom erfolgt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß in der ersten Mischstufe eine Tempera-
tur von 350°C nicht unterschritten wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß in der ersten Mischstufe eine Temperatur
von 380 bis 440°C aufrecht erhalten wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß in der ersten Mischstufe eine Temperatur
von 390 bis 410°C aufrecht erhalten wird.

NO

0056487

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/034879

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die als Wärmeträger dienende Gasmenge, die im wesentlichen aus Wasserstoff besteht, durch Kreisfahrweise eines Teilstromes erhöht wird, so daß
- 5 eine bessere Ausnutzung der Reaktionswärme ermöglicht und eine eventuell zusätzlich einzusetzende Fremdwärmemenge auf ein Minimum reduziert wird.

10

15

20

25

30

35

